

Original Paper

Water quality improvement effect from the installation of special-glaze-applied ceramics: Benten Pond, Ichikawa, Chiba, JapanYoshikazu Yonei¹⁾, Kyle Haasbroek¹⁾, Masayuki Yagi¹⁾, Shinichi Sugiura²⁾,
Department of Parks and Green Spaces, Ichikawa City³⁾

- 1) Anti-Aging Medical Research Center and Glycative Stress Research Center, Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University, Kyoto, Japan
- 2) Faculty of Pharmaceutical Sciences, Doshisha Women's College of Liberal Arts, Kyoto, Japan
- 3) Department of Parks and Green Spaces, Ichikawa City, Chiba, Japan

Glycative Stress Research 2021; 8 (1): 20-28
(c) Society for Glycative Stress Research

(原著論文：日本語翻訳版)

特殊陶器片設置による水質改善効果：千葉県市川市弁天池公園米井嘉一¹⁾、Kyle Haasbroek¹⁾、八木雅之¹⁾、杉浦伸一²⁾、千葉県市川市公園緑地課³⁾

- 1) 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
- 2) 同志社女子大学薬学部
- 3) 市川市役所 水と緑の部 公園緑地課

抄録

【目的】 今回使用した特殊陶器片（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。陶片を土壌または水中に設置すると酸素発生型光合成菌のシアノバクテリアの繁殖している可能性が示唆されている。本研究では陶片を弁天池（千葉県市川市）に設置し水質に及ぼす効果を検証した。

【方法】 弁天池は閉鎖水系であるが、入水管のある上流から排水路の下流に至るわずかな流れがある。陶片約6 kgを詰めた土嚢3袋を水中に設置した。入水管周囲には赤色調泥と油膜を認められ、鉄バクテリアによる酸化鉄バイオマットと判断、管の西側のみ陶片1 kgをばらけた状態で設置した。

【結果】 水質指標の生物化学的酸素要求量（BOD）／化学的酸素要求量（COD）は陶片設置時（2019年11月21日）1.8/4.2 mg/Lで、夏季に一時増加したが、1年後は1.2/3.5 mg/Lに減少した。浮遊物質量は17 mg/Lから12 mg/Lに改善した。全窒素の前値14 mg/Lであり、基準値を大きく越えていた。全窒素は夏場に減少したが、その後は前値に近づいた。全リン量は前値0.034 mg/Lから夏季に一時的に増加したが、1年後は0.030 mg/Lであった。酸化鉄バイオマットは陶片設置領域でほぼ消失していたが、非設置領域では変化なく残存していた。陶片設置に伴う有害事象は認められなかった。

連絡先：教授 米井嘉一
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
〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
TEL & FAX: 0774-65-6394 e-mail: yyonei@mail.doshisha.ac.jp
共著者：Haasbroek K, cygd2001@mail4.doshisha.ac.jp;
八木雅之 myagi@mail.doshisha.ac.jp; 杉浦伸一 ssugiura@dw.doshisha.ac.jp;
千葉県市川市公園緑地課 koenryokuchi@city.ichikawa.lg.jp

Glycative Stress Research 2021; 8 (1): 20-28
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

【結語】 陶片設置により水質の改善、酸化鉄バイオマットを減らす効果が確認された。シアノバクテリアの関与については今後の検討が待たれる。

生物化学的酸素要求量 (BOD) / 化学的酸素要求量 (COD)、浮遊物質量

KEY WORDS: 特殊陶器片、水質改善、シアノバクテリア、酸化鉄バイオマット、鉄バクテリア

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。本陶片により処理された水については、これまでに臭気分解作用、殺菌作用が確認されている¹⁾。その作用機序についてはこれまで不明であったが、シアノバクテリアの繁殖している可能性が示唆されている。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酸素発生型光合成を行う細菌であり、産生された酸素により溶存酸素濃度が高まった結果、酸化作用によって臭気分解作用、殺菌作用、水浄化作用が現れた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。本研究では陶片を弁天池（千葉県市川市）に設置し、水質に及ぼす効果を検証した。

方法

材料と方法

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。釉は薬品や化学品は一切含まれず、日本産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、高温度（1,300°C、1時間）で加熱処理をして生成した¹⁾。陶片の形状は直径約2.5 cm球形、重量は約15 gである。

陶片約6 kgを詰めた土嚢袋（48 cm × 62 cm、ポリエチレン製）を3袋準備した。陶片は株式会社ノア（大分県大分市）より購入した。これを弁天池公園内の弁天池（千葉県市川市曾谷2丁目460番地1）に設置した。設置箇所（3か所）をFig. 1に示す。弁天池の周囲は現在、住宅地になっている。近接地域には梨果樹園はない。池の北側に1本の入水管があり、降雨後に雨水が流入するが、晴天時の流量は少なく4 L/min未満である。一部は土壌を経由する。

生活排水の混入はない。南側に流出路があるが、こちらの流量も少ない。

入水管の周囲の領域は赤色調の泥と水面に膜状物を認め、酸化鉄微生物被膜（バイオマット）と判断した^{2,3)}。これは「赤水」「ソブ」「赤泥」とも呼ばれている。ただし「赤泥」は産業廃棄物を意味する場合があり、区別する必要がある。

