

Characteristics of carbonate precipitates choking toilet bowl and underground water pipe in Okinoerabu Island

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-07-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00061668

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



沖永良部島における水洗用便器と水道管を 閉塞させる炭酸塩沈殿物の特性

今井茂雄*・北川 陽**・田崎和江**

Characteristics of carbonate precipitates choking toilet bowl and underground water pipe in Okinoerabu Island

IMAI Shigeo*, KITAGAWA Yo** and TAZAKI Kazue**

Abstract Precipitates grow rapidly from underground water in limestone terrain of Okinoerabu Island located southern Kyusyu, Japan. In this island, Ca-rich underground water are used as drinking water which cause and effect choking toilet bowl and water pipes by the precipitates. In this study the precipitates were collected from toilet bowl at China-cho and from the water pipe of pump well at Akamine. Filamentous cyanobacteria are observed on the surface of the precipitates in both cases. These precipitates consist mainly of calcite with heavy metals, such as Cu, Zn, Mn, Fe and Pb which are concentrated from water. The accumulation of P and N are also detected at heavy metal layers by using EPMA. The precipitates can explain that biochemical conditions are favorable for carbonate formation. In human daily life the precipitates adhered to equipments are displeased as a dirt. However in this environments, the results suggest that microorganism can accumulate heavy metals from drinking water.

Key Words: Okinoerabu Island, toilet bowl, water pipe, precipitates, calcite, cyanobacteria, heavymetals

はじめに

炭酸塩鉱物の形成は、地球温暖化に深い係わりのあるCO₂の減少に重要な役割を持ち、生命進化の過程で膨大な量のCO₂が、炭酸塩鉱物として固定されてきたと考えられている。

炭酸塩鉱物は全世界に広く分布し、油田や天然ガスの50%が炭酸塩岩地域に貯留され、あるいは接触交代鉱床として多くの有用金属を産する(吉村・井倉 1993)。さらに世界人口の約25%が炭酸塩岩地域を流域とする水を利用している。

陸域における炭酸塩の沈殿で最も代表的なものに鍾乳石があり、炭酸カルシウムの結晶形の中では、常温において熱力学的に安定であるカルサイトからなる場合がほとんどである。その炭酸塩沈殿物の沈殿生成が、微生物の活動に起因すると考えられている(吉村ほか 1995)。

無機的に形成したカルサイトと生物関与によって作られたカルサイトは漸移している場合が多く、その違いを区別することは非常に難しい。無機的なカルサイトの沈殿は、一般にCO₂の脱ガスにより炭酸カルシウムの過飽和が進行して起こり、生物の関与によるカルサイトの形成は、貝やサンゴをはじめ微生物によっても起こることが報告されている(安多ほ

か 2000)。

地球のあらゆるところに水が存在し、水が存在するところには微生物が存在する。身近なわれわれの生活環境であるトイレ、浴室をはじめ給水・排水管などは、微生物の影響を受ける典型的な場となっている。微生物が材料表面に付着し増殖した結果、バイオフィーム(biofilms)を形成し、着色したヌメリ汚れとなる。そしてさらには、悪臭の発生・材料腐食・設備や材料の機能低下や故障の原因となる。例えば、小便器では微生物の増殖によって尿中の尿素が分解されアンモニアを生成し、pHが上昇し溶存していたCa²⁺がリン酸カルシウム(ハイドロキシアパタイト)として沈殿し、尿石汚れが形成することが報告されている(守山ほか 1998)。このように微生物がさまざまなイオンを蓄積、固定、鉱物化させるというバイオミネラリゼーションの研究が注目されている(Brown et al. 1998; Frankel and Blackmore 1991; Skinner and Fitzpartrick 1992)。微生物の作用で形成される沈殿物は、水質(溶存イオン、pH、酸化還元電位、有機物の存在)、温度、流速などの環境に大きく左右される(北野 1997; Tazaki 1999)。例えば温泉水中に生息する微生物が、水中のカルシウムイオンを取り込み、カルサイトの形成(安多ほか

2001年10月15日受付。2002年2月28日受理。

* (株)INAX基礎研究所, 〒479-8588 愛知県常滑市港町3丁目77
Basic Research Center, INAX Corporation, Minatomachi, Tokoname, Aichi, 479-8588 Japan.

** 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
Department of Earth Sciences, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, 920-1192 Japan.

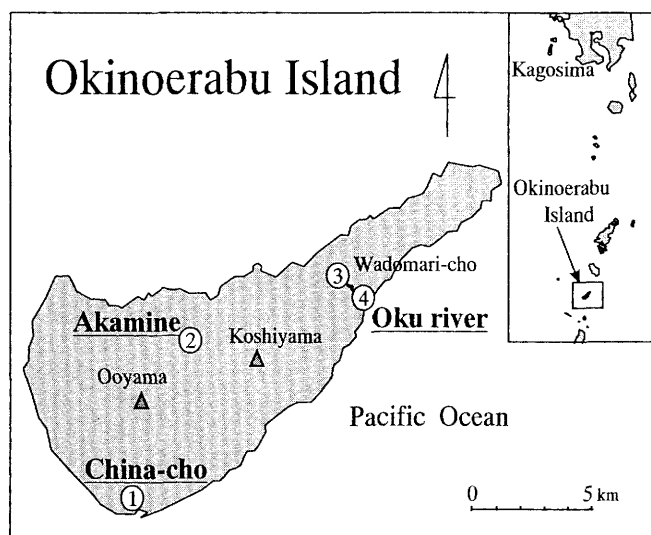


Fig. 1. Index map of Okinoerabu Island in Kagoshima Prefecture showing sample locations.

2000; 大野・田崎 2000) やシリカの鉱物化作用を行うこと (Asada and Tazaki 2001) などが知られている。

われわれの生活環境における設備機器や配管などに付着する沈殿物の形成メカニズムを探ることは、われわれの生活環境の維持のために非常に重要なことである。

本研究では、水中の高い濃度のCaが水道管を閉塞させる典型的な場所として沖永良部島を選んだ。沖永良部島は、石灰岩からなる島であり、地下水をはじめとして河川やため池などにはCaの含有量が高く、かつ、高アルカリ性となっている。沖永良部島のCaなどの元素や水の循環を考える場合、離島という単純でかつ特異な水環境に加え、そこに生息する微生物による生態系は非常に重要である。

本研究では、沖永良部島における生活環境、特に水洗用便器と水道管を閉塞させる沈殿物の特性について、その鉱物学的、化学的、微生物学的研究を行ったので報告する。

試料

南西諸島にある鹿児島県大島郡の沖永良部島は、鹿児島市から南へ536 km、北緯27度・東経128度線上に浮かぶ面積は95 km²、周囲50 km、奄美諸島で3番目の大きさの島である (Fig. 1)。島の地質は、大部分が第三紀の隆起珊瑚礁によって形成され、大山 (246m) と越山 (189m) を中心として、それを取り巻くように全島に石灰岩からなる広大な隆起珊瑚礁が厚く堆積し、3段の段丘地形を形成している。そこには多数の洞窟があり、周辺部は顕著な段丘地形と典型的なカルスト地形を発達させている。

本研究に用いた試料の採取は2000年5月10～11日に、知名町 (Fig. 1-①)、赤嶺上水ポンプ場 (Fig. 1-②)、さらに比較のために表流水として数少ない河川の一つである沖永良部島の中央部 (和泊町) を流れる奥川 (Fig. 1-③、④) で行った。なお、知名町のトイレ洗浄水については、前年1999

