

## 湖沼におけるマンガンの動態と微生物学的マンガンの利用 —— マンガンの還元菌をめぐる文献 ——

八木 明彦

### Dynamics of Manganese and the Role of Microbiological Manganese in Lakes — The Literature on Manganese Reducing Bacteria —

Akihiko YAGI

#### 1) は じ め に

自然水域におけるマンガンの化学的、微生物学的還元には、還元性の化学物質と有機物が必要とされる。しかし、この反応の進行には還元的環境の成立が不可欠な条件である。自然の湖沼では、このような還元的環境は、水温成層の発達期に、植物プランクトンにより生産された有機物が深水層に沈降し酸素を消費することで形成され、酸化還元電位が低下し、各種の元素の動きと存在状態が大きく支配される。この条件下で、マンガンの還元は有機物を水素供与体として進行するので、有機物の生産と供給は湖沼におけるマンガンの動態と密接に結びついている。マンガンは湖沼の還元的深水層では  $Mn^{2+}$  として溶存しているが、湖水が鉛直混合する循環期に入ると酸化性的になるため、酸化物として沈降し湖底に堆積する。この様に、湖沼におけるマンガンの分布は化学的過程と共に、微生物過程によって大きく支配されていると考えられる。マンガン還元に関与する各種微生物や有機物がどのように関与し、共役しているかを明らかにすることは重要であり、従来の研究結果をまとめて述べる。

水圏の還元的環境下では、微生物作用により、電子供与体の有機物から電子受容体の無機物へ、分子状の酸素の介在なしに電子が伝達され、有機物が酸化される。このような還元的環境下における還元反応では、場の酸化還元電位によりそれに関わる微生物と電子供与体としての物質が大きく異なる。

Takai and Kamura (1966), Stumm and Morgan (1981) 及び Nealson (1983) によると、それぞれの電位で起こる微生物の反応は、酸化還元電位の高い方から低い方へ順を追って、次のような順序で進む。まず約 +800mV 以下では、酸素呼吸による  $O_2$  還元が進む。次いで約 +750mV 以下では、脱窒菌により  $NO_3^- \rightarrow N_2$  の脱窒素作用が起こる。次いで、約 +500mV 前後からマンガン還元菌により  $Mn(IV) \rightarrow Mn(II)$  の反応が進み、約 +400mV 以下では微生物の作用による硝酸還元反応で  $NO_3^- \rightarrow NO_2^-$  or  $NO_3^- \rightarrow NH_4^+$  が進行する。±10mV 付近からは鉄還元菌の作用で  $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ 、約 -200mV 以下では嫌氣的従属栄養細菌による嫌気発酵（有機物還元）が起こり、又、硫酸還元菌の作用により  $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$  への硫酸還元反応が進み  $H_2S$  が生成される。外部から電子受容体の供給がない条件では、以上のように、高電位から低電位へと還元反応が段階的に進行する。

この一連の反応で興味あることは、これらの全反応をカバーする酸化還元電位は自然界では、酸化還元環境が共存する限られた部位に局在することである。代表的場としては、水温成層の

発達した湖沼の化学躍層や湖水と底泥の境界層をあげることが出来る。この様な酸化還元境界層内では、空間的に小さなスペース内で脱窒からマンガンへ還元、更に、硫酸還元と還元反応が連続で進み、これに関わる元素の存在を大きく支配している。水-泥境界層におけるこれらの反応については、今日まで多くの研究が進められている。特に、わが国では水田のこの過程について多くの重要な研究が行われ、この分野の科学の進歩に大きな役割を果たした (Takai and Kamura, 1966; 加村, 吉田, 1971)。この一連の還元反応過程の中で、マンガンの還元は極めて興味ある反応である。特に、マンガンの Mn (IV) から Mn (II) への還元は、その還元反応に必要な酸化還元電位が、脱窒と硫酸還元の間に位置する。この理由から、自然界の生元素の循環とその支配機構の研究の中でマンガンの還元過程の研究は重要である。しかし、自然の場でのマンガンの還元に微生物がどのように関与しているか、マンガン還元には有機物がどのように共役しているか、などマンガンの還元に関わる微生物過程やマンガンの還元と他の微生物過程との相互関係については未解明な部分が多い。

本論文は微生物過程を中心として湖沼におけるマンガンの動態についての研究、特に、マンガン還元に関わる従来の研究結果を取りまとめ、微生物過程の生物地球化学的意義の理解を深めることを目指した。

## 2) 自然界におけるマンガンの分布とその生物地球化学的意義

### 2-1 地殻におけるマンガンの存在状態とその分布

マンガンは元素周期表の7族bの4周期に属する元素で、最高の典型的原子価は7価である。高い原子価のマンガン化合物は酸性が強く、低い原子価のマンガン化合物は塩基性が強い傾向がある。マンガンはClark数0.09%であり、地殻中では比較的存在量が大い元素である。地表では+2, +3, +4の原子価を持ったマンガン酸化物の存在が多い。マンガン鉱物としては、manganosite (MnO), hausmannite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), pyrochroite (Mn (OH)<sub>2</sub>), braunite (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnSiO<sub>3</sub>), manganite (MnOOH), pyrolusite (MnO<sub>2</sub>), rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) 及び alabandite (MnS) の存在が現在まで認められている (Delfino, 1968; Stumm and Morgan, 1981)。軟マンガン鉱 (pyrolusite) は Mn (IV) の酸化物であり、通常は MnO<sub>2</sub> の形態の  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> として存在する。この MnO<sub>2</sub> は天然水中では不溶性であるが、しばしばコロイド状態で水中に存在する (Morgan and Stumm, 1964b)。MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> は熱力学的には不安定で水で還元され易いため、酸化条件下の天然水中ではその存在量は極めて少ない (Delfino, 1968; Stumm and Morgan, 1981)。Mn (II) は還元的条件下で Mn<sup>2+</sup> として安定に存在し、また、alabandite (MnS: MnS; pink, MnS; green) の2つの結晶形をとるが、rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) となり、還元的条件下での溶解度は比較的大きい (Delfino, 1968; Delfino and Lee, 1968)。Mn<sup>3+</sup> は非常に不安定で、自然水中には存在しないか、もし存在しても錯体状態であろうと推測されている (Ingols and Wilroy, 1963)。

### 2-2 水域におけるマンガンの存在状態と分布

自然水中ではマンガンは酸化還元電位により、懸濁態及び溶存態マンガンとして存在する。一般に還元的環境下では、溶存態マンガンはイオン態 Mn (II) 及び有機錯体マンガンの主要な存在形態である。他方、酸化的環境下では MnO<sub>2</sub> やコロイド状態の Mn (OH)<sub>2</sub> の形で水中に懸濁して存在する。

湖水中のマンガンの存在量や分布 (Ohle, 1934; Juday et al., 1938)、及び季節変化 (Yoshimura, 1931a, b; Mackereth, 1966; Ruttner, 1963; Delfino, 1968; Delfino and Lee, 1968; Howard and Chisholm, 1975) については、多くの研究が進められてきた。Delfino (1968), Stumm and Mor-

gan (1981)らは、湖水中のマンガンの安定な鉱物型を知るために、Mn系とEh(V)-pHの関係を検討し、自然の水中で一般的なpHと溶存酸素の範囲では、 $Mn^{2+}$ が熱力学的に不安定になること、 $MnCO_3$ の安定領域が $H_2S$ のそれよりもかなり大きいことを示した。

