

山梨県増富鉱泉のバイオマットにおける砒素の濃集

永井 香織*・田崎 和江*・田中義太郎**

Accumulation of Arsenic in Microbial mats, Masutomi springs, Yamanashi prefecture

Kaori Nagai*, Kazue Tazaki* and Yoshitaro Tanaka**

Abstract

Spring water at Masutomi mineral springs, Yamanashi Prefecture contains abundant arsenic (As) and radon (Rn). Reddish brown, green, and white microbial mats (biomats) can be seen in the mineral springs. The biomats were observed by optical microscope, fluorescence microscope (DAPI dyeing), SEM and TEM. ED-XRF, XRD and SEM-EDX were used for chemical and mineralogical examination. Reddish brown biomats are composed of Fe, Si, and As. Green and white biomats consist of calcite. In the reddish brown biomats, bacteria accumulate Fe, Si and As form biominerals around the cell wall. White biomats contain little As, but that present is concentrated in thin layered structures in hardened biomats. This study indicated that bacteria in reddish brown biomats accumulate Fe, Si, As and Ra to form non-toxic type As and Rn in Masutomi mineral spring water.

Key words: arsenic, radon, accumulation, microbial mats, bacteria

はじめに

山梨県北部に位置する増富鉱泉は、我が国で最高の Rn 濃度をもつ鉱泉として知られており、放射能研究の観点から Ra や Rn について研究がなされてきた (Ishizu, 1915; 黒田・横山, 1948; 金井, 1989; 矢板ほか, 1991)。また、増富鉱泉の沈殿物にも Ra や As が多いことが知られている (古畑, 1944; 鈴木, 1971, 1972; 赤井, 1997)。温泉および鉱泉沈殿物の As の起源は地殻に由来し、鶏冠石 (As_2S_4)、雄黄 (As_2S_3)、砒鉄鉱 ($\text{Fe}(\text{As}, \text{S})_2$) などの硫化鉱物、またはスコロド石 ($\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、オリブ銅鉱 ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$)、アダム鉱 ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) のような Fe, Cu, Zn などの金属砒酸塩鉱物として産出する (Bhumbla and Keefe, 1994; 湊, 1998)。これらの鉱物は風化を受け、また、熱水との反応により、土壌や河川および海に亜砒酸や砒酸の形で放出される。As はしばしば地熱水にも含まれ、温泉などから湧出して河川に流入する。さらに、As は化石燃料中にも含まれ、その消費にともない大気中に放出される (Cullen and Reimer, 1989; 湊, 1998)。

本研究では、増富鉱泉において広範囲に分布する褐色、緑色および白色バイオマット (微生物被膜, microbial mats) 中

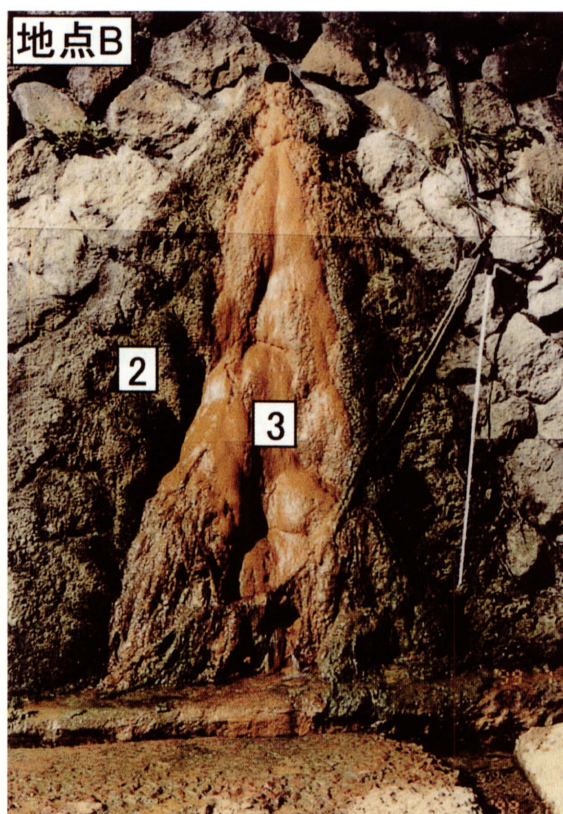
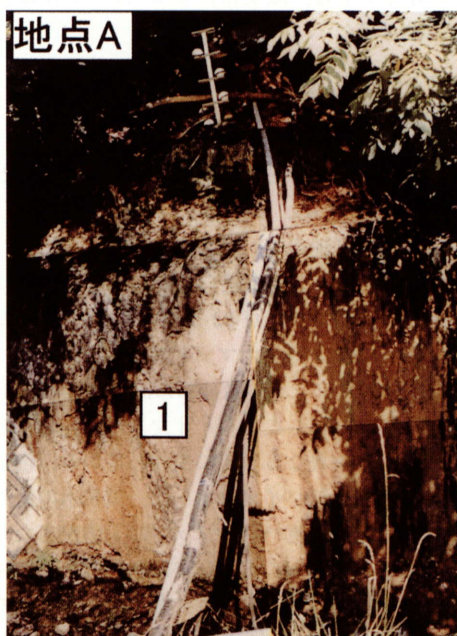
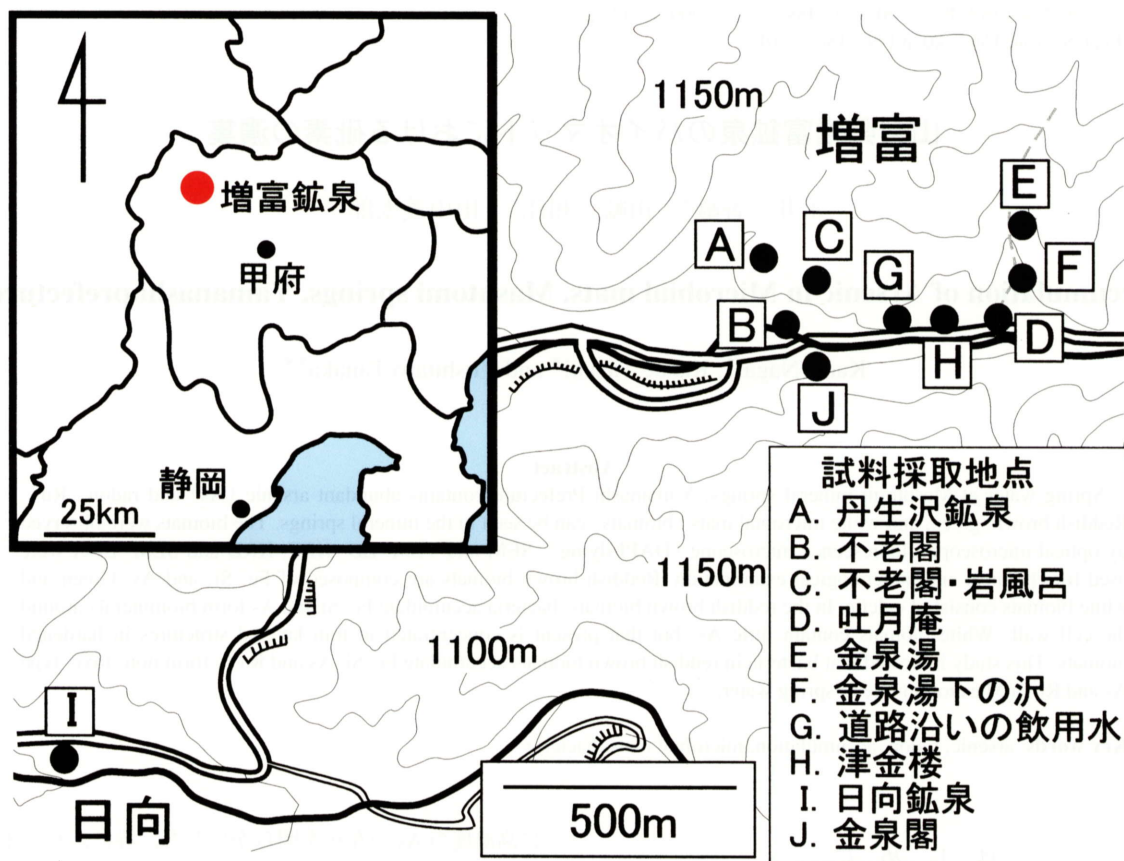
に高濃度の As の存在を明らかにした。特に、バイオマット中の As の分布や挙動、微生物による As の生体鉱物化作用について報告する。

