

論文

薩摩硫黄島北平下海岸の Al を含む白色海水中に生息する
バクテリアと Al-鉱物の生成

佐藤 一博*, 田崎 和江**, 朝田 隆二**

Formation of Al-minerals with bacteria in white Al-rich seawater at Kitabirashita beach,
Satsuma-Iwojima Island, Kyushu, SW Japan

Kazuhiro Sato*, Kazue Tazaki** and Ryuji Asada**

Abstract

Al-biomineralization of alunite, variscite, gibbsite and boehmite was observed in white seawater containing high concentrations of Al at Kitabirashita beach, Satsuma-Iwojima Island, Kyushu, Southwest Japan. The white seawater at Kitabirashita beach has been investigated every year since 1997. The color and distribution of this white seawater have been different in each investigation. ICP-MS analysis of the white seawater showed high concentrations of Al (475.0 ppm), Fe (120 ppm) and Si (58 ppm), suggesting that hydrothermal fluids including such elements emanated from the seafloor in this area. XRD analysis reveals that the first precipitates deposited in a container from extracted white seawater contain halite (NaCl), alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), boehmite ($AlO(OH)$), and variscite ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$). After 10 months, precipitates deposited in the container comprised halite, gibbsite ($Al(OH)_3$) and boehmite. SEM and TEM observation of these deposits found that bacilli and cocci type bacteria were covered with fine spherical grains or flakey materials. Especially, the bacteria inhabiting in the precipitate after 10 months possessed flakey materials covering thin films. EDX analysis of the precipitates showed that the minerals occurring around bacterial cell walls were rich in Al. Electron diffraction patterns of the flakey materials identified gibbsite with diffraction rings at 2.5 Å (021), 2.1 Å (312) and 1.5 Å.

Bacteria tolerant to high Al (Al-resistant bacteria) may be useful for Al-rich polluted soils associated with bioremediation plants.

Key words: Bacteria, aluminium, alunite, variscite, gibbsite, boehmite, Al-biomineralization, white seawater, Satsuma-Iwojima Island

1. はじめに

薩摩硫黄島は、喜界カルデラの外輪山南端にそって位置し、硫黄岳を中心とする火山島であり、その周囲の海岸には、多数の海中温泉が噴出している(小野ほか 1982)。その温泉の水質は、場所により異なり、海水と混合することで、白色、黄色、赤褐色を呈している。これらの変色海水温泉は、噴出してくる熱水の成分により、鉄の多い場所には赤褐色の変色海水温泉が生じ、バクテリアによる鉄のバイオミネラリゼーションが確認されている(四ヶ浦・田崎 2001)。一方、無色透明の強酸性(pH 1.7)である東温泉には、出湯小米による珪酸のバイオミネラリゼーションが報告されている(朝田・田崎 2000)。しかし、Al を多量に含む白色海水中におけるバイオミネラリゼーションについては、まだ報告されていない。

薩摩硫黄島の調査は、1997 年、1998 年、1999 年、2000 年、そして 2002 年の計 5 年間、連続して行われているが、そ

のつど変色海水の規模や分布は少しずつ異なっているが、海中からの熱水による同様の変色が認められている。従来、野外での熱水噴出口における水質調査の他、野外での微生物の固定、変色海水の現場でのフィルタリングを行った試料を実験室に持ち帰り、マイクロ情報を得ることで、微生物の生態系とバイオミネラリゼーションを明らかにしてきた。それらの研究では、Fe-Mn, Si, S, Ca, 粘土鉱物などのバイオミネラリゼーションについては報告されてきたが、Al を主成分とする鉱物生成の報告はほとんどされていない。

本研究の北平下海中温泉の pH 8.0, 20°C の微好気条件下においてバクテリアの細胞壁に Al を含む微粒子が形成している観察結果は、白色海水の由来を示唆しているのみならず、海底からの熱水噴出が海洋に与える影響や軽金属が生態系に与える影響、そして Al を主とするバイオミネラリゼーションを考える上でも重要である。なお、薩摩硫黄島の地質や硫黄火山の変質鉱物については、Hamasaki (2002) に詳しく報告されている。それによれば、硫黄岳の頂上クレータの内側には、石英、トリデイマイト、クリストバライト、非晶質シリカと少量の自然硫黄が産する。また、硫黄岳より 10~40 m 下った小岳および大谷平周辺には、クリストバライトの他、多量の Alunite の産出が報告されている。なお、変質し

* 金沢大学大学院自然科学研究科生命・地球学専攻
Division of Global Environmental Technology and Science, Graduate
School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

** 金沢大学理学部 地球学科
Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University

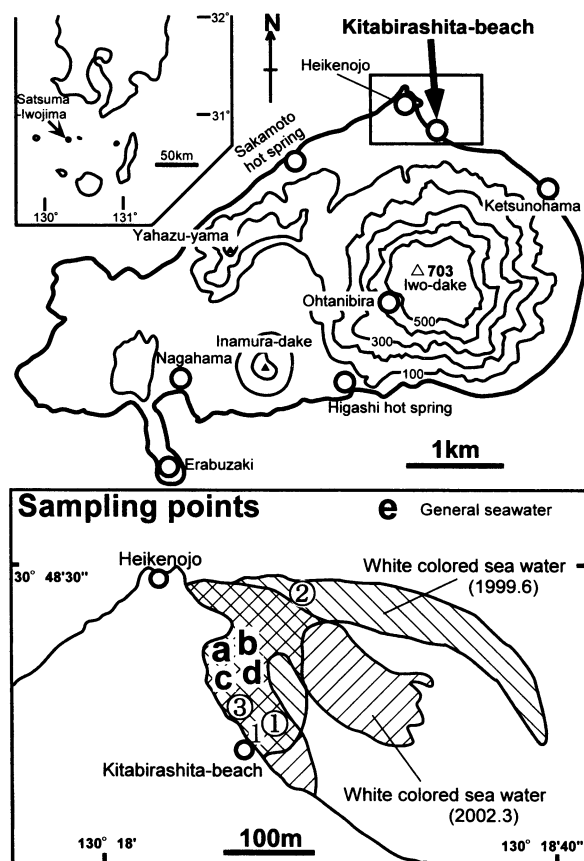


Fig. 1. Location map of Satsuma-Iwojima Island, Kyushu, SW Japan. ①~③ and a~e: Measurement and sampling points of water chemistry of white-colored seawater in 1998, 1999 (①~③) and 2002 (a~e), shown in Table 1.