産業廃棄物の「赤泥」はバイヤー法によってボーキサイトをアルミナ（酸化アルミニウム）へと精製した際の産業廃棄物である^{4,5)}。アルミニウムはボーキサイトを粉状にし、バイヤー法により水酸化ナトリウムを加えて溶かしアルミン酸ナトリウム溶液とした後、水酸化アルミニウムを沈殿させて回収されるのであるが、その溶解残渣が今回流出した汚泥である。赤泥はボーキサイト中の不純物の大部分を含んでおり、赤い色は主成分である水和酸化鉄Fe(III)に由来する。主な成分は40%程度の酸化鉄Fe(III) (Fe₂O₃)で、次に多いのが10%程度の酸化アルミニウム(Al₂O₃)と二酸化ケイ素(SiO₂)、他に酸化カルシウム(CaO)、二酸化チタン(TiO₂)、酸化ナトリウム(Na₂O)を含む。日本では赤泥は海洋投棄されているのが実情である。海洋投入処分量の削減に向けた取組が進められている。

酸化鉄バイオマットに対する陶片の効果を検証するために、入水管の右側（西側）の領域（直径約2 m）に陶片（約1 kg）を土壌にばらけた状態で配置した。この領域の水深は0～5 cmで、陶片の大部分はほぼ完全に浸水した。また陶片を粉碎して粘土状にした物質（約10 kg）を周囲に散布した。

水質調査

3か月毎に一定地点で水質調査を施行した。測定項目は水素イオン濃度、温度、生物化学的酸素要求量(BOD)、化学的酸素要求量(COD)、浮遊物質量(SS)、全窒素、全リンとし、水質検査は中外テクノス株式会社（広島県広島市西区）にて行った。測定箇所をFig. 1に示す。測定箇所は弁天池の南側流出路の近傍地点とした。

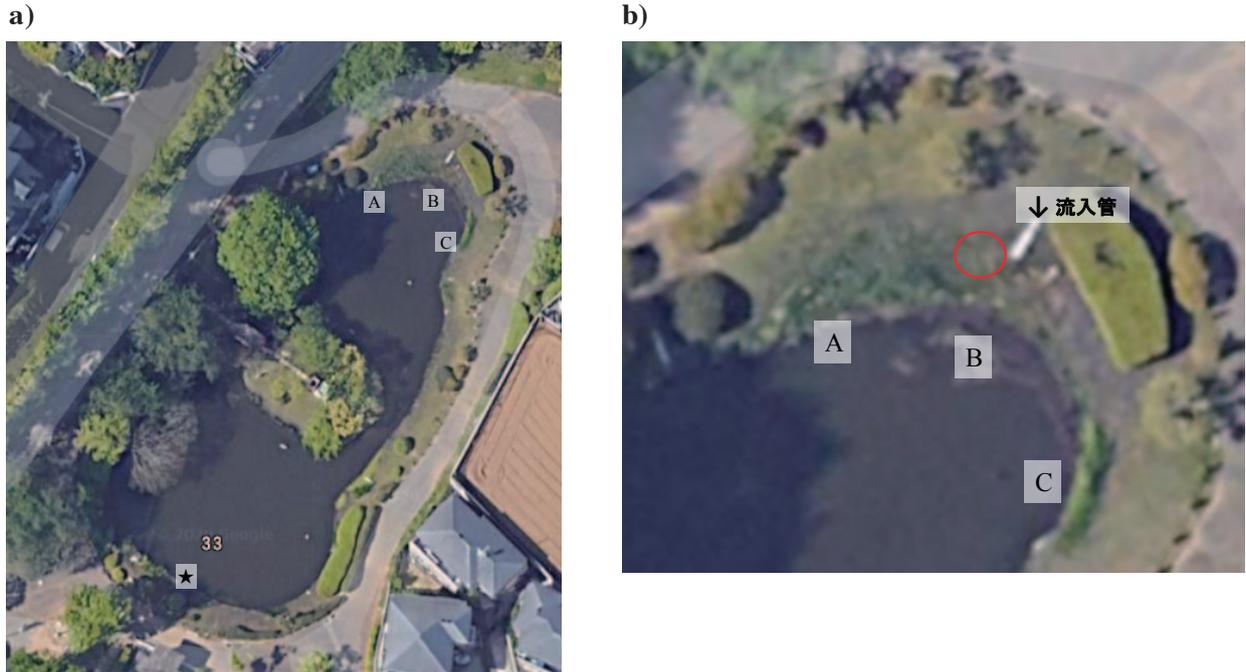


Fig. 1. Aerial Photo of Benten Pond.

a) Panoramic view. **b)** Magnified image Ceramic pieces are placed at locations A, B and C in the water. Sandbags (approximately 6 kg) are filled with ceramic pieces. About 1 kg of ceramic pieces were spread inside the red circle (an area of around 1 m in diameter). ★Water quality measurement site. Source: Google Aerial Photograph.