試料および実験方法

山梨県北西部に位置する増富鉱泉において、丹生沢鉱泉 (地点 A)、不老閣 (地点 B)、不老閣・岩風呂 (地点 C)、吐月庵 (地点 D)、金泉湯 (地点 E)、金泉湯下の沢 (地点 F)、道路沿いの飲用水 (地点 G)、津金楼 (地点 H)、日向鉱泉 (地点 I)、金泉閣 (地点 J) の計 10 地点 22 ヶ所について調査および研究を行った (第 1 図)。バイオマット試料は、県道 23 号線 (増富若神子線) の増富ラジウム温泉郷に流れる本谷川沿いの鉱泉および河川より採取した。バイオマットは褐色、緑色および白色を呈し、各々異なる環境に生成している。増富鉱泉で一般に認められる褐色バイオマットは、鉱泉水の流れがあるところに存在する。緑色バイオマットは太陽が当たりわずかに鉱泉水の流れのあるところに、また、白色バイオマットは現在水の流れがないコンクリートに貼り付いた状態で認められる。地点 A から白色の (1)、地点 B から緑色 (2) および褐色 (3) のバイオマットを採取し、観察および分析を行った (第 1 図下)。地点 A は自然湧水泉であり、地点 B は地下を掘って引いた源泉が大浴場を通り河川に排水されている。なお、中央温泉研究所 (1972) によれば、地点 B の泉質は含砒素ホウ酸食塩および放射能泉であり、 Na^+ イオンが 2960.0 mg/kg、 Cl^- イオンが 3953.0 mg/kg、 HCO_3^- イオンが 1553.0 mg/kg と含有量が多いのに対して、 Fe^{2+} イオンが 9.0 mg/kg、 Mn^{2+} イオンが 0.4 mg/kg、 Al^{3+} イオンが 3.1 mg/kg と少ない。また、

* 金沢大学理学部地球学教室 〒920-1192 金沢市角間町
Department of Earth Sciences, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, 920-1192 Japan

** 国土交通省北陸地方整備局千曲川工事事務所
〒380-0903 長野市鶴賀字峰村 74
Ministry of Land, Infrastructure and Transport, Hokuriku Regional Development Bureau, Chikuma River Construction Office, Tsuruga-azaminemura 74, Nagano, 380-0903 Japan



- 1, 白色バイオマット
- 2, 緑色バイオマット
- 3, 褐色バイオマット

第1図 増富鉱泉の位置とサンプリング地点(上)および地点A、Bのバイオマット生成の現地写真。ここでは、白色(1)、緑色(2)、褐色(3)のバイオマットが観察できる。なお、増富鉱泉では10地点(A~J)、22ヶ所の水質測定および試料採取を行った。

第1表 山梨県増富鉱泉不老閣(地点B)の泉質。

(含ヒ素・ホウ酸食塩・放射能泉)

陽イオン		陰イオン・その他	
Na ⁺	2960.0	Cl ⁻	3953.0
K ⁺	336.0	SO ₄ ²⁻	549.8
Ca ²⁺	331.1	HCO ₃ ⁻	1553.0
Mg ²⁺	26.3	HAsO ₄	7.4
Fe ²⁺	9.0	H ₂ SiO ₃	140.4
Mn ²⁺	0.4	HBO ₂	213.0
Al ³⁺	3.1		

(単位;mg/kg)

中央温泉研究所(1972)より

HAsO₄の砒素化合物も鉱泉中に7.4 mg/kg存在する(第1表)。

第1図に示した10地点より採取した鉱泉水およびバイオマット試料について、下記の測定、分析および観察を行った。

1. 水質測定および放射能測定

山梨県増富鉱泉で、1998年12月12~13日および1999年7月30~31日に、10地点22ヶ所の鉱泉水および河川水のpH(水素イオン濃度)、Eh(酸化還元電位)、DO(溶存酸素量)、EC(電気伝導度)、WT(水温)の測定を行った。また、鉱泉水、河川水、バイオマット、岩石、土壌、大気および植物のβ、γ線放射能を測定した。β、γ線測定にはGeiger-Muller counter(TGS-136)を、γ線測定にはNaIサーベイメーターをそれぞれ用いた。