年11月にも採水を行った。

沖永良部島南西部の知名町で水洗用便器 (銀行女子トイレ) に形成した黄白色沈殿物 (Fig. 2A, B, C) を採取した。この便器は16年間使用され、沈殿物の付着により洗浄水が流れにくくなり取替えることとなった。この水洗用便器を取り外し、ダイヤモンドカッターで切断したものを試料とした。また、この知名町とは別の水道水源である大山北東に位置する赤嶺地区上水ポンプ場で黒色沈殿物 (Fig. 2D) を採取した。この黒色沈殿物は、ポンプ場内のコンクリート表面上に揚水管周辺地下水漏水部に形成していた。また、この地下水くみ上げに使う揚水管は、腐食がひどく1年を目途に交換しなければならない (Fig. 2E)。

実験方法

沖永良部島の現地の水質は、pH、酸化還元電位Eh (mV)、電気伝導度EC (mS/cm)、溶存酸素DO (mg/l)、水温WT (°C) について測定を行った。それぞれの現地での測定にはpHメーター (HORIBA カスタニー-LAB F-24、カスタニー ACT D-13)、導電率計 (HORIBA カスタニー ACTES-12)、溶存酸素計 (HORIBA ハンディ OM-12) を用いた。

また、現地で採取した水は、イオンクロマトグラフィ (Ion Chromatography: 日本ダイオネクス DX-AQ) でイオン定量分析を行った。陽イオンカラム (ダイオネクス AS12A; 溶離液メタンスルホン酸 1.25ml/l) と陰イオンカラム (ダイオネクス CA12A; 溶離液 NaHCO₃ 2.52g, Na₂CO₃ 28.6 g/l の溶液を100倍に希釈) を用いて測定を行った。なお、知名町のトイレ洗浄水 (2000年採取) と赤嶺上水だけは、高周波プラズマ発光分析装置 (ICP: 島津製作所, ICPS-8000) を用いて、元素の定性分析と定量分析を行った。

また、湿潤状態での沈殿物試料は、微分干渉および落射蛍光顕微鏡 (Nikon, ECLIPSE E800) で観察を行った。バクテリアの存在を確かめるために、0.01 μg/ml の DAPI (4', 6-diamidinophenylindole dihydrochloride) 染色を施し、落射蛍光顕微鏡下でフィルター (UV-1A) を通して観察を行った。DAPIは生物のDNAを染色し、蛍光顕微鏡下では青色の蛍光を発する。また、クロロフィルやバクテリオクロロフィルが存在すれば、波長500nm前後の光照射によって赤色を呈する。

沈殿物の鉱物組成は、X線粉末回折装置 (XRD: Rigaku, RAD-B) を用いて同定した。Cu-K α管球を用いて電圧40kV、電流30mAで測定を行った。乾燥した粉末試料は、ガラス板に詰め不定方位で分析を行った。

蛍光X線分析 (XRF) による沈殿物の化学組成は、蛍光X線分析 (Rigaku, RIX3100) を用いて行った。各々の試料を自然乾燥させた後、乳鉢で粉末にし粉末プレス法により分析を行った。

走査型電子顕微鏡観察 (SEM) は、採取した沈殿物を自然乾燥させたものをカーボンの両面テープでプラスチック製

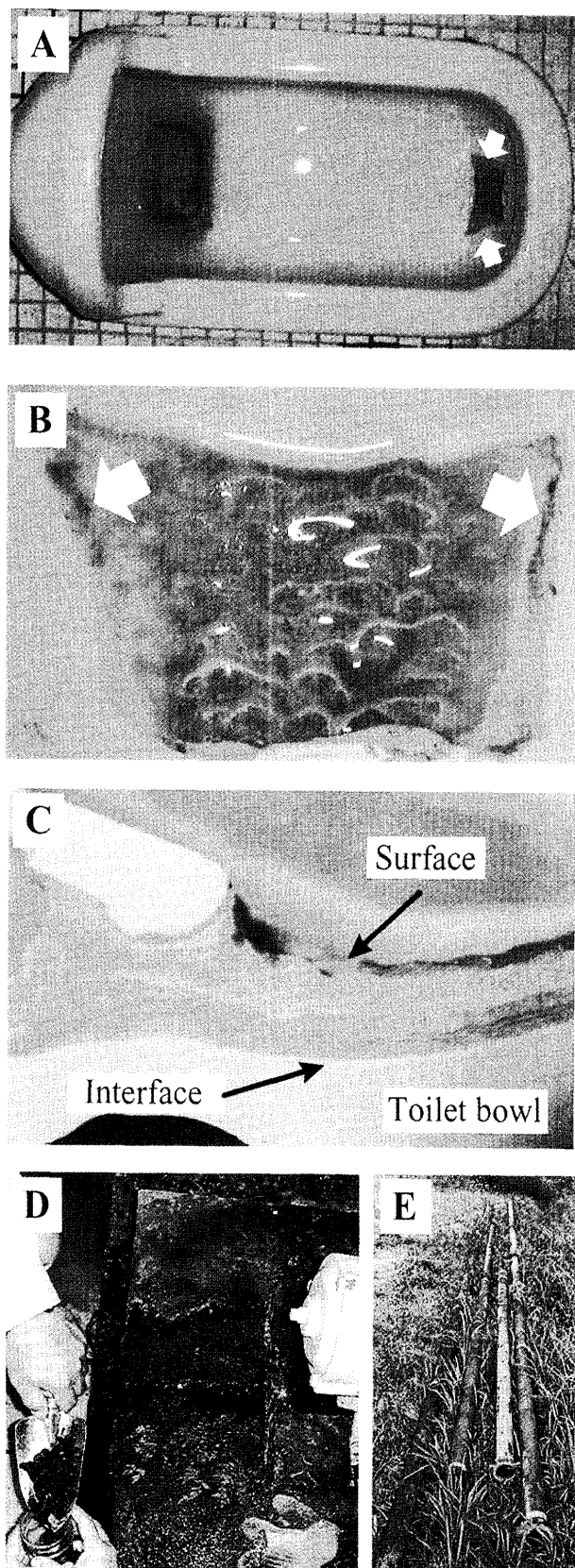


Fig. 2. Precipitates formed on the toilet bowl at China-cho in Okinoerabu Island, Japan ; Toilet bowl (A), close-up photograph of the surface with lamella structure (B), showing the green portion of precipitates (A, B, arrows). The cross section of precipitates (C). The source of water supply at Akamine ; the black precipitates were collected from the water pipe of pump well (D), and the corroded water pipes change in color brown (E).

Sample	Location No.					
	China-cho		Akamine	Oku river		
	1999. 11	2000. 5		Upper stream	Down stream	
pH	8.0	7.5	6.9	7.5	9.6	
Eh (mV)	434	562	220	275	182	
EC (mS/cm)	0.70	0.81	0.54	0.56	0.48	
DO (mg/l)	8.7	6.7	4.3	9.3	11.6	
WT (°C)	21	25	24	21	25	
Anion / Cation (mg/l)	Cl ⁻	59	53	28	54	47
	NO ₂ ⁻	N.D.	N.D.	N.D.	0.21	N.D.
	NO ₃ ⁻	26	25	3	15	7.9
	PO ₄ ³⁻	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	SO ₄ ²⁻	28	27	18	29	19
	Na ⁺	47	35	27	52	44
	NH ₄ ⁺	N.D.	1.0	N.D.	0.9	0.5
	K ⁺	1.7	1.5	0.4	28.0	1.8
	Mg ²⁺	8.3	8.8	5.1	5.8	3.7
Heavy metal (mg/l)	Ca ²⁺	87	87	3	10	9
	Cu	N.T.	< 0.01	< 0.01	N.T.	N.T.
	Fe	N.T.	< 0.1	< 0.1	N.T.	N.T.
	Mn	N.T.	< 0.1	0.2	N.T.	N.T.