ていない流紋岩溶岩中には SiO_2 (71~72 wt%) と Al_2O_3 (14%) が含まれており、陸上で、変質が進行するとともに Al_2O_3 は 1% 前後に減少し、珪質化が進む。一方、流紋岩溶岩が熱水変質を受けて、残留(溶出)した Al_2O_3 で Alunite が生成するので海底熱水噴出孔でも同様の反応が示唆されてきた。1997 年の第 1 回の薩摩硫黄島調査で、北平下海岸の白色海水に Al が豊富に含まれていることは、田崎ほか(1997)に報告されている。

海底熱水噴出系およびその周辺の生態系は化学進化と生命の起源の視点からも興味深い対象であるが、浅海底の熱水噴出後の好気環境下でのアルミニウムの挙動については不明な点が多い。本研究において、北平下海中温泉のアルミニウムを多量に含む白色海水中に認められたバクテリアは酸素に対する感受性や酸素耐性の獲得または、欠如という観点においても興味深い。すなわち、海底熱水噴出孔が化学進化と還元環境下での生命の起源とすると、北平下海中白色温水系は、現在の好気性海水との漸移的な過程を示していると考えられる。

2. 試料および実験方法

鹿児島県薩摩硫黄島の北平下海岸において、1997 年、1998 年、1999 年、2000 年および 2002 年と連続的に調査を行った。本研究においては、北平下海岸で採取した白色海水の特徴とそこに生息する微生物について記述した。さらに、採取した試料をそのまま室温にて保存したところ、経時的に微生物種や化学組成に変化が見られたので、それについても記述した。Fig. 1 に硫黄島の位置と白色海水の採取位置を示した。また Fig. 2 は、北平下海岸の断崖から撮影した白色海水の様子であり、およそ 500 m にわたって、海岸近くの海水が白色~淡黄色に弧をえがいて変色しているのがわかる。変色海水は採水器を用いて海面下約 4 m から採取した。採取した変色海水は船上にて、水素イオン濃度 (pH) (HORIBA 製; カスタニー-LAB pH メーター F-24), 酸化還元電位 (Eh) (HORIBA 製; カスタニー-ACT Eh メーター D-13), 電気伝導度 (EC) (HORIBA 製; カスタニー-ACT 導電率メーター ES-12), 溶存酸素 (DO) (TOA 製; DO METER DO-21 P) の測定を行った。また、この変色海水の溶存イオンを調べるため、採取した試料は直ちに $0.22 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、体積比 1% の割合で濃硝酸を添加し、pH を 2 以下に保った状態で実験室に持ち帰った。溶存イオンの測定は、誘導結合プラズマ源質量分析計 (ICP-MS; Hewlett Packard, 4500 series) を用いた。

2002 年の調査において、採取した白色海水をサンプル瓶に密封した状態で放置しておくと、2~3 時間で沈殿物が生じた (Fig. 3)。その沈殿物を落射蛍光・微分干渉顕微鏡 (NIKON 製, OPTIPHOT-2/LABOPHOTO-2; 落射蛍光装置 EFD-3, および透過型蛍光微分干渉装置 NTF-2 A) により観察を行った。落射蛍光顕微鏡で観察の際には、DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) 染色を行い、波長が 365 nm の紫外線照射によって DNA やクロロフィルの有無を確認した。また、その沈殿物を自然乾燥させ、メノウ乳鉢で粉碎した粉末試料を無反射板 (Si の単結晶) に詰め、鉱物組成を X 線粉末回折分析 (XRD; 理学電気製, RINT 2200 型) により測定した。X 線粉末回折分析は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて電圧値 40 kV, 電流値 30 mA, ステップ幅 0.020° , スキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ で分析を行った。沈殿物および微生物の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-5200 LV) を用いて、加速電圧 15 kV で観察し、同時に 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 製, EDAX PV 9800 STD) を用いて、元素分析を行った。観察の前に試料は、2.5% グルタルアルデヒドを用いて化学固定し、 t -ブチルアルコールで水分を置換し、凍結乾燥された。凍結乾燥された試料をカーボンの両面テープで真鍮製の試料台に接着し、カーボン蒸着を施し観察した。さらに、沈殿物中の微生物と鉱物を透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JSM-2000 EX) を用いて、加速電圧 120 kV で観察を行った。TEM 観察のために、沈殿物をイオン交換水に懸濁させ、スポイトで一滴吸引取り、カーボンで補強された銅製のホルンバル支持膜付グリッドにのせ、観察試料とした。

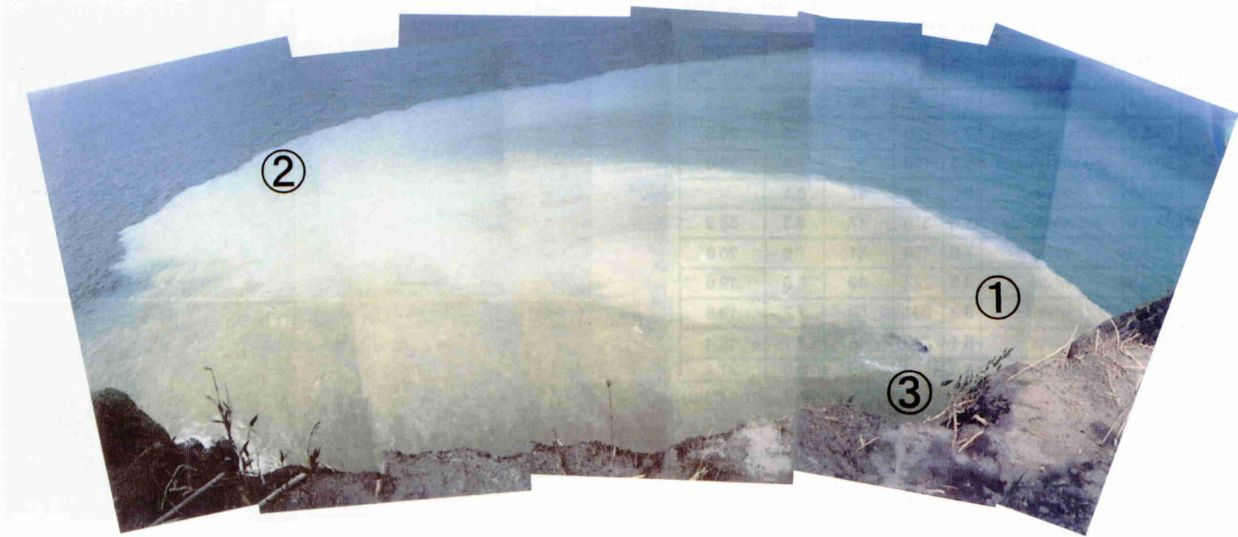


Fig. 2. View of Kitabirashita beach, Satsuma-Iwojima Island showing arched white seawater.



Fig. 3. Closed experimental system of the precipitation deposited in the extracted white seawater (arrow).

3. 結 果

3.1 水質測定

北平下海岸における変色海水の pH, Eh, EC, DO, 水温の測定結果を Table 1 に示す. 北平下海岸の水質は, 海水の色や場所によって変化する. 変色海水は海岸から約 500 m にわたって円弧をえがいて分布し, 岸から沖に向かって黄褐色~淡黄色~白色へ漸的に変化する (Fig. 2). 1998 年採取の白色海水 (1) は pH 5.9, Eh 65 mV であり, 1999 年採取の黄褐色海水 (①) と比較し, やや酸性, 酸化している (pH 4.7, Eh 230 mV). 褐色海水 (②) は pH 5.5, Eh 170 mV とその中間を示した. 白色海水 (②) はほぼ褐色海水と同じ値を示し, pH 5.0, Eh 180 mV であった. 一方, 変色海水中の透明な海水 (③) は pH 1.6, Eh 370 mV と強酸性, 酸化状態を示し, 有色海水と大きく異なっている.