2. エネルギー分散型蛍光X線分析装置(ED-XRF)

バイオマットはエネルギー分散型蛍光X線分析装置(ED-XRF)(JEOL JSX-3201, Rh-Kα線源)を用いて、加速電圧30kVでFP-バルク法により定性分析および半定量分析を行った。試料は全て自然乾燥した後、乳鉢で粉末にし、真空状態で分析した。

3. X線粉末回折分析(XRD)

バイオマットの含有鉱物を調べるためにX線粉末回折分析(XRD)(RIGAKU RINT 1200)を行った。試料は全て自然乾燥した後、乳鉢で粉末にしたものを管電圧40kV、管電流30mA、CuKα線照射で3°~65°の範囲で測定した。

4. 微分干渉光学顕微鏡および蛍光顕微鏡(DAPI染色)

地点Bの褐色および緑色バイオマット中の微生物および鉱物を落射蛍光顕微鏡(Nikon OPTIPHOT-2/LABOPHOT-2;落射蛍光装置EFD-3および透過型微分干渉装置NTF-2A)で観察した。なお、フィルター(UV-1A)を通して観察すると、細胞のDNAが青色に呈するDAPI(4',6-diamido-2-phenylindole)を用いて、生息する微生物を確認した。また、地点Aの白色バイオマットは、樹脂包埋した後、薄片を作

製し、結晶構造を観察した。

5. 電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)

地点Aの白色バイオマットを樹脂包埋した後薄片を作成し、金蒸着を施して、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)(JEOL SUPERPROBE JXA-8800R)を用い、加速電圧20kV、試料電流2.0×10⁻⁸Aで元素分析を行った。

6. 走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散分析装置(EDX)

地点Bの褐色および緑色バイオマットと地点Aの白色バイオマットについて走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL JSM-5200LV)で観察を行った。褐色および緑色バイオマット試料については、試料台の上に試料片をのせ、自然乾燥の後、炭素蒸着を施して観察した。また、白色バイオマット試料については炭酸塩を溶解させ除去するために、0.01 mol/lの塩酸に10分間浸した。その後、蒸留水で洗浄し、自然乾燥させた後、炭素蒸着を行い観察した。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型分析装置(SEM-EDX)(PHILLIPS EDAX PV 9800 EX)を用いて分析した。加速電圧は15kVおよび25kVで観察および分析を行った。

7. 透過型電子顕微鏡(TEM)

地点Bの褐色バイオマットは、透過型電子顕微鏡(TEM)(JEOL JSM-2000EX)を用いて加速電圧120kVおよび200kVで観察を行った。試料は、蒸留水の入った試験管に少量入れ、約3分間超音波洗浄を行った後、数滴をマイクログリッドにのせて観察した。

結 果

増富鉱泉で採取した鉱泉水およびバイオマット試料について、測定および分析した結果を下記に述べる。

1. 水質測定結果

水質測定は1998年12月12~13日の冬と1999年7月30~31日の夏の計2回行ったが、季節による水温の変化はあるものの、水質に大きな変化は認められなかった(第2表)。増富鉱泉で測定した22ヶ所の源泉のpHは5.7~6.5、河川水のpHは7.0~7.7であった。また、褐色バイオマットが認められた地点D、J以外の地点のpHは5.7~7.2と弱酸性~中性の値を示した。緑色および白色バイオマットが認められた地点DのpHは7.3~7.5を示した。鉱泉水が流れている地点のEhは-90~193mVを示し、鉱泉水はやや還元的から酸化的である。また、津金楼(地点H;0.07mS/cm)を除く全ての地点の源泉のEC値は、8.91~12.90mS/cmと最も高く、源泉から離れるにつれて次第に低い値を示した。源泉と付近の河川のECを比較すると、源泉は河川の約10倍以上高いEC値を示した。源泉のEC値が高く、源泉から下方に離れるに従って下降するのは、河川水が加わることにより鉱泉中のイオン量が希釈されることを示唆している。また、鉱泉中のイ

第2表 増富鉱泉の水質および放射能測定結果. 測定は1998年12月12~13日(冬)と1999年7月30~31日(夏)の2回行った.

地点 冬-1998.12/12,13 夏-1999.7/30,31		pH	Eh (mV)	EC (mS/cm)	DO (mg/l)	WT (°C)	β, γ (counts /min)	γ (μ Sv/h)	場所の特徴
A	1-冬	6.3	46	9.26	3.40	20	2300	-	褐色バイオマット
	1-夏	6.3	20	10.10	3.34	27	450	0.36	がある源泉
	2-夏	6.7	9	4.80	5.16	26	300	0.11	源泉下1m
	3-冬	-	-	-	-	-	90	-	白色バイオマット
	4-冬 4-夏	7.3 7.0	143 86	0.28 0.45	10.40 7.70	2 23	- 170	- 0.07	河川水
B	1-夏	6.5	38	12.90	2.39	32	-	-	源泉
	2-夏	7.7	169	1.48	8.63	19	-	-	源泉近くの小川
	3-冬 3-夏	6.6 6.9	-10 -65	12.00 11.90	4.16 3.65	26 32	520 380	- 0.45	排水・上部
	4-夏	7.2	-90	12.60	4.16	31	1500	2.20	排水・下部
	5-夏	7.4	18	0.26	8.02	19	110	0.08	河川水
C	1-冬 1-夏	6.0 5.7	182 193	5.04 5.30	3.46 1.00	16 21	850 -	- -	褐色バイオマットが ある飲泉湯(源泉)
	2-冬	-	-	-	-	-	1800	-	褐色バイオマット
	3-冬	-	-	-	-	-	500	-	オイルスリック
	4-冬	6.3	160	10.30	1.57	17	150	-	浴室(源泉)
	5-冬	6.1	160	4.12	7.23	13	350	-	排水・上部
	6-冬	6.7	59	4.12	11.46	8	320	-	排水・下部
	7-冬	-	-	-	-	-	80	-	大気
	8-冬	-	-	-	-	-	430	-	土壌
	9-冬	-	-	-	-	-	160	-	コケ
D	冬 夏	7.5 7.3	24 -42	11.00 11.20	6.92 4.40	20 29	280 -	- -	緑色・白色バイオ マットがある排水
	E	冬	6.1	-54	10.60	1.58	30	130	-
F	1-冬	7.0	-48	6.32	7.30	15	423	-	上部
	2-冬	7.2	108	0.05	13.92	3	80	-	中部
	3-冬	7.3	8	0.77	9.77	5	140	-	下部
	4-冬	-	-	-	-	-	140	-	大気
	5-冬	-	-	-	-	-	200	-	コケ
	6-冬	-	-	-	-	-	150	-	岩石
G	1-冬	6.2	36	8.91	5.65	20	285	-	源泉
	2-冬	-	-	-	-	-	1400	-	褐色バイオマット
	3-冬	-	-	-	-	-	150	-	岩石
H	夏	6.5	-15	0.07	3.2	27	-	1.00	源泉
I	1-冬	6.5	37	9.69	5.09	13	75	-	源泉
	2-冬	-	-	-	-	-	75	-	河川水
J	1-冬	7.6	206	0.12	15.74	1	85	-	河川水
	2-冬	-	-	-	-	-	150	-	岩石

