

論文

## ヒ素に対する粘土及び生物による 修復の可能性

田崎和江・上島雅人・朝田隆二・大野源広

金沢大学大学院自然科学研究科  
〒920-1192 石川県金沢市角間町

### Arsenic Bioavailability in Clays

Kazue TAZAKI, Masato UESHIMA,  
Ryuji ASADA and Motohiro OHNO

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University  
Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192 Japan

### Abstract

Clayey bioremediation at Osorezan area in Shimokita Peninsula, Aomori Prefecture, is reported in this paper. The relations among river sediments, plants and bacteria to bioremediation under strong acidic condition were revealed by SEM-EDX observation and ED-XRF analyses. The clayey sediments contain a large amount of arsenic which is toxic for living things. But, algae, sickle-shaped bacteria, and *Scirpus lacustris* L. of vascular plant survive in this geothermal area. The algae grow in black microbial mats at pH 3.0, Eh 102 mV, and DO 8.7 mg/l condition. The sickle-shaped bacteria are observed in hot spring water at 42 °C. *Scirpus lacustris* L. of vascular plant predominantly was observed around a stream. They have been survived to obtain the ability of tolerance of toxic elements such as As, Ti and Fe. These microorganisms and lower plants of endurance against toxic elements could be useful to bioremediation at heavy metal contaminated sediments. Furthermore, sulfides and sulphur play an important role in retaining and remobilizing arsenic from contaminated sediments. Clays will scavenge the arsenic with the formation of As-materials.

**Key words:** arsenic, algae, bacteria, *Scirpus lacustris* L., clayey sediments, bioremediation

## 1. はじめに

地球の地殻、水圏、大気圏の至るところに微生物が生息し、物質の循環に関与している<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。微生物は特に、Fe, Mn, Zn, Pb, Cu といった重金属を選択的に細胞内外にとり込み、さまざまな生体鉱物をつくることが知られている<sup>5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12), 13)</sup>。一般の生物にとって有害である重金属元素のとり込みについては、汚染環境の修復（バイオレメディエーション）の視点から注目されている<sup>14), 15), 16), 17), 18), 19), 20)</sup>。本研究においては、恐山にみられるヒ素を含む生物のエコシステムとバイオレメディエーションの可能性について検討した。

ヒ素は、火山地帯、温泉、間欠泉などに見られる元素で、土壤中には5-6 ppm、海水や河川水中には1-2 ppb 含まれている。ヒ素の単体は化学的に不安定であり、水和性も高く、鉄やマンガンと結合しやすい特性をもっている。また、ヒ素は酸性溶液中では、溶解度は低く、アルカリ溶液中では水和性に富み、その存在状態によって毒性を示す元素である<sup>21)</sup>。生体内に入り込むと、細胞内のエネルギー産生機構である酸化的リン酸化反応における電子伝達を遮断してからだのエネルギーとなるATPの合成を阻害し、その結果、毒性が生じるものと推定されている<sup>21)</sup>。

ヒ素は天然中でも、地域によってはかなり高い濃度で検出され、そのような地域においてでも生物は生息している。そこには何らかのヒ素に対する制御機構が存在するはずである。その制御機構が明らかにされればヒ素をはじめとする重金属による汚染地帯におけるバイオレメディエーションに応用できると考えられる。

本研究では硫化ヒ素の産出で知られている青森県恐山宇曽利山湖周辺の温泉変質地帯<sup>22)</sup>に生息する生物とヒ素と堆積物との関係について研究し、その共生関係を明らかにしたので報告する。

## 2. 試料および分析方法

### 2.1 試料

青森県恐山宇曽利山湖周辺に分布する熱水変質地帯において、黒色バイオマット、温泉湧出口に

生息する微生物および粘土層に分布するカヤツリグサ科の植物であるフトイ (*Scirpus lacustris* L.) について調査および研究を行った (Fig. 1)。恐山は宇曽利山湖を中心として、これを取り囲む山稜からなるカルデラを有し、これからおもに北、東および南の三方に向かって広範囲に分布し、野辺地層およびそれ以前の岩層を覆って形成されたものである<sup>23)</sup>。宇曽利山湖は、現在その直径が1.5～2.0 km、深度は14.9 mである。湖に注ぐ数十の小川、溪流などは湖に向かって放射状に存在する<sup>24)</sup>。宇曽利山湖の北岸には菩提寺とよばれる寺院があり、境内のほとんど全域がいわゆる熱水変質地帯で多数の温泉湧出孔、噴気孔が存在している。菩提寺の境内からも湖に小川が流れ込んでおり、そこには黒色のバイオマットが分布している (Fig. 2)。宇曽利山湖の周辺には、その北側と東側とに山地が湖水に迫るため流入河川が欠くが、その北西部、西部、南西部は小尽、大尽、円山山麓に湖成堆積物からなる緩傾斜地が広がり、幾つかの河川が流れている<sup>25)</sup>。正津川は宇曽利山湖から流出する唯一の河川であり、津軽海峡に注ぎ込んでいる。正津川の流域の地質は、三途川付近のわずかな湖成堆積物層を除くと、ほとんど下流まで石英安山岩質角レキ質凝灰岩からなり、一般には褐色火山灰層に覆われている<sup>25)</sup>。流出口から下流へ1 kmほどいったところには多数の温泉湧出口、噴気口が存在しそこでは硫化鉄や硫黄が沈殿し、温泉作用による熱水変質地帯が分布している<sup>25)</sup>

(Fig. 3A)。また宇曽利山湖の湖底やその周辺には硫化ヒ素が熱水変質地帯に分布している<sup>22)</sup>。熱水変質地帯の周辺には、白色・灰色・黒色の互層構造をもつ粘土層が発達している (Fig. 3C)。粘土層の上部を流れる河川は正津川に注ぎ込んでおり、その周辺ではカヤツリグサ科のフトイ (*Scirpus lacustris* L.) が優占的に生息している (Fig. 3B)。一般にフトイは高さ80～200 cm、径は1～2 cmに達する<sup>26)</sup>が、ここで見られるフトイは高さが50 cm前後、径は5 mm前後と小さい。

本研究で用いた試料は恐山菩提寺内を流れる小川に分布している黒色バイオマット（試料①）および境内に見られるヒ素と硫黄を多く含む黄色の堆積物（試料②）および風化によって赤みを帯びた安山岩質角レキ質凝灰岩（試料③）、正津川へ

注ぎ込む小川周辺に分布するフトイ（試料④～⑦）とその根の部分の縞状粘土層（白色（試料⑧）、黒色（試料⑨）、灰色（試料⑩））、フトイが分布しない粘土層（試料⑪）およびその周辺で見られる温泉湧出口に生息する微生物（試料⑫）である。

