

論文

日本海の孤島からみた地球環境； 大気中の微粒子を取り込むバイオマット中の微生物

田崎 和江

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

Aerosol Particle Capture by Microbial Mats at Solitary Islands in the Sea of Japan

Kazue TAZAKI

Kanazawa University
920-1192 Kakuma, Kanazawa, Ishikawa, Japan

Abstract

Acid precipitation is caused mainly by the oxidation of atmospheric SO_2 , NO_2 and CO_2 . Aerosol particles containing these oxides, fly ash and mineral dust are cycling on a global scale. NO_2 concentration, rainwater and air dust in the atmosphere have been investigated by electron microscopy. Rainwater sampled (May 29th 2008) from the solitary island of Hekura-jima (Wajima, Ishikawa Prefecture), located in the Sea of Japan, was strongly acidic (pH 4.8) and high in electrical conductivity (EC). This is despite the fact that Hekura-jima has no industry or cars and as such, is believed to be less polluted than other areas in the same prefecture. NO_2 concentrations measured at Hekura-jima (May 28-29th 2008) and at the uninhabited island of Ohshima, in the city of Wajima, Ishikawa Prefecture, (July 22-23rd 2008) indicated quite low values. The acid rain, sulfur materials and mineral dust were found deposited on the surfaces of black pine trees located to the northwestern side of Hekura-jima, suggesting that these atmospheric pollutants originate from surrounding countries rather than from local sources. Scanning electron micrographs of aerosol dust sampled from Hekura-jima on May 27-29th, 2008, showed evidence of atmospheric pollutants of fly ash, sulfuric mineral dust of gypsum and pollen from pine trees. On this basis, it can be assumed that air pollution occurred frequently not only in industrial areas but also in certain solitary and uninhabited islands of Japan.

White and green microbial mats were observed on tuff rock located at the uninhabited Ohshima Island suggesting that acidic rainwater that had seeped into the rock was subsequently exuded from cracks within the rocks. X-ray powder diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) analysis of the green microbial mats collected from Ohshima Island showed mainly amorphous Al-Si materials. Optical and transmission electron micrographs of the green microbial mats showed various living microorganisms of diatoms and filamentous cyanobacteria within the granular particles. The living microbes clearly demonstrated a blue fluorescence under UV irradiation. Spherical materials were found inside the filamentous cyanobacterial cells, and chlorophyll was found inside the cocci cells of the microbes. On the other hand, opaque spherical materials of fly ash coexisted with microbes within the diatom cells. An energy dispersive X-ray (EDX) analysis of the fly ash indicated that the main components were Al and Si. In addition, it was found that the granular materials were also composed of Al and Si. The abundant diatoms and filamentous microbes associated with the submicrometer Al-Si chemical compositions of the particles suggested an environmental co-ecosystem comprised of green microbial mats and Al-Si bio-clay mineralization. Environmental interactions between the aerosol particles, rainwater, tuff rock, and microorganisms at the uninhabited Ohshima Island showed a particular natural circulatory system. The diatoms, cyanobacteria and silicate bacteria were found to trap and feed on the mineral dust of Al-Si particles and fly ash collected from the ecosystem of the green microbial mats. The amorphous granular particles of mineral dust and fly ash have a correlation with microorganisms in which they act as carriers of atmospheric pollutants. These particles also play an important role in the environmental purification ability.

Key words: Microbial mats, Environmental ecosystem, Solitary island, Hekura-jima, Uninhabited Ohshima Island, Aerosol particles, Fly ash, Diatoms, Amorphous Al-Si chemical compositions, Acid rain.

2008年（平成20年）12月2日受付，2009年1月29日受理

1. はじめに

大気汚染が地球温暖化を引き起こしていることは、今や疑いの余地がない。しかし、その要因の一つであるCO₂の増加が温暖化をもたらすと言われて久しいが、森林の植物によるCO₂の吸収量など正確な測定はなされていないのが現状である。一方、大気中のイオウ酸化物や窒素酸化物が主な要因となって酸性雨を降らせ、森林に影響を及ぼしていることは多くの研究者によって報告されている。酸性雨のpHは大気中の酸性やアルカリ性物質の存在によって変化するが、一般にpH5.6以下の雨を酸性雨とよんでいる。大気中のイオウ酸化物や窒素酸化物および塩素は、自然のバランスをくずさずに循環できると言われているが、近年、人工の汚染源が加わることで日本海側には慢性的に酸性雨が降っている¹⁻⁶⁾。そして、酸性雨が原因とみられるクロマツの枯死が、北海道と青森を除くほとんどすべての県で生じている⁷⁾。2008年5月29日に日本海の孤島・舳倉島でもpH4.8の雨が7時間も観察された。ここでもほとんどのクロマツが枯死しているのが認められた。さらに、同年7月22-24日には、無人島である七ツ島・大島においてもしみ出した雨水がpH4.4を示した。

なお、石川県輪島市の北方50kmの海上に浮かぶ孤島・舳倉島および七ツ島は都市文明を免れた手つかずの自然が残る秘境である (Fig.1)。これらの島は自然保護区となっており、地質、地理地形、植物、動物、魚類、海藻などについて古い文献や資料が残されている⁸⁻¹⁴⁾。

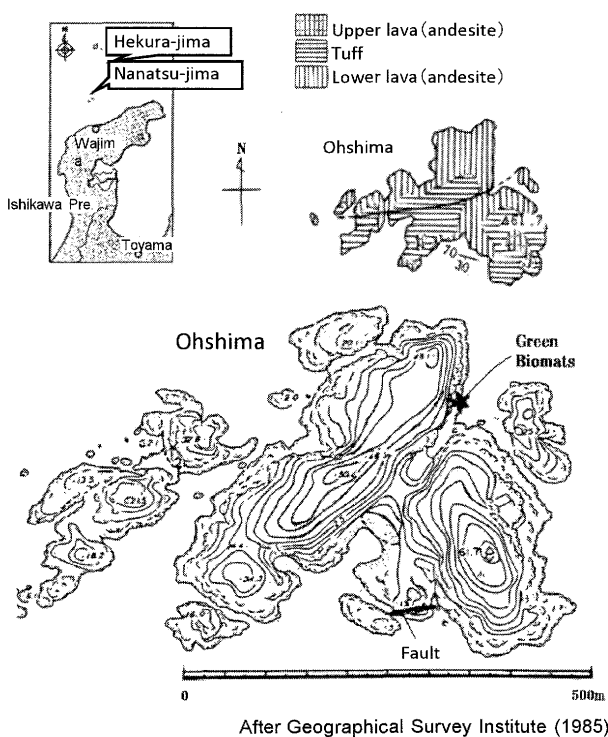


Fig.1 Location maps of the solitary island of Hekura-jima and the uninhabited Ohshima Island, showing the sampling points of green microbial mats.

しかし、この島の自然科学分野の調査は、約50年前に行われただけで十分な調査は行われていない。近年、地球温暖化が急速に進んでいる中で、日本海側の数少ない孤島であり特異な環境の舳倉島および七ツ島の自然環境を明らかにすることは重要である。そこで、2008年5月27-30日および7月21-24日に北國新聞社（石川県金沢市）がこの舳倉島の環境地質調査を企画した。その折、著者は調査に参加し、舳倉島および七ツ島の大气、水、土、松林の衰退、漂着物およびバイオマットの調査を行った。その結果、大気中のNO₂、酸性雨、クロマツの枯死の間に強い相関関係が認められたほか、11年前のナホトカ号重油流出事故による油の漂着も認められ、人工的な環境変化を明らかにした。さらに、7月の調査では、七ツ島の一つ、大島でグリーンバイオマットを見つけ、観察・分析した結果、バイオマット中には大陸から飛来したと考えられるフライアッシュや非晶質のAl-Si微粒子が多数含まれており、かつ、緑色藻類や珪藻類の細胞内にそれらが取り込まれていることを確認した。すなわち、微生物の働きでつくられるバイオマットも、地球の大気汚染と環境変化に密接に関連していることを明らかにしたので報告する。

2. 試料採取および実験方法

2-1. 試料採取

舳倉島（へくらじま）は石川県輪島市の北方海上約50kmに位置し、島の面積は約103ヘクタール、標高約13m、周囲は約5km、安山岩を基盤とし、対馬海流により年間を通じて温暖な気候が特徴である (Fig.1)。また、300種を超える渡り鳥の中継地として野鳥観察場所としても知られている孤島である。また、七ツ島は輪島市の北方約25kmの海上にある七つの島であり、大島、狩又島（かりまたじま）、竜島（たつじま）、荒三子島（あらみこじま）、烏帽子島（えぼしじま）、赤島（あかじま）、御厨島（みくりやじま）の総称であり、現在はいずれも無人島である。基盤の岩石は凝灰角礫岩、安山岩（溶岩）、凝灰角礫岩（含珪質岩塊、メノウ）よりなる (Fig.1)^{11,15)}。

2008年5月27-30日に舳倉島の5カ所に大気中のNO₂測定用の天谷式カプセルを設置し、24時間毎に回収し、ザルツマン試薬でNO₂濃度を測定した。なお、比較のために石川県輪島市、金沢市、小松市、福井県坂井市安島においても、同時にNO₂測定と降雨採集を行った。一方、舳倉島の井戸水、池の水、海水、屋根からの雨を採取し、現地でpH、酸化還元電位 (ORP)、電気伝導度 (EC)、水温を測定した。クロマツの枯死状態は目視、電気抵抗、年輪幅、幹の直径などを測定した。さらに、空間ベータ線の測定はGMサーベーター (TGS-146, ALOKA社) を使用した。一方、1997年1月のナホトカ号重油流出事故の油が、いまだに舳倉島の北西の湾の岩場や神社の石垣に付着しているのを発見した。漂

着油は現地で目視観察を行い、持ちかえった油試料は電子顕微鏡で観察を行った。

また、2008年7月21-24日には、七ツ島の一つである大島を調査した。石川県輪島市教育委員会 (1985)¹¹⁾ が報告しているように、大島の安山岩や凝灰岩の割れ目には熱水によって形成された石英脈やメノウが多く認められ、ケイ酸塩の豊富な環境である。大島の北東の入江において雨水由来の湧水の水質測定を行い、また、グリーンバイオマットの採取や大気中のチリおよび土壌なども採取した (Fig.1)。バイオマット中の微生物や鉱物、粘土鉱物について、X線粉末回折分析 (XRD) によって鉱物組成や化学組成を分析し、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) により、様々なスケールで観察し、かつ、エネルギー分散分析 (EDX) による点分析を行った。