2002 年採取の白色海水 (a~d) は pH 7.8~8.3, Eh 154~240 mV であり, 1998 年, 1999 年と比較するとアルカリ性である. 変色海水近傍から採取した無色透明な通常の海水 (e) の pH は 8.3, Eh は 123 mV であった. すなわち, 1998 年から 2002 年に採取された変色海水は弱酸性, やや酸化状態を示した. 一方, 有色海水の EC, DO および水温は, 1998 年~2002 年採取の試料は, それぞれ 47~51 mS/cm, 6.6~8.1 mg/l, 19.4~25.8℃ を示し, ほぼ通常の海水 (e) の値を示して

いる.

1999 年採取の透明な海水③は, EC 17 mS/cm, DO 5.3 mg/l, 水温 58.8℃ であり, いずれの値も他の有色海水と大きく異なる. 特に水温が 58.8℃ を示すことから, 1999 年採取の透明な海水③は海底に噴出する熱水を反映していることが示唆される.

ICP-MS による変色海水中の溶存イオンの分析結果を Table 2 に示す. 変色海水 (①, ②) の化学組成は, 透明な海水③と大きく異なっている. 透明な海水③は熱水の化学組成を示す. すなわち, 変色海水 (①, ②) の Na, Mg, K, Ca イオン濃度が高く, 一般的な海水 (松尾, 1989) に含まれる濃度とはほぼ同じ値を示している. 一方, 透明な海水③は, Na (960 ppm), Mg (85 ppm), K (n.d.), Ca (150 ppm) が低いのが特徴である. しかし, Fe (120 ppm), Al (475.0 ppm), Si (58 ppm) のイオン濃度は逆に 8~10 倍高い値を示している. ここで, Fe と Al イオン濃度に相関関係が認められる.

3.2 白色海水沈殿物

白色海水中に数時間で形成した沈殿物 (Fig. 3) を微分干渉顕微鏡で観察したところ, 白色~淡緑色を呈する 1~15 μm の鉱物片が多数認められた. その鉱物片の周辺には, 半透明~褐色の微粒子が存在し, 凝集している (Fig. 4 a). DAPI 染色後, 蛍光顕微鏡下において微生物の DNA を青色に発光させると, 凝集沈殿物中には多数の微生物が存在していることが確認された. それらの微生物は球菌, 桿菌, 糸状菌でコロニーを作っている. なお, 黄色を発光する球状物質は紫外線による鉱物の自家蛍光と考えられる (Fig. 4 a'). さらに, 鉱物片の周囲を高倍で観察すると, 褐色の球状微粒子 (1 μm 以下) で構成されていることが明らかであり (Fig. 4 b), その中には, 短桿菌 (1.0~1.5 μm × 0.5 μm) や球菌 (0.5 μm) の生息が認められる (Fig. 4 b').

採取直後の白色海水沈殿物を X 線粉末回折分析すると, Alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$) (3.00 Å, 2.92 Å, 2.34 Å), Boehmite

Table 1. Physical characteristics of white seawater in 1998, 1999 and 2002 at Kitabarashita beach, Satsuma-Iwojima Island, Kyushu, SW Japan.

Sampling points	date	colored seawater	pH	Eh (mV)	EC (mS/cm)	DO (mg/l)	water temp.(°C)
1	98.6.4	white	5.9	65	50	6.6	25.3
①	99.6.6	yellowish-brown	4.7	230	49	7.4	25.8
	99.6.7	brownish-white	5.5	170	50	7.8	25.0
②	99.6.3	white	5.0	180	47	8.1	-
③	99.6.6	transparency	1.6	370	17	5.3	58.8
a	02.3.9	white	7.8	154	51	7.5	20.6
b	02.3.9	white	8.3	227	49	8.0	19.6
c	02.3.9	white	8.3	201	50	7.7	19.8
d	02.3.9	white	8.1	240	48	7.7	19.4
e*	02.3.9	transparency	8.3	123	48	8.0	21.4

(*: control, -: no data)

Table 2. Chemical characteristics of white seawater in 1999 at Kitabarashita beach, Satsuma-Iwojima Island, Kyushu, SW Japan. (ppm)

Sampling points	date	colored seawater	Na	Mg	K	Ca	Fe	Al	Si
①	99.6.5	reddish-brown	11000	1220	380	210	7	23.0	5
	99.6.6	yellowish-brown	12500	1300	420	300	4	3.7	4
	99.6.7	brownish-white	12000	1200	420	200	12	60.0	7
②	99.6.3	white	12000	1300	400	200	3	0.4	5
③	99.6.6	transparency	960	85	n.d.	150	120	475.0	58
General seawater*			11033	1325	413	423	1.4	0.002	2

(n.d.: not detected *: 松尾, 1989)

(AlO(OH)) (5.97 Å), Variscite (AlPO₄ · 2 H₂O) (4.33 Å, 5.42 Å, 4.85 Å), Halite (2.82 Å, 2.00 Å, 1.63 Å) が認められた (Fig. 5). なお, 沈殿物中には同定できない小さい反射も存在する (印のない反射). 一方, 常温で 10 ヶ月放置した後の鉱物種は, Boehmite (6.08 Å), Gibbsite (Al(OH)₃) (4.80 Å, 4.39 Å), Halite (2.82 Å, 2.00 Å, 1.63 Å) と同定された. また, 3.49 Å, 3.02 Å に未同定のピークの反射が存在する.

沈殿物中の微生物の詳細な観察と元素の濃度分布を走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散分析により, 観察した結果, 採取直後の沈殿物中には球状, 繊維状, 螺旋状などの多様な形態が認められた. それらは, 球状の微粒子の中に, 生物起源と推測される螺旋状の形態 (Fig. 6 a) や, 繊維状物質が 0.5 μm の球状物質の集合体を絡めている様子 (Fig. 6 b), 0.2 μm の繊維状物質の中に, 8 μm の球体や 1 μm 球体といった大きさの異なる球体 (Fig. 6 c) が, それぞれ認められる. Fig. 6 d に示す 0.5 μm の均一な球状物質の集合体は, EDX 分析により, Al, P, Fe の顕著なピークと Si, S, Cl, K が認められる (Fig. 6 d inset). なお, 光学顕微鏡で認められた球菌や桿菌は沈殿物中の微粒子と区別することが困難であるため, 確認はできなかった. 一方, 室温で 10 ヶ月間保存した沈殿物を観察すると, 球状の微粒子が認められなくなった. そして, 沈殿物中には球菌や桿菌が認められ, それらの細胞周囲には Al が含まれていることが明らかになった. 沈殿物の一部分に桿菌 (1.0 μm × 0.5 μm) が多数認められる (Fig. 7 a). 沈殿物 (基質の部分) の化学組成は Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca で構成されているのに対し (Fig. 7 ①), 桿菌の集合体の部分は, それらの元素に Al と P が加わっている (Fig. 7 ②). なお, 桿菌の集合体に含まれる P は, 細胞膜のリン脂質に由来すると考えられることから, Al のみが桿菌に濃集していることを示唆する. また, 3.0 μm × 8.0 μm のフレック状物質