測定; 1998年12月12日~13日および1999年7月30~31日.

オン成分は上流のバイオマットに取り込まれることが考えられる。

なお、褐色および緑色バイオマットが生成している地点 B の 1998 年 12 月 12~13 日に測定した水質は、pH 6.6, DO 4.16 mg/l, Eh -10 mV, EC 12.00 mS/cm, 水温 26°C を示した。よって、地点 B は褐色バイオマットが生育しやすい環境にある。

2. 放射エネルギー測定結果

放射エネルギー測定は 1998 年 12 月 12~13 日と 1999 年 7 月 30~31 日の計 2 回行った(第 2 表)。増富鉱泉での河川水(地点 A-4, B-5, I-2, J-1)の β , γ 線の放射エネルギーは 75~170 counts/min であるのに対して、源泉(地点 A-1 冬, C-2, G-2)の β 線および γ 線の放射エネルギーは 1000 counts/min 以上と非常に高い値を示した。また、褐色バイオマット(地点 A-1~2, B-3~4, C-1~6, E, F-1, G-1~2)の放射エネルギーは 130~2300 counts/min を示し、河川水と比較すると、30 倍近い値を示した。しかし、緑色および白色バイオマット(地点 A-3, D)の β , γ 線放射エネルギーは 90~280 counts/min を示し、河川水とほぼ同量の値を示した。すなわち、褐色バイオマットは緑色および白色バイオマットに比べて β , γ 線放射エネルギーをより多く濃集していることが明らかとなった。

3. ED-XRF 分析結果

地点 A および地点 B における褐色、白色、緑色バイオマットの ED-XRF 分析結果を第 3 表に示す。地点 A, B で認められる褐色バイオマットは、主に Fe および As で構成されている。なお、第 3 表では示していないが、地点 C~I で認められる褐色バイオマットも主に Fe と As で構成されている。一方、地点 A の白色バイオマットは Ca を主とし、地点 B の緑色バイオマットは Ca および Fe で構成されている。すなわち、褐色バイオマットは白色および緑色バイオマットに比べて、より As を多く濃集している。

4. XRD 分析結果

地点 A で採取した白色バイオマット、地点 B で採取した緑色および褐色バイオマット試料の XRD 分析結果を第 2 図に示す。白色および緑色バイオマットでは主にカルサイト(CaCO_3) (3.04 Å, 2.29 Å, 2.10 Å)の強い反射が認められた。一方、褐色バイオマットでは 2.70 Å 付近に水酸化鉄鉱物と考えられるブロードな反射が認められた。すなわち、白色および緑色バイオマットと褐色バイオマットとは形成される生体鉱物が異なる。

5. 光学顕微鏡による観察結果

地点 B の褐色バイオマットを光学顕微鏡で観察した結果、黒褐色の微細粒子 (5~10 μm) の凝集が認められた(第 3 図 a)。この試料に DAPI 染色を施して蛍光顕微鏡下で観察したところ、青色の蛍光を発した(第 3 図 b)。よって、褐色バイオマット中には微生物が多数生息していることが明らかである。

地点 B の緑色バイオマットを光学顕微鏡で観察した結果、

第 3 表 地点 A および B におけるエネルギー分散型蛍光 X 線分析結果。

試料	丹生沢鉱泉 (地点 A)		不老閣 (地点 B)	
	褐色	白色	褐色	緑色
Na	-	-	n.d.	tr.
Mg	-	-	n.d.	tr.
Si	4.0	2.7	4.4	2.4
P	0.5	0.2	0.4	0.2
S	0.2	0.8	0.2	1.2
K	0.7	-	0.6	n.d.
Ca	9.2	93.1	8.5	80.4
Mn	0.9	0.4	0.5	0.5
Fe	55.7	1.7	55.1	11.5
Ni	-	-	tr.	tr.
Cu	-	-	tr.	tr.
Zn	-	-	tr.	tr.
As	28.4	0.3	29.7	3.0
Sr	0.4	0.8	0.5	0.7
Total	100.0	100.0	99.9	99.9

(単位:wt%)

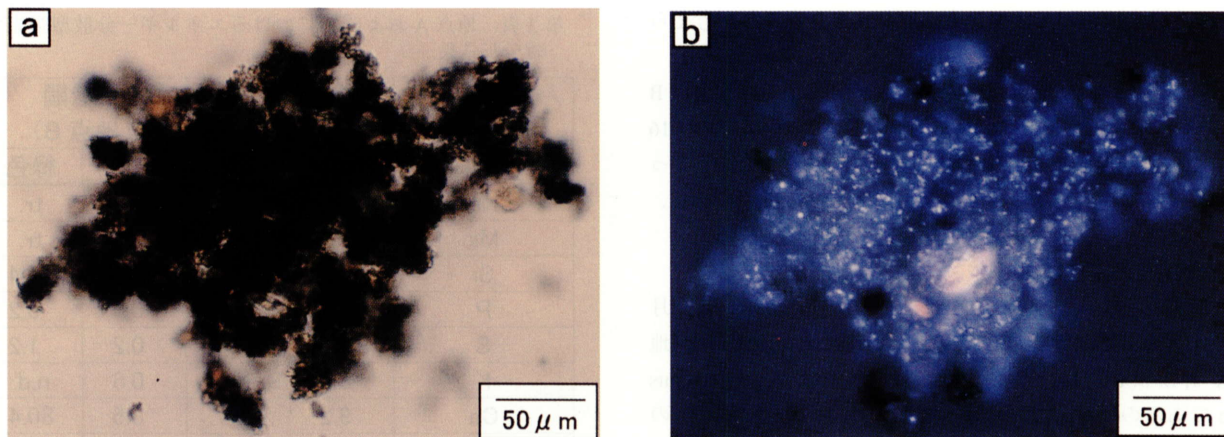
n.d.; not detected, tr.; trace

珪藻および糸状菌が顕著に認められた。DAPI 染色を施して蛍光顕微鏡下で観察したところ、青色の蛍光を発し、緑色バイオマット中にも多くの微生物が生息していることが明らかである。