Anion / Cation ; Ion Chromatography

Heavy metal ; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrography

N.T.; not tested

N.D.; not detected

Table 1. Physical and chemical properties of underground water and river water at China-cho (location 1), Akamine (location 2) and Oku river (location 3-4) in Okinoerabu Island.

の試料台に接着した後カーボン蒸着し、走査型電子顕微鏡 (JEOL, JSM-5400) を用い、加速電圧 15kV で観察した。構成元素の組成分析は、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 (JEOL, JED-2001) を用い、加速電圧 15kV で行った。

電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA, 日本電子製, JXA-8800) に用いた薄片試料を炭素蒸着した後、加速電圧 15kV または 20kV で組成分析ならびに元素マッピングを行った。採取した沈殿物の断面観察のため、沈殿物を水洗後自然乾燥し断面をエポキシ樹脂包埋を施し、研磨を行い薄片試料を作製した。

試料中の炭素 (C)、窒素 (N)、硫黄 (S) の含有量は、NCS 元素分析装置 (アムコ製, NA2500) を用いて定量分析を行った。試料は自然乾燥させ乳鉢で粉末にし、1 N-HCl 処理により泡が無くなるまで Ca 成分を溶かし、十分に乾燥させた後、粉末約 1mg を電子天秤で銀製コンテナに測り取り、1,000°C で燃焼させた。

標準試料には BBOT [2, 5-Bis-(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)-thiophen (C₂₆H₂₆N₂O₂S)] を用いた。検量線の作成には K-factor 法を採用した。

結果

水道水および便器に形成した沈殿物の分析

沖永良部島知名町でトイレ洗浄水に使われている水道水を採水し、水質分析を 1999 年 11 月と 2000 年 5 月の 2 つの試

料で行った (Table 1). また, 知名町の水道水の pH は, 7.5 ~ 8.0 で赤嶺の 6.9 よりも弱アルカリ性を示すが, 沖永良部島の表流水として数少ない川の一つである奥川の下流 (pH 9.6) よりも低い値を示した. Eh については知名町 (434 ~ 562mV) が, 赤嶺 (220mV) と奥川 (182 ~ 220mV) に比較し最も高い値であった. DO は赤嶺が 4.3 (mg/l) と知名町の 6.7 ~ 8.7 (mg/l), 奥川下流 11.6 (mg/l) に比べ低い値を示した.

また, イオンクロマトグラフィー (IC) によるイオン分析の結果, Cl^- , Na^+ については, 知名町 (Cl^- : 53 ~ 59mg/l, Na^+ : 35 ~ 47mg/l) と奥川 (Cl^- : 47 ~ 54mg/l, Na^+ : 44 ~ 52mg/l) が, 赤嶺 (Cl^- : 28mg/l, Na^+ : 27mg/l) に比べ高く, 大気・表層流の海水の影響を示唆している. NO_2^- は, 奥川の上流 (0.21mg/l) 以外検出されず, NO_3^- は知名町が 25 ~ 26 (mg/l) と赤嶺の 3mg/l に比べ高かった. PO_4^{3-} が検出されたところはなかった. NH_4^+ は 2000 年に採水した知名町と奥川で検出された以外, 検出されていない (検出限界 0.05mg/l). また ICP を用いた元素分析の結果, Mn が赤嶺で 0.2 (mg/l) の濃度で含まれていた. また, 知名町の Ca^{2+} が 87 (mg/l) と赤嶺の 3 (mg/l), 奥川の 9 ~ 10 (mg/l) に比較して, 8 ~ 29 倍以上の高い値を示した.

次に知名町で採取した沈殿物について示す. この沈殿物は, 約 16 年間使用していた水洗用便器吐水部に形成したもので (Fig. 2A, 2B), 同様の沈殿物による閉塞は, 島内では頻繁に発生している.

採取した沈殿物表面, 特に流水縁部には微細藻類などのクロコフィルと思われる緑色を呈する部分が観察された (Fig. 2B 矢印). この沈殿物をダイヤモンドカッターで切断した断面を観察すると, 和式便器の洗浄水吐水部が完全に閉塞し, 肉眼的にも縞状構造が確認することができた (Fig. 2C). この沈殿物の縞模様は, 洗浄水の流れを反映し便器表面に水平に形成されていた.

沈殿物断面の研磨面を電子顕微鏡で観察したところ (Fig. 3), 便器表面のガラス部と沈殿物の界面に約 200 μm の厚みの緻密な部位があり, 界面から表面に向かって約 500 ~ 1,000 μm の幅で疎の部位と緻密な部位が存在する. この便器に形成した沈殿物の厚みが約 5.7mm で, このトイレが設置されて 16 年であることから沈殿物の成長速度は, 約 350 μm / 年となる.

また, この便器の沈殿物の含有鉱物は XRD 分析の結果 (Fig. 4), 3.0 Å, 2.3 Å, 2.1 Å に強い反射が見られカルサイト (CaCO_3) と同定された. 蛍光 X 線分析 (XRF) によれば, 沈殿物は, CaO (98%) を主成分とし, わずかな ZnO (0.4%), CuO (0.4%), Fe_2O_3 (0.3%), P_2O_5 (0.2%) を含有する (Table 2).

また, 便器に形成した沈殿物断面を EPMA で観察した結果, 組成像 (CP) で縞状の構造が確認された (Fig. 5-CP). 断面の SEM 像の結果 (Fig. 3) からわかるとおり, この沈

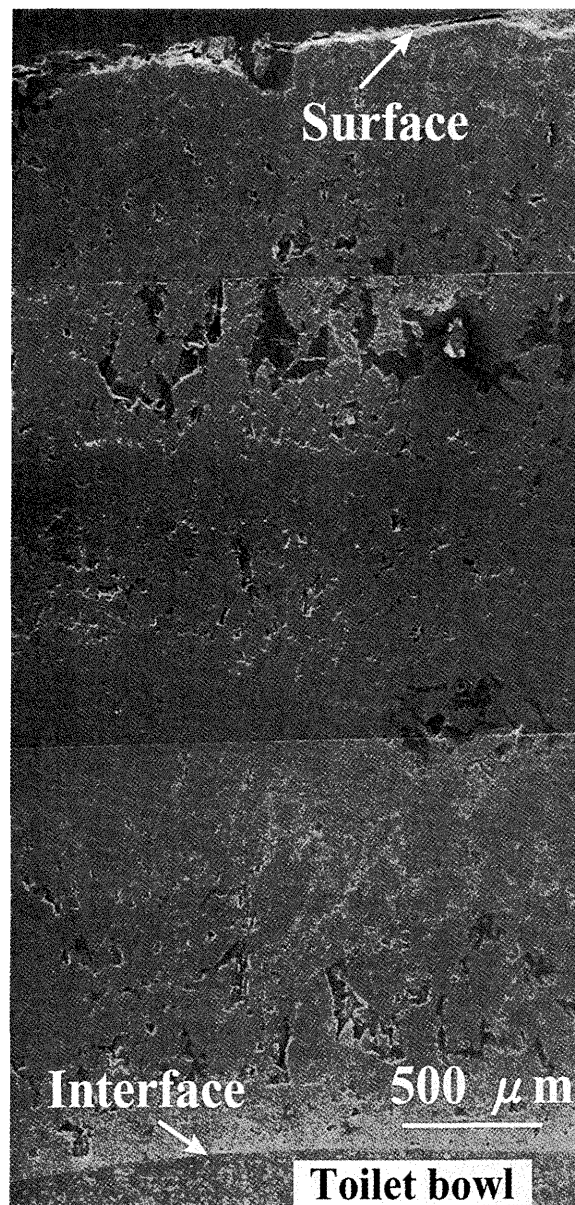


Fig. 3. Scanning electron micrograph of thin-sectioned precipitates showing porous layered structure on the toilet bowl at China-cho.