結果

概観の推移

弁天池の水の外観はほぼ透明、無臭で、鯉、鮎、石亀が生息しており、鴨などの渡り鳥が飛来し、池周囲には様々な昆虫が生息する。池の北側に入水管があり、降雨の後に雨水の一部が流入する水量が増加するが、通常の入水量は5 L/min 未満である。入水管口の周囲（半径約2 m）の土壌（水深 約0～5 cm）は赤色調を呈し、水面に膜のはった箇所が散見された。この部位も無臭であった。これは鉄バクテリアの繁殖に伴う酸化鉄バイオマットである。

設置3か月後の外観は設置時とは変化なく、土壌は赤色調を呈し、水面に赤みを帯びた膜形成を認めた（Fig. 2）。

設置1年後の状況を Fig. 3 に示す。入水管の左右の領域で土壌と水面の色調に差異が観察された。左側（東側）の領域では1年前と変化なく、赤色調土壌と水面の膜形成を認め、酸化鉄バイオマットの状態であった。一方、陶片を設置した入水間の右側（西側）の土壌は黒茶色を呈し、水面の膜形成は認められなかった。酸化鉄バイオマットは消失していた。

設置期間中に異臭、在来生物の異常や病死、害虫の発生、赤潮やアオコの発生は認められなかった。

水質の推移

水質測定結果を Table 1 に示す。水質検査施行時の検体温度は一定の条件で行われた（25～26℃）。水素イオン濃度はほぼ一定値（pH 7.2）を示したが、6月のみ pH 7.5 であった。

試験開始時の水質は、CODの基準は B（5.0 mg/L 以下）で水産3級（コイ、フナ等富栄養湖型の水域の水産生物用）、工業用水1級（沈殿等による通常の浄水操作を行うもの）、農業用水に該当したが、SSの基準は C（15.0 mg/L 以上）で工業用水2級（薬品注入等による高度の浄水、または、特殊な浄水操作を行うもの）に該当した。全燐の基準は IV（0.05 mg/L 以下）で水産2種に該当したが、全窒素の基準は基準外（1 mg/L 以上）であった。

SODは陶片設置時（11月21日）1.8 mg/Lで、気温が上昇した5月12日（2.0 mg/L）、8月17日（3.1 mg/L）は増加したが、1年後（11月20日）は1.2 mg/Lであった。SODは1年前より改善していた。

CODは陶片設置時1.8 mg/Lで、気温が上昇した5月12日（4.5 mg/L）、8月17日（7.5 mg/L）は増加したが、1年後（11月20日）は3.5 mg/Lであった。CODは1年前より改善していた。

SSは陶片設置時17 mg/Lに比べ、1年後は12 mg/Lまで改善していた。



Fig. 2. Iron oxide biomat in the periphery of the inlet pipe (after three months).

The soil in the periphery of the inlet pipe has a reddish tinge, and film-like structures are observed on the water surface. There is no significant difference in soil color on the left and right sides of the drainage pipe. Rainwater flows into the inlet pipe, and the inflow is temporary after rainfall. The left side of the pipe is untreated. Ceramic pieces are placed on the right side. The condition has not changed three months after the placement of ceramic pieces. Photographed on February 21, 2020.

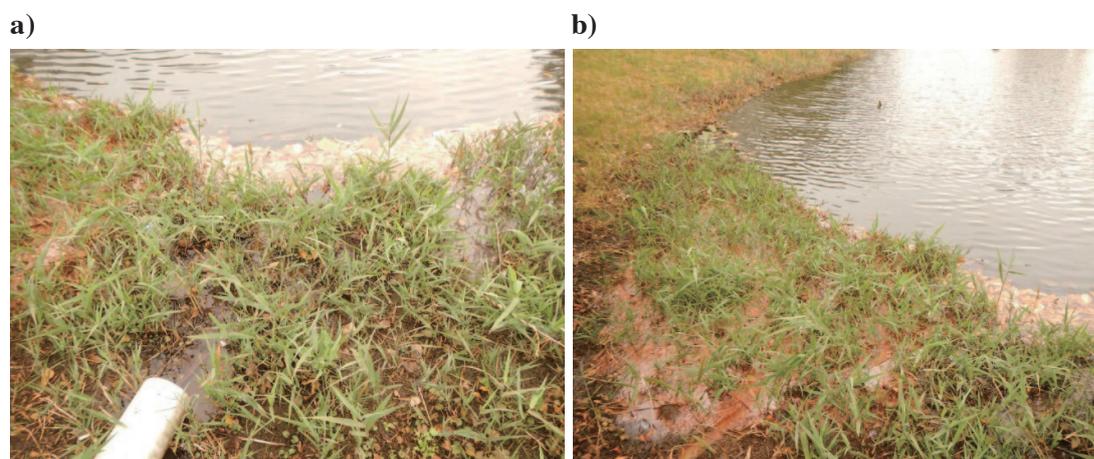


Fig.3. Iron oxide biomat in the periphery of the inlet pipe (after one year).

a) In the periphery of the inlet pipe, the soil on the left side was reddish, while the soil on the right, where the ceramic pieces were spread, was dark brown. **b)** On the left side of the pipe, reddish mud and oil film-like structures are observed, unchanged from a year ago. Photographed on November 20, 2021.

Table 1. Results of water quality test.