マンガンと鉄は、酸化還元反応に必要な電位が近いため、両者の存在状態や循環を関連づけて同時に取り上げた研究が多い (Mortimer, 1941, 1942; Hutchinson, 1957; Golterman, 1975; Wetzel, 1975; Verdouw and Dekkers, 1980; Campbell and Torgersen, 1980; Stumm and Morgan, 1981; Davison, 1981; Davison et al., 1982; Mayer et al., 1982; Jaquet et al., 1982; Davison and Woof, 1984; Kawashima et al., 1985; Morfett et al., 1988)。例えば、Krauskopf (1957), Morgan and Stumm (1964a)は、実験系の溶液中及び天然水中でのマンガンの物理化学的解析により、これらの元素は湖水中の酸化的環境では $MnO_2 \cdot xH_2O$  (s),  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  (s),  $Fe(OH)_4^-$ の形で存在し、還元的環境では $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $MnCO_3$  (s),  $FeCO_3$  (s),  $MnS$  (s),  $FeS_2$ ,  $FeS$  (s)の形で存在することを示した。

Campbell and Torgersen (1980), Tipping et al. (1981), Davison (1981), Mayer et al. (1982), Davison and Woof (1984), Kawashima et al. (1985), Balistrieri et al. (1992b)らは、イオンの活量度(IAP)の計算値を基に、湖水中と間隙水中におけるマンガンと鉄の存在状態を検討し、還元的湖水中においてマンガンと鉄は酸化還元サイクルにより、酸化的環境から還元的環境に酸素を運ぶ車輪の役目、manganous wheel並びにferrous wheelを果たしているとした。

湖水や海水中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 $Mn^{2+}$ は、酸化層で酸化されると $MnO_2$ の懸濁態マンガンとなる。水中の懸濁態マンガン濃度が非常に高いときには、褐色の濁りをもたらす (Spencer et al., 1972; 塩沢ら, 1978)。Tanaka (1963)は懸濁態マンガン粒子を、ベンチジンで発色させることにより、木崎湖の20m深度で $1,300 \text{個} \cdot l^{-1}$ のマンガン粒子の存在を報告した。一方、Tipping et al. (1981)は英国の湖 (Lake Esthwaite)の研究で、粒子状マンガンの70%は孔径 $0.2-0.35 \mu m$ , 90%が孔径 $0.15-0.45 \mu m$ の範囲であると報告した。

懸濁態マンガンについては、その鉛直分布の研究に比べ、季節変化と動態を詳細に論じたものは少ない。Lake Esthwaiteで懸濁態マンガンの鉛直分布と循環を述べたDavison and Tipping (1984)の報告や、Mendota湖のStauffer (1986)の報告はその数少ない例である。また、Balistrieri et al. (1992a, b)は淡水湖の深水層中の高濁度層で、高濃度に濃縮された懸濁態のFe, Mn, Zn, Cuの酸化物と硫化物の共存を見出した。

### 2-3 マンガンの沈降フラックスと堆積に関する研究

海底や湖底堆積物の内、特にマンガン存在量が多い堆積物をマンガンノジュールと呼ぶ。酸素が十分に供給され、表層堆積物中に有機物がほとんど存在しない場所に多産する傾向があり、貧栄養湖が多い北アメリカとヨーロッパの氷河地帯の湖に多く見いだされる (A. レルマン, 1984)。淡水湖のマンガンノジュールに関しては、古くはカナダの湖水でKindle (1932, 1936)の報告がある。その後、Rossman and Callender (1968)のMichigan湖, Cronan and Thomas (1970)のOntario湖やその他の湖における研究がある (Edgington and Callender, 1970; Damiani and Thomas, 1974; Damiani et al., 1976, その他)。海洋のマンガンノジュールの形成については、バクテリアの関与が考えられており (Ehrlich, 1963), また、その形成に熱水鉱床 (Edmond et al., 1982)とも密接な関係があるとの報告もある。一方、Davison et al. (1982)はLake Esthwaiteの研究で、粒状マンガンには、酸化層における $Mn^{2+}$ の酸化より生成されたものばかりでなく、表層からの沈降性粒子マンガンも大きな影響を持つとした。

## 2-4 マンガンの溶存化

### 2-4-1 化学的還元によるマンガンの溶出

湖底堆積物から還元的深水層中への溶存態の  $\text{Mn}^{2+}$  の溶出は、広く知られた現象である (Campbell and Torgersen, 1980; Davison, 1981; Mayer et al., 1982; Davison and Woof, 1984). 還元的深水層中の溶存態マンガンの主な供給源として、沈降中の懸濁物質からの還元や湖底堆積物 (Spencer et al., 1972; Davison, 1981; Davison and Woof, 1984; Davison and Tipping, 1984) からの還元物の溶出とがあるが、溶出の前段階として化学的還元は大きな役割を演ずる。

$\text{Mn (IV)} \rightarrow \text{Mn (II)}$  の化学的還元反応では、多くの有機物の関与が考えられ、フミン質のフェノールや dihydroxybenzene 類もマンガンの還元に関与と考えられている (Stone and Morgan, 1984). Stumm and Morgan (1981) は低濃度の溶存酸素の存在の下で、溶存有機物質は容易に  $\text{MnO}_2$  を  $\text{Mn}^{2+}$  に還元することを示唆した。還元的深水層中における還元反応の中で、最も強力でかつ一般的なのは  $\text{H}_2\text{S}$  による還元である (Burdige and Nealson, 1986)。

### 2-4-2 有機錯体形成によるマンガンの溶出

有機金属錯体の形成反応は、天然水中では金属の溶存化に重要である。しかし、マンガンは、その有機錯体の安定度定数が、他の 2 価遷移金属錯体のそれらに比べ小さいため、自然水中では重要でないと考えられてきた (Nissenbaum and Swaine, 1976; Alberts et al., 1976; Krom and Sholkovitz, 1978; Masuzawa and Kitano, 1982)。しかし、Linnik and Nabivanets (1977) は河川水中のマンガンの様々な形態を分画することにより、溶存有機物とマンガンとの錯体の存在の可能性を示唆した。

湖底堆積物からの金属イオンの遊離は、間接的には、イオン交換、及び溶存有機物との錯体形成によって生じる (Schnitzer and Khan, 1972; Benes et al., 1976; Guy and Chakrabarti, 1976; Nakata and Kuwabara, 1977)。このため、溶存有機化合物との金属錯体形成反応は、還元的環境における金属の溶存化反応として重要である。海洋の研究では、還元的な海底堆積物の間隙水中では、マンガン等の微量金属は溶存有機物と部分的に結びついていると考えられている (Presley et al., 1972; Krom and Sholkovitz, 1978; Wilson, 1978)。Mantoura et al. (1978) によると、様々な金属のフミン物質との安定度は、 $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Cd} = \text{Mn} < \text{Co} < \text{Zn} = \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Hg}$  である。Mantoura et al. (1978) によると、泥炭、堆積物あるいは湖水、河川、海水から抽出されたマンガン-フミン酸錯体の安定度定数 (pK 値) は、泥炭で 4.17、湖水で 4.3-4.85、土壌で 3.7 である。Buffle (1984) は淡水に於いて、マンガン-フミン酸錯体の pK 値は 3.8 と報告した。湖沼中の溶存態有機マンガンの報告は少ないが、溶存有機態マンガンの溶存マンガンの占める割合は Chiswell and Mokhtar (1986) によると 15% であり、また Urban et al. (1990) によると DOC 濃度が非常に高い (最高  $27 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ ) の富栄養湖において、平均 10% である。