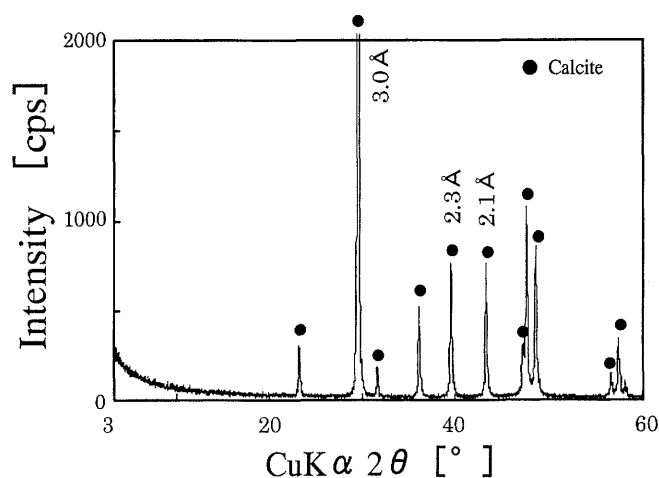


Fig. 4. X-ray powder diffraction pattern of precipitates sample collected from toilet bowl at China-cho indicating main component is calcite.

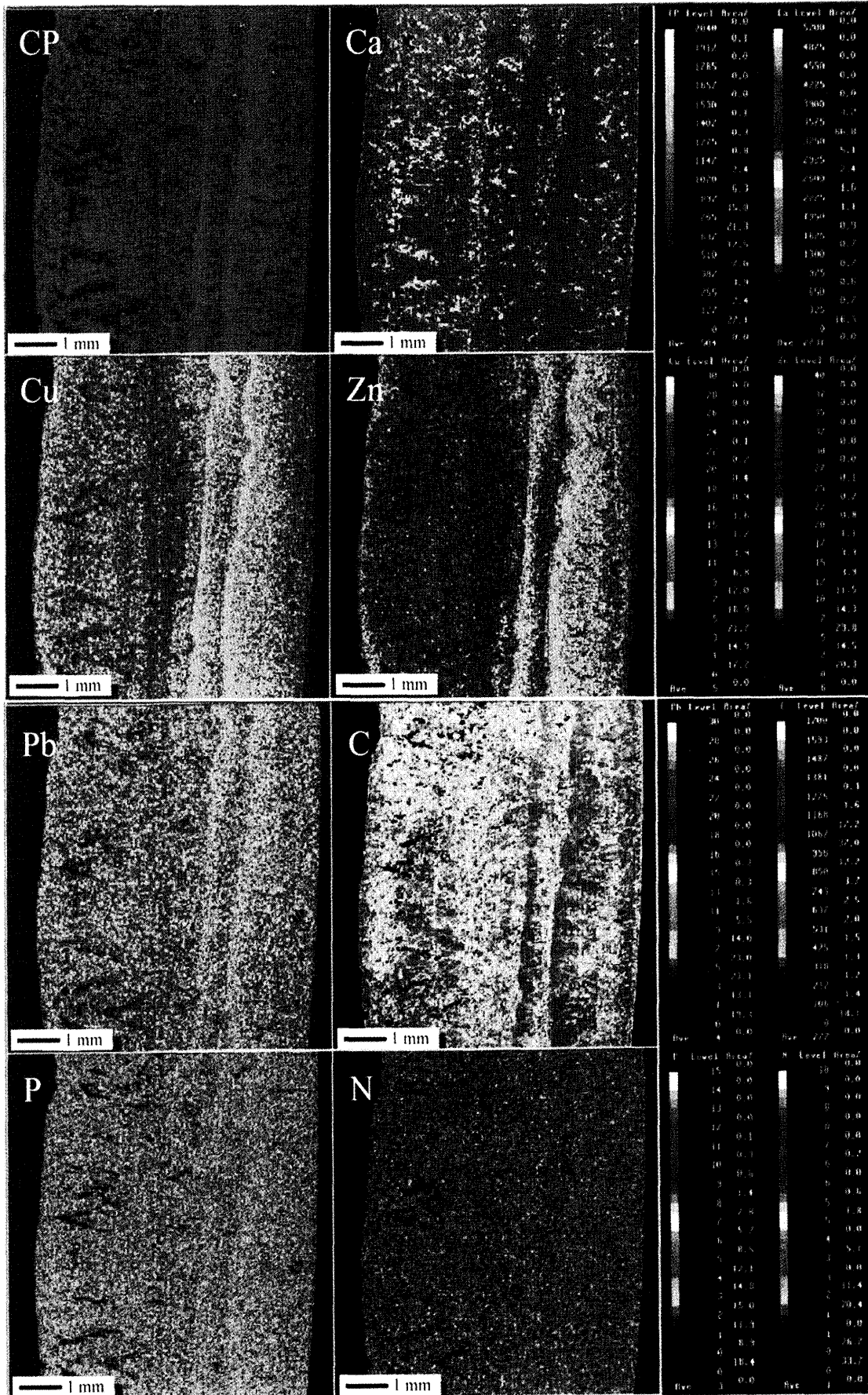


Fig. 5. Elemental color content maps of banded precipitates formed on the toilet bowl, showing distribution of a compositional elements, such as, Ca, Cu, Zn, Pb, C, P and N. CP ; compositional image.

Samples precipitates	Location No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	CuO	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅
		mass %									
China-cho	1	0.5	0.3	0.3	98	0.5	0.4	0.4	N.D.	N.D.	0.2
Akamine	2	0.8	N.D.	2.2	80	0.8	N.D.	1.2	0.2	14	0.2

N.D. ; not detected

Table 2. Energy dispersive XRF analysis of precipitates formed on the toilet bowl at China-cho and at Akamine in Okinoerabu Island.

Samples precipitates	Location No.	N	C	S
		wt %		
China-cho	1	0.051	0.086	0.289
Akamine	2	0.185	1.293	0.117

Table 3. Nitrogen, carbon, and sulfur elemental analyses of precipitates collected from China-cho and Akamine.

殿物は緻密で結晶質な部分と孔隙質な部分とからなる構造である。

また、EPMAによる元素分析マッピングから、沈殿物中には均一にCaが分布し、Cu, Zn, Pb, P, Cが層状に濃集するが、Nの明確な積層は観察されなかった。この層状に分布するCu, Zn, Pbの重金属の分布は、ほぼ一致し組成像(CP)における密な領域とも一致していた。さらに、この部分にはC, Pの濃集も観察できることから、有機物の存在を示唆している。しかし、このトイレの洗浄水に使われている地下水の水質分析の結果(Table 1-1)では、Caを除いてCu, Zn, Pの元素は検出されていない。また、EPMAのマッピングでは、明確なNの濃集部位は確認できないが、NCSコードの分析の結果(Table 3)では、0.05%含有している。なお、NCSコードの分析に供した試料は、あらかじめ1N-HClで前処理をしているため、このN, Cの定量値はいずれも有機態であると考えられる。

この沈殿物の断面の薄片を蛍光顕微鏡で観察すると、赤色の自己蛍光をもつ繊維状の微生物が認められた(Fig. 6Aの矢印)。この微生物はクロロフィルを持ち、その大きさと形態からシアノバクテリアであると考えられる。沈殿物表面にクロロフィルを持つ微細藻類をはじめとする微生物が最も多いが、薄片作製過程で沈殿物表面の付着物は水洗により残存していない。また、便器表面のガラス部と沈殿物との境界領域は、均一な青白色の明るい部分が観察された。