地点 A の固化した白色バイオマットを薄片にし偏光顕微鏡で観察を行った(第 4 図)。結晶の成長方向は上方である。直交ニコルでは菱形のへき開が顕著であり、かつ多色性を示すことから、カルサイトの存在が示唆された。このことは、XRD 分析結果(第 2 図)と一致する。第 4 図から、層状構造の間隙が狭く結晶の密な層(a:約 4 μm)と間隙が広く結晶の疎な層(b:約 2 μm)が扇状に積層している。密な層は半透明でやや褐色を帯びた犬牙状結晶である。疎な層は褐色、灰色あるいは黒色を帯びた粒状の結晶である。また、両者の境界には黒色や赤褐色の層(矢印:約 20 μm)も認められた。このような積層の変化が認められることは、カルサイトの結晶成長を左右する環境の変化が存在したことを示唆している。

6. 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) による分析結果

地点 A の固化した白色バイオマットについて EPMA を用いて元素分析を行った(第 5 図)。反射電子像より、結晶の密な層(a)と疎な層(b)の境界に白い線が認められる(矢印)。元素濃度分布図では、広い範囲に Ca の分布が認められ、密な層と疎な層の境界には Si, Fe および As の濃集が明らかである(矢印)。従って、光学顕微鏡で確認された層(第 4 図(矢印))の境界は As, Fe, Si の元素の濃集と一致する。すなわ



第3図 地点Bの褐色バイオマットの光学顕微鏡写真。

(a) 黒褐色の微細粒子および珪藻が認められる。

(b) 地点Bの褐色バイオマットにDAPI染色を施して蛍光顕微鏡で観察すると、微細粒子のコロニー中に青色の蛍光を発する微生物の存在が確認された。

ち、矢印の時期に多量のAsが濃集する環境があったことを示唆している。

7. 走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散分析装置 (EDX) による観察および分析結果

地点Bの褐色バイオマットをSEMで観察すると、膜状物質に覆われた球状の微粒子(直径約 $0.5\mu\text{m}$)の連結が認められた(第6図A)。微細粒子の一つ(矢印)をSEM-EDX分析した結果、Fe, Si, Ca, Asの顕著なピークおよびCu, Znの弱いピークを示した(第6図B)。また、EDXによる元素濃度分布図から、Feが高濃度に検出された部分からAsも検出された(第6図C)。CaおよびSiはほぼ全体から検出された。

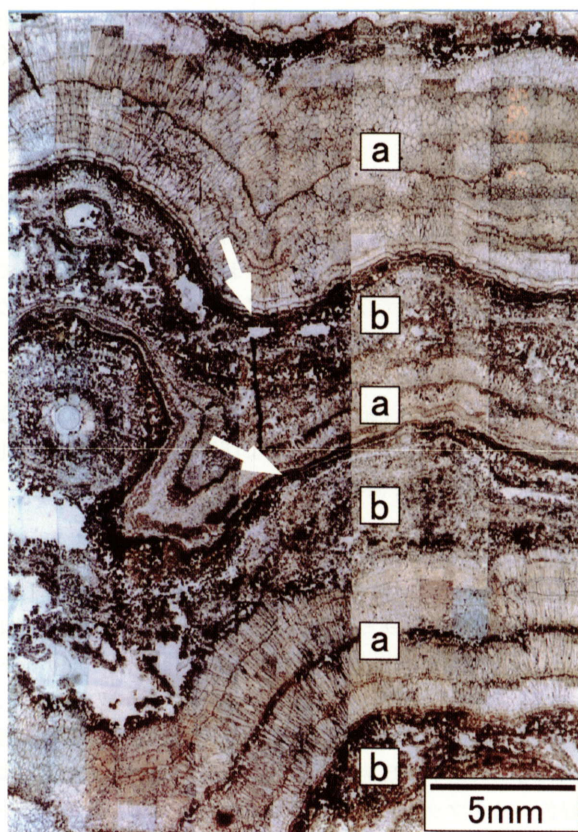
また、地点Bの緑色バイオマット中に見られる珪藻の附着物をSEM-EDXで観察および分析した結果、Si, Ca, Feおよび少量のAsが認められた(第7図)。さらに、塩酸処理を行った地点Aの固化した白色バイオマットのSEM-EDX分析でも、珪藻の殻にSi, Ca, Feの顕著なピークとともにAsとSのピークも認められた。

8. 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果

地点Bの褐色バイオマットを透過型電子顕微鏡で観察した結果、糸状菌(幅 200nm) (第8図(a))が認められ、その細胞壁には薄膜状の粘着性物質および約 $10\sim 20\text{nm}$ の非晶質の微粒子(第8図(b))が存在した(第8図)。SEM-EDX結果から、この微細粒子はFeおよびAsを含んでいることが示唆される。