さらに、縞状粘土と蒸留水を用いた自然培養実験で繁殖した微生物（試料⑬）についても分析を行った。実験に供した試料および分析結果の一覧を Table 1 に示した。

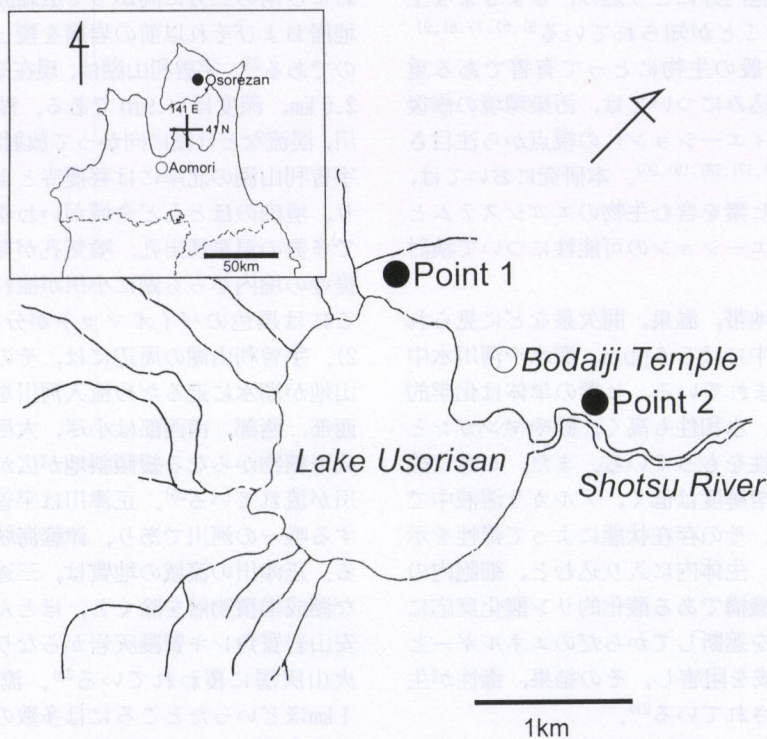


Fig.1 Locality map of Lake Usorisan, Aomori Prefecture. Sampling points are shown in this map as Point ① and ②.

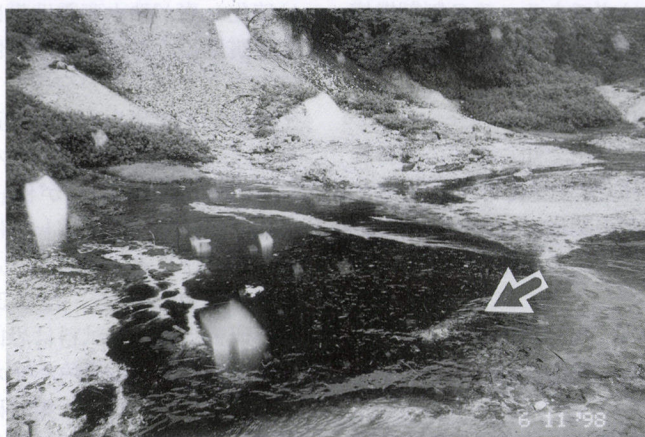


Fig.2 Photograph of black microbial mats at river sediments near the Bodaiji Temple.

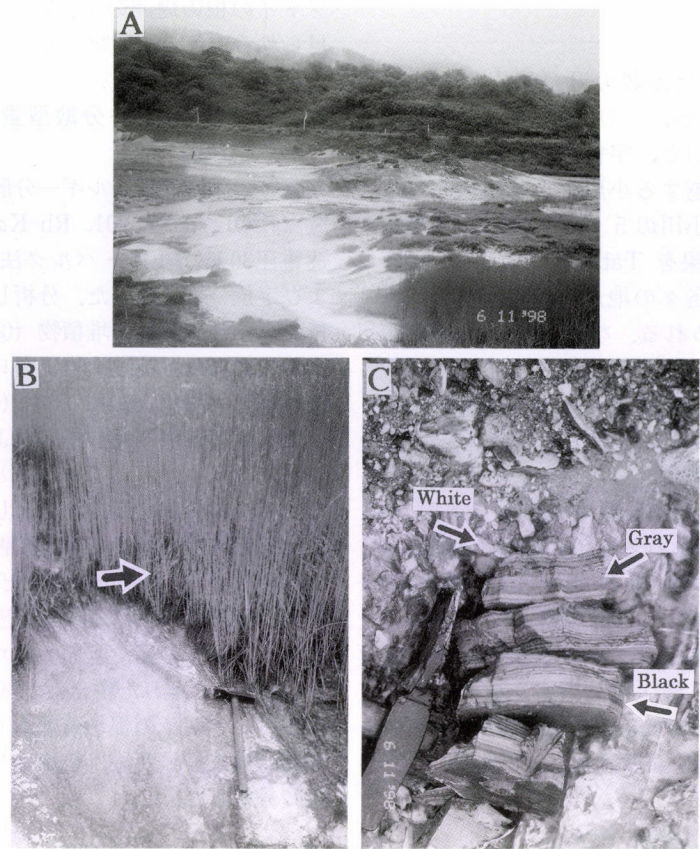


Fig.3 Photographs of the Osorezan geothermal area. The Shotsu River associated with white clay (A), *Scirpus lacustris* L. (B, arrow) grows in the Shotsu River, and banded clays (C).

Table 1 Chemical and mineralogical data of experimentalsamples from Osorezan area. ①～⑬ ; sample No.