Date (Time course)			Nov 21, 2019 (0)	Feb 21, 2020 (3 months)	May 12, 2020 (6 months)	Aug 17, 2020 (9 months)	Nov 20, 2020 (1 year)
	Measurement limit	Unit					
pH			7.2	7.2	7.5	7.2	7.2
Temperature		°C	25	26	25	25	26
Biochemical oxygen demand (BOD)	0.5	mg/L	1.8	0.6	2.0	3.1	1.2
Chemical oxygen demand (COD)	0.5	mg/L	4.2	2.0	4.5	7.5	3.5
Suspended solids (SS)	1	mg/L	17	4	10	10	12
Total nitrogen	0.05	mg/L	14	14	12	11	13
Total phosphorus	0.003	mg/L	0.034	0.013	0.028	0.057	0.030

全窒素の前値は14 mg/Lであり、基準値を大きく越えていた。全窒素は夏場に減少したが、その後は前値に近づいた。増悪所見は認められなかった。

全磷は陶片設置時0.034 mg/Lで、8月17日(0.057 mg/L)のみ一時的に増加したが、1年後は0.030 mg/Lであった。

特殊陶片設置1年後の水質は、CODの基準はB(5.0 mg/L以下)で水産3級、工業用水1級、農業用水に該当、SSの基準はC(15 mg/L以上)で工業用水2級に該当し、区分に変化はなかった。全磷の基準はIII(0.03 ml/L以下)で水道3級(前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの(「特殊なもの」とは、臭気物質の除去が可能な特殊な浄水操作を行うものをいう。))に区分が改善したが、全窒素の基準は基準外(1 mg/L以上)で変化はなかった。

考察

本研究は閉鎖水系である弁天池(千葉県市川市)の陶片を設置し、1年間にわたり水質の変化を調査したものである。弁天池は小さな池であるため、水質環境基準は特に定められていない。湖沼(貯水量1,000万 m^3 以上)の環境基準に照合すると、弁天池の水質の特徴として、全窒素量が基準値を大幅に超えているという特徴があった。陶片の設置により、1年後のBOD、CODの改善が認められた。また、流入管周囲に認められた鉄バクテリアによる酸化鉄バイオマットが陶片を設置した領域でほぼ消失していた。

開始時はCODの基準はB(5.0 mg/L以下)で水産3級(コイ、フナ等富栄養湖型の水産生物用)、工業用水1級(沈殿等による通常の浄水操作を行うもの)、農業用水に該当したが、SSの基準はC(15 mg/L以上)で工業用水2級(薬品注入等による高度の浄水、または、特殊な浄水操作を行うもの)に該当した。全磷の基準はIV(0.05 mg/L以下)で水産2級に該当したが、全窒素の基準は基準外(1 mg/L以上)であった。

陶片設置1年後の水質は、CODの基準はB(5.0 mg/L以下)で水産3級、工業用水1級、農業用水に該当、SSの基準はC(15 mg/L以上)で工業用水2級に該当し、区分に変化はなかった。全磷の基準はIII(0.03 ml/L以下)で水道3級(前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの。「特殊なもの」とは、臭気物質の除去が可能な特殊な浄水操作を行うものをいう。)に区分が改善したが、全窒素の基準は基準外(1 mg/L以上)で変化はなかった。

以上の結果、陶片設置により弁天池の水質は改善したと判断した。

特殊陶器陶片の推定作用機序

陶片の作用機序として、表面に繁殖するシアノバクテリアが重要な役割を果たすと推測されている¹⁾。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。この反応は一般的植物の 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、シアノバクテリアでは無光ありは微弱光環境下においても酸素を産生しうる⁶⁾。取り込まれた窒素は、アルギニンとアスパラギン酸からなる非リボソームペプチドであるシアノフィシンの藍藻顆粒(cyanophycin granule)をもち、窒素貯蔵体としている⁷⁾。一部はアミノレブリン酸(aminolevulinic acid: ALA)として利用される⁸⁾。ALAは多くの生命の発育に必要な基本物質であり、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。

特殊陶器片によって惹起されるシアノバクテリア増殖のメカニズムはまだ調査中であるが、微量元素の放出が関与している可能性がある。ある種の微量元素は、高濃度では毒性があるが、代謝には必要である。特殊陶器片に含まれる安全量の金属は、シアノバクテリアによる利用され、増殖を助けていると推測される。シアノバクテリアは、電子伝達経や他の用途の補助因子として、様々な金属を必要とする^{9,10)}。シアノバクテリアが利用する金属として鉄、亜鉛、ニッケル、銅、コバルト、マンガン、モリブデンがある。特殊陶器片には、微量ではあるが、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 MnO が含まれている¹⁾。

弁天池ではBODおよびCODが改善したが、これにはシアノバクテリアが産生した酸素が貢献していると考えられる。これらの作用の結果、水質や土壌が質的に改善し、SSが減少したものと推測される。水中の酸素は嫌気性菌に対して殺菌的に作用するほか、好気性菌の増殖を促す。結果として、水質環境の改善に貢献したものと推測している。

シアノバクテリアの可能性

シアノバクテリアは海、淡水、土壌中に広く生育している。シアノバクテリアの分類・学名は整理されていないのが現状である。シアノバクテリアには、*Synechocystis*^{11,12)}と*Cyanothece*¹³⁾の二つの主要な属があり、この中には研究素材として重要なモデル種が含まれている。酸素発生型光合成を行う唯一の分類群で、細胞内にDNAを包む核を持たない原核生物で、真正細菌に属する。シアノバクテリアは高等植物の葉緑体の先祖とも言われ、耐塩性を有し¹⁴⁾、日周変化などの大きい環境に適応可能で¹⁵⁾、大気中の CO_2 を糖やセルロースに変換することができる。

シアノバクテリアの酸素発生型光合成の仕組みは極めて多様である。数種のクロロフィルムやロドプシンを使い分け、過酷な自然環境でも繁殖できるように高度な対応能力を示している。シアノバクテリアが光合成機能を維持した結果、他の細菌と比較して多くの金属が必要となり¹⁶⁾、大量の活性酸素種を生成されるため、強力なDNA修復メカニズムを必要とする¹⁷⁾。シアノバクテリアには不明な点が多いが、様々な可能性が秘められている。環境分野では、これまでに酸素光合成細菌が養豚場の尿処理や悪臭対策、食品加工工場の排水処理に利用されている¹⁸⁾。シアノバクテリア菌体内ではALAを合成する。