## 3) 酸化還元境界層における微生物代謝に関する従来の研究

### 3-1 はじめに

湖沼の酸化還元境界層における物質代謝に関わる微生物には、硝化菌、硝酸還元菌、脱窒菌、マンガン酸化菌と還元菌、鉄酸化菌と還元菌、硫酸還元菌及び光合成細菌がある。この中で、光合成細菌は太陽光と  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$ 、さらには有機物を栄養源として光合成を営み、生育している。即ち、光合成細菌は光のエネルギーで深水層で生成される物質を水素供与体として  $\text{CO}_2$  を有機物に変換すると共に、作った有機態炭素の一部を深水層に再び還元する役割を果たしている。特に、紅色非硫黄細菌は各種有機物を、炭素源と共に光合成反応の水素供与体として利用

し、光合成従属栄養的にも生育する。

### 3-2 光合成硫黄細菌

光合成細菌は、光合成色素としてバクテリオクロフィルを含有し、光があたる嫌気的場で酸素非発生型光合成を行って生育する (Pfennig, 1967, 1969; Pfennig and Trüper, 1974; 北村ら, 1984; Schlegel and Bowien, 1987; Rheinheimer, 1992)。この光合成細菌は、光合成の水素供与体として、 $\text{H}_2\text{S}$  のような無機物あるいはリンゴ酸等のような有機物を必要とする点が、 $\text{H}_2\text{O}$  を用いる緑色植物の光合成と異なっている (Van Niel, 1944)。

酸化還元境界層における有機物の物質代謝を研究する上で、この光合成細菌の分布と役割の解明は極めて重要である。例えば、夏期停滞期の湖沼の深水層に硫化水素が蓄積すると、酸化的表水層と還元的深水層の境界に当たる酸化還元境界層に紅色硫黄細菌や緑色硫黄細菌が生育する (Matsuyama, 1980; Parkin and Brock, 1981)。この酸化還元境界層の厚さ数10cmの層に光合成細菌が $10^5$ - $10^6$  cell $\cdot\text{ml}^{-1}$ レベルに増殖すると、細菌の優占種の色によって、その存在する水層がピンクや緑色に変色する (Van Niel, 1944; Lascelles, 1959; Pfennig, 1967, 1969; Pfennig and Trüper, 1974; Siefert et al., 1978; Clayton and Sistrom, 1983)。

光合成細菌には、紅色非硫黄細菌、紅色硫黄細菌、緑色硫黄細菌、滑走性糸状緑色硫黄細菌の4グループがある。光合成緑色硫黄細菌と光合成紅色硫黄細菌はいずれも $\text{CO}_2$ を炭素源、 $\text{H}_2\text{S}$ を光合成反応の水素供与体として利用し、光合成により独立栄養的に生育する。自然水域で、光合成細菌が高濃度に増殖が可能なのは、光がとどく嫌気条件下であり、 $\text{H}_2\text{S}$ を利用する生物が他には少ないこと、 $\text{H}_2\text{S}$ が一般に他の生物に生育阻害作用をすること、菌が特別な生育因子を必要としないこと、の理由による (北村ら, 1984)。 $\text{H}_2\text{S}$ を栄養源とし、光エネルギーを利用するこれらの菌は、昼に $\text{H}_2\text{S}$ を消費するが夜は消費しない。他方、硫酸還元菌は昼夜に関係なく $\text{H}_2\text{S}$ を生成し続ける。その結果、嫌気層の水層の位置が昼に低下し、夜に上昇する (Parkin and Brock, 1981; 北村ら, 1984)。運動性のある紅色硫黄細菌は、このような酸化還元境界層の上下変動につれ、上下に動くので、 $\text{H}_2\text{S}$ 濃度に対応した変動をする結果となる。しかし、運動できない緑色硫黄細菌は昼でも $\text{H}_2\text{S}$ が消費尽くされない酸化還元境界層の下層、即ち紅色硫黄細菌が生育する下層で増殖することになる (Van Niel, 1944; Pfennig, 1967)。

Sadler and Stanier (1960)は、緑色硫黄細菌は $\text{CO}_2$ を単一炭素源として生育するが、また、有機化合物を細胞構成の合成材料としても利用する (Clayton and Sistrom, 1983; 北村ら, 1984)。それ故、 $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{CO}_2$ の他に多量の有機物を含むような富栄養湖では、これらの菌は有機物も炭素源として利用することになり、 $\text{CO}_2$ 固定は必ずしも必要としないと推定される (北村ら, 1984)。光合成細菌は窒素源としてアンモニウム塩、分子状窒素等も利用する (Pfennig, 1967)。また動物プランクトンなどに補食され、食物連鎖上重要な位置を占める (Takahashi and Ichimura, 1968; Clayton and Sistrom, 1983)。

### 3-3 紅色非硫黄細菌

紅色非硫黄細菌は、低分子有機物を炭素源として用いると共に、光エネルギーで有機物を酸化して生育に必要なエネルギーを獲得して、生育する有機酸化有機栄養型微生物で、ほとんどの水域環境でその存在が確認できるが (Van Niel, 1944; Lascelles, 1959; Pfennig, 1967, 1969; Siefert et al., 1978; Clayton and Sistrom, 1983; 今井, 1984; Imhoff, 1988)、しかし、天然水で肉眼で確認できるまで高濃度に増殖するのはほとんど希である (Van Niel, 1944; 北村ら, 1984)。自然水域における紅色非硫黄細菌の存在は、一般には、培養実験やメンブランフィルターによる濃縮によってのみ確認可能である (Swoagar and Lindstrom, 1971)。しかし、十分な有機物

が供給されれば天然水でも大量に発生する可能性はあると推定されている (Van Niel, 1944; Pfennig, 1967; Cohen et al., 1977; 北村ら, 1984). 代表的な紅色非硫黄細菌の *Rhodopseudomonas* は有機物を用いて, 明所では嫌氣的に, 暗所では好氣的に生育し得る (Van Niel, 1944). *Rhodopseudomonas palustris* (*Rh. palustris*) の形態的および生理的性質は, Van Niel (1944), Whittenbury and Mcleee (1967) あるいは Herbert (1976) によって研究された.

Pfennig (1967) によると, *Rh. palustris* はチオ硫酸や硫化物を水素供与体としては利用できないが, 硫化物はその生育を阻害しない. しかし, 現実には *Rh. palustris* が湖水中の酸化還元境界層に出現したと言う報告はない (Kaiser, 1966). この理由の一つに, 生育因子の不足が考えられる. 例えば, マンガンは光合成バクテリアの色素, 細胞形成にとって重要である (Lascelles, 1959; Jones et al., 1963; Weinberg, 1964; Zajic, 1969; 平山ら, 1976). 平山ら (1976) は微量の  $Mn^{2+}$  の添加はバクテリアクロフィルの生成を促進させると報告した. しかし, 自然水域で光合成非硫黄細菌の増殖とマンガンの関係を明らかにした報告はない.

