

陸水域におけるマンガンの酸化還元サイクル 琵琶湖の場合を例に

Oxidation-reduction cycling of manganese in lacustrine environments: A case study in Lake Biwa

宮島 利宏 [1]; 古田 世子 [2]; 岡本 高弘 [2]; 一瀬 諭 [2]

Toshihiro Miyajima[1]; Seiko Furuta[2]; Takahiro Okamoto[2]; Satoshi Ichise[2]

[1] 東大海洋研; [2] 琵琶湖・環境科学研究センター

[1] ORI; [2] LBERI

<http://co.ori.u-tokyo.ac.jp/mbcg/j/index.shtml>

マンガンは炭素・酸素・窒素・水素・イオウ・鉄などと共に水域の酸化還元境界層において活発に酸化還元反応を行う元素のひとつであり、中でも窒素と共に、境界層の最も酸化された領域に酸化還元サイクルを形成することで知られている。琵琶湖では、以前は境界層全体が湖底堆積物中に存在し、酸化還元境界層を構成する諸反応過程が湖水中で進行することはほとんど考えられなかった。しかし近年になって、その最上部にあたるマンガン・サイクルのうちの酸化反応の部分が湖水中でも恒常的に進行するようになったことが報告された。これは、湖水の富栄養化と地球温暖化による成層構造の安定化との相互作用により琵琶湖湖底の還元が進んでいる可能性を示し、将来的な底層水の無酸素化とそれによる湖沼生態系の激変を予兆するシグナルとも解釈できることから、慎重な経過観察が続けられている。

湖水や海水の場合、マンガンは還元態では主として Mn^{2+} として存在し、移動性が高いのに対して、酸化態は $Mn(IV)$ または $Mn(III)$ の水和酸化物の形態を取り、ほとんど水に溶けずに沈殿するため、酸化還元サイクルが効率よく回転する。還元態の Mn^{2+} は酸素を含む水中でも安定で、自発的な酸化沈殿反応はほとんど進行せず、実際の湖水中において生物地球化学的に意味のある速度で Mn^{2+} の酸化沈殿反応が起こるためには微生物による触媒作用を必要とする。一方、酸化態マンガンの還元溶解反応は、酸化還元境界層の下部から供給される HS^- や Fe^{2+} との直接的な酸化還元反応として進行するほか、マンガン酸化物を呼吸基質として利用する従属栄養性微生物の作用によっても進むことが知られている。

湖水全体が十分に酸素を含んでいる場合、マンガンの酸化還元サイクルは堆積物中に局限されるため、堆積物表層付近に暗褐色のマンガン酸化物濃集層が形成される。マンガン・サイクルが進行するのと同様領域でアンモニア酸化や硝酸還元などの窒素酸化還元反応も進行することから、このマンガン濃集層の存在は窒素サイクルに対しても重要な役割を担っている可能性が指摘されている。特に窒素の中間酸化物である NO_2^- はマンガン酸化物を還元し、自身は NO_3^- に酸化されることが知られている。マンガン濃集層は酸化還元緩衝材としても機能することから、硝化細菌や脱窒細菌等の好適な生息場所を提供している可能性がある。

淡水環境においてマンガン酸化反応を司っている微生物は (1) *Leptothrix* と呼ばれる有鞘糸状細菌群、(2) ある種の真菌類、(3) *Metallogenium* と呼ばれる糸屑状の微生物由来粒子の三つに大別される。いずれも琵琶湖の試料から集積培養された例があるが、湖沼のマンガン・サイクルにおいて特に重要な役割を果たしていると考えられているのは *Metallogenium* である。*Metallogenium* を実験室内の条件で安定に増殖させた例は世界的にも稀であるが、演者らは Mn^{2+} と HCO_3^- および麦芽エキスを含む半流動培地中で琵琶湖から採集したある種のバクテリアや真菌を培養した場合に、*Metallogenium* と相同なマンガン酸化物粒子が大量に生産されることを見いだした。真菌類の場合は培養初期から粒子の生産が見られるのに対して、バクテリアの場合は増殖の定常期に入ってから、容器内に形成された酸化還元境界層付近に局限してこの粒子が生成された。マンガン酸化反応の生理的意義は未解明である。また粒子自体が独立した細胞なのかについても確証が得られていない。琵琶湖で実際に進行しているマンガン酸化プロセスにおいては、特にバクテリアの増殖過程と共役した *Metallogenium* の生成が重要な役割を果たしている可能性が高い。

以前の琵琶湖では、*Metallogenium* は浚渫跡など、人為的理由で湖水中に酸化還元境界層が形成されるような特殊な場所以外ではほとんど見つからなかった。ところが最近の数年間では北湖の深水層の広範囲において頻りに検出されるようになってきている。時には湖水が濁って見えるほどの高濃度になり、漁網に付着するまでに広がっていることも確認されている。演者らはその原因を探るために、*Metallogenium* の出現状況を溶存酸素や栄養塩濃度、プランクトン組成などと比較しつつ調査を進めているが、これまでのところ決定的な因果関係はつかめていない。しかしながら推測として (1) 気候の温暖化が進んで停滞期の水塊構造が安定化したため、底質の貧酸素化が進行しやすくなったこと、(2) 富栄養化に伴って湖水中の SO_4^{2-} 濃度が上昇し、堆積物中の HS^- のフラックスが増加して Mn^{2+} の生成と湖水中への溶出が起りやすくなったことなどが背景となって *Metallogenium* が湖水中に出現する条件を整えたと考えられる。