2-2. 実験方法

水質測定

2008年5月29日の降雨および2008年7月21-24日の雨水起源の湧水について pH, EC, ORP の測定を現地で行った。測定には、HORIBA カスタニー LABpH メーター F-24, HORIBA カスタニー ACT 導電率メーター ES-12, HORIBA カスタニー ACT/D-13を用いた。

光学顕微鏡観察

大島のグリーンバイオマット中の微生物を微分干涉・落射蛍光顕微鏡を用いて観察した。また、DAPI (4,6-diamidino-2-phenylindole) で DNA を染色した試料についても観察を行なった。蛍光顕微鏡では Hg ランプと UV-1 フィルターを用いて波長365nm の紫外線を試料に照射し、発生する蛍光の波長400nm 以上の領域で観察した。微生物中の DNA が DAPI と錯体を形成し青色の蛍光を発することを利用して生息する微生物の確認を行った。ニコン製 Optiphot-2型光学顕微鏡に微分干涉装置 NTF2A および落射蛍光装置 EFD3を設置して観察した。

蛍光 X線分析 (XRF)

大島のグリーンバイオマット試料は蛍光 X線分析 (XRF) により含有元素の分析を行った。日本電子製エネルギー分散型蛍光 X線分析装置 JSM-3201, Rh-K α 線

源を用い、加速電圧30kV で FP (ファンダメンタルパラメーター) -バルク法により半定量分析を行った。風乾試料を乳鉢で粉末にし、ペレットを作成し分析を行った。

X線粉末回折分析 (XRD)

大島のグリーンバイオマットについて鉱物組成の同定をおこなった。測定には理学電機社製 RINT1200および RINT2200Ultima+ を使用した。対陰極 Cu (K α) と Ni フィルターを使用し、走査速度 1°/分、スリット系 DS-RS-SS:1/2° -1/2° -0.3°, グラファイトモノクロメーター (d(002) = 3.35Å) による K β 線除去の条件下で行った。

電子顕微鏡観察 (SEM, TEM)

大島のグリーンバイオマットの表面形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM:JERO-JSM-5200LV) を用いて、加速電圧15kV で行った。また、SEM に取り付けられたフィリップス製エネルギー分散型 X線分析装置 (EDX:Philips-EDAX-PV9800STD) を用いて元素分析を行った。さらに、微細な部分の観察は透過型電子顕微鏡 (TEM:JEOL-JEM-2000EX) を用いて、加速電圧160kV で観察を行った。

3. 結果

3-1. 舳倉島の降雨測定, NO₂測定, クロマツの枯死マップ, 漂着物, 大気中のチリの観察

2008年5月29日に舳倉島をはじめとし、金沢市金石東, 小松市8号線沿い, 福井県坂井市三国町の4カ所で雨を採取し、水質測定を行った。舳倉島の降雨は2:40-9:45までの7時間の間、pH4.9-5.1-4.8と県内で一番強い酸性度を示し、電気伝導度 (EC) も169-151-94 μ S/cm と高く、ORP も303-289-371mV と酸化的な値を示した。なお、EC は降り始めの169 μ S/cm から時間とともに低下し、7時間後には94 μ S/cm となったが、同日の金沢市内の値と比較すると約3-5倍高い濃度であった (Table 1)。一方、同じ日の石川県金沢市金石東の降雨は pH5.7, EC30 μ S/cm, 小松市8号線沿いは pH6.5, EC25 μ S/cm, 福井県坂井市三国町の pH6.6, EC35 μ S/cm といずれも弱酸性を示し、EC の含有イオンも低く、

Table 1 Characteristics of rainwater sampled at the solitary island of Hekura-jima, in the Sea of Japan on May 29th 2008 indicating acid rain.

Measurement places	Measurement time	pH	EC (μ S/cm)	ORP (mV)
Hekura-jima, Wajima, Ishikawa Pre.	2:40	4.9	169	303
	7:00	5.1	151	289
	9:45	4.8	94	371
Kanaiwa-East, Kanazawa, Ishikawa Pre.		5.7	30	125
R 8 Street, Komatsu, Ishikawa Pre.		6.5	25	125
Mikuni, Sakai, Fukui Pre.		6.6	35	146

Table 2 Measurement of atmospheric NO₂ at the solitary island of Hekura-jima in Ishikawa Prefecture, Japan, on May 27-29th 2008 indicating a quite low concentration of NO₂.

2008	May 27	May 28	May 29	July 22	July 23	July 24	
Measurement spots	fine	fine-rain	rain-fine	fine	cloudy	cloudy	
Hekura-jima							
Tourists home		● 1.9	● 1.1				● 0.0 ~ 0.9
Ebisu Shrine		● 0.8	● 4.2				● 1.0 ~ 2.9
Kannon-dou		● 0.4	● 0.4				● 3.0 ~ 5.9
Okutsuhime Shrine		● 3.4	● 1.1				● 6.0 ~ 8.9
School		● 0.8	● 0.8				● 9.0 ~ 11.9
Ohsima Island				● 0.4	● 0.0		● 12.0 ~ 14.9
Wajima City							● 15.0 ~ 17.9
Women's Center	● 6.8	● 4.6	● 4.6	● 0.4	● 0.8	● 0.0	● 18.0 ~ 28.0
Horimachi	● 4.6	● 3.0	● 3.4	● 2.7	● 1.9	● 0.0	
Seaside	● 4.6	● 4.6	● 3.8	● 2.3	● 1.9	● 0.0	
Tunnel	● 4.8	● 10.6	● 6.8	● 6.5	● 4.6	● 1.5	
Air Port	● 6.8	● 6.1	● 3.4	● 1.5	● 1.9	● 0.0	
Kanazawa City							
Kanazawa Univer.	● 3.8	● 4.2	● 4.7				
Dormitory	● 4.2	● 14.1	● 8.7	● 4.2	● 4.6	● 7.2	
Kanaiwa, Kanazawa							
Bus road	● 8.2	● 28.1	● 14.8	● 13.3	● 5.7		
Seaside	● 10.3	● 17.5	● 8.7	● 3.8	● 3.4		
Komatsu City							
Fukunomiya	● 8.0	● 15.2	● 17.1	● 5.3	● 6.8		
R 8 street	● 14.4	● 23.6	● 21.3	● 11.8	● 8.7		

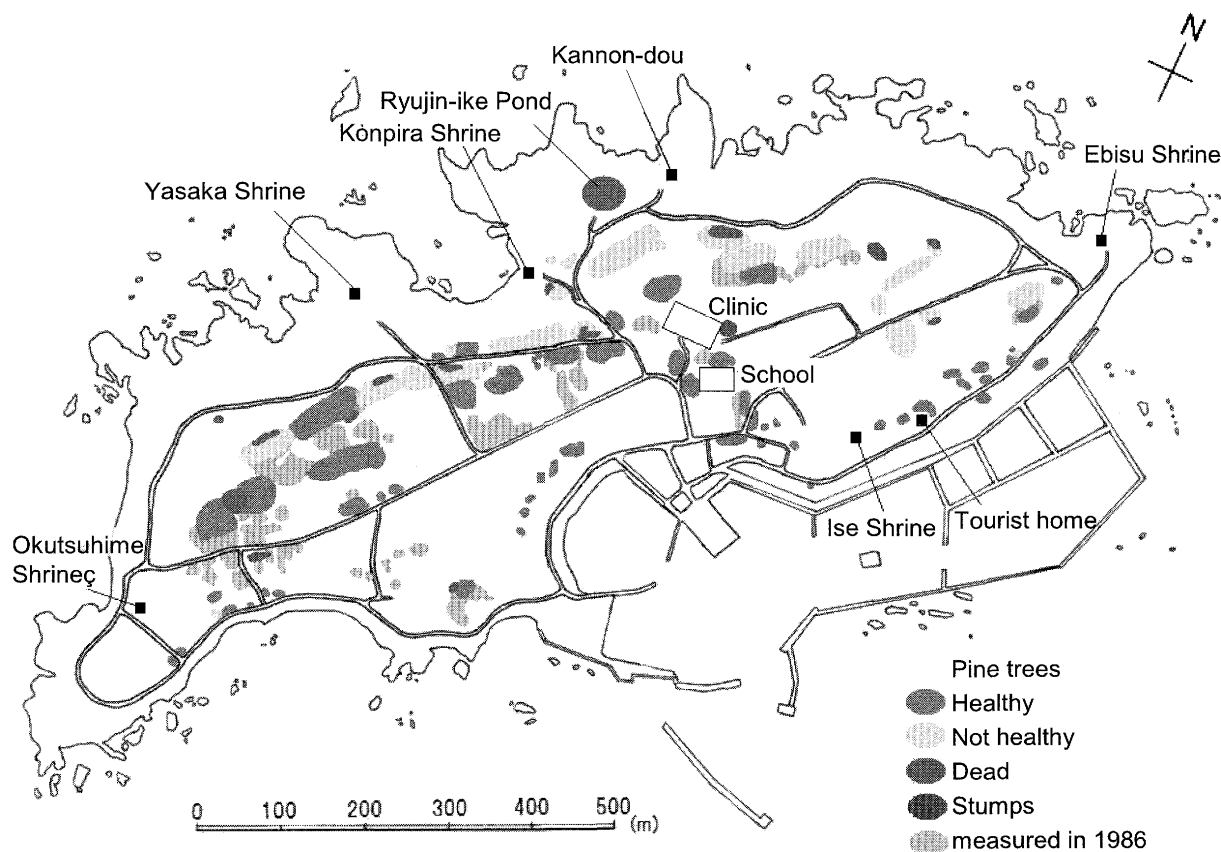


Fig.2 Distribution map of dead black pine trees at Hekura-jima, showing dead pine trees located at the northwestern side of the island.