農業分野では光合成細菌を肥料として使用することにより収穫量の増大や品質の改善が報告されている¹⁹⁾。一方、シアノバクテリアの中には赤潮やアオコの原因となる種類がある^{20, 21)}。これまでの陶片の使用箇所でも赤潮やアオコが発生した事例はない。

弁天池の水質

水中の全窒素濃度は、生活環境の保全に関する項目として湖沼と海域について類型ごとに0.1～1.0 mg/Lの環境基準が設けられている。弁天池の水質の特徴として全窒素濃度が高いことが挙げられる。現在、池の周囲には農地、果樹園、養豚場もない。下水道も完備されており、生活排水の混入も考えにくい。かつては梨農園があったとされ、土壌に過去の肥料散布の影響が残っている可能性がある。土壌に含まれていた窒素が地下に浸透して流入した可能性は否定できない。

全窒素には硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素、有機窒素が含まれる。硝酸性・亜硝酸性窒素の汚染は生活・農業活動に起因する場合が多い。未処理の生活排水は有機汚濁や富栄養化の原因となる。汚染の程度は地域における生活排水の処理状況や営農形態や土壌環境・気象条件によって異なる。弁天池の周辺は住宅地であり、現在は周辺に農地はない。アンモニア性窒素は、台所から排出される蛋白質とトイレから排出される尿素が加水分解されたアンモニアに由来する。弁天池の周辺の住宅環境、下水道の完備状況から判断すると、大量のアンモニア性窒素生成は考えにくい。これらの窒素化合物は微生物により分解されるが、この際には酸素を消費し、BOD増加の要因となる。

次に霞ヶ浦（茨城県）と弁天池の水質を比較する。霞ヶ浦（湖面積220.0 km²）は琵琶湖（滋賀県）について日本で二番目に大きい湖で、水質に関する情報が整っている²²⁾。1970年代から夏季を中心にアオコの大発生・異臭・シジミ・養殖ゴイの大量死などが発生するようになったため、国土交通省によって水質浄化対策が行われてきた。

霞ヶ浦のCOD（全水域平均値）は1979年に11.0 mg/Lと最高値を記録したが、2010年以降は減少し、2019年6.9 mg/Lであった。湖沼内では植物プランクトンが光合成によって有機物を生産するため、流入河川よりもCODが高くなる。また季節変動を認め、CODは夏場に上昇し、冬場に減少する。これは植物プランクトンの増殖と関連がある。

全窒素は流入河川により異なる。西浦流入河川（2.7～3.1 mg/L）に比べて、北浦流入河川では高い値（6.0 mg/L以上）を示している（Fig. 4）。原因として過去に畑地に投入された肥料（堆肥）等の窒素成分が時間遅れで地下水を経由して河川に流れ込んできていると考えられている。湖内の全窒素濃度（2019年1.1 mg/L）が流入河川よりも低い理由は、河川水中に含まれる窒素の成分の1つである硝酸イオンが湖内に入ると、脱窒菌の作用により気体の窒素に変換されて、大気中へ放出される（脱窒）ためである。窒素は湖の中心では季節変化は小さいが、夏場に減少して冬場に増加する水域も見られる。低水温の方が溶存態窒素は増加するためである。

全燐濃度は2008年まで上昇傾向を示したが、その低下して2019年は0.094 mg/Lであった。近年では湖内の燐濃度の方が流入河川の濃度よりも高い傾向にある。湖底にたまった泥（底泥）の中からの燐が溶け出す（溶出）ためと考えられている。全燐の季節変動は夏場に上昇し冬場に

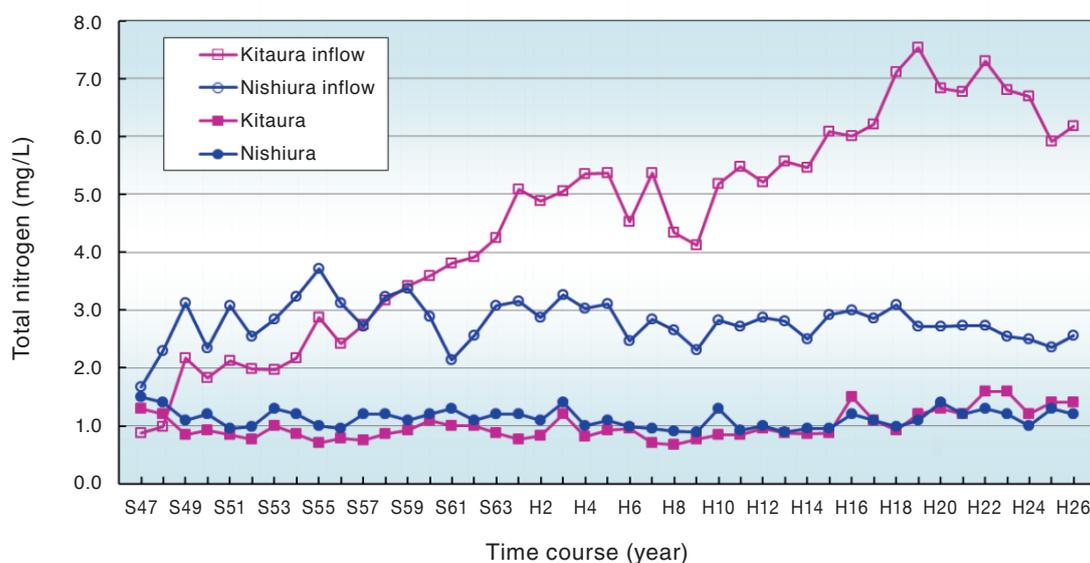


Fig. 4. Water quality in Kasumigaura (Ibaraki Prefecture): Total nitrogen.