沈殿物上の水を採取し、DAPI染色をした後、蛍光顕微鏡下で観察を行ったところ、青白色の蛍光を呈する約2~3 μ mの桿菌が認められた。また、この桿菌は、コロニーをつくり、バイオフィームを形成していた(Fig. 6Bの矢印)。標準寒天培地およびグリセロールペプトン寒天培地での培養を試みたところ、原液接種でもコロニーができなかったことから、これらの培地では増殖できないバクテリアであるといえる。

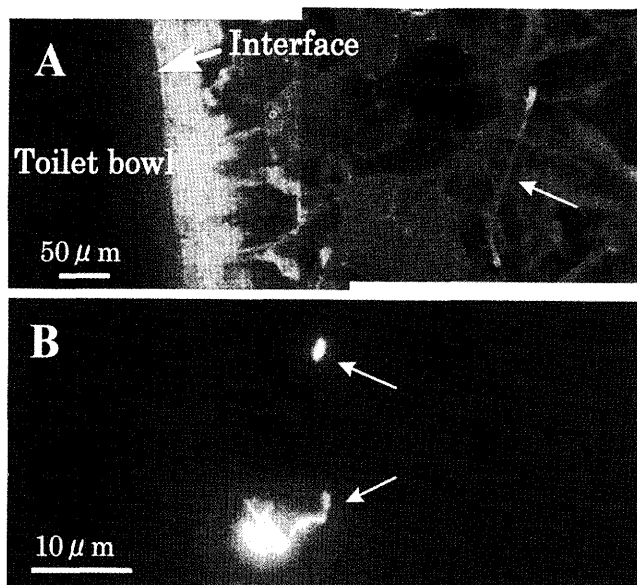


Fig. 6. Fluorescence micrographs of thin-sectioned precipitates formed on the toilet bowl at China-cho (A), arrow indicates filamentous bacteria with chlorophyll inside precipitates. The surface of precipitates composed of bacilli (arrows) with DAPI dyeing (B).

赤嶺上水取水口に形成された沈殿物

赤嶺地下水の水質分析の結果をTable 1-2に示す。知名町の地下水に比べpHは6.9と中性領域であり、Ca²⁺濃度は3mg/lと低い値であった。また、ICPを用いた分析の結果、赤嶺の水質はMnが0.2mg/l(知名町では0.1mg/l未満の検出限界)と比較的多く含まれていた。

赤嶺で採取した沈殿物には、知名町の沈殿物に比較しMnO(14%)が多く、かつ、SO₃(0.2%)、CuO(1.2%)、Fe₂O₃(2.2%)も高い濃度で検出された(Table 2)。前述のICP結果と比較すると、MnOは水中及び沈殿物中に多く認められるが、Fe₂O₃については、沈殿物だけに顕著に認められる。

沈殿物断面の実体顕微鏡写真(Fig. 7A)とSEMの組成像(Fig. 7B)から、赤嶺で採取した沈殿物は、孔隙の多い構造であることが示されている。次に黒色沈殿物の表面の微細形態をSEMで観察し(Fig. 7C)、EDXを用いて化学分析を行った。その結果、黒色沈殿物表面は球果状の構造であることがわかり、スペクトルからこの部分には、Caの他にMn, Cu, Znの存在が認められ、特にMnのピークが顕著であることが明らかとなった。これはICPによる水質分析の結果でMn濃度が0.2mg/lと高かったことと、黒色沈殿物のXRF分析結果で14%と高い値を示した結果と一致するものである。さらに、この沈殿物表面のXRD分析を行った結果(Fig. 7E)、3.0 Å, 2.3 Å, 2.1 Åに強い反射が見られたことから、便器に形成された沈殿物と同様に、結晶度の高いカルサイト(CaCO₃)であることが同定された。

沈殿物断面の矢印部分(Fig. 7A)についてEPMAを用い、元素マッピング分析を行った(Fig. 8)。組成像(CP)とCaのマッピングからカルサイトを主成分とする孔隙の多い構造

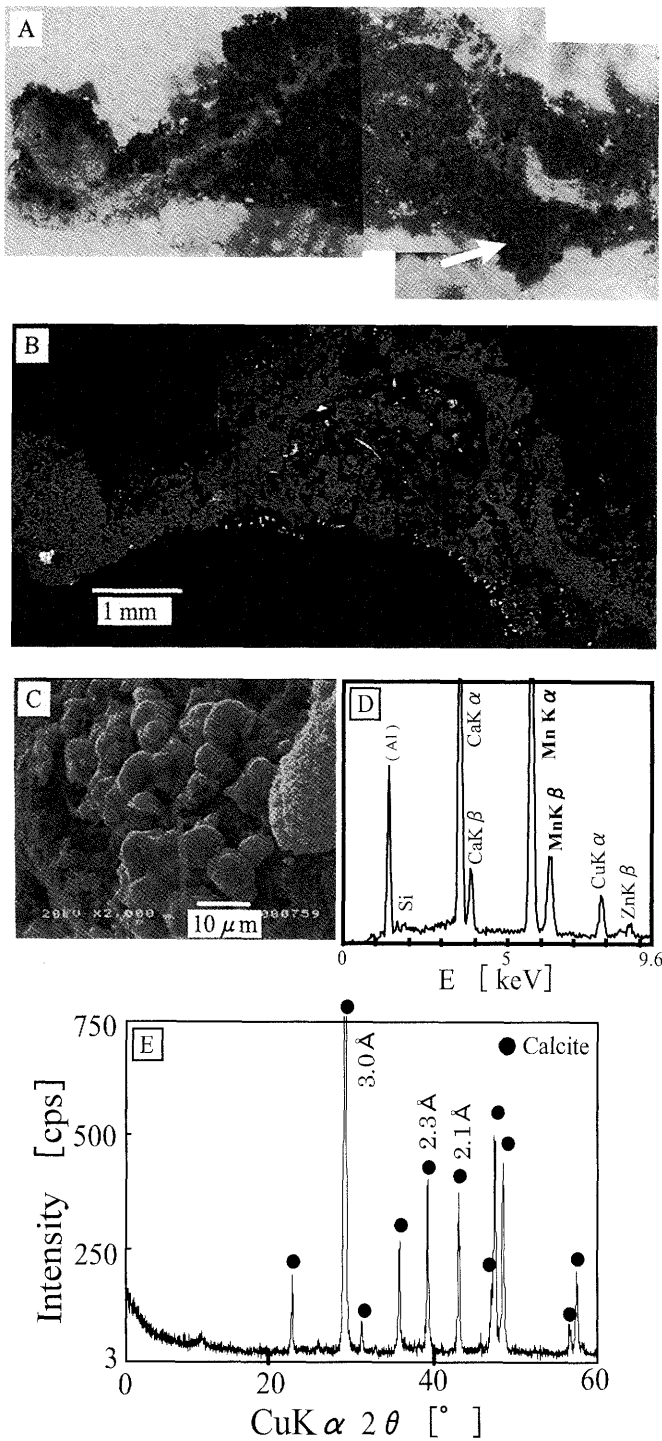


Fig. 7. The cross sectioned black microbial mats collected from the water pipe at Akamine; an optical light image (A), arrow indicates the portion of EPMA analysis shown in Fig. 8, SEM compositional image (B), SEM of the black precipitates surface (C) and its EDX spectra (D). Al is from the support grid. X-ray powder diffraction pattern of the surface of black precipitates (E).