さらに、ORPも舢倉島と比較し、約1/3と低い値を示した。これらの降雨の特徴は北から南に降下するに従ってpHが強酸性から弱酸性になり、それによってECとORPも低下する傾向が認められた。

一方、2008年5月27-30日の大気中のNO₂濃度は舢倉島が0.4-4.2ppbで非常に低い値を示した。同日の輪島市内のNO₂は3.0-10.6ppbであり、山の上にある金沢大学の3.8-4.7ppbとほぼ同程度であった。しかし、自動車の交通量が多い金沢市金石町と小松市は8.0-28.1ppbと高い値を示した (Table 2)。ちなみに、舢倉島には一台も自動車は走っていない。これらのNO₂値は自動車の交通量に比例しており、かつ、北西の方向から南にかけてNO₂濃度が高くなっている。また、七ツ島・大島は2008年7月22-23日に行ったNO₂濃度は、0.0-0.4ppbと非常に低かった。同様に、輪島市、金沢市のNO₂はそれぞれ0.0-6.5ppb、3.8-13.3ppbであり、5月に行った測定結果とほぼ同様の傾向が認められた。

2008年5月27-29日に舢倉島においてクロマツの枯死の状態を目視で観察し、枯死、半枯死、健全に分けて、その分布を地図に落とし、クロマツのマップを作成した (Fig.2)。約50年前にはうっそうと茂った松林が島全体に分布していた。しかし、約20年前のクロマツの分布図と比較すると、北西の海岸に沿って新たに植林したばかりの松までが枯死または半枯死の状態であり、東側の松のみが健全であった。特に、植えたばかりの50-100cmの松のほとんどが半枯死状態であり、明らかに環境の変化を示している。一方、一台の車も走っていない舢倉島の大気中のNO₂が石川県で一番低い値を示したにもかかわらず、県内で一番強い酸性の雨が降り、かつ、北西側の松のみに枯死の影響が出ていることは、大陸からの汚染物質の飛来を示唆している (Table 2)。

舢倉島の漂着物調査の結果、島の北西海岸にある奥津姫神社前には、1997年のナホトカ号による重油流出事故の油が未だに岩石表面に黒く付着しているのが認められた。ほとんどの油は乾燥し臭いも消えており、軽く剥離できる状態であったが、一部に半生状態の油滴も認められた。なお、ハングル文字、中国の漢字、ロシア文字が印刷された漁業機器、生活用品、材木などのゴミの漂着も認められた。これらの漂着物は中国や韓国、台湾から北西の風と対馬海流に乗って舢倉島に漂着したことが示唆される。

一方、舢倉島において、2008年5月27-29日にエアースンプラーにより採取した大気中のチリの中には様々な物質が認められた。最も顕著なものは、直径約10-0.4 μmのフライアッシュ (Fig.3A) であり、次に菊花模様のジプサム (Fig.3B)、そして、松の花粉である (Fig.3C)。エネルギー分散分析によるフライアッシュの化学組成は、AlとSi (1:2) を主成分とし、少量のK、Feも含まれる。ジプサムの粒子はSi、S、Caが顕著であり、少量のAl、K、Feも含まれている。松の花粉はS、Clを主とし、Al、Si、P、K、Caを含む (Fig.3, arrows)。

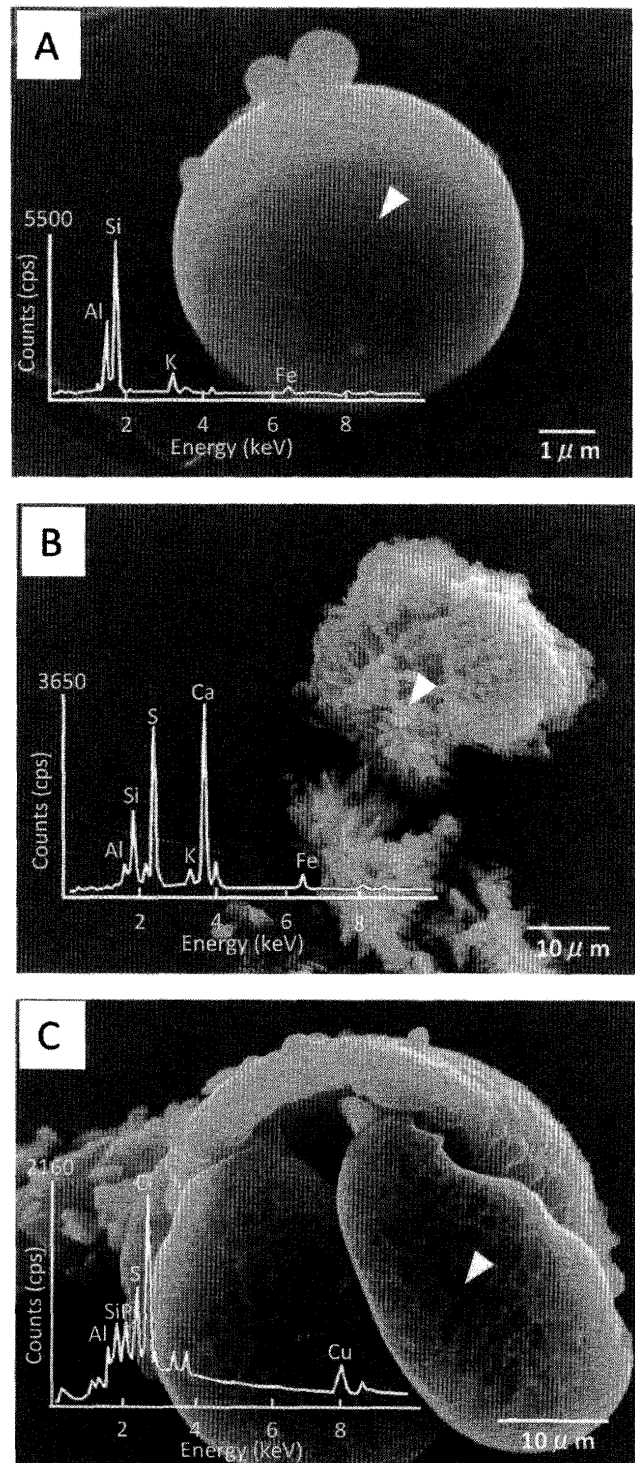


Fig.3 Scanning electron micrographs of aerosol dust taken from Hekura-jima on May 27-29th 2008 indicating the presence of fly ash (A), gypsum (B), and pollen from pine trees (C).

なお、石炭の燃焼物と考えられるフライアッシュとジプサム、クロマツの花粉はいずれもAlとSiを含有する特徴がある。

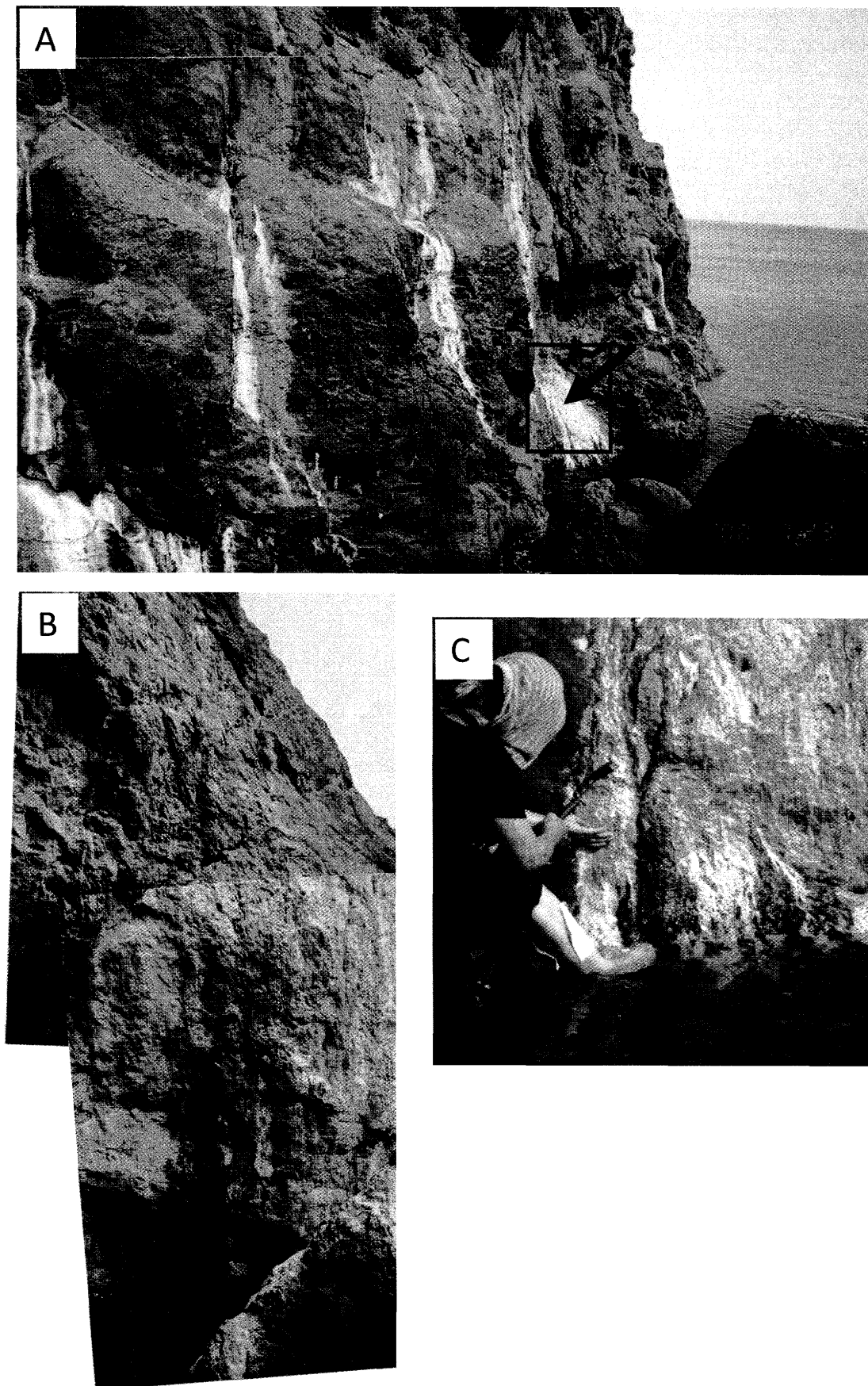


Fig.4 White and green microbial mats (A, B) were identified on the surface of tuff rock at Ohshima Island, suggesting that rainwater that had seeped into the rock was subsequently exuded from cracks within the rocks. The green microbial mats were collected from the surface of the rock (C).