Fields	Samples	Results	
Bodaiji temple Point 1	Black microbial mats ①	filamentous algae ( Optical microscopy )	
	Yellow sediments ②	S, Si, As rich ( ED-XRF ), $\alpha$ -sulphur, quartz ( XRD )	
	Reddish rock ③	As ( ED-XRF )	
Shotsu river Point 2	<i>Scirpus lacustris</i> L.	root ④	Fe, Cu, Zn, Mn ( EDX ),
		leaf⑤	As not detected ( ED-XRF )
		vessel of stalk⑥	K, S > Al, Si ( EDX )
		sieve tube of stalk⑦	K, S-rich ( EDX )
	Banded clay	white layer⑧	S-rich, As-poor ( ED-XRF ), smect.-poor, $\alpha$ -sulphur, quartz, gypsum ( XRD )
		black layer⑨	As-rich ( ED-XRF ), pyrite, smec. kaol., gypsum ( XRD )
		gray layer⑩	As-poor ( ED-XRF ), smec.-rich, kaol. ( XRD )
	Sediments around <i>Scirpus lacustris</i> L. ⑪		As ( ED-XRF ), smec., kaol., quartz, cristobalite, gypsum, pyrite ( XRD )
	White sediment at hot springs⑫		sickle-shaped bacteria with needle-shaped crystal (Optical Microscopy ), $\alpha$ -sulphur ( XRD )
	Cultivated bacteria in banded clays ⑬		filamentous bacteria, bacillus ( SEM ) S, Fe»Al, Si>K, Ca ( EDX )

2.2 分析方法

2.2.1 水質測定

熱水変質地帯には多数の温泉噴出口がある (Fig.1, Point 2) が、このうち白色の沈殿物が見られる温泉湧出口と、宇曾利山湖、正津川に注ぐ白色粘土が卓越する小川および黒色バイオマット上を流れる小川の5ヶ所について水質測定を行った。その結果を Table 2 に示した。pH, Eh, DO, EC とも各々の地点でさまざまな環境条件の違いが認められる。なお、測定は1998年6月11日に行った。ただし、黒色バイオマット上の小川の水質は1995年11月4日に測定した。

2.2.2 光学顕微鏡観察

黒色バイオマット (Fig. 1, Point 1, Fig. 2) および温泉湧出口にみられる白色の沈殿物 (Fig. 1, Point 2, Fig. 3A) 中の微生物を光学顕微鏡 (Nikon, OPTIPHOT-2) で観察した。試料はハンドピッキングでスライドガラス上に載せ観察を行った。なお、微生物の存在を確かめるためにDAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) で染色した試料を落射蛍光顕微鏡を用いて観察した。

2.2.3 X線粉末回折分析 (XRD)

含有鉱物を調べるためにX線粉末回折分析 (理学電機製 RINT1200) を行った。試料をCu K $\alpha$ 線照射で  $2\theta = 3 \sim 65^\circ$  の範囲で測定し、2  $\mu$ m以下の粘土試料における層間隔 (d (001)) はエチレングリコール処理を施した定方位試料を用い、 $2\theta = 2 \sim 15^\circ$  の範囲で測定した。分析した試料は Table 1 に示した中のヒ素と硫黄を多く含む黄色の堆積物 (②) と風化によって赤みをおびた石英安山岩質角レキ質凝灰岩 (③)、縞状粘土 {黒色 (⑨)、灰色 (⑩)、白色 (⑧)},

フトイの根の周囲の堆積物 (⑪)、温泉湧出口に見られる白色の沈殿物 (⑫) について分析した。

2.2.4 エネルギー分散型蛍光X線分析 (ED-XRF)

各々の試料はエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (JEOL JSX-3201, Rh-K $\alpha$ 線源) を用い、加速電圧30 kVでFP-バルク法により定性分析および定量分析を行った。分析した試料はヒ素と硫黄を多く含む黄色の堆積物 (②) と風化によって赤みをおびた石英安山岩質角レキ質凝灰岩 (③)、縞状粘土 {黒色 (⑨)、灰色 (⑩)、白色 (⑧)}, フトイの葉と根 (④~⑦) およびフトイから少し離れたフトイのはえていないところの粘土 (⑪) である。試料②と③は粉末にして、自然乾燥後、真空雰囲気中で分析した。縞状粘土は、黒色、灰色、白色の部分をそれぞれハンドピッキングで分離し、粉末の状態で自然乾燥後、真空雰囲気中で分析した。また、フトイの葉、土のついたままの根およびフトイから少し離れた粘土は大気雰囲気中で分析した。さらに、フトイの根を蒸留水で濁りがなくなるまで超音波洗浄した後、乾燥させたものを真空雰囲気中で分析した。

2.2.5 走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散分析 (SEM, EDX)

フトイの根と茎および縞状粘土に蒸留水をいれて培養した試料について走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5200LV) で観察を行った。構成元素は、走査型電子顕微鏡に取り付けられたエネルギー分散分析装置 (PHLLIPS EDAX PV2000EX) を用い、加速電圧15 kVおよび25 kVで定性分析を行った。

Table 2 Water chemistry at the Osorezan geothermal area; Lake Usorisan, the Shotsu River, hot spring water around the Shotsu River, river water pouring into the Shotsu River and river water at the Bodaiji Temple.

	pH	Eh (mV)	DO (mg/l)	EC (mS/cm)	WT (°C)	S2-(ppm)
Lake Usorisan	3.4	-6	8.4	0.29	16	1
Shostu River	3.7	98	7.4	0.26	16	/
hot spring water	5.7	-319	0.3	8.40	42	40
river water with clays	6.0	-196	9.7	0.17	14	/
river around Bodaiji Temple	3.0	102	8.7	/	11	/

3. 結果

観察および分析結果の概要を Table 1~4 にまとめた。試料ごとの特徴を下記に述べる。

Table 3 ED-XRF analyses of yellow sediments and reddish rocks around the Bodaiji Temple.

Yellow sediments			Reddish rock		
	wt (%)	at/mole (%)	wt (%)	at/mole (%)	
SiO <sub>2</sub>	37.35	25.23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.89	3.65
			SiO <sub>2</sub>	79.25	83.38
S	56.42	71.44	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.23	1.88
			S	3.53	6.97
CaO	0.26	0.18	K <sub>2</sub> O	1.77	1.19
TiO <sub>2</sub>	1.92	0.97			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.02	TiO <sub>2</sub>	1.56	1.23
As	3.87	2.09	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.16	1.25
			As	0.31	0.26
			SrO	0.14	0.09
			ZrO <sub>2</sub>	0.10	0.05
Total	99.91		Total	99.94	

3.1 ヒ素と硫黄を多く含む堆積物 (②)

ヒ素と硫黄を多く含む黄色の堆積物 (試料②) と風化によって赤みを帯びた石英安山岩質角レキ質凝灰岩 (試料③) の ED-XRF 結果を Table 3 に示した。前者は S が 56.4%, As が 3.8%, SiO<sub>2</sub> が 37.3% 含まれており、後者は SiO<sub>2</sub> が 79% 含まれているのが特徴的である。また、黄色の堆積物の XRD 分析結果 (Fig.4) は、主に石英と  $\alpha$ -硫黄を示し、ED-XRF の結果と一致する。

3.2 縞状粘土 (⑧~⑩)

フトイが生息する周辺にみられる白色 (⑧)、黒色 (⑨) および灰色 (⑩) の縞状粘土のそれぞれの部分について ED-XRF 分析および XRD 分

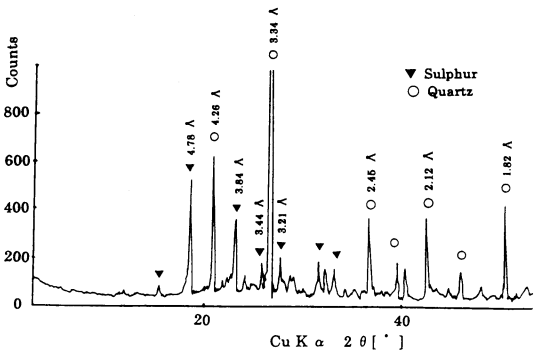


Fig.4 XRD analysis of yellow sediments at the Bodaiji Temple, showing rich in sulphur.