を示し、一方でカルサイト周辺部のCaが少ない部分にCu, Mn, Fe, Znの重金属が濃集している部位が確認された。なお、NとPの分布は、これら重金属の濃集部位と一致しており、Nが濃集している部位(矢印1)と濃集の見られない部位(矢印2)をEPMAを用いた定性分析の結果、明らかに矢印2の領域に比較して、矢印1の部分のNが高いスペクトル

強度を示した。同様に同じ領域におけるPのEPMAを用いた定性分析の結果でも、重金属の濃集部位と一致する矢印1の領域のPが矢印2に比較して高い強度を示していることが認められた。

また、黒色沈殿物のNCSコーダを用いた分析の結果、知名町の便器に形成した沈殿物に比べ、赤嶺の方がC(1.29wt%)とN(0.19wt%)が高い含有量を示した(Table 3)。

また、この黒色沈殿物を湿潤状態のまま表面を採取し、微分干渉顕微鏡で観察すると、球菌、桿菌および緑色を呈する微細藻類が認められた(Fig. 9A)。DAPI染色により蛍光顕微鏡下では青色を呈しDNAの存在が認められる(Fig. 9B)。また、蛍光顕微鏡下で赤色の自己蛍光を発することからクロロフィルを有していることが明らかとなり、その大きさと形態からシアノバクテリアであると考えられる(Fig. 9A 矢印)。また、これら微生物は、球果状の鉱物の微細粒子と共にコロニーを作っていた(Fig. 9A)。

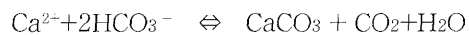
考 察

沈殿物中のカルサイトの形成

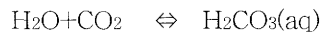
沖永良部島の地質から地下水には Ca^{2+} 成分が多く(知名町; 87mg/l)、pHが10に達する高アルカリ性の水環境となっている場所もある。知名町の便器と赤嶺上水取水口の沈殿物は、いずれもカルサイトを主成分とするものであった。

知名町で採取した便器の沈殿物表面は、緑色を呈しており(Fig. 2B 矢印)、沈殿物中にも蛍光顕微鏡下で赤色の自己蛍光をもつことからクロロフィルを有するシアノバクテリアが認められた(Fig. 6Aの矢印)。また、赤嶺の沈殿物表面には、同様に光学顕微鏡観察で緑色を呈し、蛍光顕微鏡下で赤色の自己蛍光を発することから、クロロフィルを有しているシアノバクテリアの存在を確認した(Fig. 9A)。

マトリックスである炭酸カルシウムの生成は、



で示され、化学反応は右に進むことで炭酸カルシウムの沈殿が起こる。一方、水中に CO_2 が溶けて、



の化学反応が起こる(Stumm and Morgan 1981; Shiraiwa et al. 1993; Sekino and Shiraiwa 1994)。東田ほか(2001)は、湧水中の CO_2 分圧が石灰岩を溶かし、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 濃度を高めていると報告している。一方で、シアノバクテリアの周りにカルサイトが形成されやすく(狩野 1997; Hartley et al. 1996)、また細胞内のカルシウムを低濃度に維持するために細胞から Ca^{2+} が排出されバクテリア細胞周辺には Ca^{2+} に富む環境を作り出すことが報告されている(Rosen 1987)。また、細胞壁や細胞膜に存在する炭酸脱水素酵素(CA)が HCO_3^- から CO_2 への変換を促進し、その際に生成する OH^- イオンは細胞外に放出され細胞付近のpHを上昇さ

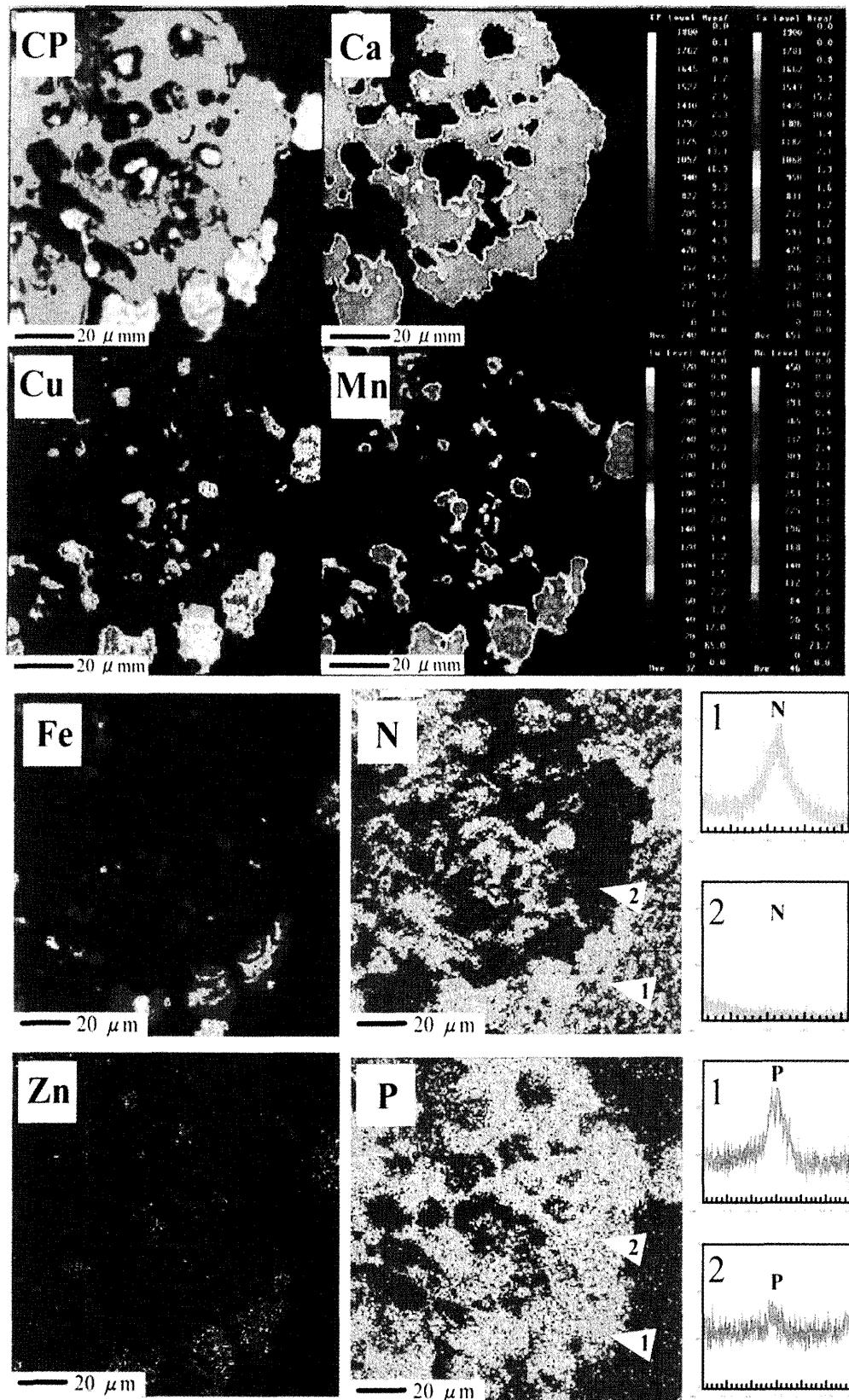


Fig. 8. Elemental color content maps of black precipitates at Akamine, showing distribution of a composition of Ca, Cu, Mn, Fe, Zn, N and P. Arrows 1 and 2 in "N" indicate qualitative analytical points by EPMA, whereas arrows 3 and 4 in "P" also indicate same thing.