3-2. セツ島・大島の湧き水とグリーンバイオマットの観察

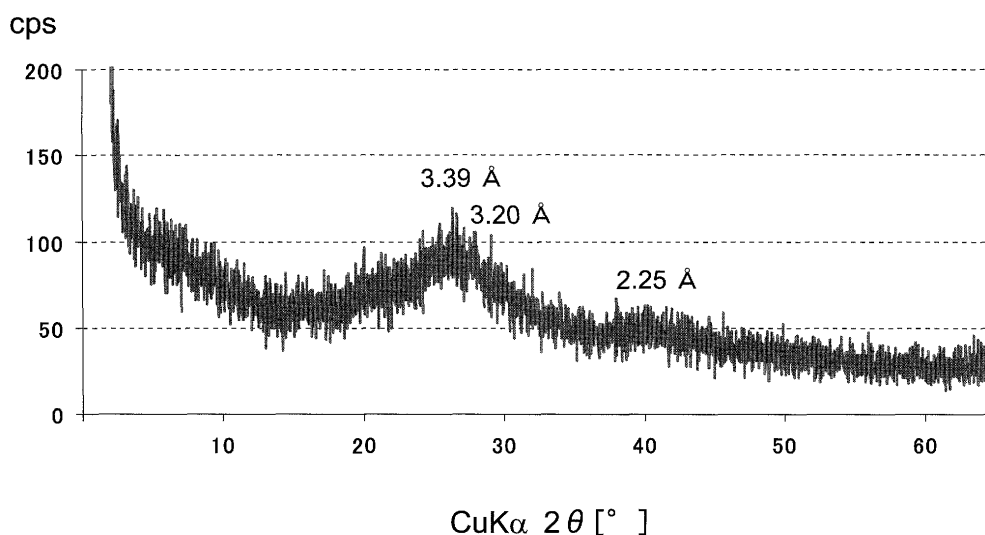
2008年7月21-24日にセツ島の一つである大島を調査した折り、安山岩や溶岩の岸壁の割れ目の至る所に乾燥した白色の沈殿物が付着しており (Fig.4A), 水が流出している割れ目にはグリーンバイオマットが認められた (Fig.4B). また、高さ3m、幅2mのグリーンバイオマットの下面には白色の柔らかい沈殿物が存在した (Fig.4C). そこで、Fig.4Cのグリーンバイオマットの表面水を測定したところ、pHは5.3、ECは5200 μ S/cmを示した。また、この近くの洞窟の中には透明な湧き水と懸濁した湧き水が認められ、透明な水はpH4.4、EC2150 μ S/cm、懸濁した水はpH6.5、EC3600 μ S/cmであった。なお、大島には河川はなく、この湧き水は雨水が直接岩石の割れ目をとって湧出したものであり、舳倉島の降雨のpHが4.8、EC94-169 μ S/cmの値との関連性が示唆される。

グリーンバイオマットのX線粉末回折分析 (XRD) は3.39、3.20、2.25 Åにブロードな反射が認められ、非晶質物質を主体とすることを示している (Fig.5上)。同じ試料について蛍光X線分析を行った結果、Al<Siを主体とし、Sを多く含みP、K、Ca、Mn、Feも少量含まれている (Fig.5下)。なお、この結果はFig.3で示したフライアッシュ、ジブサム、松の花粉の化学組成と整合的である。また、X線粉末回折分析による3.39 Åと3.20 Åの反射はAl-SiまたはSiの非晶質物質の存在と2.25 Åの水酸化鉄の存在を示唆している (Fig.5)。

グリーンバイオマットの光学顕微鏡観察から、多量の糸状菌 (*Oscillatoria* 属)、珪藻類 (Diatoms)、緑藻

類 (greenalgae) に加え、多量の微細粒子が混合しているのが認められた (Fig.6A)。珪藻類は単細胞および群体性であり、浮遊性と付着性が混合している。その細胞の多くは紡錘形の左右相称形のもが多く、これらはナビクラ目ナビクラ科 (*Naviculales*・*Naviculaceae*) と考えられる。DAPI染色して蛍光下で観察すると、青白く光るため、生きている微生物が多数存在することが確認された (Fig.6B)。一方、細胞周囲の微細粒子は蛍光下では発色しないので無機物質と考えられる。また、糸状菌の細胞内にはミクロンサイズの気泡を多量に含むもの、細胞の直径が6-12 μ mの黄緑色藻類の群体も多数認められる (Fig.6C)。この葉緑体は8-16細胞が集まり、細胞壁に沿って配列している群体性である。この直径は30-60 μ mで、細胞内部にはクロロフィルが充填されている。なお、右上の左右相称の珪藻類は浮遊性のナビクラ目、ナビクラ科と考えられる (Fig.6C)。また、球形やブドウの房状の黄緑色藻類は、その周りを包む粘質鞘がないクロポトリス科である (Fig.7A)。しばしばその黄緑藻類の一部は、蛍光下では青く発色せず、黒色を呈するものも認められる (Fig.7B左下)。新陳代謝を活性に行っている細胞内には葉緑体が充填しており赤色を呈する (Fig.7C)。一方、ほとんどの珪藻類 (ナビクラ目・ナビクラ科) の細胞内には1-2この球形物質 (顆粒) が含まれている (Fig.7D-G)。その顆粒は蛍光下では青く発光し、赤外線下では赤く光ることから葉緑体、油滴またはSi粒子の存在が示唆される。しかし、光学顕微鏡下ではこれらの同定は不可能である。

そこで、走査型電子顕微鏡でグリーンバイオマットを観察したところ、多量の微細粒子に混合して、直径5-10



XRF analysis of green microbial mats (wt%)							
Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe
36.4	45.0	3.5	10.5	1.0	1.2	0.4	1.9

Fig.5 X-ray powder diffraction patterns and XRF analysis of green microbial mats collected from Ohshima Island showing that the main components were amorphous Al-Si-S materials.

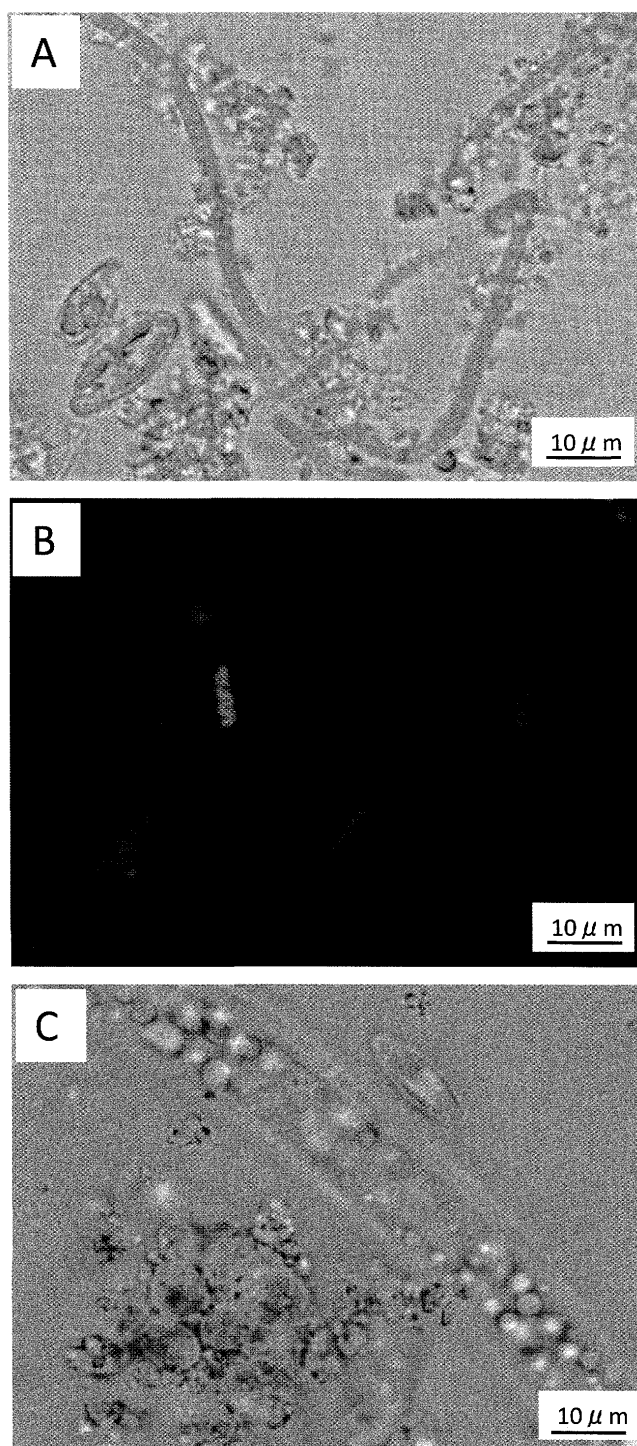


Fig.6 Optical micrographs of green microbial mats collected from Ohshima Island showing various living microorganisms of diatoms and filamentous cyanobacteria with granular particles (A). The living microbes clearly demonstrated a blue fluorescence under UV irradiation (B). Spherical materials were contained within the cells of filamentous cyanobacteria (C, upper) and chlorophyll was contained within the cocci bacterial cells (C, bottom).

μm の球状物質が多く認められた。エネルギー分散分析による化学組成はAl-Si (1:2)を主とし、微量のP, S, Clを含み、生命体の存在を示唆している (Fig.8A)。そ

の球状物質は平滑な表面 (Fig.8B) と凹凸の模様 (Fig.8C) の場合があるが、いずれもAl<Siを主体とする。なお、周囲の $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子は不定形板状から球形を呈しており、Al-Siを主成分とし、Fig.3Aで示したフライアッシュと形態、大きさ、化学組成が類似している。なお、両者ともAlとSiの比もほぼ1:2である。さらに、グリーンのパイオマット中には、淡水性の付着性珪藻類 (ナビクラ科) が群体を形成しており (Fig.9A)、殻の化学組成はSiである。その珪藻類の周辺や細胞内部の微細粒子はAl:Siの比がほぼ1:1であり、P, S, Cl, K, Caといった生体特有の元素も含んでいる (Fig.9B, C 矢印)。さらに、その珪藻類の細胞を透過型電子顕微鏡で観察すると直径 $0.1\text{--}1.5\mu\text{m}$ の球状粒子 (顆粒) の存在が認められる (Fig.9D, 矢印と点線)。この顆粒は珪藻類の新陳代謝に関連する物質であることが示唆される。

一方、グリーンのパイオマット中には、幅 $1\mu\text{m}$ 長さ $100\mu\text{m}$ の糸状菌が珪藻類や微細粒子の間をぬって存在している (Fig.10A)。これを透過型電子顕微鏡で観察すると、幅 $3\mu\text{m}$ 、長さ $50\mu\text{m}$ の糸状菌の細胞壁に密着して微細粒子が付着している (Fig.10B)。すなわち、このグリーンのパイオマット中にはAl-Siからなる非晶質の微細粒子を代謝活動に使用する淡水性付着珪藻類が存在することを認めた。この粒子は石炭の燃焼時に生じるフライアッシュと形態、大きさ、化学組成が類似している。また、Al-Siからなる無機質な微細粒子はGoske and Kachler (2008)¹⁶⁾が走査型電子顕微鏡写真で報告しているamorphous SiO_2 (corpuscularsilica; silicaacid) およびlamellaralmino-silicates (lamellarkaolinite) と形態、大きさ、化学組成が類似している。