析を行った (Table 4, Fig. 5)。縞状粘土は色によってその化学組成や粘土鉱物組成が異なる。As は黒色部に多く含まれており、S と Fe も黒色部に多い。また、P は黒色部および灰色部に存在が認められるのに対して、白色部には認められない。一方、白色部には主に  $\alpha$ -硫黄およびジプサムが顕著に認められたのに対して黒色および灰色部にはスメクタイトおよびカオリナイトなどの粘土鉱物のピークが顕著に認められる (Fig. 5)。また黒色部にはパイライトも存在する。

3.3 黒色バイオマット (①)

菩提寺の境内から湖に流れ込む小川の黒色のバイオマット中には、直径 20  $\mu$ m の繊維状の藻類が観察された (Fig. 6)。バイオマットを形成している部分の水温は 11°C、pH は 3.0、Eh は 102 mV、DO は 8.7 mg/l である。

Table 4 ED-XRF analyses of white, black and gray layers in the banded clays around river pouring into the Shostu River.

White part			Black part			Gray part		
	wt (%)	at/mole (%)		wt (%)	at/mole (%)		wt (%)	at/mole (%)
MgO	0.16	0.18	MgO	0.25	0.40	MgO	0.40	0.67
Al2O3	9.98	4.36	Al2O3	15.64	10.07	Al2O3	18.20	12.11
SiO2	37.08	27.50	SiO2	56.82	62.11	SiO2	67.70	76.52
			P2O5	2.30	1.06	P2O5	3.06	1.46
S	46.09	64.05	S	8.50	17.42	S	1.31	2.77
K2O	0.62	0.29	K2O	1.03	0.72	K2O	1.44	1.04
CaO	3.42	2.71	CaO	1.35	1.58	CaO	1.80	2.18
TiO2	0.46	0.25	TiO2	0.84	0.69	TiO2	1.14	0.97
			MnO	0.43	0.40	MnO	0.19	0.18
Fe2O3	2.07	0.57	Fe2O3	12.29	5.05	Fe2O3	4.51	1.91
			ZnO	0.02	0.02			
As	0.06	0.03	As	0.43	0.38	As	0.09	0.08
Sr	0.01	0.01	Sr	0.02	0.01	Sr	0.01	0.01
Total	99.95		Total	99.92		Total	99.45	

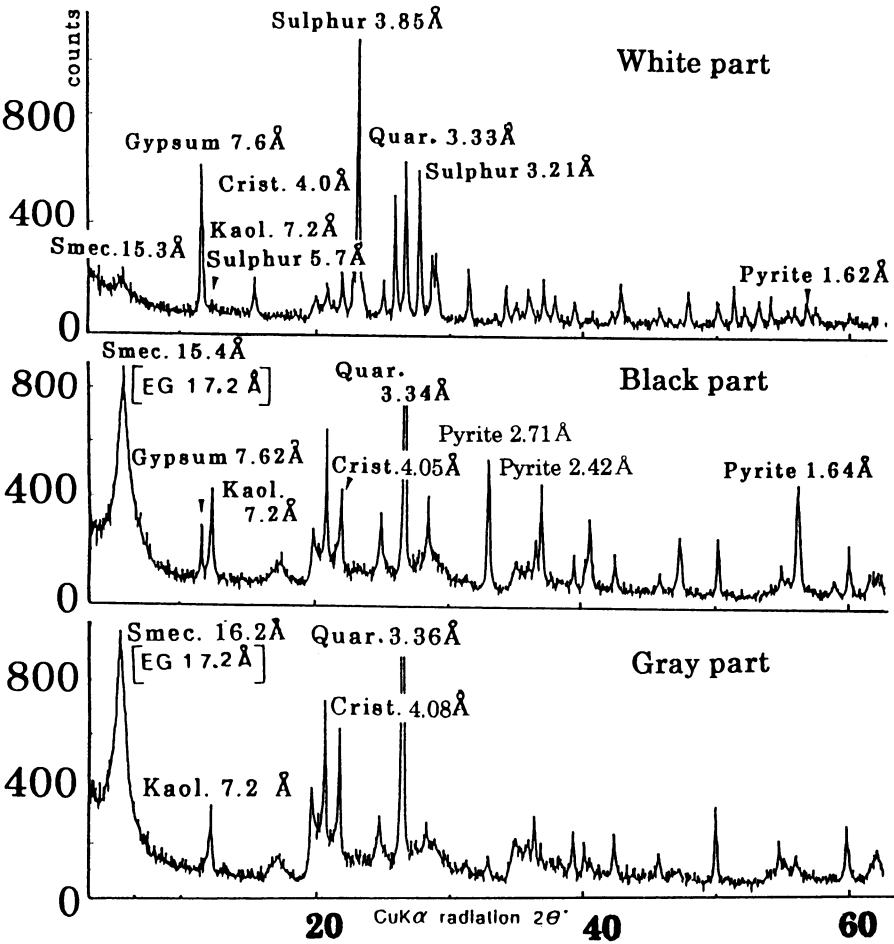


Fig.5 XRD analyses of white, black and gray layers in the banded clays, showing different mineral composition.

### 3.4 白色の温泉湧出口に生息する微生物 (⑫)

白色の温泉湧出口に生息する微生物を光学顕微鏡で観察すると、長さ  $10\ \mu\text{m}$  前後の針状の結晶が認められた (Fig. 7A). これを XRD 分析すると  $3.84\ \text{\AA}$ ,  $3.21\ \text{\AA}$ ,  $3.44\ \text{\AA}$  の  $\alpha$ -硫黄の反射が認められる (Fig. 8). 従って、この針状結晶は  $\alpha$ -硫黄と同定できる. また、微生物の存在を確かめるために DAPI 染色すると長さ  $20\ \mu\text{m}$  前後の鎌型の細菌のコロニーが確認された (Fig. 7B).