酸化還元境界層における溶存有機物の微生物的消費には, 炭素源として従属栄養的に利用するものと, 合成反応に必要な電子供与体として有機物を酸化して, エネルギーを得るための利用がある. 細菌はこれらの有機物利用様式を別々に持つわけではなく, 複数の様式を兼ね備えている.

例えば, 紅色非硫黄細菌 (*Rhodopseudomonas capsulata*) は低級脂肪酸を炭素源として好気条件下で従属栄養的に生育すると共に, 嫌気明条件下では, 光エネルギーを利用して有機物を水素供与体にして, 光合成を行なう (野池, 1987). 下水処理の活性汚泥として光合成紅色非硫黄細菌を用い, Siefert et al. (1978) は, 暗条件下ではこの細菌は増殖しないが, 明条件下で増殖が著しくなり, 菌数として  $10^3 \rightarrow 10^8 \text{ cells} \cdot \text{ml}^{-1}$  (21日間) の増加が認められたと報告した. 光合成非硫黄細菌が都市下水に生育し, 有機物に富む比較的好氣的な水中に生育可能なのは, この菌が通性嫌気性であり, 好氣的・明条件で光合成従属栄養的に生育するばかりでなく, 好氣的・暗条件でも従属栄養的に生育することができるからである (北村ら, 1984). また, 紅色非硫黄細菌によるし尿処理の結果では, BOD 除去率は98% 以上と有機物除去率が大い (黒沢, 1979; 北村ら, 1984; 野池, 1987).

### 3-4 マンガン変化の微生物過程

酸化的条件下で安定なマンガンの化学的形態は, 水に不溶解な4価の酸化物である. この酸化物が沈降し還元的環境に到達すると, 還元され  $Mn^{2+}$  となり溶解する. このとき各種の微生物反応により電子がマンガンに供与される. 他方, 酸化的環境では,  $Mn(II)$  と酸素の反応はゆっくりしか進まず, ある種の微生物の触媒作用で, 始めてマンガンの酸化が活発に進むと考えられている (Hochster and Quastel, 1951). この様に還元的溶解と酸化的凝集に微生物が作用している.

#### 3-4-1 マンガンの微生物的酸化

微生物によるマンガン酸化の報告は古くからあり, 微生物的マンガン代謝に関与する微生物は metallogenium と総称され,  $Mn^{2+}$  から  $MnO_2$  の微生物的生成が実験室的に確認された (Molish, 1910; Beijerinck, 1913; Bromfield and Skerman, 1950; Hochster and Quastel, 1951; Ehrlich, 1963; Tyler and Marshall, 1967a, b; Tyler, 1970; Emerson et al., 1982; Chapnik et al., 1982; Tebo et al., 1984; Rosson et al., 1984; Sunda and Huntsman, 1987, 1990). Ehrlich (1968) によると, マンガン酸化菌 (*Arthrobacter* 菌) による  $Mn^{2+}$  の酸化は, 非微生物的吸着と微生物的反応が組合わり起こる. この時の酸化には, ペプトンか  $NaHCO_3$  等の微生物の炭素源を必要とする. しか

し、有機物が存在しない場合、あるいは濃度がきわめて低い場合は、マンガン酸化菌は生育しない。

Krumbein and Altmann (1973) と Dubinina (1973) は、ベルベリンブルー溶液を用いマンガン酸化菌を測定し、湖沼の酸化還元境界層付近（溶存酸素 $0.05\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）にマンガン酸化菌が集積（ $10^5\text{ cells}\cdot\text{ml}^{-1}$ ）していることを報告した。

Hongve (1977) は多くの湖水でマンガン酸化菌を測定し、多くの場合、酸素濃度が $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の層で、 $10^2\sim10^5\text{ cells}\cdot\text{ml}^{-1}$ の濃度で菌が生育していることを見出した。

以上のように、マンガン酸化菌によるマンガン酸化は、酸素濃度の低い酸化還元境界層で進むと判断してよい。しかし、マンガンを酸化する細菌は特定の微生物に限定されるのではなく、かなり広い範囲の細菌が、Mn (II) を酸化できる能力を有すると考えられる (Wada et al., 1978; Miyajima, 1992)。微生物による酸化還元反応が進む場合、エネルギー源と共に水素供与体及び炭素源が必要となる。Dubinina (1978) はバクテリア増殖の炭素源として、グルコース、酢酸及びこれらの混合溶液を用いて、マンガン酸化菌によるマンガン酸化過程と、 $^{14}\text{CO}_2$ 法による細菌の炭素取り込みを調べた。その結果、菌の単位炭素当たりの $\text{CO}_2$ 比同化速度は1日当たり $0.70\sim1.45$ であった。Bromfield and David (1976) は土壌より分離したマンガン酸化菌 (*Arthrobacter*) による  $\text{Mn}^{2+}$  の減少と  $\text{MnO}_2$  の生成速度を調べ、土壌中における懸濁態マンガンの生成に、微生物的な酸化と無機化学的酸化があるとした (Grill, 1982; Burdige and Kepkay, 1983)。Stable and Kleiner (1983) は Constance 湖で、マンガン酸化菌によって生成された懸濁態マンガンの沈澱量を調べ、年間のフラックスとして $1.5\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ に達すると報告した。

### 3-4-2 マンガンの微生物的還元

#### (1) マンガン還元菌

有機物により二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) が微生物的に還元されることは、古くから知られており、海洋や土壌でマンガンの還元が有機物の分解と結びついているとした多くの報告がある (Mann and Quastel, 1946; Hochster and Quastel, 1951; Perkins and Novielli, 1962; Troshanov, 1967, 1968; Li et al., 1969; Marsalek, 1977; Marshall, 1979; Kozub and Madgwick, 1983; Lovley et al., 1987; Stone, 1987)。これらの研究によれば、マンガンの微生物的還元には、①還元的条件下で微生物学的に形成された  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等による間接的な還元と、②微生物による直接的還元がある。一般に、酸化還元境界層では後者の働きによりマンガンが還元される。この還元過程については、土壌や底泥で行われた研究が多い。Mann and Quastel (1946) は水田土壌中のプロピオン酸細菌が、色素存在下で二酸化マンガンを還元することを示した。水田土壌におけるマンガン還元菌の研究で、加村、吉田 (1971) 及び吉田、加村 (1972) は、酸化還元電位が  $\text{MnO}_2/\text{Mn (II)}$  よりも低い電位では土壌中のバクテリアの70% 以上が  $\text{MnO}_2$  還元能を有する微生物であると報告した。

湖沼のマンガン還元菌の存在を最初に確認したのは、Troshanov (1967, 1968) で、淡水湖と湖底泥においてマンガン還元菌16種を分離した。また、Tortoriello (1971) と Dubinina (1973) は、湖水中からそれぞれ1種を分離した。Ehrlich (1980) によると、現在までに報告されたマンガン還元菌は、湖沼より18種、海洋と海底堆積物から5種及び土壌より3種であったが、その後、湖沼のマンガンノジュールから1種 (Myers and Nealson, 1988a, b)、Oneda 湖の湖底泥より、 $\text{Mn}^{2+}$  の溶出をする1種が報告されている (Lovley et al., 1987)。

#### (2) 微生物によるマンガン還元

自然界においては微生物によるマンガンの還元では、従来は、微生物学的硫酸還元で生じ

た  $\text{H}_2\text{S}$  によって、マンガンが還元されると言う2次的なマンガン還元を考えが一般的であった。事実、この様な  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , 有機物によるマンガンの化学的還元は自然界では広く見られる。微生物による酸化還元反応の内、マンガンの還元を示すと図1の様になる。