4. 考察

4-1. 大気中の微細粒子の特徴と意義

大気中の CO_2 濃度の上昇は、地表面の温度が高くなる地球温暖化の原因であり、ここ30年で、石油や石炭などの化石燃料を多量に使用したのが大きな原因と言われており、今でも年に約2ppmも急激に増え続けている。地球温暖化は南極の氷河を溶かし海面上昇をもたらしているのみならず、海洋上の風が誘発することにより大気中の物質循環の変化をも引き起こしている^{17,18)}。本研究により、大気汚染とは縁の薄いはずの遠隔地、日本海の孤島である舳倉島や無人島の七ツ島でも酸性化した雨が降っていることが明らかになった。酸性雨中には硫酸、硝酸、塩酸といった酸が含まれており、本研究においてもイオウ酸化物が検出された (Fig.3B)。人間活動によって排出されるイオウ酸化物の中で最も量が多いのは、石油、石炭、褐炭など化石燃料中のイオウ分が燃えた時に出るフライアッシュ、酸化物、塩化物である。それらの微細粒子がそのまま地上に降ったり、風ではこぼれて地上付近の物体に吸着したものは乾性沈着物と呼ばれてい

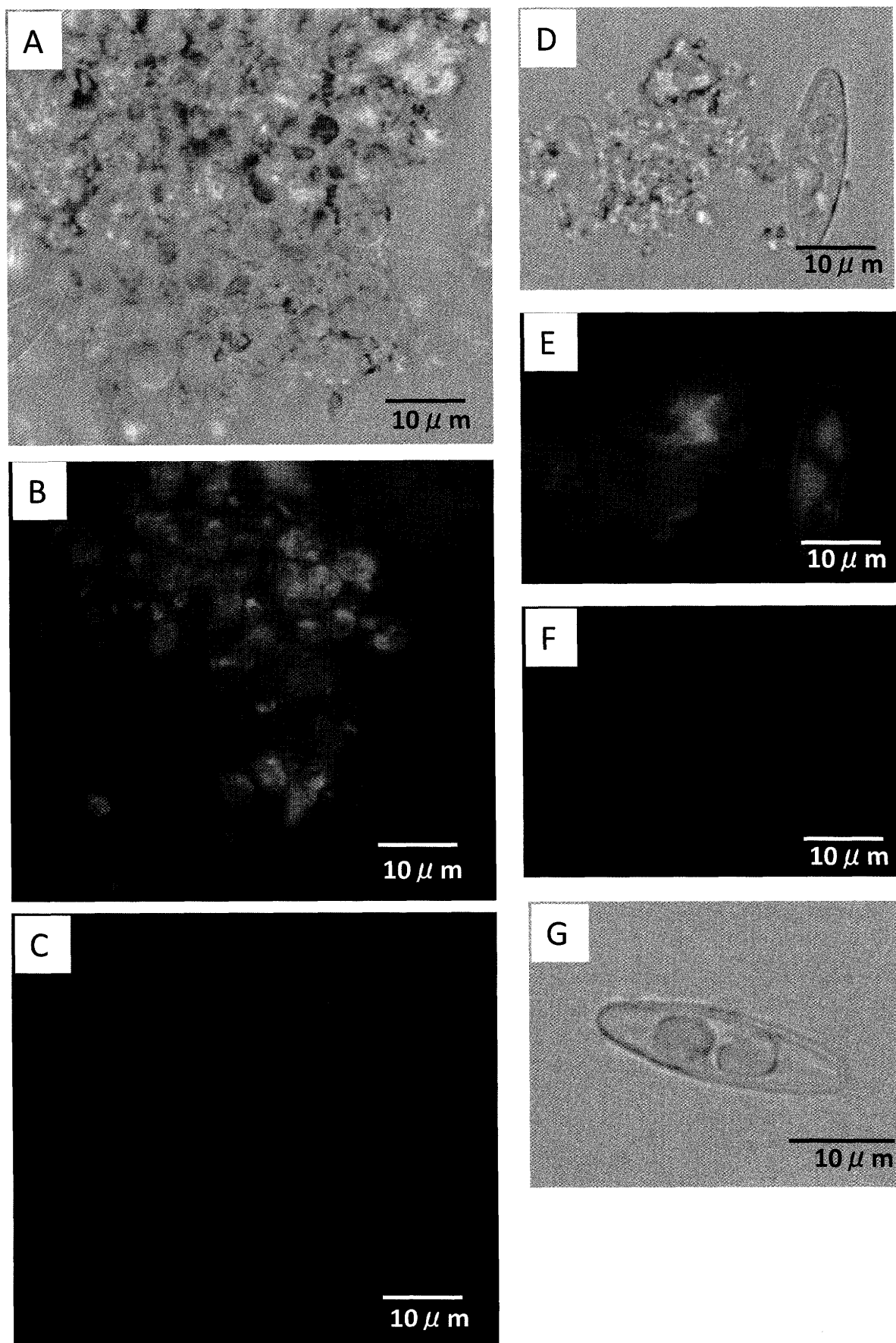


Fig.7 Optical micrographs of green microbial mats coexisting with microbes (blue in color) and opaque spherical materials (A-C). The spherules are present within the diatom cells (D-G).

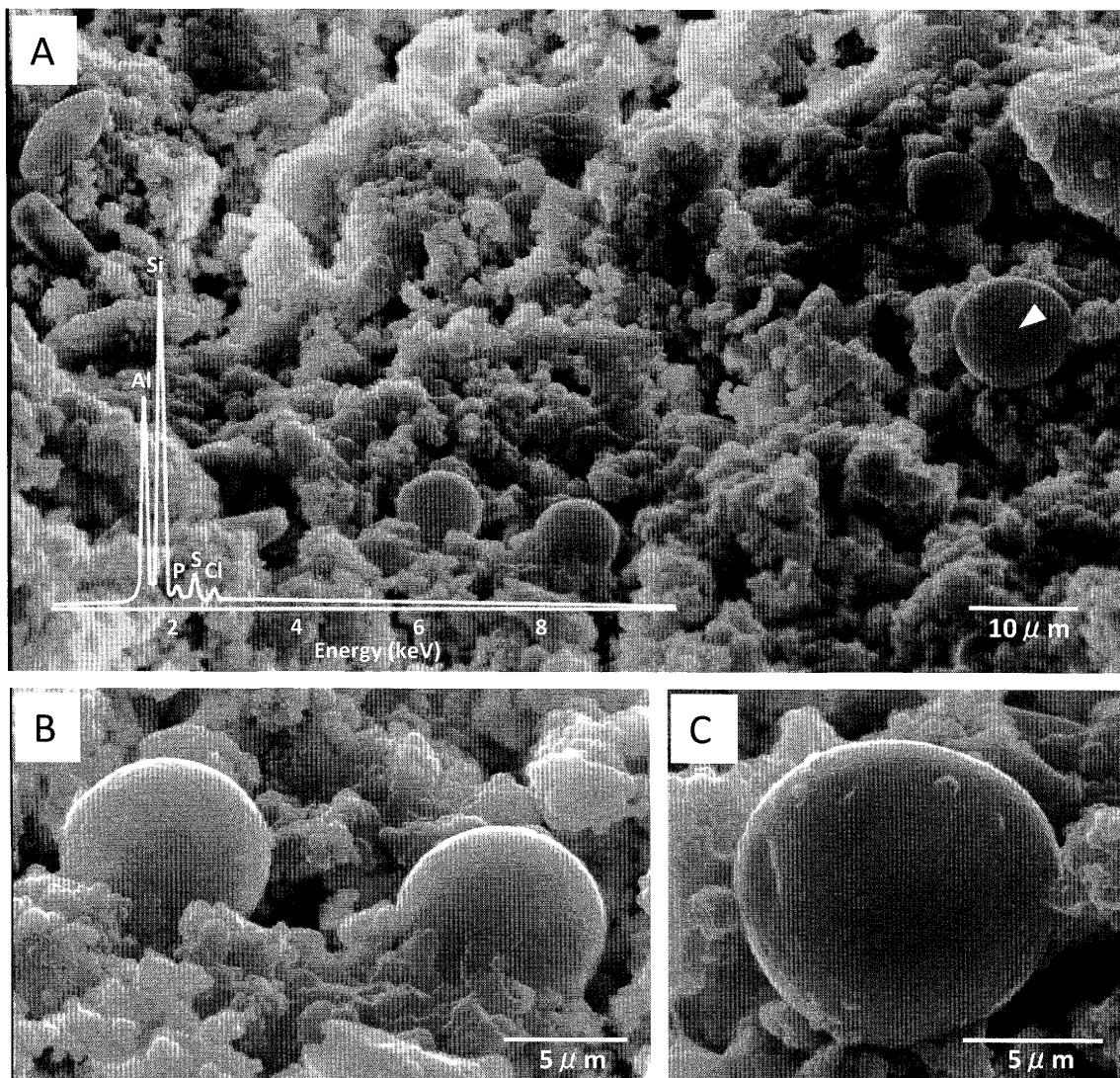


Fig.8 Scanning electron micrographs of green microbial mats showing spherical materials are distinguished on the granular background. An energy dispersive X-ray analysis of the spherules indicated that the main components were Al and Si (A, an arrow). Both a smooth surface (B) and wart-like protrusions on the back of the spherules (C) can be seen. The granular background is mainly composed of Al and Si.