### 3.5 フトイ (*Scirpus lacustris* L.) の分析結果 (④~⑦)

縞状粘土層の堆積する小川の周辺にはフトイが優占的に生息している (Fig. 3B). このフトイの葉、堆積物を伴った根およびフトイから少し離れた粘土について ED-XRF 分析をした結果、葉 (⑤) にはヒ素のピークが認められないのに対して、堆積物が付着した根およびフトイから少し離れた粘土にはヒ素のピークが認められた (Fig. 9). この結果から、フトイの根や周辺の堆積物にヒ素の存在が示唆されるが、フトイの根を蒸留水で濁りがなくなるまで超音波洗浄して乾燥させたものを再度 ED-XRF 分析をした結果、ほとんどヒ素のピークが認められなかった (Fig. 10). このことはヒ素は根の内部ではなく外部に付着して存在していることを示している. なお、フトイの根の周辺の XRD 分析は、石英、クリストバライト、パイライト、スメクタイト、カオリナイト、ジブサムの存在を示した (Fig. 11).

フトイの根の表面および断面の走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散分析を行った結果、根の表面および内部にはヒ素のピークは認められなかった (Fig. 12 and 13). しかし、根の内部には Fe, Cu, Zn, Mn などの重金属の濃集が認められる (Fig. 13). フトイの茎の断面についても同様の観察および分析を行った結果、根の内部で認められたような Cu, Zn, Mn の金属元素は認められず、導管の壁面に見られる管には Al と Si が認められ (Fig. 14, ①), 師管には認められなかった (Fig. 14, ②). なお、両者とも S と K が顕著である.

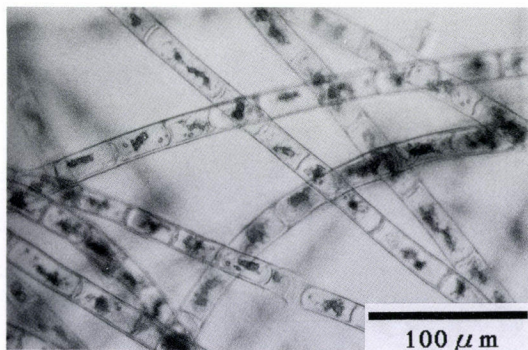


Fig.6 Optical micrograph of algae grows in black microbial mats ( Fig.2 ) at river sediments near the Bodaiji Temple.

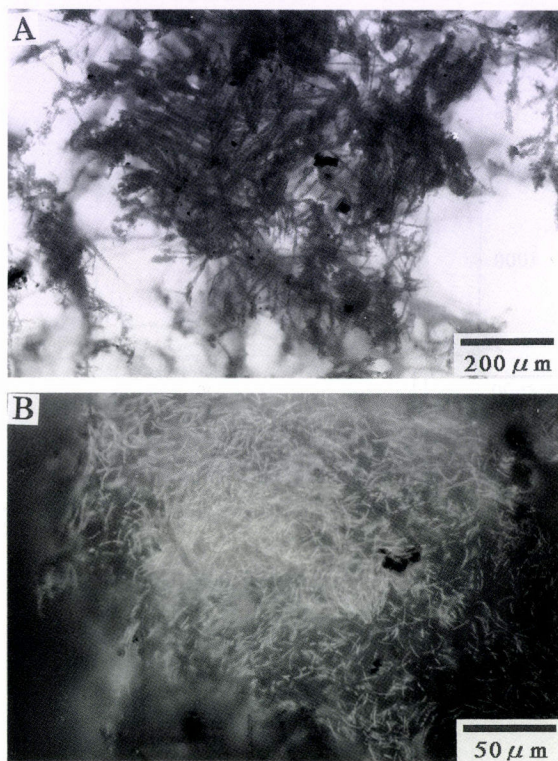


Fig.7 Optical micrographs of needle-shaped  $\alpha$ -sulphur in white sediments of hot springs at the Osorezan geothermal area (A). Fluorescence micrograph of bacterium in the white sediments (B).

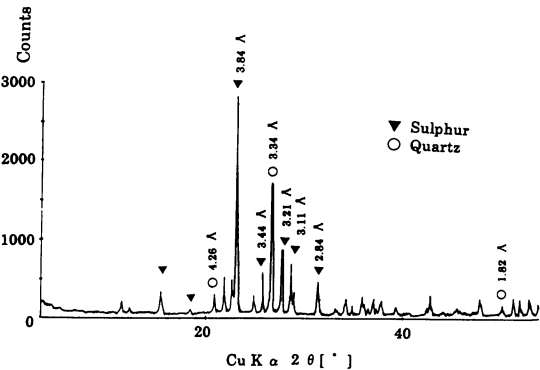


Fig.8 XRD analysis of white sediments of hot springs at the Osorezan geothermal area, showing rich in sulphur.

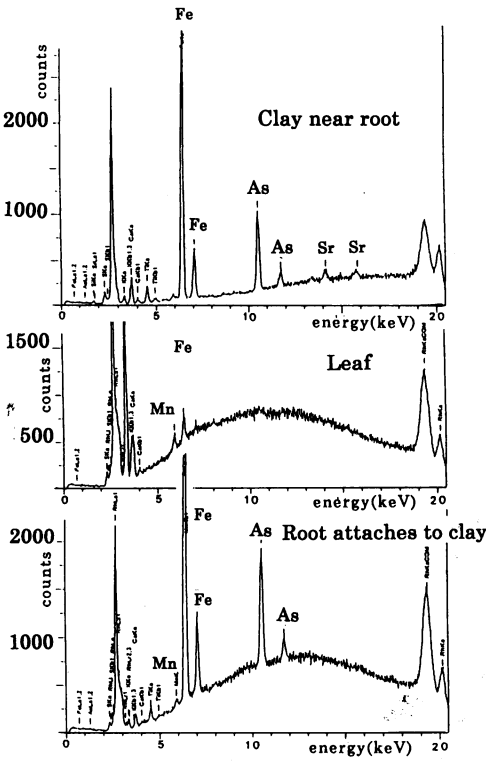


Fig.9 ED-XRF analyses of the clays near root, leaf and the root of *Scirpus lacustris* L. attache to clay, under air condition.

3.6 縞状粘土で培養したバクテリア (⑬)

縞状粘土に蒸留水を入れて自然培養実験を行ったところ、2ヶ月後に糸状菌が増殖し、その細胞壁に桿菌が付着しているのが観察された (Fig. 15) . 糸状菌の表面をエネルギー分散分析した結果、多量のSとFeの濃集が認められた (Fig. 15) . また、粘土を構成する Al, Si, Mg, K, Ca といった成分も存在した.