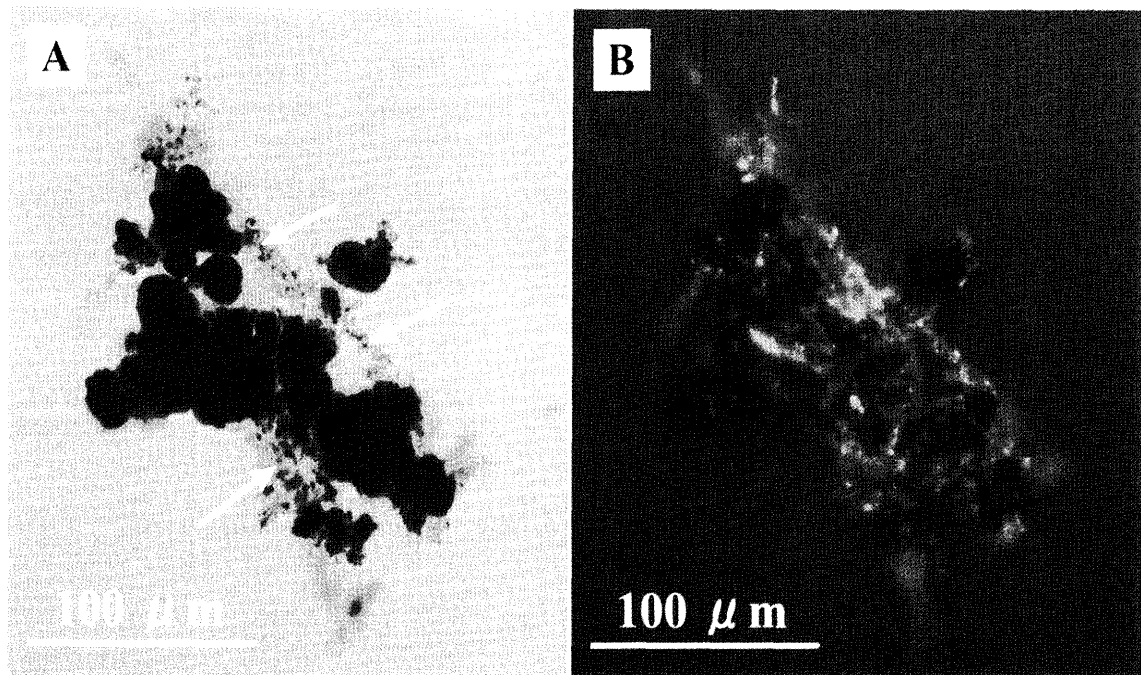


Fig. 9. The surface of black precipitates at Akamine; an optical light micrograph (A) and fluorescence micrograph with DAPI dyeing (B) showing living bacteria. Arrows indicate filamentous bacteria (cyanobacteria) with chlorophyll.

せ (Price and Badger 1989), シアノバクテリアは細胞内部の溶存無機炭酸 (DIC) を周囲の水に比べて 1,000 倍の濃度が高めることが報告されている (Lucas 1983). 知名町の便器沈殿物と赤嶺の黒色沈殿物の採取場所は, いずれも建物内ではあるものの, 窓があり外光は入る環境であった. 実際に知名町の便器の沈殿物表面は緑色を呈し, その薄片内にもシアノバクテリアが埋入していることが観察された. また, 緑色の厚いマットで覆われていた赤嶺の黒色沈殿物の表面には, クロロフィルを有するシアノバクテリアなどが鉱物粒子といっしょにコロニーを形成していた. このことからシアノバクテリアの細胞壁の夾膜にカルシウムの微粒子が核形成 (大野・田崎 2000) し, 藻類もしくは細菌が何らかの形でカルサイト形成に関与 (吉村ほか 1996) していることが示唆される. 一方で尿中の尿酸がウレアーゼ活性をもつバクテリアの働きで pH を上昇させアルカリ環境をつくり, ハイドロキシアパタイトを析出させる場合があることが報告されている (守山ほか 1998).

沈殿物中の EPMA での元素マッピングの結果, P と N は沈殿物中で分布が均一ではなく偏在していることが観察され, NCS コーダによる定量分析でも有機態の N, C の存在が確認された. P と N は, いずれも生物を構成する必須の元素であり生物の痕跡を示していると考えられる. 水中から Ca^{2+} が取り込まれ, pH が弱アルカリ性もしくは光合成によりアルカリ性を促進することで, カルサイトがより形成されやすい環境となり, 微細藻類などの光合成微生物により形成が促進されると考えられる.

また, 微生物は自発的に絡まり, 付着増殖する性質を持ち, 沈殿物は温泉水や流れる壁面でも粘着物質を出してコロニー

形成する (Amato 1992; Potera 1997). シアノバクテリアの細胞を覆っている粘着物質は, 水の流れに抗しながら流水中から取り込んだ CO_2 が, 粘着物質中で Ca^{2+} と結びつくことで石灰化が起りカルサイトが形成される (安多ほか 2000). このことから有機物である粘着物質と結晶化を繰り返し, 採取した沈殿物が均一な組成でなく, 多孔質な構造となることが推測される.

沈殿物中の重金属の濃集

知名町の便器と赤嶺上水取水口の沈殿物は, いずれもカルサイトが主成分であった. 便器の沈殿物は, Cu, Zn, Pb の重金属と C, P が集積していた (Fig. 5). このトイレの洗浄水に使われている地下水の水質分析の結果, Cu, P の元素は検出されていないため, なんらかの原因でこれらの水中濃度に変動した, もしくは微生物の増殖が影響した結果, 濃集速度に変化を生じたことが考えられる.

一方, 赤嶺で採取した沈殿物にも, Cu, Mn, Fe, Zn という重金属と P と N が同一の箇所での集積が観察された. 赤嶺地下水の水質分析の結果では, Cu, Fe, P の元素は検出されず, 沈殿物中のみに顕著に認められた. Mn は地下水中と沈殿物中に認められ, 特に沈殿物中の含有量 (MnO ; 14%) が高かった. Mn, Fe の濃集・酸化作用にバクテリアが関与していることは知られており, どちらをより濃集するかはバクテリアの種類, 酸化還元電位や pH などとの相互作用によることが報告されている (田崎 1996).

カルサイト中には, Fe, Mn, Cu, Cd, Zn 等の重金属が入り込むことが知られており, その機構としては Ca などとの置換, イオン電荷による吸着が知られている (佐藤・田崎

2001; Tazaki 2000). また, FeやMn鉱物の形成に微生物が関わり細胞の周囲に沈積させることが知られている(吉津・田崎 1997).

本研究においても, 沈殿物中にFe, Mn, Cu, Pb, Zn等の重金属の濃集が認められた. 便器に形成した沈殿物は, 層状のカルサイトの緻密な部位に重金属の濃集を示し, 濃集後の置換が考えられる. 一方, 赤嶺の沈殿物は, カルサイトと重金属の存在部位が異なり, 重金属は生物の痕跡を示すPとNの元素と一致していた. このことは, 重金属の濃集には微生物が関与し, カルサイトの形成とは異なるステージであったと考えられる. 2つの沈殿物の構造と重金属の濃集の違いは, 水流などの物理的な作用の違いや有機物量の違いが考えられる. こうした微小な孔隙構造 (IPS: Irregular pocket structure) は, 酸性タンパクやポリサッカライドなどの有機物の量に依存することが報告されている (Joachim et al. 2000). また, 一般にCu, Zn等の重金属は, 微生物に対する殺菌力を有する(今井ほか 1998)ことが知られている. 殺菌作用を有する金属の濃集固定化・無害化のメカニズムと沈殿物形成速度への影響を知ることは, 水中に存在する微量の重金属のバイオレメディエーションを理解する上で非常に重要である. また, 今後微生物とバイオミネラリゼーションおよび重金属の濃集・固定化メカニズムを解明することは, 生活設備の機能障害の解消と環境修復の両面での解決につながるものと考えられる.

まとめ

石灰岩からなる沖永良部島内では, 水洗便器や水道管に沈殿物が短時間に形成し, 設備の機能障害という問題を引き起こしている. 今回島内の2カ所で採取した沈殿物は, いずれも孔隙を有するカルサイトが主成分で, Cu, Znなどの重金属を層状もしくは局在した濃集部位からなる構造となっていた.