る。一方、冬期につもった雪には酸性物質が蓄積しており、雪解け水が岩石の隙間に流れ込み、酸性雨で腐食され、新しい物質に換えられるために pH も変化する。このような湿性沈着は七ツ島・大島に酸性雨として降り注ぎ、岩石の割れ目を溶かし、Al-Si 物質として Fig.4A で示したように〈白い流れ〉となって、岩石表面に付着する。この〈白い流れ〉の中にはフライアッシュ、イオウ酸化物であるジプサム、NO_x、SO_x、松の花粉、微生物が含まれている。さらに、降雨の酸性化が進むと、Al など植物に有害な金属が溶け出してくる。これは水中の生物だけでなく、植物にとっても有害である⁷⁾。

本研究によるクロマツの枯死もその背景には酸性雨の大気汚染があると考えられる (Fig.2)。松枯れはカミキリムシの運んでくるマツノザイセンチュウで起こるとされているおり、各地で農薬散布が大々的に勧められたが、思ったほどの効果があがらず、このマツノザイセン

チュウが発生していないのに枯れてしまう森林もあり、近年は、松枯れは大気汚染やこれにともなう酸性雨や酸性霧が関係しているとする研究者も増えている^{7,19)}。なお、2008年10月に舩倉島の枯死した松を調べたが、マツノザイセンチュウは見つからなかった (江崎氏、私信)。砂漠化の進行とともに、近年、砂嵐がひどくなっている北京での大気汚染の粉塵を分析すると、半分近くが石炭の燃焼に伴って排煙中に含まれる灰のフライアッシュであり、その粉塵は pH5.0-5.5の酸性を示した²⁰⁾。本来はアルカリ性の砂塵であるが、石炭からの酸性物質によって酸性化してしまった証拠である。また、名古屋における2002年4月1-21日の黄砂期間中のエアロゾルの質量濃度と pH の時間変化をみると、黄砂期間中は pH6以上になる。黄砂は弱アルカリ性なので酸性物質を中和する方向に働き、3-5月の春季で最も酸性の度合いが低くなる¹⁹⁾。しかし、本研究において、その測定日が2008年

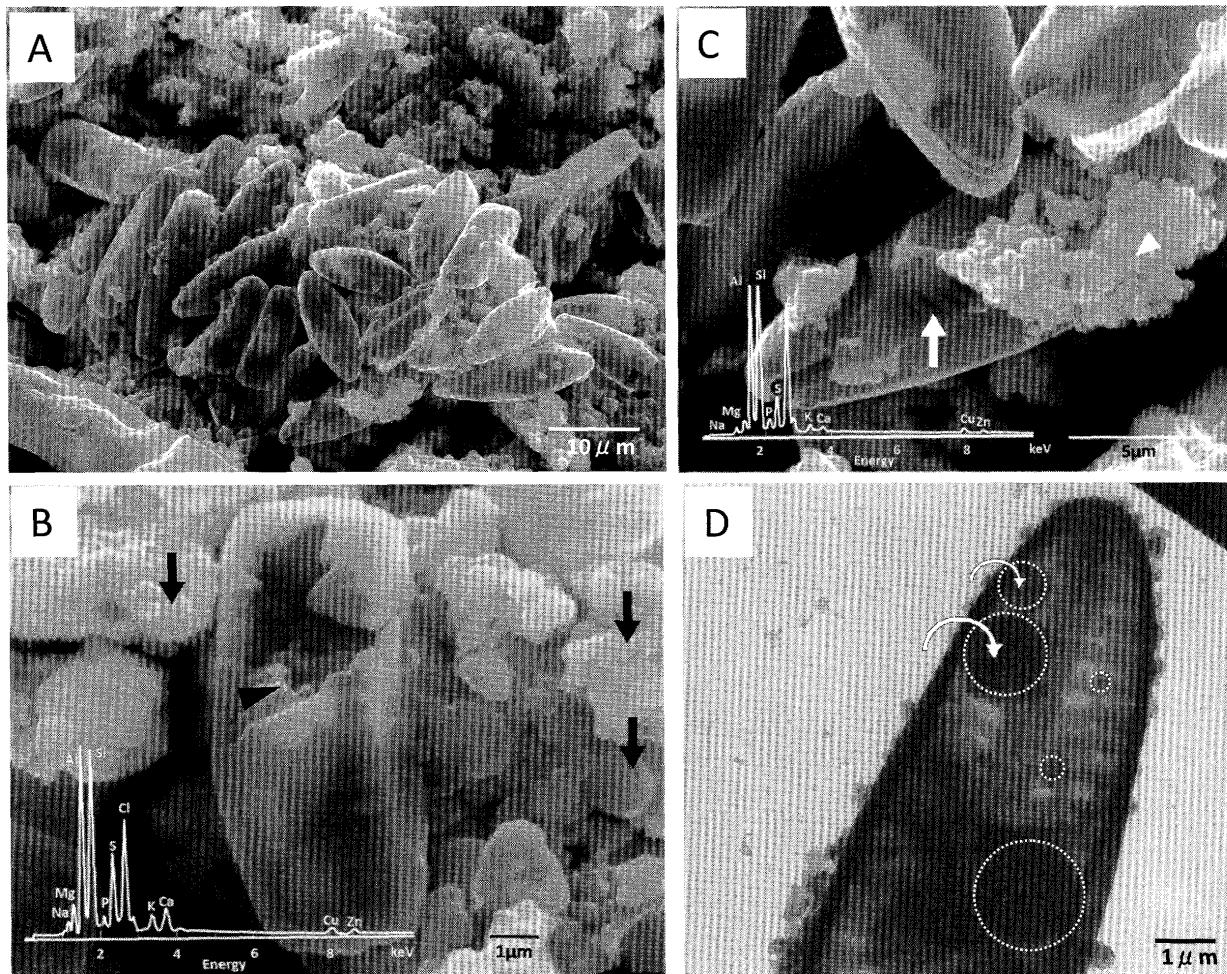


Fig.9 Scanning electron micrographs (A-C) and transmission electron micrograph of diatoms (D) associated with granular or spherical particles (B, arrows) in the green microbial mats. The small spherules are present inside the diatom cells (D, arrows).

5月29日と黄砂期間中でもあるにもかかわらず、大量のフライアッシュと pH4.8-5.1の酸性雨が認められた (Table 1) (Fig.3A)。この日本海の孤島の酸性雨と大量のフライアッシュおよび松の枯死の調査研究から地球温暖化問題の深刻な事態が見えて来た。

大気中の微細粒子は、しばしば海塩と結合しており、本研究においても微細粒子のエネルギー分散分析では、AlとSiの他にClのピークも認められる (Fig.8A, Fig.9C, B)。なお、海塩を含む黄砂粒子と含まない黄砂粒子の違いは、輸送経路上で雲を経験したかどうか判断の目安となり、黄砂粒子と海塩粒子は雲の中で内部混合すると報告されている²⁰⁾。本研究における Fig.8A のClのピークは低い、Fig.9C, Dおよび Fig.3Cの松花粉のClのピークは非常に高い。舢倉島および七ツ島は日本海の孤島であるため波の影響もあろうが、本研究結果は、汚染源のほとんどないはずの日本海の孤島や無人島において、大陸起源の長距離輸送された大気汚染物質の越境を裏付けている。

4-2. 大気中の微細粒子と微生物が共生するバイオマットの生態系

大気中の微細粒子、黄砂、微生物が地球環境の循環に影響を与えているという研究が最近多く報告されており、特に、大気中のCO₂の削減と環境保全の立場から微生物を用いた浄化方法の具体例が提案されている¹⁹⁻²²⁾。例えば、黄砂は貧栄養状態の海洋に、ミネラルなどを運び込む役目をしている可能性が報告されている。特に、黄砂を通して鉄分が供給されると、微生物の生息環境がよくなると言われており、南米エクアドルのガラパゴス諸島近くの海域に鉄粉80トンを栄養分として散布し、増殖させた植物プランクトンで削減したCO₂の排出枠を販売する事業も行われている。2001年の北太平洋の実験では、350kgの鉄を散布して、2週間で570トンのCO₂を吸収した。また、スエーデンの降雨観測結果から、大気中に増えて来た硝酸塩が(肥料)となることが報告されたが、酸性雨中の硝酸塩が肥料の役をして、プランクトンなどの餌の増殖を促し魚の大型化を招いている。また、赤潮の引き金になる富栄養化の原因になる栄養塩類の25%が、酸性雨によってもたらされという報告もあ

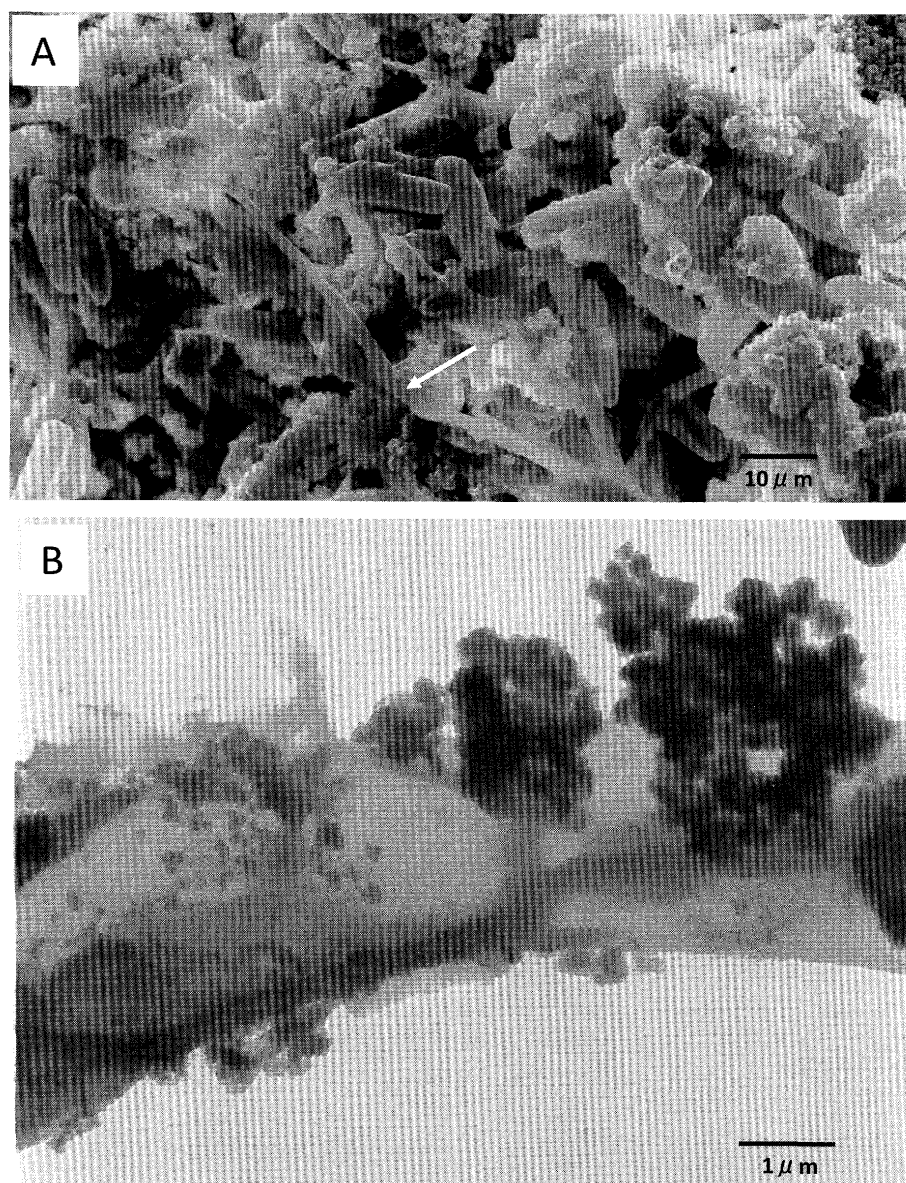


Fig.10 Scanning electron micrographs (A) and transmission electron micrograph (B) show abundant diatoms and filamentous microbes associated with the granular particles suggesting the green microbial mats have the ability of environmental purification.