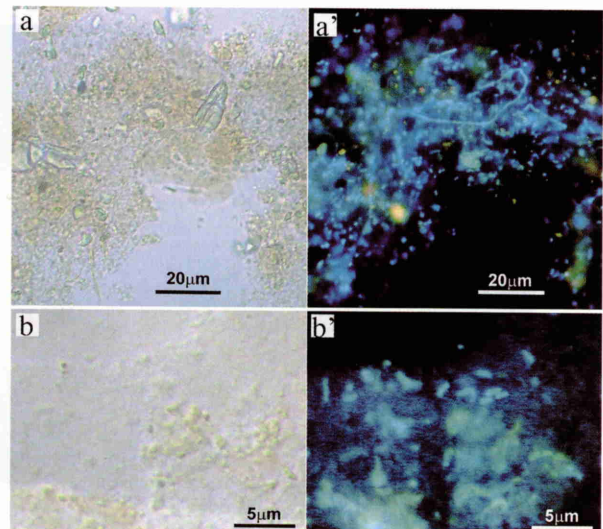


Fig. 4. Optical micrographs of the precipitation deposited in the extracted white seawater showing some mineral particles (a, b). DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) stained epifluorescence micrographs show fluorescent blue that indicate the presence of DNA in bacterial cells (a', b').

に球菌が認められる (Fig. 7 b 矢印). 微生物を含むフレック状物質全体の化学組成は, Al の顕著なピークその他, Na, Mg, Si, P, S, Cl, Ca, Fe で構成されている (Fig. 7 b inset).

沈殿物中の微生物細胞と鉱物を透過型電子顕微鏡により観察を行った結果を Fig. 8 に示す. 採取直後の沈殿物中には, 微生物の細胞表面に鉱物の形成が認められた. 沈殿物中には, 光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で認められた球菌, 桿菌と同じ大きさの微生物が認められ, それぞれ, その細胞表面にフレック状の物質や数 10 nm サイズの微粒子が形成している (Fig. 8 a, c, d). Fig. 8 b は Fig. 8 a で認められる微生物の細胞に形成したフレック状物質と同様の形態を示すものであり, しばしば, 数 10 nm の中空の微粒子が認められる. 一方, 微生物の細胞周囲に形成する微粒子は, 球菌の細胞周囲を覆うように存在するものや (Fig. 8 c), 桿菌の特に末端部に微粒子が凝集するものが認められる (Fig. 8 d). 細胞の周囲や末端部に付着する微粒子は, 10~50 nm の球状の粒子で

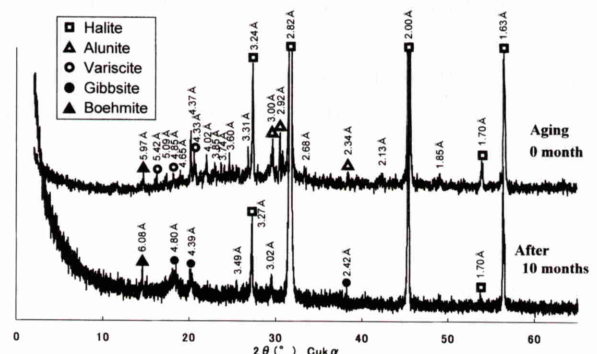


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of the precipitate deposited from the extracted white seawater just after sampling (0 month) and 10 months later.

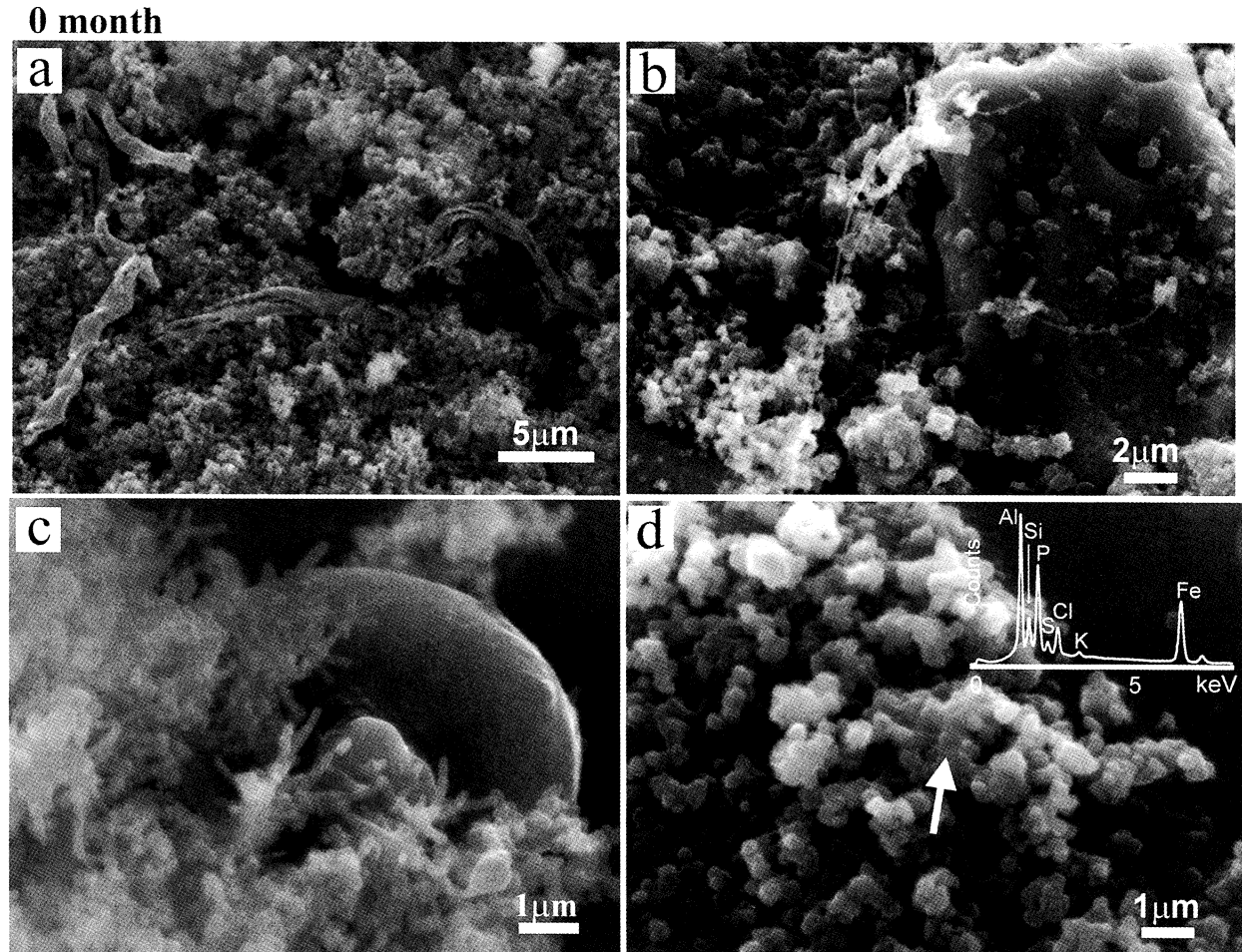


Fig. 6. SEM micrographs and the EDX spectrum of the precipitate just after sampling (0 month) of extracted white-colored seawater, showing various morphologies, such as spherical, fibrous and spiral shapes (a, b and c). The EDX spectrum of spherical particles (d) show high concentrations Al, P and Fe associated with traces of Si, S, Cl and K. The analytical points are indicated by arrows.