また, 蛍光顕微鏡DAPI染色により沈殿物表面にはクロロフィルを有するシアノバクテリアなどの微生物が認められた. そして, 沈殿物内部またはその周辺にEPMAとNCSコーダにより生物の痕跡である有機態のP, Nの存在と, さらにP, Nが重金属の濃集部に偏在していることを確認した.

沖永良部島内をはじめとする生活に身近な環境中での沈殿物の形成のメカニズムを探ることは, 設備への汚れの付着と機能障害の予防に役立つと考える.

謝辞 沖永良部島で数々の試料の提供や上水取水口を案内していただいた知名町役場の方々, 和泊町役場の方々に感謝申し上げます. 本研究論文をまとめるにあたり, 金沢大学理学部地球環境学研究室の田中義太郎氏, 佐藤大介氏をはじめ, 研究室の皆さまに有益な助言を頂いた. この場を借りて感謝申し上げます.

文 献

- Asada R and Tazaki K (2001) Silica biomineralization of unicellular microbes under strongly acidic conditions. *The Canadian Mineralogist*, 1-16 : 32-33.
- Amato I (1992) Catching the rhythm of the bacterial twist. *Science*, 255 : 32-33.
- Brown DA, Sherriff BL, Sawicki JA and Sparling R (1998) Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 : 2163-2169.
- Frankel RB and Blackmore RP (1991) *Iron Biominerals*. Plenum Publisher, New York, 434 p.
- Hartley AM, House WA, Leadbeater BS and Callow ME (1996) The use of microelectrodes to study the precipitation of calcite upon algal biofilms. *Jour Colloid Interface Sci.* 183 : 498-505.
- 東田盛善・佐竹 洋・渡久山章 (2001) 沖縄島の湧水と河川水の化学的特徴と同位体組成. *地球化学*, 35 : 27-41.
- 今井茂雄・花井友美・守山嘉人・進 博人・石田秀輝 (1998) セラミックス (陶磁器) 釉の抗菌性能と銀抗菌釉の効果. *防菌防黴*, 26 : 115-119.
- Joachim R, Volker T, Heinrich Z, Walter M, Gert W, Pascale G (2000) Organic and biogeochemical patterns in cryptic microbialites. In : Robert ER and Stanley MA (eds), *Microbial Sediments*, Springer, 149-160.
- 狩野彰宏 (1997) 淡水成炭酸塩トッフアの特徴と成因: レビュー. *地球科学*, 51 : 177-187.
- 北野 康 (1997) 地球環境における炭酸塩物質に関する研究. *地球科学*, 31 : 211-226.
- Lucas WJ (1983) Photosynthetic assimilation of exogenous HCO_3^- by aquatic plants. *Ann Rev Plant Physiol*, 34 : 71-104.
- 守山嘉人・山本剛之・今井茂雄・石田秀輝 (1998) 銀含有釉薬面を持つセラミックスの抗尿石汚れ性能. *日本セラミックス協会誌*, 106 : 303-307.
- 大野源広・田崎和江 (2000) 平湯温泉に見られるバイオマットの形成とバイオミネラリゼーション. *地球科学*, 54 : 298-309.
- Potera C (1997) Physics, biology meet in self-assembling bacterial fibers. *Science*, 276 : 1499-1500.
- Price GD and Badger RM (1989) Isolation and characterization of high CO_2 -requiring-mutants of the cyanobacterium *Synechococcus* PCC7942. Two phenotypes that accumulate inorganic carbon but are apparently unable to generate CO_2 - within the carboxysome. *Plant Physiol*, 91: 514-525.
- Rosen BP (1987) Bacterial calcium transport. *Biochemica Et Biophysica Acta*, 906 : 101-110.
- 佐藤大介・田崎和江 (2001) 鉱山廃水の消石灰処理後の鉱物化作用と重金属の取り込み. *粘土科学*, 40 : 218-228.
- Skinner HG and Fitzpatrick RW (1992) Biomineralization Processes of Iron and Manganese - Modern and Ancient Environments. Catena, Cremlinger, Germany, 432 p.
- Sekino K and Shiraiwa Y (1994) Accumulation and utilization of dissolved inorganic carbon by a marine unicellular coccolithophorid, *Emiliania huxleyi*. *Plant Cell Physiol*, 35 : 353-361.
- Shiraiwa Y, Goyal A and Tolbert EN (1993) Alkalization of the medium by unicellular green algae during uptake of dissolved inorganic carbon. *Plant Cell Physiol*, 34 : 649-657.
- Stumm W and Morgan JJ (1981) *Aquatic chemistry*. In : An introduction emphasizing chemical equilibria in natural water, 2nd ed, Wiley Interscience, New York, 780p.
- 田崎和江 (1996) バクテリアによるイオンの濃集と実験生体鉱物学-

- 環境鉱物学のすすめ. 鉱物学雑誌, 25 : 29-48.
- Tazaki K (1999) Architecture of biomats reveals history of geo-, aqua-, and bio-systems. *Episodes*, 22 : 21-25.
- Tazaki K (2000) Formation of banded iron-manganese structures by natural microbial communities. *Clays and Clay Minerals*, 48 : 511-520.
- 安多 剛・加藤裕将・田崎和江 (2000) 温泉バイオマット中の微生物にコントロールされるカルサイトの結晶成長. *地質学雑誌*, 106 : 548-559.
- 吉津 研・田崎和江 (1997) 鉄, マンガン鉱物形成における微生物のはたらき. *鉱物学雑誌*, 26 : 69-72.
- 吉村和久・井倉洋二 (1993) CO₂ 循環における炭酸岩溶解の役割. *地球化学*, 27 : 21-28.
- 吉村和久・染谷 孝・浦田健作 (1995) 陸域における炭酸塩の無機的沈殿とそれに及ぼす生物作用. *月刊地球*, 17 : 677-682.
- 吉村和久・井上眞理・染谷 孝・松浦健太郎・橋口美保子・原 友子・大坪久記・松岡史郎 (1996) 山口県秋芳洞洞口のトウファ形成に及ぼすシアノバクテリアの寄与. *洞窟学雑誌*, 20 : 27-37.

今井茂雄・北川 陽・田崎和江. 2002. 沖永良部島における水洗用便器と水道管を閉塞させる炭酸塩沈殿物の特性. *地球科学*, 56, 153-163.

IMAI Shigeo, KITAGAWA Yo and TAZAKI Kazue. 2002. Characteristics of carbonate precipitates choking toilet bowl and underground water pipe in Okinoerabu Island. *Earth Science (Chikyu Kagaku)*, 56, 153-163.

要 旨

日本の九州の南に位置する沖永良部島は、石灰岩からなるため地下水による沈殿物の形成が速い。島内では、こうしたCa濃度の高い地下水を飲料水として使っているため、水洗用便器や水道管が沈殿物で閉塞する問題を引き起こす。本研究では、知名町の水洗便器と赤嶺地区の上水ポンプ場の配管の2ヵ所で沈殿物を採取した。2つの沈殿物には、繊維状のシアノバクテリアが認められた。また、これらの沈殿物はカルサイトが主成分であり、水道水中から濃集したCu, Zn, Mn, Fe, Pbなどの重金属を含有していた。EPMA分析によって、PとNの濃集部位と重金属の濃集層とが一致していることが観察された。これら沈殿物の分析から、炭酸塩形成に適した生物化学的条件となっていたと解釈できる。われわれの生活環境の中で、設備に付着するこうした沈殿物は、汚れとして問題視される。しかしながら、こうした環境で微生物が水道水中の重金属を濃集することが示唆された。