### 富栄養湖における微生物作用による酸化還元反応

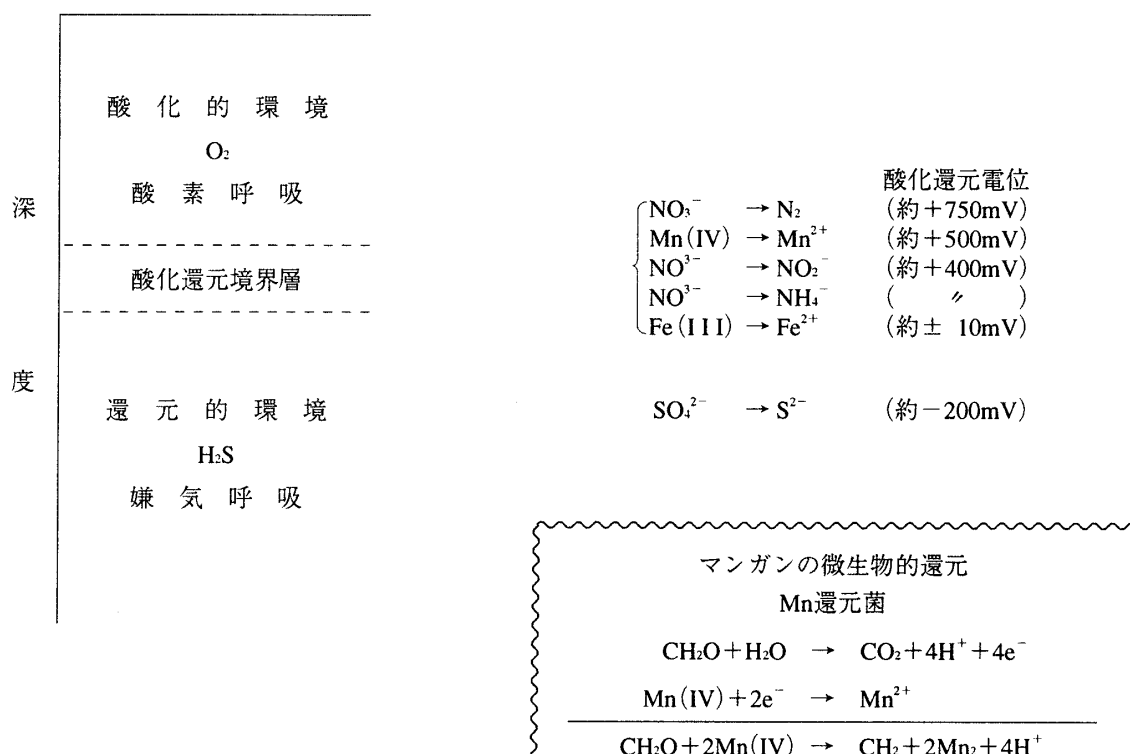


図1 富栄養湖における微生物作用による酸化還元反応とマンガンの微生物的還元

Kozub and Madgwick (1983) は  $\text{MnO}_2$  と有機物 (蔗糖, ガラクトース, 果糖, 糖蜜) を加えた培地 (最終濃度各1%) で, 微生物の混合培養 (*Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridia*, *Aspergillus*) を行い,  $\text{Mn}^{2+}$  の溶出を求めた所, 溶存態マンガンの42% が微生物学的還元で, 残りが化学的還元であると報告した。また, Ingols and Wilroy (1963) によれば, 二酸化マンガンの還元微生物が重要な役割を果たし, リグニンとタンニンの微生物分解と共役して  $\text{Mn(IV)}$  が還元され,  $\text{Mn(II)}$  が形成された。

有機物の利用とマンガン還元菌の増殖の関係を扱った初期の研究としては, 海洋における, 微生物的還元によるマンガンノジュールからの  $\text{Mn}^{2+}$  溶出の研究がある (Ehrlich, 1963, 1966, 1968; Trimble and Ehrlich, 1968, 1970; Ghiorse and Ehrlich, 1976; Agate and Deshpande, 1977; Karavaiko et al., 1987)。Ehrlich (1966) は海洋のマンガンノジュールに0.05% ペプトンと海底泥より分離したマンガン還元菌 (*Bacillus* 菌) を植種し, 菌の増殖と有機物の減少の関係を調べている。Trimble and Ehrlich (1968) は海洋マンガンノジュールに電子供与体として0.5% グルコースと海底泥より分離した2種のマンガン還元菌 (*Bacillus* 菌, *Coccus* 菌) を植種し, マンガン還元菌が  $(5\sim6) \times 10^7 \text{ cells} \cdot \text{ml}^{-1}$  のレベルまで増殖するに伴い, グルコースが消費され, マンガンが  $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(II)}$  に還元することを示した。しかし, 消費されたグルコースの内,



何%が増殖に使われ、何%が還元に使われたかは明らかにされていない。

Holden and Madgwich (1983) は土壌、淡水、鉱物より分離した2種のマンガン還元菌 (*Bacillus* 菌, *Pseudomonas* 菌) 及びこの2種の混合培養により、 $\text{MnO}_2$ の還元を試みた。培養液中に炭素源として加えた炭水化物の消費に伴い菌の増殖とマンガンの還元が認められた。1種の培養では4日で  $\text{Mn}^{2+}$  の溶出は停止するが、2種混合の場合は1週間以上の溶出が確認され、1.0gの炭水化物消費に対して  $74\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  のマンガンの溶出が認められた。また、Holden and Madgwich (1983) は13種のマンガン還元菌を混合して加えた所、単種培養におけるよりも  $\text{Mn}^{2+}$  の溶出が大きくなることを示した。

Burdige and Nealson (1985) は海洋から分離した2種のマンガン還元菌を用い、微生物の作用による  $\text{MnO}_2$ 還元過程を研究し、マンガン還元菌が好気的環境下で電子供与体として乳酸や酢酸を用い、マンガンを還元することを培養実験で確かめた。Lovley and Phillips (1988) は河川の底泥より分離したマンガン還元菌を、水素供与体としての酢酸を加えた溶液中で培養し、バクテリアと酢酸の変化に対する  $\text{Mn}^{2+}$  の生成過程を調べた。その結果、バクテリアの増殖 ( $3\times 10^7\text{cells}\cdot\text{ml}^{-1}\sim 13\times 10^7\text{cells}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) に伴い酢酸の消費が進み、形成された  $\text{Mn}^{2+}$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  との反応で  $\text{MnCO}_3$  の沈殿を確認した。また、Lovely et al. (1989) は乳酸、ピルビン酸を用い、マンガン還元菌 (*Alteromonas* 菌) を培養し、菌の増殖にともない、乳酸とピルビン酸が酢酸に変化し、マンガンは  $\text{MnCO}_3$  となることを示した。

Lovely and Phillips (1988) はこれまで報告されてきた Trimble and Ehrlich (1968), Ehrlich (1980, 1981, 1987) 及び Munch and Ottow (1983) の実験結果より、マンガン還元菌による  $\text{Mn}^{2+}$  溶出量はグルコースの1モルの消費に対して、0.05~0.1モルに相当すると報告した。