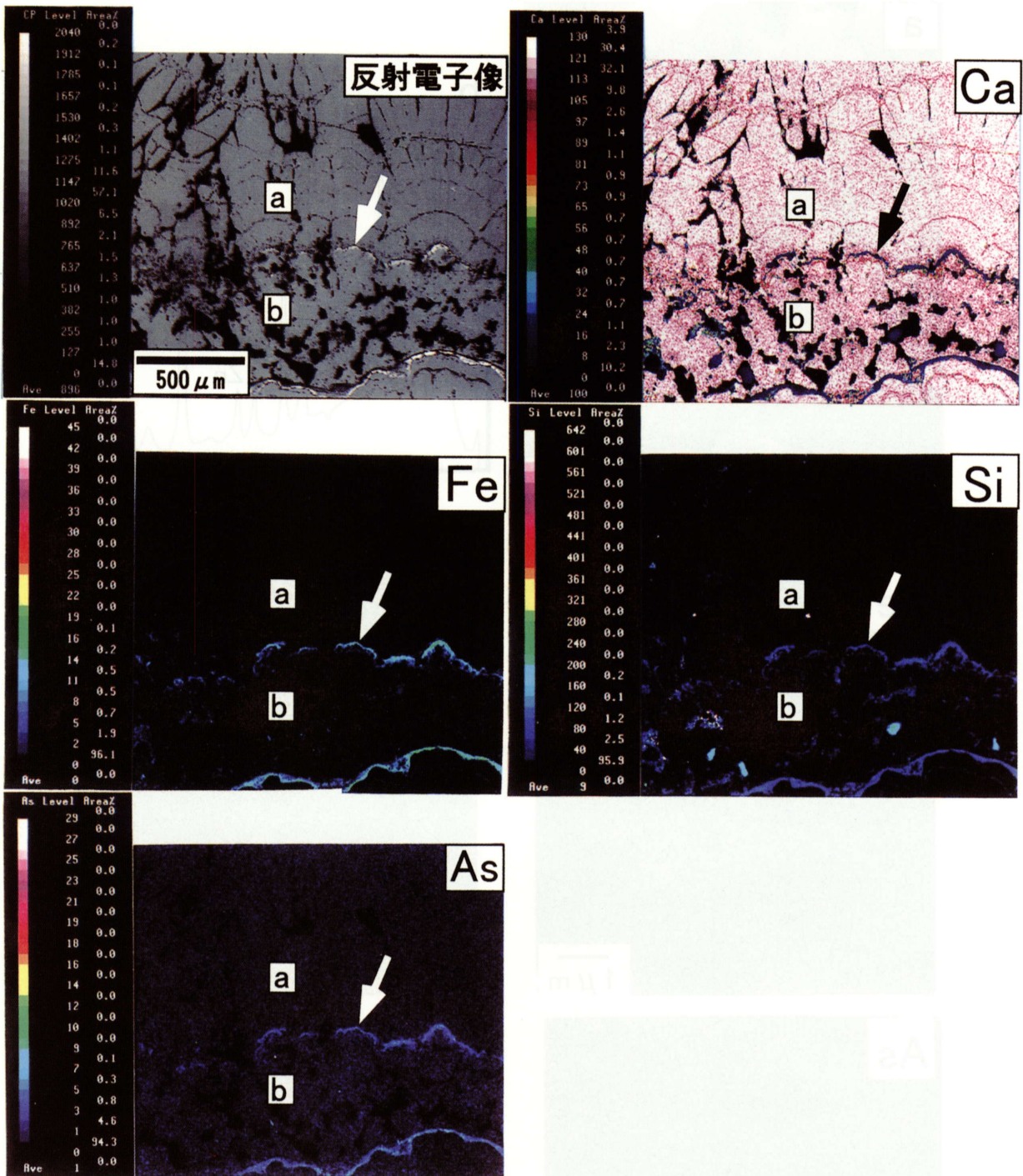
考 察

Asは同族元素であるNやPと似た性質を持つ。Asの単体は化学的に不安定であり、水和性も高く、FeやMnと結合しやすい性質を持っている。Asの化学形態は水に溶解したとき、pH7で HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_3 , As, AsH_3 という



第4図 地点Aの白色バイオマットの薄片の光学顕微鏡写真。高結晶部分(a)と低結晶部分(b)が交互に重なっている。部分的にAsが濃集している(矢印)。

形を取り、酸性溶液では溶解度は低く、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(Newman et al., 1998)。また、AsはFeと共沈することが報告されている(鈴木, 1971)。その共沈過程については、水中よりも堆積物中にAsが移動すること(Cullen and Reimer, 1989)や、亜



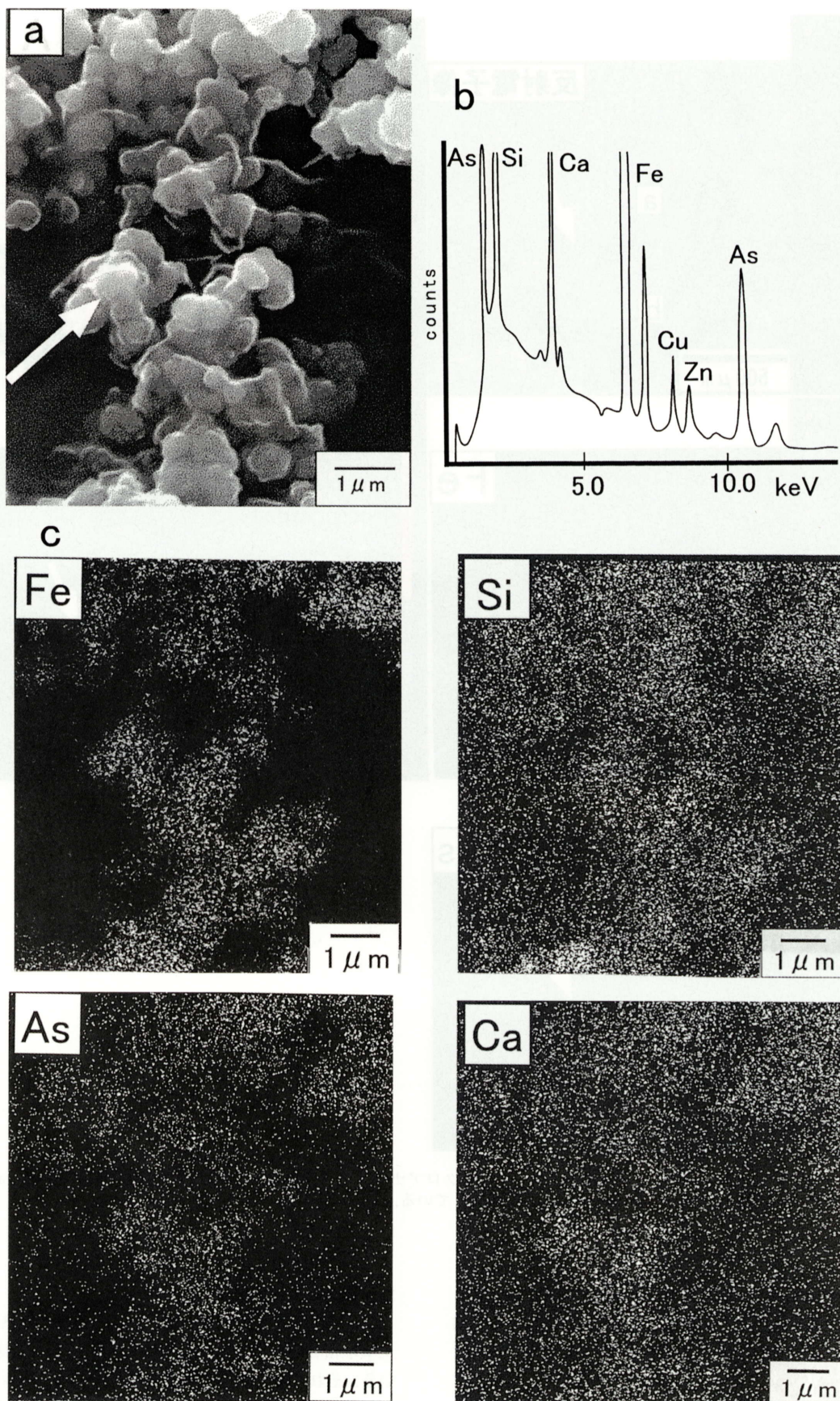
第5図 地点Aの白色バイオマットの電子プローブマイクロアナライザーによる元素濃度分布写真。高結晶部分(a)と低結晶部分(b)の境界(矢印)にFe, AsおよびSiが濃集している。