る^{19,20)}。さらに、ベーリング海は、世界で最も生物による二酸化炭素吸収能力が高い海域の一つであり、それを支えているのが植物プランクトンの珪藻である。ケイ酸ガラス質でできている珪藻は、ガラス質の殻の合成に二酸化炭素は関与せず、光合成によって二酸化炭素を吸収するのみである。従って、珪藻類が大増殖している海域は二酸化炭素を吸収する海ということになる²³⁾。

一方、比表面積が大きく、かつ、有機物と構造上類似するコロイダル粘土の表面は単純な有機分子が吸着しやすいことが知られている。光合成により酸素を大気中に放出する緑藻類は膜組織にぎっしりとコロイダルシリカを取り込んでいる²²⁾。本研究におけるグリーンのパイオマット中で認められた非晶質の Al-Si 微細粒子、すなわちコロイダル・アルミノシリケートも緑藻類の膜組織や

珪藻類の細胞内に吸着しやすいと考えられる。なお、無機実験的には Si-O は 25°C、pH4-6 で溶解するが、微生物が存在すると Si-O は容易に溶解し、アルミノシリケートも 25°C、pH7-8 以上で表面電荷が低下し、容易に溶解が進む²⁴⁾。すなわち、本研究の舳倉島で7時間も観測された pH4.8 の降雨や七ツ島・大島の pH4.4-6.5 の湧き水の環境下で緑藻類や珪藻類は強力に風化を押し進める役割をしていると考えられる。大島の凝灰岩は溶解し易いため、グリーンのパイオマットや洞窟の湧き水の EC は 2150-5200 μS/cm と非常に高い値を示した。そして、溶解した非晶質の Al-Si 微細粒子を微生物が細胞内に取り込み、生体鉱物化作用により粘土鉱物や沸石に変化させると考えられる^{25,26)}。また、緑藻類は粘着物質により岩石や鉱物を分解し、Si と Al を溶出する。ここで、

Al-Si 微細粒子は緑藻類と珪藻類の新陳代謝に利用されるが、珪藻の場合、ガラス質の殻の合成に二酸化炭素は関与せず、光合成によって二酸化炭素を吸収するのみである。従って、珪藻が大増殖している海域は、CO₂を吸収する海ということになる^{18,22,23}。Dai et al. (2008)²⁷は、wollastonite, clinoptilolite, brucite, palygorskite, sepiolite, serpentine などのミネラルダストを微生物に栄養として与え、Silicate Bacteria S35が生長する様子を走査型電子顕微鏡で実験的に確かめ報告している。同様に、深海底の自然環境下においても Silicifiedbacteria が粘土のバイオフィルムを形成する様子や珪藻類の骨格をバクテリアが覆い、フレーク状の粘土が形成される様子を透過型電子顕微鏡写真で報告している^{28,29,30}。本研究においても、大気中のミネラルダストやフライアッシュを栄養源として成長する微生物の存在とその生態系を電子顕微鏡により明らかにした。特に、Figs.7-9に示したように、珪藻類の細胞中には球形粒子が多く取り込まれており、その新陳代謝の様子を示している。

4-3. セツ島・大島のグリーンバイオマットの特徴とバイオクレーの形成：微生物と Al-Si 微粒子との関係

本研究で明らかにした大気中のフライアッシュや非晶質の Al-Si 微細粒子は、微生物の生体内に取り込まれ易いことを本研究で明らかにした。火山灰中にはシリカが10-20%含まれており、水に溶解すると微生物の新陳代謝によって骨格の外部に沈着し、淡水性、海水性に限らず10,000種の珪藻類のほとんどが細胞壁にシリカを充填する^{21,22}。一方、ケイ酸骨格の細胞中に油滴を濃集する珪藻類があり、有機物を分解することによりハイドロカーボンを形成し石油資源となる³¹。死んだ珪藻類の非晶質シリカ骨格は水に溶けるが、このとき微量の Al や Fe が存在すると溶解速度は非常に遅くなる⁴²。本研究で示したグリーンバイオマットの X線粉末回折分析パターンと類似したパターンが、深海底堆積物でも得られている。すなわち、4.06, 3.00, 2.50 Å のブロードな反射は、微生物風化により、スメクタイト、パーミキュライト、クロライト、マイカ、ゼオライトに変化し、周囲には微生物のコロニーが生態系を作り活発に増殖していることが報告されている。特に、珪藻類の骨格がバクテリアにより溶解している様子が電子顕微鏡観察で明らかになり、溶解が進んだ珪藻類の骨格の鱗片はフレーク状の粘土鉱物粒子に置き換わっている²⁵。

同様に、緑藻類は pH9-10において、鞘の部分に吸着したシリカと窒素とリン酸塩でコロイダルシリカを濃集し、急速に成長する。はじめに、緑藻類の SiO₂は Cytoplasm に濃集し、新陳代謝によって、ほとんどが Silicicacid となり化学結合状態を示し、しばしば、100nm サイズの石英粒子を細胞壁に形成する³²。すなわち、これらの結果は、シリカが緑藻類や珪藻類の代謝活動の基本をなす重要な元素であることを示している。この時、共生するバクテリアが出す有機酸、特に、シュ

ウ酸 (oxalic acid) がケイ酸塩鉱物の溶解速度を早める要因になっている。従って、鉄酸化細菌やイオウ酸化細菌が存在することで反応が加速され、鉱物中の金属類も一緒に溶出してくる。ここで1mMのシュウ酸に対するシリカの溶解速度は、pH3の溶液では2-5倍速く、中性では2-15倍になると報告されている³³。また、珪藻類の殻もケイ酸バクテリア (Silicatebacteria) が出す粘着物質のために溶解し²⁸、石英の粒子すらバクテリア (*Chondrosiareniformis*) の活動により8日間で溶解しエッチピットが多数作られ、粒径も小さくなる³⁴。さらに、このケイ酸バクテリアは大気中のチリからさえも栄養分を取り込んで成長している²⁵。バクテリアが存在することで、biotite (Si, Fe, Al) や plagioclasefeldspar (Si, Al) などのアルミノシリケートはコントロールと比較し、2倍以上の早さで風化が促進されることが実験的にも確かめられている³²。

さらに、安山岩の岩山に地下水を流下させ、岩石表面にグリーンバイオマットを形成させ、その生態系中で産出したスメクタイトと沸石について田崎²⁶が報告している。安山岩の表面に形成した緑色のバイオマットの役割は、まさに、〈自浄作用〉や〈イオンの拡散・希釈〉が〈水-岩石-微生物の相互作用〉の産物であることを明らかにした。微生物は光合成により自己の生体維持のために必要な炭素源を生産し、1年間で岩山の緑色バイオマット中に、スメクタイトと2種類の沸石 (Heulandite および Clinoptilolite) を形成した。

以上の研究報告は、いずれもケイ酸バクテリア、珪藻類、スポンジ類、シアノバクテリアがその代謝作用により産出した粘着物質やシュウ酸が岩石や鉱物表面から Si を溶出させ、新たにアルミノ珪酸塩鉱物を作り出していることを明らかにしている^{27,29,31-36}。このような微生物による風化作用は細胞の構造ポリマー中において、溶出したイオンと陰イオ的なカルボキシル基またはホスホリル基グループとの間で静電気による相互反応が生じた結果、細胞壁表面に金属イオンが濃集すると考えられる。この反応初期には多種多様な微生物が異なった元素を濃集するが、培養394日以降は、限られた一族が優先種となり均一化されるという報告もある³⁷。

4-4. バイオマットを用いた自然界の環境修復作用

温暖化が懸念される今日、珪藻類は CO₂を放出しないため、環境修復の面からと、最近ではバイオ燃料 (solarenergy) として注目されている³⁸⁻⁴¹。本研究結果から、セツ島・大島で見つけたグリーンバイオマットは、大陸から飛来する汚染物質を細胞にとりこみ、無害化している可能性がある。微生物の働きで作られるバイオマットは、自然界の環境修復作用という観点から、浄化システム開発など幅広い分野への応用が期待される。無人の大島でのバイオマットの発見は、人間活動が及ばず、わずかな環境変化にも敏感に反応する孤島の自然界のシステムを理解することで、環境保全のヒントや知恵

がでてくると考えられる。イギリスやドイツではすでに珪藻の人工培養を行い石油などを生産している。本研究のグリーンのバイオマットの観察から、フライアッシュや Al-Si 微細粒子を光合成微生物がエネルギー源として利用していることが明らかになった。常温常圧でこれだけの Al-Si を取り込んでいるバイオマットは稀であり、かつ、地球温暖化の要因となる二酸化炭素を吸収する働きも認められる。すなわち、グリーンバイオマットは地球環境を守る隠れた主役であり、バイオマットを培養することで工場などの煤煙を浄化するシステムの構築も可能である。

5. まとめ

日本海の孤島である舳倉島および無人の七ツ島の一つである大島をとりまく環境について研究を行った。特に、降雨、湧き水、チリ、NO₂、バイオマットを測定・観察・分析した結果を Fig.11 にまとめた。大気中に漂うチリ（ミネラルダスト）の中にはイオウ、フライアッシュ、ジプサム、NO_x、SO_x、松花粉、微細粒子（Al<Si）などが認められ、それらは雨といっしょに降下して、pH4.8、EC94-169μS/cm の酸性雨を降らせる。その雨水は安山岩や凝灰岩の割れ目を通り、湧き水となって地表面に現れる。岩石の成分を溶解した水は蒸発乾固し、Al<Si を豊富に含む白色沈殿物となって岩石表面に付着する。その表面に再び雨水や湧き水が滴ると、光合成をする微生物が繁殖し、グリーンバイオマットを形成する。その表面の水は pH4.4-5.3 の酸性を示し、岩石を溶解した成分により EC は 3600-5200μS/cm と高くなる。グリーンバイオマット中の微細粒子は非晶質の Al と Si (1:2) であり、球状のフライアッシュの化学成分と類似している。バイオマット中に生息している珪藻類、緑藻類、糸状菌などの生きている細胞内には、Al-Si を持つ非晶質の微細粒子やフライアッシュが多数認められ、これらのミネラルダストを新陳代謝に利用していることが示唆される。すなわち、日本海の孤島や無人島において、微生物の働きでつくられるバイオマットも地球の大気汚染と環境変化に密接に関連しており、その中で生息する光合成微生物は大気汚染環境の浄化作用に関与している可能性がある。