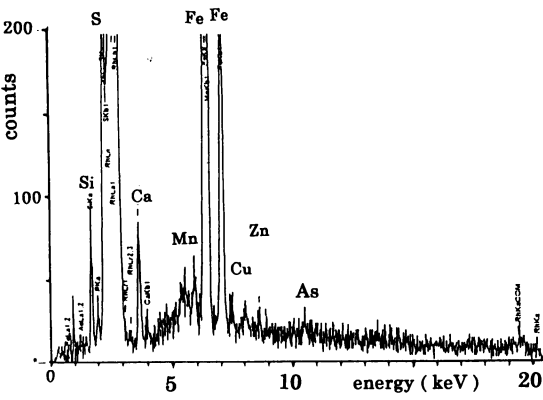


Fig.10 ED-XRF analysis of the root of *Scirpus lacustris* L., after ultrasonic cleaning, under vacuum condition, showing without As.

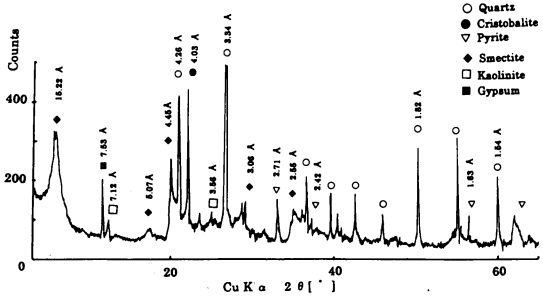


Fig.11 XRD analysis of the sediments around a root of *Scirpus lacustris* L. at the Osorezan geothermal area.

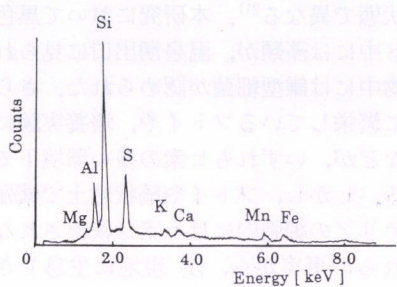
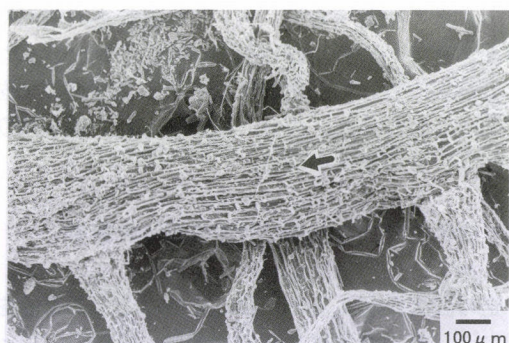


Fig.12 SEM image of a root of *Scirpus lacustris* L. and its EDX analysis. Arrow; analytical point.

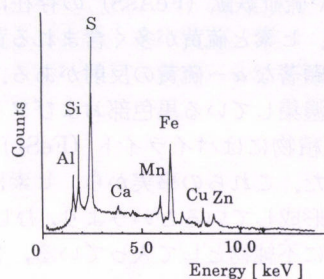
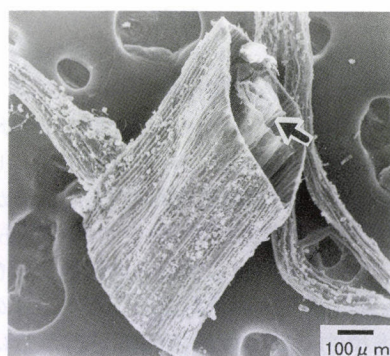


Fig.13 SEM image of cross-section of a root of *Scirpus lacustris* L. and its EDX analysis. Arrow; analytical point.

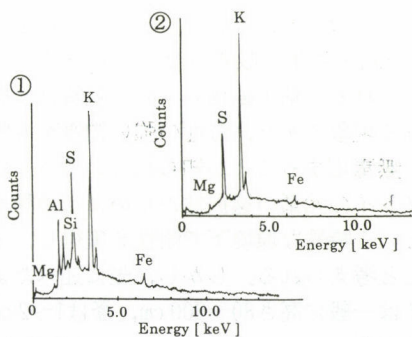
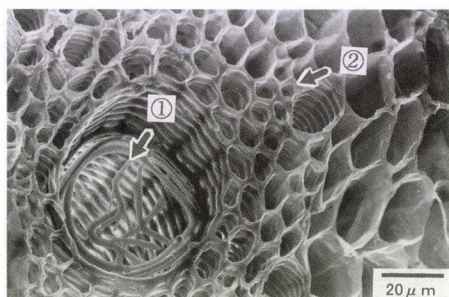


Fig.14 SEM image of cross-section of the stalk of *Scirpus lacustris* L. and its EDX analyses. Arrows; analytical points of 1 and 2.

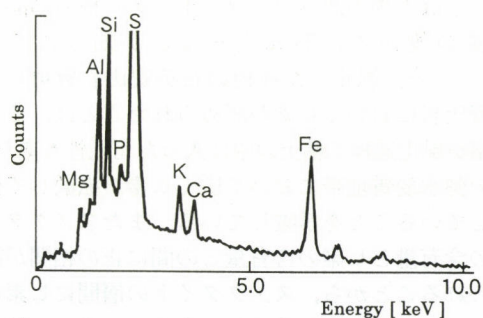
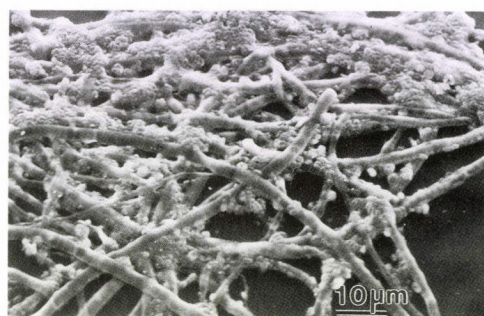


Fig.15 SEM image of cultivated bacteria in the banded clays and its EDX analysis.