硫酸塩が実験下において金属の酸化物に吸着すること (Manning and Goldberg, 1997) など化学的な作用について知られているが、微生物とAsとの相互作用についての報告は少ない。

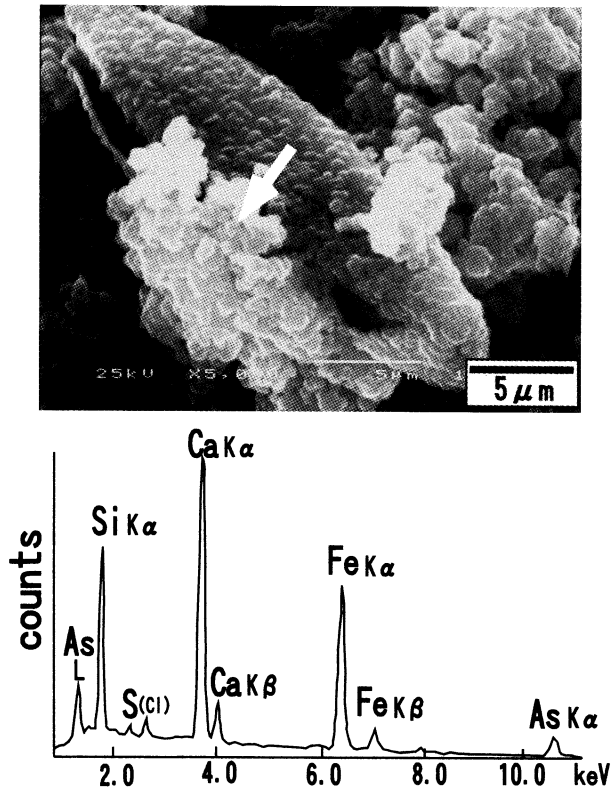
本研究では、増富鉱泉で採取したバイオマットの観察および分析結果から、Asと微生物の関係および放射能元素と微生物の関係について考察する。

1. Asと微生物の関係

我々の身の回りの河川、湖沼、海、温泉、地熱地帯、火山、土壌堆積物などほとんどの水圏と地殻には微生物が生息している。それらの微生物は集合体を作り、フィルム状、被膜状、マット状、テラス状などの多種多様な構造物を作っている。この構造物がバイオマットであり、バイオマット中では多くの微生物が多種多様な生体鉱物を作りだし、水中の溶存イオ



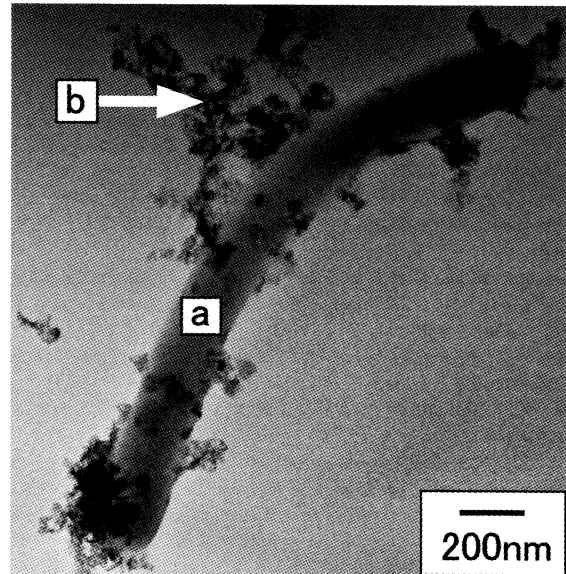
第6図 地点Bの褐色バイオマットの走査型電子顕微鏡写真(a)とエネルギー分散分析(b)(矢印は点分析地点)および(a)の観察範囲のFe, As, Si, Caの濃度分布図(c). Feが高濃度に検出された部分にはAsおよびSiも濃集している.



第7図 地点Aの白色バイオマットの走査型電子顕微鏡写真とエネルギー分散分析。珪藻の表面に付着する球粒状物質(矢印)はCa, Si, Feを主とし, Asも含む。

ンを固定している (Lowenstam and Weiner, 1989; Simkiss and Wilbur, 1989; 田崎, 1991; Tazaki et al., 1996; 岸上ほか, 1999; Tazaki, 1999)。本研究から, 褐色バイオマットによるAsの濃集が明らかになった。褐色バイオマット中には珪藻および糸状菌などの微生物が共存しており, FeとAsの共沈作用をコントロールしている可能性がある。また, Feイオンを取り込む微生物がFeと結合しやすいAsを同時に取り込んでいることも考えられる。一方, 白色バイオマットにおいて, カルサイトの中に微量のAs, Feが珪藻の付着物として存在していたことから, 珪藻によるAsの濃集の可能性も示唆された。