構成され (Fig. 8 e), それらは電子線回折の結果から, 2.7 \AA , 2.0 \AA , 1.3 \AA , 1.1 \AA 付近に弱いリングを示し, 低結晶性の Al-鋳物と考えられる (Fig. 8 f).

一方, 採取後 8 ヶ月経過した沈殿物は, 採取直後の沈殿物中に認められた球状の粒子は確認できず, 主にフレーク状物質で構成され, 微生物が濃集している様子が観察された (Fig. 9). 桿菌 ($2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) の末端部にフレーク状物質が形成しており (Fig. 9 a), Fig. 9 b はそのフレーク状物質の拡大写真である. フレーク状物質の電子線回折は, 2.5 \AA (021), 2.1 \AA (312), 1.5 \AA (330) に付近に弱いリングを示し, Gibbsite と考えられる (Fig. 9 c). また, 桿菌 ($1.0 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$) の周囲には高密度な鋳物が形成され, 全体を薄い被膜が覆っている (Fig. 9 d).

採取後 10 ヶ月を経過した沈殿物は, フレーク状の鋳物が主な構成物質であり, それらと球菌, 桿菌がコロニーを形成している (Fig. 10). また, 8 ヶ月後の試料と同様に球菌 ($1 \mu\text{m}$) とフレーク状鋳物の周囲は薄い被膜で覆われている (Fig. 10 a). また, 桿菌 ($1.0 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$) も同様に, フレーク状鋳物を形成し, それらの周囲も薄い被膜で覆われている (Fig. 10 b). すなわち, 8 ヶ月経過した沈殿物と初期の沈殿

物を比較すると, 全体を覆う被膜の有無に違いが認められる. さらに, 10 ヶ月経過した後の沈殿物は膜状物質の外縁が, 樹枝状を呈しているのに対し (Fig. 10 a, b), 8 ヶ月経過後の沈殿物はフレーク状であり, より鋳物質であることが特徴的である (Fig. 8 b, 9 b, 10 c). すなわち, 10 ヶ月経過後の沈殿物は, 電子線回折により 2.3 \AA (311), 1.4 \AA (600) 付近に弱いリングを示すことから, Gibbsite に鋳物化していると考えられる (Fig. 10 d).

4. 考 察

本研究のアルミニウムに富む白色海水において, バクテリアの細胞表面に Al の濃集が認められた. バクテリアの細胞表面には球状の微粒子やフレーク状の Gibbsite が認められることから, Al-鋳物のバイオミネラル化過程が観察された. さらに, 白色海水中に生成した沈殿物の経時変化の実験により, わずか 10 ヶ月の間で鋳物や微生物の種類・形態が変化している結果は, 自然界の長い時間単位と比較すると自然界に大きなインパクトを与えることを示している.

アルミニウムは生体において, 種々の毒性や抗菌作用, 疎

After 10 months

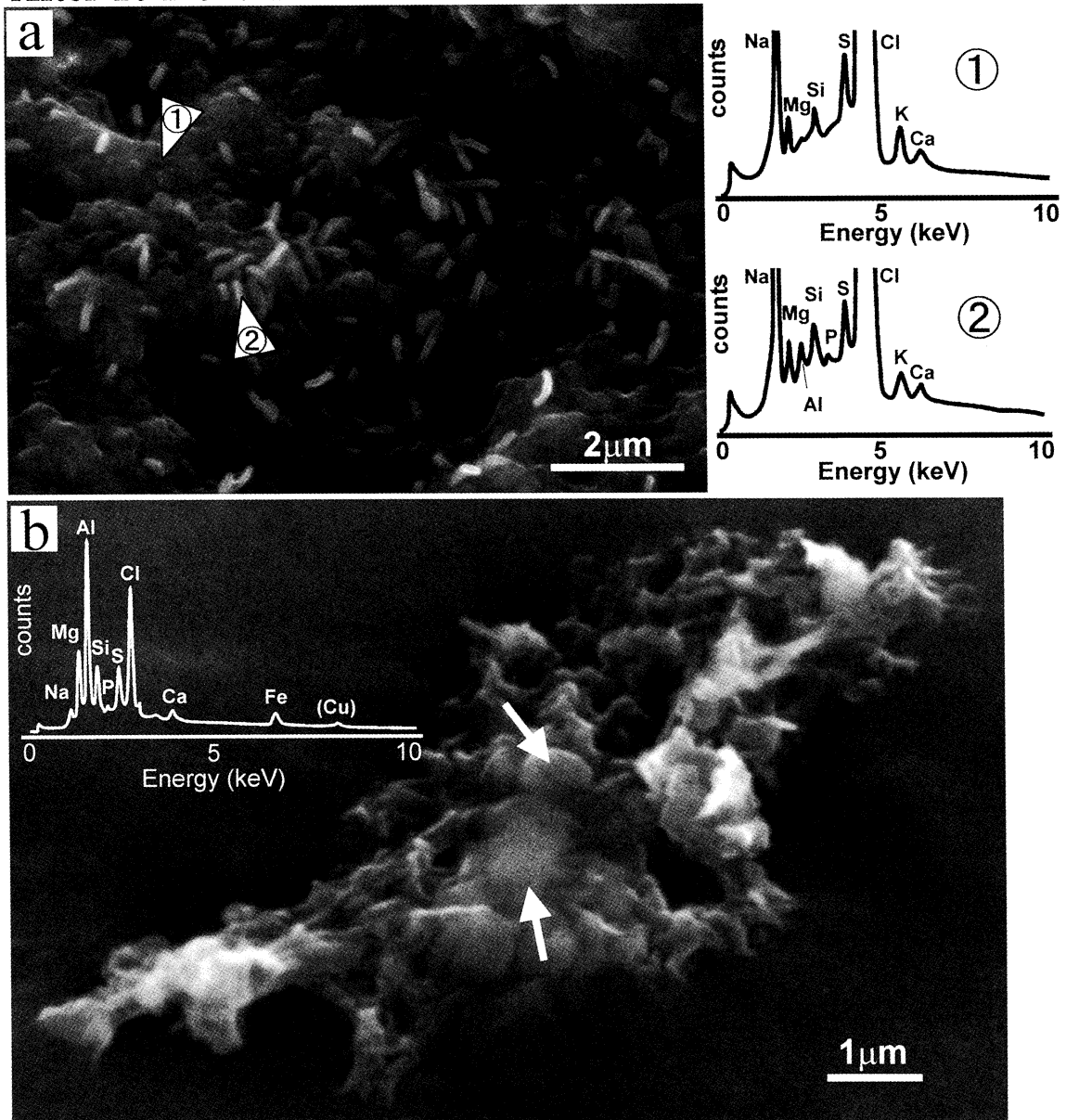


Fig. 7. SEM micrographs and the EDX spectra of the precipitate deposited after 10 months, showing bacillus (a) and coccus (b, arrow) type bacteria. The EDX spectra of the precipitate (background, ① trigona) and bacillus (② trigona) show the presence of Al and P around the bacillus bacterial surface (①, ②). Coccus type bacteria and precipitated materials also contain high concentrations of Al and Cl, and associated traces of Na, Mg, Si, P, S, Ca and Fe (b, inset). Cu peaks are due to brazen SEM stub.