## 4. 考察

### 4.1 縞状粘土と熱水変質地帯

本研究において恐山宇曾利山湖熱水変質地帯の堆積物の分析から生物にとって有害であるヒ素が検出された。この地域において硫化ヒ素が石黄 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) として存在しているとの報告がある<sup>22)</sup>。しかし、本研究における黄色の堆積物および赤みをおびた風化岩石、縞状粘土およびフトイの根についた堆積物にはX線粉末回折分析からは石黄 ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) や硫砒鉄鉱 ( $\text{FeAsS}$ ) の存在は確認できなかった。ヒ素と硫黄が多く含まれる黄色の堆積物中には顕著な $\alpha$ -硫黄の反射がある。縞状粘土のヒ素が濃集している黒色部およびフトイの根についた堆積物にはパイライト ( $\text{FeS}_2$ ) の反射が認められた。これらの事実から、ヒ素は硫黄と硫化鉱物を形成しているというより、むしろ、1)  $\alpha$ -硫黄中に不純物として入っている、2) パイライトの結晶構造中に置換して入っている、3) 非晶質として存在していることが示唆される。また縞状粘土の $\alpha$ -硫黄からなる白色部分より、パイライトを多く含む黒色部分にヒ素が濃集することから、ヒ素は $\alpha$ -硫黄中に不純物として入るより、パイライト中の硫黄と置換しやすいことを示唆している。ヒ素が入ったパイライトは電気化学的実験により、金と密接な関係があることが確かめられている<sup>27)</sup>。一方、宇曾利山湖の堆積物中にも金の産出が報告されており<sup>22)</sup>、熱水鉱床中の金はしばしばパイライトや硫砒鉄鉱をとともなう<sup>28), 29)</sup>。これらのことから、パイライト中にヒ素が入りやすいことが支持される。またAsとSはしばしば生物の関与でフランボイダル様の結晶を珪藻の殻の中に形成することが知られている<sup>30), 31), 32)</sup>。風化した赤色の石英安山岩質角レキ質凝灰岩においてヒ素が認められたことは、このヒ素が風化過程で粘土の中に入った可能性もあり、この熱水変質地帯において広くヒ素が拡散して分布していることを示唆している。またスメクタイトの含有量とヒ素の含有量との間に正の相関が認められることから、スメクタイトの層間にヒ素はイオンとして存在することも考えられる。土壌中の粘土はヒ素を強く吸着する性質がある<sup>33)</sup>。モンモリロナイトはAs(V)やAs(III)をカオリナイ

トより多く吸着する<sup>34)</sup>。フトイの維管束の断面やバクテリアの分析からAl, Si, Mgも検出されたことから、これらの生物は水とともに粘土粒子を細胞内に取り入れ、かつ、水とともにヒ素を取り入れている可能性が高い。

### 4.2 植物や藻類のヒ素に対する耐性の事実

人体中には約29 ppbのヒ素が入っているが、一定の濃度を超えるとヒ素は生体にとって毒性をもつ<sup>21)</sup>。その濃度はヒ素の有機形、無機形といった存在状態で異なる<sup>21)</sup>。本研究において黒色パイオマット中には藻類が、温泉湧出口に見られる白色沈殿物中には鎌型細菌が認められた。さらに、優占的に繁栄しているフトイや、培養実験による糸状菌などが、いずれもヒ素の多い環境下で生息している。しかし、フトイや縞状粘土で繁殖させたバクテリアの細胞内にはヒ素は検出されなかった。これらの事実から、(1) 現地に生息できる生物はヒ素に対して何らかの耐性を獲得している、(2) ヒ素は粘土鉱物の層間にイオンとして存在し、粘土が無毒化する役割を果たしていると考えられる。ED-XRF分析において、フトイは生体内に入る前にヒ素を遮断していると考えられる。これはヒ素の根の表面にヒ素を遮断する何らかの機構があることを示唆している。さらに根の中にはAl, Si, S, Ca, Mn, Fe, Cu, Znの元素が認められるが茎の導管の壁面に存在する管にはMn, Cu, Znが見られない。逆に根には見られなかったKのピークが顕著に現れ、Al, Siとともに小さいMgのピークも認められた。また導管の壁面で見られたAl, Siのピークは師管の部分では見られなかった。このことは導管のAl, Si(粘土成分)がAsを粘土粒子に吸着させながら運搬していると考えられる。粘土鉱物のイオン吸着は一般的にみられる現象であり、毒性の強い物質をも吸着固定し、無毒化することが知られている<sup>35)</sup>。このようなフトイの元素の選択性のためにこの熱水変質地帯という特殊な環境下で耐性を獲得し、生息し続けたと考えられる。しかし、先に述べたようにフトイは一般に高さ80~200 cm、径は1~2 cmに成長するが<sup>26)</sup>、ここで見られるフトイは高さ5 cm前後で、また径は5 mm前後と小さい。このことは熱水変質地帯という特殊な環境下で優占する

ために何らかの生体の変化がフトイに起こっていることを示唆している。

#### 4.3 バイオレメディエーションへの展開

パイライトは水中のヒ素を吸着したり、取り除いたり、バクテリアと混合してヒ素を効果的に吸着する。さらに微小粒子の泥のようになることが知られている。そのため、もしバクテリア、泥、パイライトを散布した川底の水域の飲み水はもっと安全になるだろうと提案されている。また温泉に生息するケイ藻の殻の中にヒ素の硫化物 S-As の報告があり、温泉のバイオマットの中にもヒ素が多量に蓄積される<sup>30), 31), 32)</sup>。このような鉱物や生体の表面や内部におけるヒ素の挙動とその状態に関する情報は Pb, Zn, Cu などの重金属と As が共存するような汚染された環境を生物によって修復する方法を考える上で重要である。

本研究において、黒色バイオマットの形成、温泉湧出口の鎌型細菌、フトイの繁栄および培養実験による糸状菌の増殖が観察され、これらの生物はいずれもヒ素に対して何らかの耐性を持っていることが示唆された。また、堆積物中の粘土鉱物によるヒ素の無毒化も示唆された。このように As に対する耐性および無毒化作用を持つ生物の共生関係や生態系を明らかにすることは、バイオレメディエーションの第一歩であり、広い分野への応用につながる事が期待されている。

#### 5. まとめ

青森県恐山宇曾利山湖周辺の熱水変質地帯の堆積物中には生物に有害なヒ素が多量に含まれている。そして縞状粘土で認められたように、ヒ素の挙動は共存する粘土やイオウ元素が重要な役割になっている。また、このようなヒ素が存在する環境に、黒色バイオマット中の藻類、温泉湧出口の鎌型細菌および正津川に注ぐ小川周辺のフトイといった微生物や植物が生息している。特に、フトイは共存する元素を選択的に利用していることが示唆された。そのような耐性を持つ生態系や共生する生物の機構を明らかにすることはバイオレメディエーションへの応用につながる事が期待される。