Dubinina (1973) は湖沼の湖底堆積物に沈降したマンガン酸化物は、その還元時に、有機物が消費されると報告した。Verdouw and Dekkers (1980) は、還元的湖水中の微生物による有機物の消費と供役して二酸化マンガンが還元されるとして、マンガン還元菌が水素供与体として DOC を利用し、 $\text{MnO}_2$  を  $\text{Mn}^{2+}$  に還元することを培養実験によって確認した。Myers and Nealson (1988a) は、Oneda 湖より分離したマンガン還元菌 (*Alteromonas* 菌) に水素供与体としての酒石酸、酢酸の他に  $\text{MnO}_2$  を与えて培養を行い、マンガン還元菌当たりのマンガン還元量は  $(0.76-1.2)\times 10^{-9}\mu\text{mol}\cdot\text{cell}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  であることを示すと共に、マンガンの還元には H 供与体として有機物が重要な役割を果たしていることを報告した。

以上のように、マンガン還元菌による有機物分解については、実験レベルでの培養実験による研究は数多く行なわれているが、マンガン還元菌によるマンガン還元とカップルした有機物の分解を現場の湖沼で検討した報告はない。また、微生物による直接的還元の外に、微生物的作用により生じた有機錯体によりマンガンが  $\text{Mn}^{2+}$  に還元される可能性があるが (Ehrlich, 1987)、自然湖沼では確認はされていない。

### (3) マンガン還元菌による $\text{Mn}^{2+}$ 生成

湖の酸化還元境界層におけるマンガン溶出において、微生物作用がどの程度関与しているか、を知ることはマンガン循環を考える上で重要である。Burdige and Nealson (1985) によると自然の場における微生物作用による  $\text{Mn}^{2+}$  生成速度 (培養溶液中) は表 1 のようになる ( $\delta\text{MnO}_2$   $0.1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  添加, 培養実験)。

この様に、マンガンの微生物的還元速度は水域により著しく異なる。しかし、このような差違をもたらす要因については、検討資料が充分でない。

自然水域におけるマンガン還元菌によるマンガン還元速度や、 $\text{Mn}^{2+}$  のフラックスについて

表1 マンガン還元菌による  $Mn^{2+}$  生成速度

Source	$Mn^{2+}$ ( $\mu mol \cdot l^{-1} \cdot day^{-1}$ )
East eqatorial Atlantic sediments	0.38
Chesapeake Bay sediments	0.57
Lake Michigan sediments	0.47
Long Island Sound sediments	576
Anoxic water column (Saanich Inlet)	220
Marine sediments SK-13	363
Marine sediments SC-44	156

は、淡水湖での研究例はほとんど無い。海底堆積物からの  $Mn^{2+}$  のフラックスについて、Elderfield (1976) は内湾で  $0.16-16 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , Eaton (1979) は Chesapeake Bay で  $16.4-384 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , Aller (1980) は Long Island Sound で  $36-205 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , Balzer (1982) は Kiel Bight (Western Baltic) で  $19.8-61.8 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , Hunt and Kelly (1988) は Narragansett Bay で  $80 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , Schaanning (1988) は Drammensfjord で11あるいは  $1-6 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  をそれぞれ報告している。これらの溶出に、マンガン還元菌が作用していると推定されているが、量的な把握はなされていない。

#### 4) ま と め

以上のように、湖沼におけるマンガンの存在状態及びその循環については非常に多くの研究が行なわれている。その多くは、マンガンの酸化還元的環境での存在形態や季節変化について理解を深める観点から行なわれている。特に、マンガン酸化菌とマンガン酸化については多くの研究がある。しかし、マンガン還元菌とこの菌によるマンガン溶出に関する研究は少ない。自然の湖沼の酸化還元境界層におけるマンガンの変化は、微生物過程と共に化学的還元が関与するが、それらがどのような割合で進むのかについての量的知見は極めて乏しい現状である。この反応が進む酸化還元境界層には、この他に紅色非硫黄細菌や各種の有機物利用細菌が存在している。これら多様な微生物による有機物の代謝の中で、マンガン還元菌がどのような関与を示すかについての知見はほとんどないと言って良い。

#### 謝 辞

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滋賀県立大学坂本充教授に感謝申し上げます。また、名古屋大学大気水圏科学研究所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。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。

## 引用文献

- Agate, A. D. and H. A. Deshpande : In ed. W. Schwartz. Conference Bacterial Leaching. p243-250, Braunschweig-Stockheim. New York (1977)
- Alberts, J. L., J. E. Schindler, K. E. Nutter and E. Davis : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40** : 369-372. (1976)
- Aller, R. C. : In Ed. B. Saltzman. Advances in Geophysics. 22, Estuarine Physics and Chemistry: studies in Long Island Sound. p351-415, Academic Press, New York. p415. (1980)
- Balistreri, L. S., J. W. Murray and B. Paul : *Limnol. Oceanogr.*, **37** : 510-528. (1992a)
- Balistreri, L. S., J. W. Murray and B. Paul : *Limnol. Oceanogr.*, **37** : 529-548. (1992b)
- Balzer, W. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** : 1151-1161. (1982)
- Beijerinck, M. W. : *Folia microbiol.*, **2** : 123-134. (1913)
- Benes, P., E. I. Gjessing and E. Steinnes : *Water Res.*, **10** : 711-716. (1976)
- Bromfield, S. M. and D. J. David : *Soil Biol. Biochem.*, **8** : 37-43. (1976)
- Bromfield, S. M. and V. B. D. Skerman : *Soil. Sci.*, **69** : 337-348. (1950)
- Buffle, J. (1984) : In Metal Ions in biological Systems. 18. p165-221. Dekker. New York.
- Burdige, D. J. and P. E. Kepkay : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47** : 1907-1916. (1983)
- Burdige, D. J. and K. H. Nealson : *Appl. Environ. Microbiol.*, **50** : 491-497. (1985)
- Burdige, D. J. and K. H. Nealson : *Geomicrobiol. J.* **4** : 361-387. (1986)
- Campbell, P. and T. Torgersen : *Can. J. Fish Aqua. Sci.*, **37** : 1303-1313. (1980)
- Chapnick, S. D., W. S. Moore and K. H. Nealson : *Limnol. Oceanogr.*, **27** : 1004-1014. (1982)
- Chiswell, B. and M. B. Mokhtar : *Talanta*, **33** : 669-672. (1986)
- Clayton, R. K. and W. R. Sistrom : *The Photosynthetic Bacteria*. Plenum Press, New York, p946. (1983)
- Cohen, Y., W. E. Krumbein and M. Shilo (1977) : *Limnol. Oceanogr.*, **22** : 609-620.
- Cronan, D. S., R. L. Thomas : *Can. J. Earth Sci.*, **7** : 1347-1349. (1970)
- Damiani, V. and R. L. Thomas : *Can. J. Earth Sci.*, **11** : 1562-1576. (1974)
- Damiani, V., A. Ferrario, G. Gavelli and R. L. Thomas : In ed. H. L. Goltermann, Interactions between Sediments and Fresh Water. p83-93, Junk and Pudok, Netherlands, p473. (1976)
- Davison, W. : *Nature*, **290** : 241-243. (1981)
- Davison, W., C. Woof and E. Rigg : *Limnol. Oceanogr.*, **27** : 987-1003. (1982)
- Davison, W. and E. Tipping : *Fresh-water Biol. Assoc. Annu. Rep.*, **52** : 91-101. (1984)
- Davison, W. and C. Woof : *Water Res.*, **18** : 727-734. (1984)
- Delfino, J. J. : Ph. D. Thesis, University of Wisconsin. p365. (1968)
- Delfino, J. J. and G. F. Lee : *Environ. Sci. Technol.*, **2** : 1094-1100. (1968)
- Dubinina, G. A. : *Verh. Int. Verein. Limnol.*, **18** : 1261-1276. (1973)
- Dubinina, G. A. : *Mikrobiolog*, **47** : 783-789. (1978)
- Eaton, A. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** : 429-300. (1979)
- Edgington, D. N. and E. Callender : *Earth and Planet. Sci. Letters*, **8** : 97-100. (1970)
- Edmond, J. M., K. L. von Damm, R. E. McDuff and C. I. Measures : *Nature*, **297** : 187-191. (1982)
- Ehrlich, H. L. : *Appl. Microbiol.*, **11** : 15-19. (1963)
- Ehrlich, H. L. : *Dev. Ind. Microbiol.*, **7** : 279-286. (1966)
- Ehrlich, H. L. : *J. Appl. Microbiol.*, **16** : 199-202. (1968)
- Ehrlich, H. L. : In eds P. W. Trudinger, M. R. Walter and B. J. Ralph. Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments. p609-614, Australian Academy of Science. Canberra. (1980)