Total nitrogen concentration in the Kitaura inflow river is exceptionally high compared to the lake water. Cited from reference 10).

減少する傾向が見られる。底泥からの燐の溶出は湖底の溶存酸素濃度が低くなった時（嫌気化）に起こると考えられている。

弁天池は霞ヶ浦を比較すると、COD、BOD、SS、全燐が低く、全窒素以外は「水質は悪くない」と判断できる。弁天池のCOD、全窒素、全燐の季節変動は霞ヶ浦と同様である。

酸化鉄バイオマット

酸化鉄バイオマットの生成には鉄バクテリアが関与する。鉄バクテリアは土壤中に広く存在し、水溶性の2価鉄イオン (Fe^{2+}) を酸化する際のエネルギーを利用するため、2価鉄 ($\text{Fe}(\text{II})$) を多く含む湧水地や土壌に多く繁殖する。鉄バクテリアは、水中に溶存している $\text{Fe}(\text{II})$ を酸化し、水に不溶性の水酸化物もしくは酸化物として3価鉄 ($\text{Fe}(\text{III})$) となり、これは菌体の内外に沈着、蓄積する性質を持つ。 $\text{Fe}(\text{III})$ により酸化鉄の被膜を形成し、バクテリアが死滅すると赤茶色の沈殿物となりバイオマット（微生物被膜）が堆積する。水の流れの無い箇所では酸化鉄の被膜が油膜のように見える²³⁻²⁵。鉄バクテリアにはレプトスリックス属 (*Leptothrix*)^{26, 27}、ガリオネラ属 (*Gallionella*)^{28, 29} が知られている。

酸化鉄バイオマットは水田の取水口付近、コンクリート構造物の漏水箇所などにも観察される。景観は損なわれるが、自然界に存在するレベルであればバクテリアも沈殿物も無害である。景観改善のための対処方法として、曝気および凝集沈殿などの処理が行われる³⁰。これらは溶けている鉄を酸化鉄の形で固体にして取り除く方法であるため、定期的に固体を廃棄物として除去・処分する必要が生じる。従って湧水や池沼・河川水に適用するのは容易ではない。

一般的な河川では溶存鉄の多くが腐植物質 (humic substance: HS) と錯体を形成し、下流域まで到達しうる³¹。水環境中で $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ と錯形成する有機リガンドはHSの他には、細菌や真菌類などの微生物が産生するシデロフォア (siderophore)^{32, 33} および細菌や藻類が産生する多糖類などの細胞外高分子物質 (exopolymeric substances: EPS)^{34, 35} がある。これらの物質が豊富であれば、可溶性の $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体を形成するため、酸化鉄バイオマットは生じにくい。

酸化鉄バイオマットが存在する環境下では酸素発生型光合成をおこなうシアノバクテリアの繁殖はどのような影響を及ぼすであろうか。

鉄バクテリアは中性 pH 領域に適応した微好気性化学栄養菌である。 $\text{Fe}(\text{II})$ を $\text{Fe}(\text{III})$ に酸化するためには、微小濃度の酸素を必要とする。ただし、中性好気性条件下では、鉄の非生物的酸化が自発的に発生し、比較的遅いプロセスである細菌の鉄酸化よりも優勢となる。従って、鉄バクテリアが増殖するには、ほとんど脱酸素化された環境が必要である³⁶。自然環境では、鉄バクテリアは好

気性環境と嫌気性環境の境界領域に存在する傾向がある³⁷。弁天池は中性 pH を維持されており、酸素濃度は低い可能性があるが、鉄バクテリアは増殖できる。

溶存酸素が多い時には $\text{Fe}(\text{II})$ が $\text{Fe}(\text{III})$ に酸化されやすく、鉄バクテリアの $\text{Fe}(\text{II})$ 利用が減ることが予測される。その結果、鉄バクテリアの繁殖は減少する。多くのシアノバクテリアは、水中の無機態溶存鉄 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} を細胞膜上の輸送蛋白質を介して細胞内に能動的に取りこむことが報告されている³⁸。鉄はシアノバクテリアの代謝に不可欠であり、光合成と窒素固定のプロセスで重要な役割を果たします^{39, 40}。シアノバクテリアの存在は、鉄の獲得競争をもたらし、鉄酸化を助長させ、鉄バクテリアの繁殖を抑制する。中国の太湖（淡水湖）の研究⁴¹では、シアノバクテリアが優勢な湖水領域では、通常の領域と比較して鉄バクテリアの存在量が明らかに少なかった。シアノバクテリア優勢領域では、水生植物が優勢な領域と比較して、溶存鉄も減少している。溶存酸素が多い好気性条件では細菌や藻類も増え、腐食物質が増え、可溶性錯体が増加する。