#### 謝 辞

金沢大学理学部生物学教室の木下栄一郎博士および中野真理子氏にはフトイに関する有益な助言を頂いた。また金沢大学理学部地球学教室の松本和也氏には、論文原稿作成にご協力頂いた。以上の方々に感謝申し上げる。

#### 引用文献

- 1) Krumbein, W. E. (1986) Biomineralization in lower plants and animals. Inter. Symp. The systematics association, special volume 30, Birmingham, 55-72.
- 2) Mann, H., Fyfe, W. S. Tazaki, K. and Kerrich, R. (1991) Biological accumulation of different chemical elements by microorganisms from Yellowstone National Park, USA. In Mechanisms and phylogeny of mineralization in biological systems, S. Suga and H. Nakahara (eds.), Springer-Verlag, 358-362.
- 3) Mann, H., Tazaki, K., Fyfe, W. S. and Kerrich, R. (1992) Microbial accumulation of iron and manganese in different aquatic environments: An electron optical study. In H. C. W. Skinner and R. W. Fitzpatrick (eds.) Biomineralization-Processes of iron and manganese-. Catena Supplement 21, 115-131.
- 4) Tazaki, K., Mori, T. and Nonaka, T. (1992) Microbial jarosite and gypsum from corrosion of portland cement concrete. Canadian Mineralogist, 30, 431-444.
- 5) Berthelin, J. and Munier-Lamy, C. (1983) Microbial mobilization and preconcentration of uranium from various rock material by fungi. Ecol. Bull., 35, 395-401.
- 6) Beveridge, T. J. and Murray, R. G. E. (1976) Uptake and retention of metals by cell walls of bacillus subtilis. Jour. Bacteriology, 127, 1502-1518.
- 7) Beveridge, T. J., Meloche, J. D., Fyfe, W. S. and Murray, R. G. E. (1983) Diagenesis of metals chemically complexed to bacteria: Laboratory formation of metal phosphates, sulfides, and or-

- ganic condensations in Artificial sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 45, 1094-1108.
- 8) Burdige, D. J. and Kepkay, P. E. (1983) Determination of bacterial Mn oxidation rates in sediments using an instu dialysis technique. I. Laboratory studies. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 47, 1907-1916.
- 9) Lowenstam, H. A. and Weiner, S. (1989) *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, 324 pp.
- 10) Simkiss, K. and Wilbur, K. M. (1989) *Biomineralization cell biology and mineral deposition*. Academic Press, 337pp.
- 11) Tazaki, K., Ferris, F. G., Wiese, R. G. and Fyfe, W. S. (1989) Bacterial lepidocrocite and hematite in chert. IX th Inter. Clay Confe. Strasbourg, Abstract, 397pp.
- 12) 田崎和江 (1991) バクテリアによる生体鉱物化作用. *鉱物学雑誌*, 20, 93-104.
- 13) Tazaki, K., Ishida, H. and Fyfe, W. S. (1996) Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 102, 866-878.
- 14) Mann, H., Tazaki, K., Fyfe, W. S. and Wiseman, M. (1989) Retardation of toxic heavy metal dispersion from nickel-copper mine tailings, Sudbury district, Ontario: Role of acidophilic microorganisms. *Biorecovery*, 1, 173-187.
- 15) Skinner, H. G. and Fitzpatrick, R. W. (1992) *Biomineralization processes of iron and manganese*, Catena Supplement 21, 432pp.
- 16) Anderson, W. C. (1995) *Innovative site remediation technology: Bioremediation*. America Academy of Environmental Engineers, 263 pp.
- 17) Atlas, R. M. and Bartha, R. (1992), Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation. *Adv. Microv. Ecol.*, 12, 287-338.
- 18) Glazer, A. N. and Nikadou, H. (1995) *Microbial biotechnology*. W. H. Freeman Company, New York, 415-417.
- 19) Leahy, J.G. and Colwell, R. R. (1990) Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbial. Rev.*, 52, 305-315.
- 20) Neff, J. M. and Stubblefield, W. A. (1995) Chemical and toxicological evolution of water quality following the Exxon Valdez oil spill. In Wells, P. G., Bulter, J. N. and Hughes, J. S., eds., *Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaska Waters*. ASTM Special Technical Publications #43 1219, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. 141-177.
- 21) 桜井 弘 (1996) 金属は人体になぜ必要か pp.160-164. 講談社 東京.
- 22) Aoki, M. (1992) Active gold mineralization in the Osorezan caldera, 29th IGC Field Trip Guide Book 6, "Mineral Deposits of Japan and the Philippines", The Society of Resource Geology, pp. 69-75.
- 23) 上村不二雄・斎藤正次 (1957) 5 万分の 1 地質図幅説明書「大畑」地質調査所 筑波31頁.
- 24) 酒井軍治郎・宮城一男・岩井武彦・塩原鉄郎 (1967) 恐山地域(薬研地域を含む)における温泉群の研究 弘前大学教育学部 弘前55頁.
- 25) 三井嘉都夫 (1959) 下北半島の毒水(予報)資源科学研究所業績 932, 22-29.
- 26) 北村四郎・村田源・小山鐵夫 (1979) 原色日本植物図鑑 草本編 [III]. 保育社 大阪 464頁.
- 27) Moller, P. and Kersten, G. (1994) Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and arsenopyrite surfaces. *Mineral. Deposita*, 29, 404-413.
- 28) Boyle, R. W. (1979) The geochemistry of gold and its deposits. *Bull. Geol. Surv. Canada*, 280, 584pp.
- 29) Starling, A., Gilligan, J. M., Carter, A. H. C., Foster, R. P. and Saunder, R. A. (1989) High temperature hydrothermal precipitation of precious metals on the surface of pyrite. *Nature*, 340, 298-300.
- 30) 小岩崎浩一 (1996) 高温環境下に棲息する微生物による生体鉱物化作用. 金沢大学理学部修士論文47頁.
- 31) 小岩崎浩一・田崎和江 (1995) 珪藻にみられる S-As の鉱物生成. 日本鉱物学会講演集172 頁.
- 32) 堀坂明生・田崎和江・野田修司 (1993) 生体鉱物化作用によるパイライトの生成—ケイ藻中に生成したパイライト—. *粘土科学*, 33, 36-43.
- 33) Nriagu, O. J. (1994) *Arsenic in the environment, Part I: Cycling and Characterization*, John Wiley & Sons, INC. New York, 430 pp.

- 34) Frost, R. R. and Griffin, R. A. (1977) Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 4 (1), 53-57.
- 35) Tazaki, K. and Fyfe, W. S. (1992) Microbial green marine clay from Izu-Bonin (west Pacific) deep-sea sediments. *Chemical Geology*, 102, 105-118.