- Ehrlich, H. L. : Geomicrobiology. Marcel Dekker. Inc. New York. (1981) Ehrlich, H. L. : Geomicrobiol. J., **5** : 423-431. (1987)
- Elderfield, H. : Mar. Chem., **4** : 103-132. (1976)
- Emerson, S., S. Kalhorn, L. Jacobs, B. M. Tebo, K. H. Nealson and P. A. Rosson : Geochim. Cosmochim. Acta, **46** : 1073-1079. (1982)
- Ghiorse, W. C. and Ehrlich : Appl. Envir. Microbiol., **31** : 977-985. (1976)
- Golterman, H. L. : Physiological Limnology. Elsevier Scientific, New York, p489. (1975)
- Grill, E. V. : Geochim. Cosmochim. Acta, **46** : 2435-2446. (1982)
- Guy, R. D. and C. L. Chakrabarti : Can. J. Chem., **54** : 2600-2611. (1976)
- Herbert, R. A. : J. Appl. Bacteriol., **41** : 75-80. (1976)
- 平山修, 原奈美子, 田中彰, 岡章次 : 農化, **50** : 41-47. (1976)
- Hochster, R. M. and J. H. Quastel : Arch. Biochem. Biophys., **36** : 132-146. (1951)
- Holden, P. J. and J. C. Madgwick : Proc. Australas. Inst. Min. Metall., **289** : 61-63. (1983)
- Hongve, D. : Hydrobiologia, **56** : 25-33. (1977)
- Howard, H. H. and S. W. Chisholm : The America Midland Naturalist, **93** : 188-197. (1975)
- Hunt, C. D. and J. R. Kelly : Estua. Coast. Shelf Sci., **26** : 527-558. (1988)
- Hutchinson, G. E. : Treatise on Limnology. 1 and 2. Geography, (1957) Physics and chemistry. John. Wiley and Sons, New York. p1015.
- 今井和民 : 独立栄養細菌. 化学同人, p188. (1984)
- Imhoff, J. F. : Anoxygenic phototrophic bacteria. p207-240, In ed B. Austin. Methods in Aquatic Bacteriology. John Wiley and Sons. New York. p724. (1988)
- Ingols, R. S. and R. D. Wilroy : J. Am. Water Works Assoc., **55** : 282-290. (1963)
- Jaquet, J. M., G. E. Nembrini, J. Garcia and J. P. Vernet : Hydrobiol., **91** : 323-340. (1982)
- Jones, D., R. H. Deibel and C. F. Jr. Niven : J. Bacteriol., **86** : 171-172. (1963)
- Juday, C., E. A. Birge and V. W. Meloche : Wis. Acad. Sci. Arts Lett., **31** : 223-275. (1938)
- Kaiser, D. : Ann. Inst. Pasteur, **11** : 732-746. (1966)
- 加村崇雄, 吉田光二 : 土肥誌, **42** : 338-344. (1971)
- Karavaiko, G. I., V. A. Yurchenko, V. I. Remizov and T. M. Klyushnikova : Microbiology, **55** : 709-714. (1987)
- Kawashima, M., T. Hori, M. Koyama and T. Takamatsu : Res. Rep. Natl. Ins. Environ. Stud. Jpn., **75** : 47-62. (1985)
- Kindle, E. M. : Amer. J. Sci. Ser., **24** : 496-504. (1932)
- Kindle, E. M. : Econ. Geol., **31** : 755-760. (1936)
- 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.
- Kozub, J. M. and J. C. Madgwick : Proc. Australas. Inst. Min. Metall., **288** : 51-54. (1983)
- Krauskopf, K. B. : Geochim. Cosmochim. Acta, **12** : 61-94. (1957)
- Krom, M. D. and E. R. Sholkovitz : Geochim. Cosmochim. Acta, **41** : 1565-1573. (1978)
- 黒沢慶二 : 公害と対策, **15** : 821-828. (1979)
- Krumbein, W. E. and H. J. Altmann : Meeresumters, **25** : 347-356. (1973)
- Lascelles, J. (1959) : Biochem. J., **72** : 508-518.
- A. レルマン編, 奥田節夫, 半田暢彦監訳 : 湖沼の科学, 化学・地質学・物理学, 古今書院, 東京, p508. (1984)
- Li, Y. -H., J. Bischoff and G. Mathieu : Earth Planetary Science Letters, **7** : 265-267. (1969)
- Linnik, P. N. and B. I. Nabivanets : J. Hydrobiol., **13** : 91-98. (1977)
- Lovely, D. R. and E. J. P. Phillips : Appl. Environ. Microbiol., **54** : 1472- 1486. (1988)