外効果をもたらす元素の一つであると報告されてきた (Konishi et al. 1994; Wolfgang and Brigitte 1994). その例がアルツハイマー病である。アルツハイマー病は、過度のアルミニウムが脳内に蓄積することで、引き起こされることが知られている (長野ほか 1995)。

アルミニウムは単位重量あたりの強度が大きいことや成型加工を施しやすく、腐食に強い等のすぐれた特徴をもつことから、産業分野だけでなく、日常生活においても欠かすことのできない材料となっている。しかし、微生物の出す酸や微生物の付着による濃淡電池などが原因で、アルミニウムの腐

食が引き起こされ、飛行機の墜落事故などが発生してきた (松永ほか 1998)。また、アルミニウム耐性を持つ *P.simplicissimum* sp. はクエン酸を生成し、土壌を酸性化することで赤泥からアルミニウムを多量に溶出することが知られている。一方、茶畑から検出した耐酸性能力のあるコリネバクテリウム (*Corynebacterium* sp.) は、アルミニウムイオンを細胞内に取り込み、菌体外たんぱく質に吸着し、細胞内に尿素を形成してアンモニアを体外に排出する。すなわち、*Corynebacterium* sp. は、土壌中のアルミニウムを取り除き、土壌を中性化する能力をもっている (横山ほか 2000)。

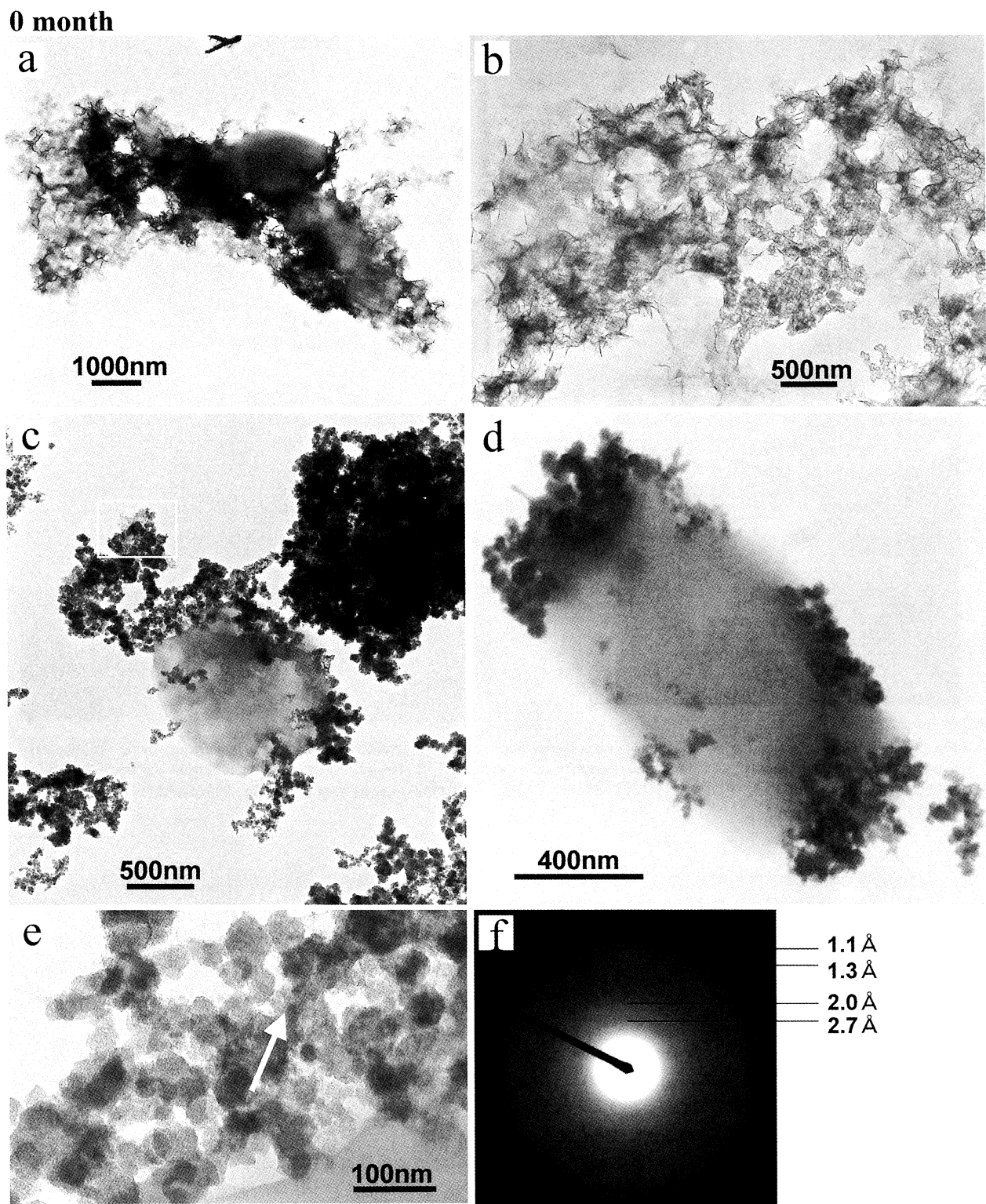


Fig. 8. TEM micrographs of the precipitate deposited just after in sampling, showing cocci and bacillus type bacteria covered with flakey materials (a) and fine spherical grains 50 nm in diameter (c, d). Especially, fine spherical grains form in the both side tips of bacilli bacterium (d). Closeup micrographs of flakey materials (b) and fine spherical grains (e). The diffraction pattern of fine spherical grains (e, arrow) identifies a poorly-crystalline mineral with 2.7 Å, 2.0 Å, 1.3 Å and 1.0 Å reflections (f).