すでに沈殿した鉄酸化物 $\text{Fe}(\text{III})$ にも影響を及ぼす。凝集・沈降して水底に堆積した鉄酸化物の一部は嫌気的な還元層において $\text{Fe}(\text{II})$ に還元され、 Fe^{2+} イオンとして再溶出する^{42, 43}。堆積物から直上水に出た Fe^{2+} は、比較的速やかに酸化されるが、高分子有機物（フミン酸、シデロフォアなど）と出会えば錯体を形成して、有機錯体 $\text{Fe}(\text{III})$ として溶存し続ける。このようにして水底直上に供給され、有機錯体鉄として溶存する鉄が水中の鉄循環システムを形成する。これらの鉄は鉄バクテリア以外の生物に広く利用されると考えられる。シデロフォア錯体 $\text{Fe}(\text{III})$ は特に微生物に利用されやすい。

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。池周囲の草木の異変、水性生物の死骸の増加、害虫の繁殖などの有害事象は全く認められなかった。

研究限界

弁天池では全窒素が高濃度であったが、本研究では全窒素のみを測定したため、硝酸性窒素・亜硝酸性窒素・アンモニア系窒素のいずれが原因なのか突き止められなかった。池水の微生物構成については検査をしなかったため、シアノバクテリアの繁殖の有無、程度は検証できなかった。

結論

千葉県市川市弁天池に陶片設置し水質改善効果を検証した結果、1年後にBOD、COD、鉄バクテリアによる酸化鉄バイオマットが改善し、有害事象は観察されなかった。作用機序は不明であるが、陶片には酸素発生型光合成バクテリアの繁殖促進作用があると推測されており、今後の研究成果が待たれる。

利益相反申告

本研究を遂行するにあたり利益相反に該当する事項はない。

謝辞

本研究の遂行にあたり市川市水と緑の部並びに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。本研究にご協力いただいた市川市市議会議員海津勉氏ならびに秘書木山雅子氏に謝意を表す。

参考文献

- Hasegawa T, Sugiura S, Yonei Y. Cyanobacterium proliferative actions by special-glaze-applied ceramic pieces and their utilization. *Glycative Stress Res.* 2020; 7: 88-104.
- 高橋直人, 瀬川宏美, 田崎和江. 地すべり地の水抜きボーリング孔におけるバイオマットの形成. *日本地下水学会誌.* 2007; 49: 115-137.
- 島田武典, 本田数博. 愛名緑地ピオトープの鉄細菌による赤褐色沈殿物の観察. *神奈川自然誌資料.* 2008; 29: 61-64.
- 高木譲治, 本間憲一, 今野義晴, 他. 産業廃棄物(赤泥)を利用したコンクリートについて. *建設省技術研究会報告.* 1975; 28: 89-95.
- 明石和夫, 薫 興仁. 赤泥の利用に関する最近の研究動向. *軽金属.* 1976; 26: 150-163.
- Gisriel C, Shen G, Kurashov V, et al. The structure of Photosystem I acclimated to far-red light illuminates an ecologically important acclimation process in photosynthesis. *Science Advances.* 2020; 6(6): eaay6415.
- Berg H, Ziegler K, Piotukh K, et al. Biosynthesis of the cyanobacterial reserve polymer multi-L-arginyl-poly-L-aspartic acid (cyanophycin): Mechanism of the cyanophycin synthetase reaction studied with synthetic primers. *Eur J Biochem.* 2000; 267: 5561-5570.
- Muramatsu M, Sonoike K, Hihara Y. Mechanism of downregulation of photosystem I content under high-light conditions in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Microbiology (Reading).* 2009; 155: 989-996.
- Facey JA, Apte SC, Mitrovic SM. A Review of the Effect of Trace metals on freshwater cyanobacterial growth and toxin production. *Toxins (Basel).* 2019; 11(11): 643.
- Bishop AB, Flynn SL, Warchola TJ, et al. Adsorption of biologically critical trace elements to the marine cyanobacterium *Synechococcus* sp. PCC 7002: Implications for marine trace metal cycling. *Chemical Geology.* 2019; 525: 28-36.
- Ikeuchi M, Tabata S. *Synechocystis* sp. PCC 6803: A useful tool in the study of the genetics of cyanobacteria. *Photosynth Res.* 2001; 70: 73-83.
- Branco Dos Santos F, Du W, Hellingwerf KJ. *Synechocystis*: Not just a plug-bug for CO₂, but a green *E. coli* [published correction appears in *Front Bioeng Biotechnol.* 2016; 4: 32]. *Front Bioeng Biotechnol.* 2014; 2: 36.
- Welsh EA, Liberton M, Stöckel J, et al. The genome of *Cyanothece* 51142, a unicellular diazotrophic cyanobacterium important in the marine nitrogen cycle. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2008; 105: 15094-15099.
- Kirsch F, Klähn S, Hagemann M. Salt-regulated accumulation of the compatible solutes sucrose and glucosylglycerol in cyanobacteria and its biotechnological potential. *Front Microbiol.* 2019; 10: 2139.
- Saha R, Liu D, Hoynes-O'Connor A, et al. Diurnal regulation of cellular processes in the *Cyanobacterium synechocystis* sp. strain PCC 6803: Insights from transcriptomic, fluxomic, and physiological analyses. *mBio.* 2016; 7(3): e00464-16.
- Shcolnick S, Keren N. Metal homeostasis in cyanobacteria and chloroplasts. Balancing benefits and risks to the photosynthetic apparatus. *Plant Physiol.* 2006; 141: 805-810.
- Cassier-Chauvat C, Veaudor T, Chauvat F. Comparative genomics of DNA recombination and repair in cyanobacteria: Biotechnological implications. *Front Microbiol.* 2016; 7: 1809.
- 小林達治. 光合成細菌で環境保全. 農山漁村文化協会, 東京, 1993.
- 佐々木 健, 佐々木 慧, 竹野健次. 光合成細菌の農業, 環境, 健康分野への応用と将来. *生物工学会誌.* 2016; 94: 146-156.
- Anderson DM, Cembella AD, Hallegraeff GM. Progress in understanding harmful algal blooms: Paradigm shifts and new technologies for research, monitoring, and management. *Ann Rev Mar Sci.* 2012; 4: 143-176.
- Backer LC, Manassaram-Baptiste D, LePrell R, et al. Cyanobacteria and algae blooms: Review of health and environmental data from the Harmful Algal Bloom-Related Illness Surveillance System (HABISS) 2007-2011. *Toxins (Basel).* 2015; 7: 1048-1064.