- Lovely, D. R., E. J. P. Phillips and D. J. Lonergan : *Appl. Environ. Microbiol.*, **55** : 700-706. (1989)
- Lovely, D. R., J. F. Stolz, G. L. Jr. Nord, and E. J. P. Phillips : *Nature*, **330** : 252-254. (1987)
- Mackereth, F. J. H. : *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **250** : 165-231. (1966)
- Mann, P. J. G. and J. H. Quastel : *Nature*, **158** : 154-156. (1946)
- Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley : *Est. Coast. Mar. Sci.*, **6** : 387-408. (1978)
- Marsalek, J. : *Rudy*, **25** : 254-257. (1977)
- Marshall, K. C. : Biogeochemistry of manganese minerals. p253-292, In eds. P. A. Trudinger and D. J. Swaine. *Biogeochemical Cycling of Mineral-forming Elements*. New York. (1979)
- Masuzawa, T. and Y. Kitano : *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **38** : 73-80. (1982)
- Matsuyama, M. : *Jap. J. Limnol.*, **41** : 84-94. (1980)
- Mayer, L., P. F. Liotta and S. A. Norton : *Maine. Water Res.*, **16** : 1189-1196. (1982)
- Miyajima, T. : *Arch Microbiol.*, **158** : 100-106. (1992)
- Molish, H. : *Fisher, Jena*. p83. (1910)
- Morfett, K. D., W. Davison and J. H. Taylor : *Environ. Geol. Water Sci.*, **11** : 107-114. (1988)
- Morgan, J. J. and W. Stumm : *Water Pollut. Res., Pergamon, Press, New York*, 103-118. (1964a)
- Morgan, J. J. and W. Stumm : *J. Colloid Sci.*, **19** : 347-359. (1964b)
- Mortimer, C. H. : *J. Ecol.*, **29** : 280-329. (1941)
- Mortimer, C. H. : *J. Ecol.*, **30** : 147-201. (1942)
- Munch, J. C. and J. C. G. Ottow : *Ecol. Bull.*, **35** : 383-394. (1983)
- Myers, C. R. and K. H. Nealson : *Science*, **240** : 1319-1321. (1988a)
- Myers, C. R. and K. H. Nealson : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52** : 2722-2732. (1988b)
- Nakata, H. and R. Kuwabara : *Jpn. J. Limnol.*, **38** : 75-89. (1977) :
- Nealson, K. H. : In eds. P. Westbroek and E. W. de Jong. *Bio-mineralization and Biological Metal Accumulation*. p459-479, Reidel Publish Company. Boston. (1983)
- Nissenbaum, A. and D. J. Swaine : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40** : 809-816. (1976)
- 野池達也 : 水質汚濁研究, **10** : 652-656. (1987) .
- Ohle, W. : *Arch. Hydrobiol.*, **29** : 386-464. (1934)
- Parkin, T. B. and T. D. Brock : *Limnol. Oceanogr.* **26** : 880-890. (1981)
- Perkins, E. C. and F. Novielli : U. S. Department of the Interior Bureau of Mines. Report, **6102** : 1-7. (1962)
- Pfennig, N. : *Ann. Rev. Microbiol.*, **21** : 285-324. (1967)
- Pfennig, N. : *J. Bacteriol.*, **99** : 597-602. (1969)
- Pfennig, N. and H. G. Trüper : In eds. R. E. Buchanan and N. E. Gibbons. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, 8th ed. p24-64, Williams and Wilkins Co., Baltimore. p1246. (1974)
- Presley, B. J., Y. Kolodny, A. Nissenbaum and I. R. Kaplan : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36** : 1073-1090. (1972)
- Rheinheimer, G. : *Aquatic Microbiology*. John Wiley and Sons. New York. p363. (1992)
- Rossmann, R. and E. Callender : *Science*, **162** : 1123-1124. (1968)
- Rosson, R. A., B. M. Tebo and K. H. Nealson : *Appl. Environ. Microbiol.*, **47** : 740-745. (1984)
- Ruttner, F. : *Fundamentals of Limnology*. 3rd Ed., Univ. of Toronto Press, Toronto, Transl. by Frey, D. G. and Frey F. E. J., p295. (1963)
- Sadler, W. R. and R. Y. Stanier : *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **46** : 1328-1334. (1960)
- 塩沢孝之, 川名吉一朗, 星加 章, 谷本照巳, 滝村 修 : 日本海洋学会誌, **33** : 350-356. (1978)
- Schaanning, M. : *Mar. Chem.*, **23** : 365-382. (1988)
- Schlegel, H. G. and B. Bowien : *Autotrophic Bacteria*.Spring-Verlag. Tokyo. p528. (1987)

- Schnitzer, M. and S. U. Khan : Marcel Dekker, New York, p327. (1972)
- Siefert, E., R. L. Irgens and N. Pfennig : Appl. Environ. Microbiol., **35** : 38-44. (1978)
- Spencer, D. W., P. G. Brewer and P. I. Sachs : Geochim. Cosmochim. Acta, **36** : 71-86. (1972)
- Stabel, H. H. and J. Kleiner : Arch. Hydrobiol., **98** : 307-316. (1983)
- Stauffer, R. E. : Environ. Sci. Techol., **20** : 449-457. (1986)
- Stone, A. T. and J. J. Morgan : Environ. Sci. Technol., **18** : 617-624. (1984)
- Stone, A. T. : Geochim. Cosmochim. Acta, **51** : 919-925. (1987)
- Stumm, W. and J. J. Morgan : Aquatic Chemistry. 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, p780. (1981)
- Sunda, W. G. and S. A. Huntsman : Limnol. Oceanogr., **32** : 552-564. (1987)
- Sunda, W. G. and S. A. Huntsman : Limnol. Oceanogr., **35** : 325-338. (1990)
- Swoagar, W. C. and E. S. Lindstrom : J. Appl. Microbiol., **22** : 683-687. (1971)
- Takahashi, M. and S. Ichimura : Limnol. Oceanogr., **13** : 644-655. (1968)
- Takai, T. and T. Kamura : Folia Microbiol. (Prague) , **11** : 304-313. (1966)
- Tanaka, M. : In Ed. Y. Miyake. Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry, Sugawara Festival Volume, p285-288. Maruzen Co. Ltd., Tokyo. (1963)
- Tebo, B. M., K. H. Nealson, S. Emerson and L. Jacobs : Limnol. Oceanogr., **29** : 1247-1258. (1984)
- Tipping, E., C. Woof and D. Cooke : Geochim. Cosmochim. Acta, **45** : 1141-1219. (1981)
- Tortoriello, R. C. : Manganic oxide reduction by microorganisms in fresh water environments. PhD. thesis. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY. (1971)
- Trimble, R. B. and H. L. Ehrlich : J. Appl. Microbiol., **16** : 695-702. (1968)
- Trimble, R. B. and H. L. Ehrlich : J. Appl. Microbiol., **19** : 966-972. (1970)
- Troshanov, E. P. : Mikrobiology, **37** : 934-940. (1967)
- Troshanov, E. P. : Mikrobiology, **38** : 634-643. (1968)
- Tyler, P. A. and K. C. Marshall : J. Amer. Water Works Ass., **59** : 1043-1048. (1967a)
- Tyler, P. A. and K. C. Marshall : Antonie van Leeuwenhoek, **33** : 171-183. (1967b)
- Tyler, P. A. : Antonie van Leeuwenhoek, **36** : 567-578. (1970)
- Urban, N. R., E. Gorham, J. K. Underwood, F. B. Martin and J. G. Ogden 111 : Limnol. Oceanogr., **35** : 1516-1534. (1990)
- Van Niel, C. B. : Bacteriol. Rev., **8** : 1-118. (1944)
- Verdouw, H. and E. J. Dekkers : Arch. Hydrobiol., **89** : 509-532. (1980)
- Wada, H., A. Seirayosakol, M. Kimura and Y. Takai : Soil Sci. Plant Nutr., **24** : 319-325. (1978)
- Weinberg, E. D. : Appl. Microbiol., **12** : 436-441. (1964)
- Wetzel, R. G. : Limnology. Saunders. Toronto. p743. (1975)
- Whittenbury, R. and A. G. Mcleee : Limnol. Oceanogr., **23** : 499-507. (1967)
- 吉田光二, 加村崇雄 : 土肥誌, **43** : 447-450. (1972)
- Yoshimura, S. : J. Geogr. (Tokyo), **8** : 269-279. (1931a)
- Yoshimura, S. : J. Geogr. (Tokyo), **9** : 61-69. (1931b)
- Zajic, J. E. : Microbial Biogeochemistry. Academic Press. New York and London. p345. (1969)