謝 辞

舳倉島および七ツ島の調査研究の機会を与えてくださった北國新聞社に感謝申し上げます。調査団長の金沢大学名誉教授の藤 則雄、副団長の米田 満論説委員には終始調査の上で便宜をはかっていただいた。他の調査団員には各専門分野の知識をご教授いただいた。また、金沢大学大学院の馬場奈緒子、佐藤和也および4年生の河合康平両氏には野外調査、室内実験、図表の作成等、技術的なご支援をいただいた。ここに厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 田崎和江・周 国平・馬飼野光治・宮田 統 (1995) 地質学雑誌 101, 367-386.
- 2) Zhou, G. and Tazaki, K. (1996) The Journal of the Geological Society of Japan 102, 787-803.
- 3) 馬飼野光司・田崎和江 (1997) 金沢大学理学部附属植物園年報 20, 39-57.
- 4) 奥田 浩・佐々木直哉・佐藤大介・津根 明・田崎和江 (1998) 金沢大学理学部附属植物園年報 21, 9-23.
- 5) 田崎和江・山内順公・犬飼将成・中山和正 (2004) 地球科学 58, 389-405.
- 6) Tazaki, K., Wakimoto, R., Minami, Y., Yamamoto, M., and Miyata, K. (2004) Atmospheric Environment 38, 2091-2109.
- 7) 福山厚子・鈴木祐恵・佐藤礼子・内田新二・田崎和江 (2008) 日本地質学会第115年学術大会 講演要旨 257.
- 8) 石川県鳳至郡役所 (1923) 石川県鳳至郡誌. 石川県鳳至郡役所, pp.1324頁.
- 9) 若林喜三郎 (1954) 輪島町史. 輪島町役場, pp.560頁.
- 10) 牧野文子 (1964) 海女の島—舳倉島—. 未来社, pp.169.
- 11) 石川県輪島市教育委員会 (1985) 舳倉島・七ツ島 (大島) 遺跡詳細分布調査報告書. 石川県輪島市教育委員会, pp.58頁.
- 12) 石川県環境部自然保護課 (1986) 舳倉島・七ツ島の自然. 石川県環境部自然保護課, pp.142頁.
- 13) 高澤裕一 (1988) 図説石川県の歴史. 河出書房新社, pp.292頁.
- 14) 石川県教育委員会 (2006) ふるさと石川. 東京書籍株式会社, pp.280頁.
- 15) Goske, J. and Kachler, W. (2008) Microscopy and analysis september, 65, 19-20.
- 16) 北國新聞社 (1958) 舳倉島・七ツ島; 孤島の自然を探ねて. 北國新聞シリーズ, pp.151頁.
- 17) Kerr, R. A. (2008) Science 322, 33.
- 18) Ahn, J. and Brook, J. (2008) Science, 322, 83-85.
- 19) 石 弘之 (1997) 酸性雨. 岩波新書, 東京, pp.242頁.
- 20) 甲斐憲次 (2007) 黄砂の科学. 成山堂書店, 東京, pp.146頁.
- 21) 小林達治 (1993) 光合成細菌で環境保全. 農文協, 東京, pp.215頁.
- 22) 高橋英一 (2007) 作物にとってケイ酸とはなにか. 農文協, 東京, pp.189頁.
- 23) 原田尚美 (2008) JGL Japan Geoscience Letters 4, 3-5.
- 24) Walther, J. V. (1996) American Journal of Science 296, 693-728.
- 25) Claude, L., Monty, V., Westall, F. and van der Gasst,

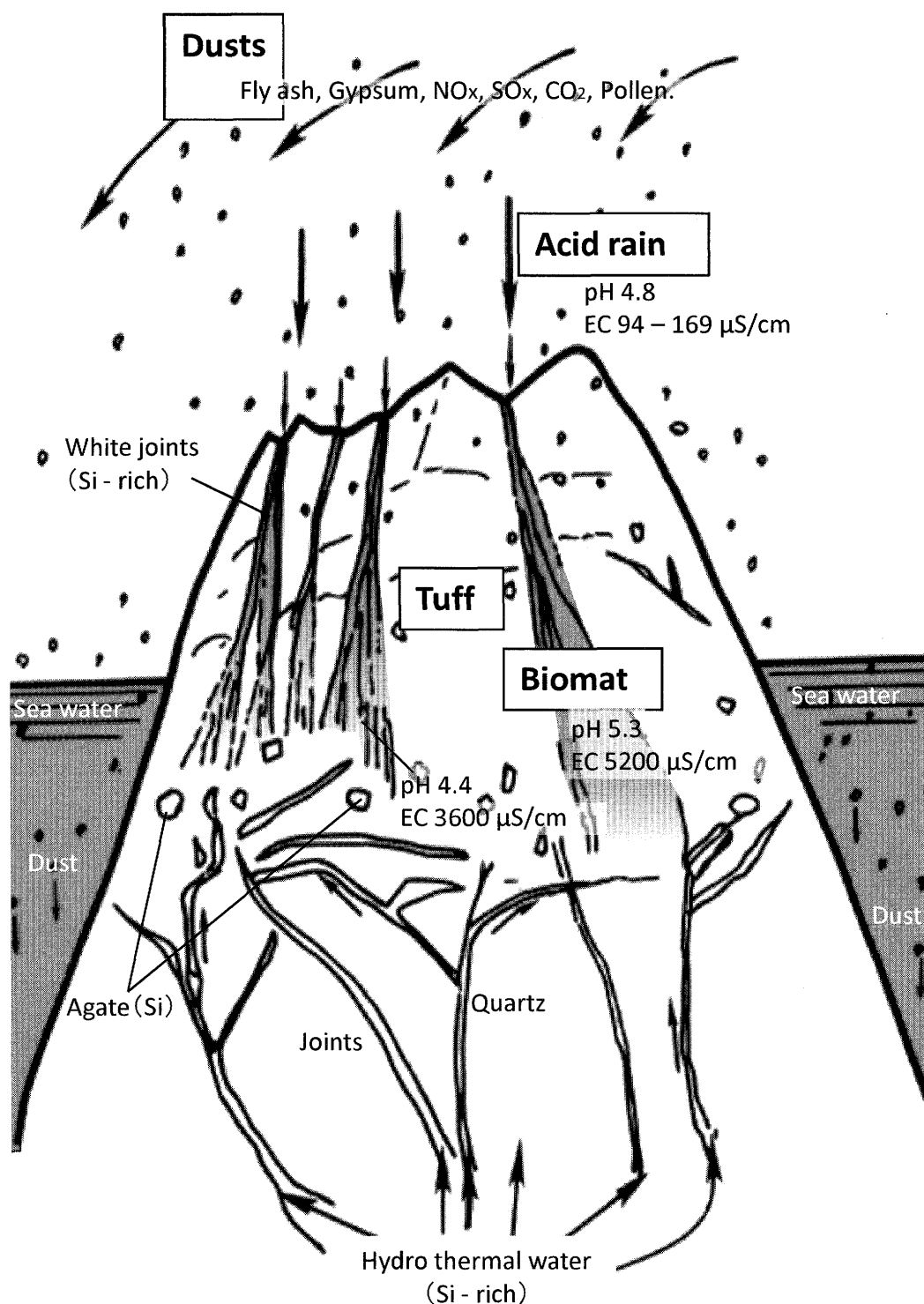


Fig.11 Schematic diagram of the environmental interactions that occur between aerosol particles, acidic rainwater, tuff rock, and microorganisms, as observed at the solitary Ohshima Island, showing a particular natural circulatory system. The aerosol particles contain fly ash, gypsum, pollen, bacteria and NO_x - SO_x - CO_2 . The green microbial mats contain abundant spherical grains of Al-Si mineral dust. Diatoms, cyanobacteria, and silicate bacteria are the main components in the ecosystem. Cracks in the tuff rock show abundant agates of the round or vein type variety which appear after hydrothermal events.

S. (1991) Proceeding of Ocean Drilling Program, Scientific Results 114, 685-710.

26) 田崎和江 (2008) 粘土科学, 47, 240-254.

27) Dai, Q., Diyong, F. and Deng, J. (2008) ACTA GEOLOGICA SINICA 82, 1045-1049.

28) Westall, F. (1994) Darmstadter Beitrage zur

- Naturgeschichte Heft 4, 29-43.
- 29) Westall, F. and Rince, Y. (1994) *Sedimentology* 41, 147-162.
- 30) Westall, F., Boni, L. and Guerzoni, E. (1995) *Paleontology* 38, 495-528.
- 31) Iler, R. K. (1979) *The chemistry of Silica*. John Wiley & Sons, Inc. Canada, pp.866.
- 32) Likhoshway, E. V., Sorokovikova, E. G. and Belkova, N. L. (2006) *Doklady Biological Sciences* 407, 201-205.
- 33) Barker, W.W., Welch, S.A., Chu, S. and Banfield J.F. (1998) *American Mineralogist* 83, 1551-1563.
- 34) Bavestrello, G., Arillo, A., Benatti, U., Cerrano, C. et al. (1995) *Nature* 378, 374-376.
- 35) Bennet, P. C., Rogers, J. R. and Choi, W. J. (2001) *Geomicrobiology Journal* 18, 3-19.
- 36) Monty, C. V., Westall, F. and Gaast, S. V. D. (1991) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 114, 685-710.
- 37) Thorseth, I. H., Furnes, H. and Tumyr, O. (1995) *Chemical Geology* 119, 139-160.
- 38) Barton, H. A., Spear, J. R. and Pace, N. R. (2001) *Geomicrobiology Journal* 18, 359-368.
- 39) Hebbing, Y., Schaeffer, P., Behrens, A., Adam, P. et al. (2006) *Science* 312, 1627-1631.
- 40) Jones, E. J. P., Nadeau, T. L., Voytek, M. A. and Landa, E. R. (2006) *Journal of Geophysical research* 111, 1012-1020.
- 41) Kanan, M. W. and Nocera, D. (2008) *Science* 321, 1072-1075.