- 22) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター. 霞ヶ浦の水質の長期的変化. 茨城県霞ヶ浦環境科学センター10周年記念研究成果集. 2016. https://www.pref.ibaraki.jp/soshiki/seikatsukankyo/kasumigauraesc/04_kenkyu/shoukai/10th/documents/kankyou_10th_01.pdf
- 23) 田代陽子, 田崎和江. 水酸化鉄を主成分とするバイオマットの初期形成について. *地球科学*. 1999; 53: 29-37.
- 24) 田崎和江, 朝田隆二, 池田頼正. 水面に短時間で発生する鉄生体鉱物の薄膜. *粘土科学*. 2002; 42: 21-36.
- 25) 丸山清輝, 安藤達弥, 飯田正巳. 地下水排除施設集水管の目詰まりに関する検討. *地すべり*. 2003; 39: 23-29.
- 26) 佐藤一博, 田崎和江. 中性pHに生息する*Leptothrix ochracea*の鉄濃集作用. *環境技術*. 2004; 33: 467-475.
- 27) Suzuki T, Hashimoto H, Ishihara H, et al. Structural and spatial associations between Fe, O, and C in the network structure of the *Leptothrix ochracea* sheath surface. *Appl Environ Microbiol*. 2011; 77: 7873-7875.
- 28) 松下武彦. 鉄バクテリアに関する研究(第1報): *Gallionella ferruginea*の発育過程における培地中の鉄および有機物の変動. *衛生化学*. 1969; 15: 219-224.
- 29) Suzuki T, Hashimoto H, Itadani A, et al. Silicon and phosphorus linkage with iron via oxygen in the amorphous matrix of *Gallionella ferruginea* stalks. *Appl Environ Microbiol*. 2012; 78: 236-241.
- 30) 古賀久弘. 閉山炭鉱の坑内水(赤水)処理と沈殿物の有効利用について. *日本鉱業会誌*. 1978; 94: 641-645.
- 31) Laglera LM, van den Berg CM. Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater. *Limnol Oceanogr*. 2009; 54: 610-619.
- 32) Hider RC, Kong X. Chemistry and biology of siderophores. *Nat Prod Rep*. 2010; 27: 637-657.
- 33) Reid RT, Live DH, Faulkner DJ, et al. A siderophore from a marine bacterium with an exceptional ferric ion affinity constant. *Nature*. 1993; 366(6454): 455-458.
- 34) Hassler CS, Schoemann V. Bioavailability of organically bound Fe to model phytoplankton of the Southern Ocean. *Biogeosciences Discuss*. 2009; 6: 1677-1712.
- 35) Norman L, Worms IAM, Angles, E, et al. The role of bacterial and algal exopolymeric substances in iron chemistry. *Marine Chemistry*. 2015; 173: 148-161.
- 36) Rentz JA, Kraiyya C, Luther GW 3rd, et al. Control of ferrous iron oxidation within circumneutral microbial iron mats by cellular activity and autocatalysis. *Environ Sci Technol*. 2007; 41: 6084-6089.
- 37) Erbs M, Spain J. Microbial iron metabolism in natural environments. *Microbial Diversity*. 2002; 1-19.
- 38) Morrissey J, Bowler C. Iron utilization in marine cyanobacteria and eukaryotic algae. *Frontiers in Microbiology*. 2012; 3: 43.
- 39) González A, Sevilla E, Bes MT, et al. Pivotal role of iron in the regulation of cyanobacterial electron transport. *Adv Microb Physiol*. 2016; 68: 169-217.
- 40) Jiang HB, Lou WJ, Ke WT, et al. New insights into iron acquisition by cyanobacteria: An essential role for ExbB-ExbD complex in inorganic iron uptake. *ISME J*. 2015; 9: 297-309.
- 41) Fan X, Ding S, Gong M, et al. Different influences of bacterial communities on Fe (III) reduction and phosphorus availability in sediments of the cyanobacteria- and macrophyte-dominated zones. *Front Microbiol*. 2018; 9: 2636.
- 42) Middelburg JJ, Levin LA. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*. 2009; 6: 1273-1293.
- 43) Thouvenot-Korppoo M, Lukkari K, Järvelä J, et al. Phosphorus release and sediment geochemistry in a low-salinity water bay of the Gulf of Finland. *Boreal Environmental Research*. 2015; 17: 237-252.