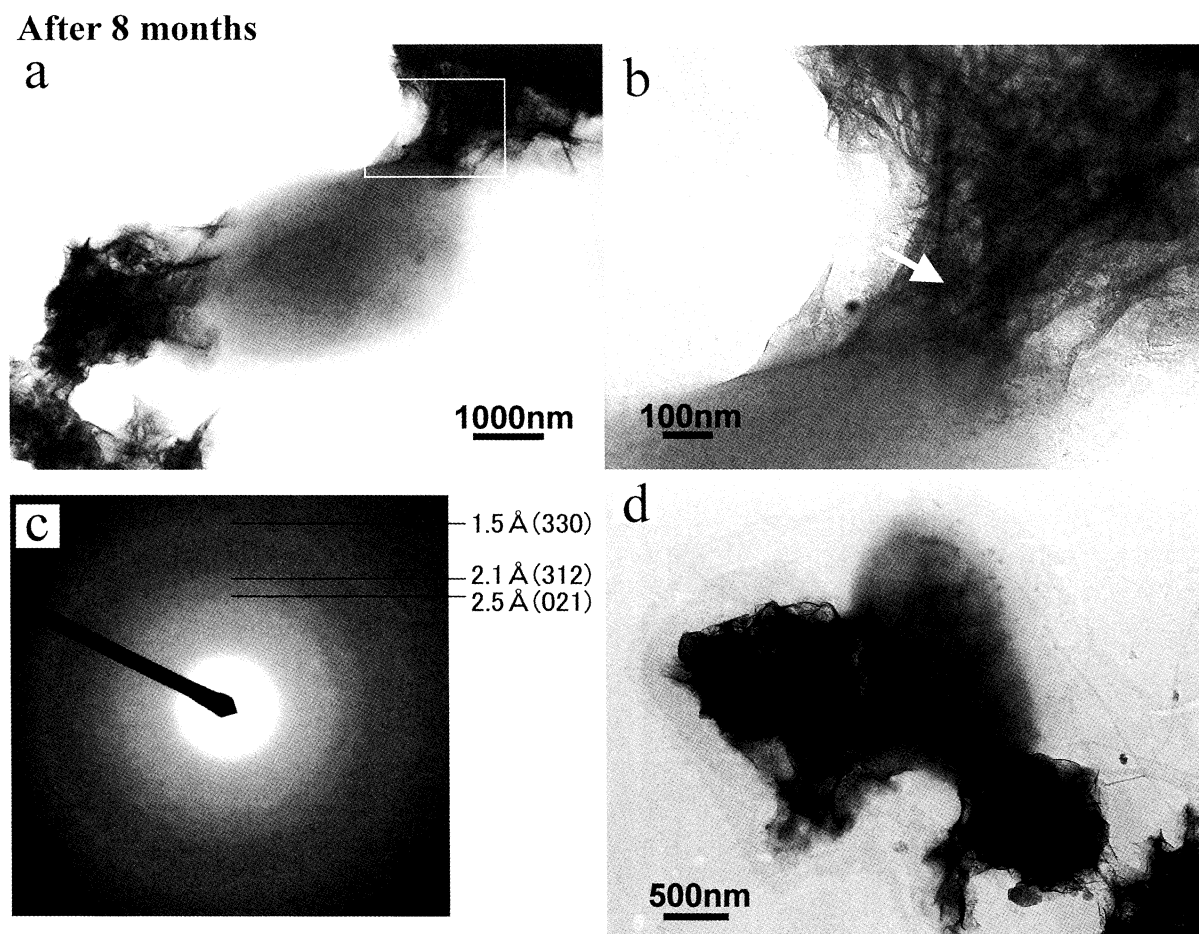


Fig. 9. TEM micrographs of the precipitation deposited after 8 months in the extracted white seawater, showing bacilli type bacteria covered with flakey materials (a). Closeup micrograph of flakey materials (b). The diffraction pattern of the flakey materials (b, arrow) identifies gibbsite with 2.5 Å (021), 2.1 Å (312) and 1.5 Å rings (c). Bacillus type bacteria and flakey shaped gibbsite covered by thin films (d).

Fig.11 に沈殿物中の鉱物と微生物の経時変化をまとめた。経時変化の実験は閉鎖系であり、単純に自然界に適用することはできない。しかし、わずか10ヶ月で変化が認められたことは、海岸近くの水溜り等の物質循環が遅い環境に適用できると考えられる。白色海水から沈殿物が形成した直後は、Alunite や Boehmite, Vaciscite, Halite, 未同定の鉱物が認められるが、10ヶ月後には Gibbsite と Boehmite, Halite, 少量の未同定鉱物が認められるだけである (Fig. 5)。これらは pH 8 前後の白色海水中で溶出・生成した結果、このような鉱物種を示したと考えられる。また、鉱物種が変化する閉鎖系において、細胞壁にフレーク状鉱物を形成している球菌・桿菌が10ヶ月後にも認められたことは、この種の微生物はアルミニウムに耐性があることを示している。さらに、沈殿物に認められた8ヶ月後と10ヶ月後の違いは、微生物とその細胞壁に形成する鉱物を覆う被膜の形態と構造が変化していることであり、微生物の代謝活動の結果と考えられる。バイオミネラリゼーションに関する報告において、微生物の周囲を覆う酸性ムコ多糖類が鉱物形成の役割を担っていることが報告されてきた (e.g. Beveridge, 1981)。本研究で認められた微生物を覆う膜状物質 (Fig. 9 d, Fig.10 b) も酸性ムコ多糖類と

類似し、細胞壁の Al-鉱物形成に微生物が関与していることを示している。

本研究では、薩摩硫黄島北平下海岸のアルミニウムイオンに富む白色海水 (475.0 ppm) 中において、バクテリアによる Al-鉱物の形成とその変化過程を明らかにした。この結果は、土壌改良、汚染環境の修復、そして将来的にはアルミニウムによる健康障害の治療法の糸口になると考えられる。

5. ま と め

薩摩硫黄島北平下海岸のアルミニウムイオンに富む白色海水 (475.0 ppm) において、バクテリアによる Al-鉱物の形成とその変化過程を走査型および透過型電子顕微鏡により明らかにした。バクテリアの細胞表面に Al イオンの濃集が生じ、Alunite と Variscite が初期に形成される。閉鎖系において、約10ヶ月後には、高結晶度の Boehmite と Gibbsite へと変化したことを X 線粉末回析分析により明らかにした。また、8~10ヶ月後の Al に富んだコロニーは薄い被膜に覆われていることが特徴的である。