Asが生体内に入り込むと, 細胞中でエネルギー生産を行う電子伝達系では, リン酸を酸化させる過程において, イオン半径がほぼ等しいPとAsが置換され, 系が停止する。その結果, 体のエネルギーとなるATPの合成を阻害し, 毒性が生じるものと推定されている (桜井, 1996)。多量のAsは動植物にとって有害であるが, Asを選択的に取り込み蓄積するバイオマットが存在すると言うことは, Asに耐性を持った微生物が存在していることを示唆している。また, Sun et al. (1999)は, AsがMnと共存することによって生物に対するAs特有の有害性を失うことが報告されている。よって本研究では, 微生物がFeとAsの鉱物を作ることによって, 有毒性のAsイオン形態から無毒性のAs鉱物形態に変化させていることも考えられる。



第8図 地点Bの褐色バイオマットの透過型電子顕微鏡写真。微生物(a)の周囲に非晶質の微細粒子(b)が覆っている。

2. 放射エネルギーとバイオマットとの関係

通常, 自然界における β , γ 線放射エネルギーは約50~100 counts/minと言われている。本研究による褐色バイオマットの β , γ 線放射エネルギーはこの20倍の値を示したことから, 褐色バイオマットはAsだけでなく, β , γ 線放射エネルギーも共に濃集していることが明らかになった。古畑(1944)によれば, Ra含量はFeおよびAl含量とほぼ比例関係にある。Raは β , γ 壊変によって, より安定なRnに変わる。すなわち, 褐色バイオマット中でFe, Asと共にRnも共沈して安定状態にあると考えられる。Schwertmann (1988)およびSchwertmann and Taylor (1989)によれば, 水酸化鉄鉱物は有毒元素, 重金属, 放射能核種を鉱物表面に吸着させたり, 構造中に入れたりして固定する役割を持つと考えられている。すなわち, 水酸化鉄を主とする褐色バイオマットは放射性元素であるRaおよびRnを取り込みやすいと考えられる。

ま と め

山梨県増富鉱泉にみられる褐色バイオマット中にはFeやSiとともにAsが多量に含まれている。AsはCaを多量に含む白色バイオマットよりもFeを多量に含む褐色バイオマットに多く存在している。また, 固化した白色バイオマットは, 一時期, Fe, Si, Asを多量に濃集する環境があったことを示す層状構造が認められた。球菌, 桿菌, 珪藻は鉱泉中からFe, As, Raを濃集し, Asを有毒なイオン形態から無毒性な鉱物形態に, Raを安定なRnに変える働きをもつことが考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり, 田崎研究室のゼミ生の協力を得た。

ここに感謝申し上げます。また、本研究の一部に、文部科学省科学研究補助金基盤 B (代表, 田崎和江) を使用した。

文 献

- 赤井純治, 1997, バクテリアも関わる鉄・砒素からなる温泉沈殿物—地下水砒素汚染機構への視点—。地学教育と科学運動, 特別号, 60-69.
- Bhumbla, D.K. and Keefer, R.F., 1994, Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In: J. O. Nriagu, (Ed.), *Arsenic in the environment*, New York, Wiley, 51-82.
- Cullen, W.R. and Reimer, K.J., 1989, Arsenic speciation in the environment. *Chem Rev*, **89**, 713-764.
- 古畑 威, 1944, 山梨県増富鉱泉沈殿物のラジウム含量。日化, **65**, 465-467.
- Ishizu, R., 1915, The mineral springs of Japan with tables of analyses, radioactivity, notes on prominent spas and list of seaside resorts and summer retreats, St. Louis, In; *The Panama-Pacific International Exposition*.
- 金井 豊, 1989, 山梨県増富鉱泉における温泉沈殿物の化学組成。地球化学, **23**, 77-83.
- 黒田和夫・横山裕之, 1948, 強放射能泉中におけるラジウムの同位元素。日化, **69**, 122-125.
- 岸上佳史・桜山和美・田崎和江・上島雅人・渡辺弘明, 1999, 尾小屋鉱山における重金属の微生物による固定。地球科学, **53**, 19-28.
- Lowenstam, H.A. and Weiner, S., 1989, *On Biomineralization*. Oxford University Press, New York, 324 p.
- Manning, B.A. and Goldberg, G., 1997, Adsorption and stability of arsenic (III). *Environ Sci Technol*, **31**, 2005-2011.
- 湊 秀雄, 1998, 砒素をめぐる環境問題—自然地質・人工地質の有害性の無害性。東海大学出版社, 地質環境と地球環境シリーズ 4, 201 p.
- Newman, D.K., Ahmann, D. and Morel, F.M.M., 1998, A Brief Review of Microbial Arsenate Respiration. *Geomicrobiology*, **15**, 255-268.
- 桜井 弘, 1996, 金属は人体になぜ必要か。講談社, 160-164.
- Schwertmann, U., 1988, Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: *Iron in Soils and Clay Minerals*, Stucki, J.W., Goodman, B.A. and Schwertmann, U. (Eds.), NATO ASI ser. **217**, Chap. 9.
- Schwerrmann, U. and Taylor, R.M., 1989, Iron oxides. In: *Minerals in Soil Environments*, Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds), Soil Science Society of America, Book Series **1**, Chap. 8.
- Simkiss, K. and Wilbur, K.M., 1989, *Biomineralization cell biology and mineral deposition*. Academic Press, 337 p.
- Sun, X.H., Doner, H.E. and Zavarin, M., 1999, Spectroscopy study of arsenite [As III] oxidation on Mn-substituted goethite. *Clays and Clay Miner.*, **47**, 474-480.
- 鈴木勸子, 1971, 鉄質沈殿物中の砒素。日化, **92**, 792-794.
- 鈴木勸子, 1972, 石灰華中のヒ素。地球科学, **5**, 24-27.
- 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.
- Tazaki, K., Ishida, H. and Fyfe, W.S., 1996, Bacteria as nucleation site for authigenic minerals. *Jour Geol Soc Japan*, **102**, 866-878.
- Tazaki, K., 1999, Architecture of biomats reveals history of geo-, aqua-, and bio-systems. *Episodes*, **22**, 21-25.
- 中央温泉研究所, 1972, 北巨摩郡須玉町増富鉱泉における温泉地質調査報告。山梨県温泉調査資料集。
- 矢板 毅・大関香織・木村 幹, 1991, 山梨県増富鉱泉およびその周辺に湧出する温泉水の化学組成。地球化学, **25**, 49-58.

(受付: 2001 年 11 月 30 日, 受理: 2001 年 12 月 10 日)