After 10 months

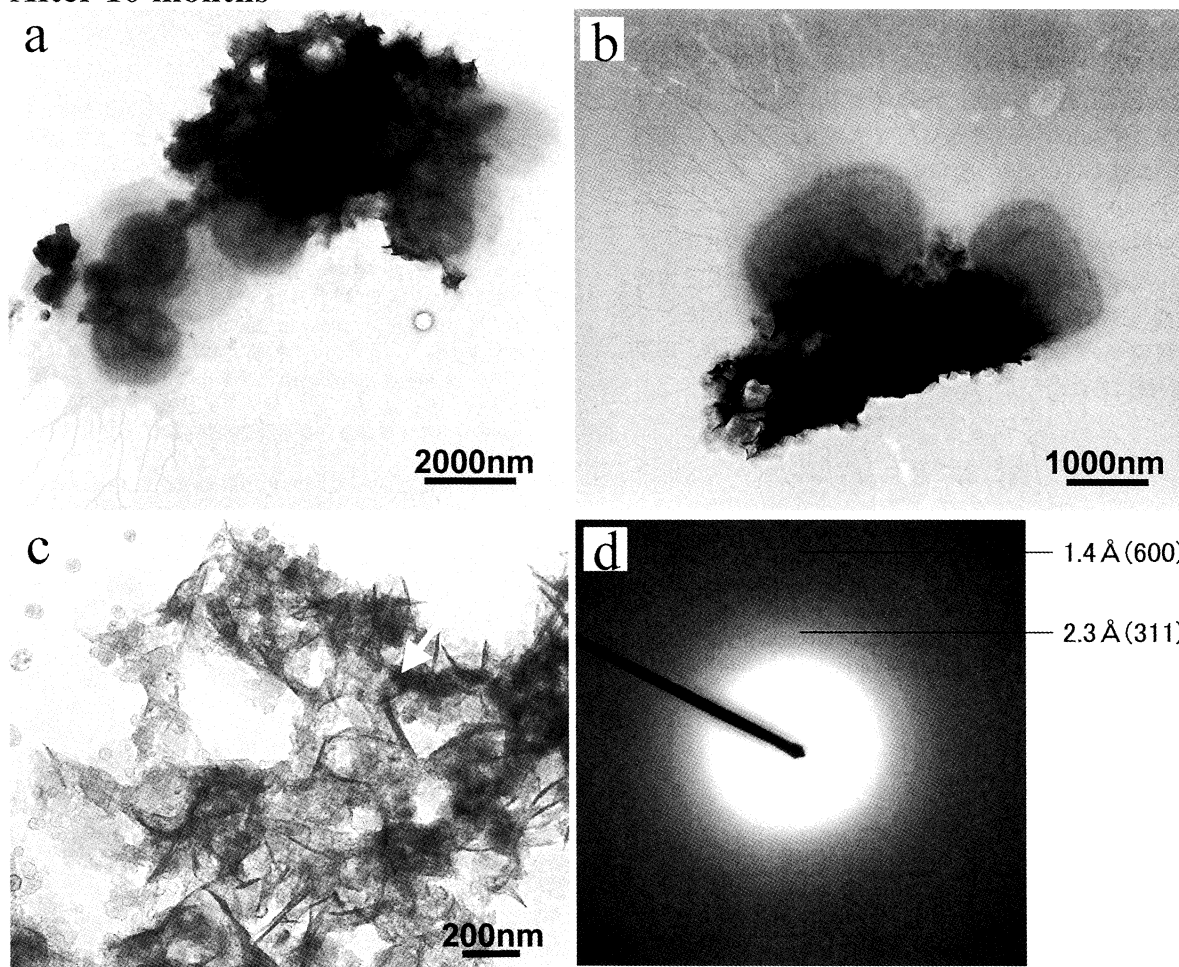


Fig. 10. TEM micrographs of the precipitation deposited after 10 months, showing coccus and bacillus type bacteria with flakey materials covered by thin films (a, b). The thin films grow radially from bacillus bacterial cell (a, b). Closeup of flakey materials (c). The diffraction pattern of the flakey materials (c, arrow) identify gibbsite with 2.3 Å (311) and 1.4 Å reflections (d).

Aging time	0 month	8 months	10 months
Mineral formation	Alunite Boehmite Variscite Halite		Boehmite Gibbsite Halite
Bacterial types	Bacillus Coccus	Bacillus Coccus	Bacillus Coccus
Biomineral formation on the cell wall	<p>Al-rich grains spherical minerals</p>	<p>Al-rich flakes thin films</p>	<p>Al-rich flakes radial growth of thin films</p>
	<p>flake-like minerals</p>	<p>Gibbsite 2.5 Å (021) 2.1 Å (312) 1.5 Å (330)</p>	<p>Gibbsite 2.3 Å (311) 1.4 Å (600)</p>
		Formation of thin films on the surface of cell wall	

Fig. 11. Sumarized biomineralization processes of Al-minerals associated with bacteria in Al-rich white seawater.

謝 辞

1997年の第一回薩摩硫黄島調査には俵 健二博士、四ヶ浦 弘博士、上島雅人博士、1998年の第二回調査にはカナダ・ウエスタンオンタリオ州立大学の W.S.Fyfe 博士、1999年の第三回調査には佐藤 努博士、石田義人氏、海洋科学技術センターの小松徹史博士にご同行いただいた。また、2002年の第五回調査の際には、広島大学生物生産学部の長沼 毅博士、付属練習船豊潮丸のクルーおよび乗船した研究者の皆様大変お世話になった。上記の方々に感謝申し上げます。なお、本研究の一部には文部省科学研究費補助金(代表、田崎和江)が使用された。

引用文献

- 朝田隆二・田崎和江(2000)酸性温泉中の単細胞藻イデユコゴメのコロニー形成に伴うシリカの生体鉱物。地質学雑誌, 106: 597~608.
- Beveridge T J (1981) Ultrastructure, Chemistry, and Function of the Bacterial Wall. *International review of cytology*. 72: 229~317.
- Hamasaki S (2002) Volcanic-related alteration and geochemistry of Iwodake volcano, Satsuma-Iwojima, Kyushu, SW Japan. *Earth Planets Space*, 54: 217-229.
- Konishi S, Souta I, Takahashi J, Ohmoto M and Kaneko S (1994) Isolation and characteristics of acid- and aluminum-tolerant bacterium. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 58 (11): 1960-1963.
- 松尾禎士(1989)地球化学, 講談社, 240 p.
- 松永 是・伊藤 武・中山鶴雄・村山智正・宇佐美正博・五嶋伸隆(1998)電気殺菌による微生物制御~海洋プランクトンから食品・医薬品工場まで~。「電気殺菌による微生物制御技術の開発動向」セミナー講演録, (社) NTS, 東京, 172 p.
- 長野哲雄・大倉一郎・高木 誠・矢野重信(1995)季刊化学総説-微量金属の生体作用. 学会出版センター, 27: 107-118.
- 小野昇司・曾屋龍典・細野武男(1982)薩摩硫黄島地域の地質. 地域地質研究報告, 地質調査所, 72 p.
- 四ヶ浦 弘・田崎和江(2001)微生物が促進する砂粒の膠結 薩摩硫黄島にみられるバイオテラス. 粘土化学, 40: 229~241.
- 田崎和江・松本和也・赤井純治・青木 渉・朝田隆二・加藤裕将・大野源広・四ヶ浦 弘・俵 健二・上島雅人・渡辺弘明・山本啓之(1997)バイオマット-身近な微生物がつくる生体鉱物-金沢大学. 64 p.
- Wolfgang K and Brigitte S (1994) *Bioinorganic Chemistry : Inorganic elements in the chemistry of life*. John Wiley & Sons, 343-350 p.
- 横山能史・土居洋一・惣田媯夫・小堀英和・角田真一・大石英子(2000)酸性土壌の微生物修復による緑化工法の開発. 日本緑化工学会誌, 25: 475~478.

(受付: 2003年11月4日 受理: 2003年12月11日)