

論文の内容の要旨

論文題目 **The effects of microorganisms on the formation of iron minerals and
the distribution of toxic metals**
(鉄鉱物形成と有害元素分配への微生物の影響)

笠間 丈史

1. はじめに

地球表層の物質循環に微生物活動が大きく関わっていることが指摘されている (例えば Beveridge et al. 1983). 微生物は有害元素が多量に存在するような苛酷な環境でも成長することができ, 極地から深海まで至るところに生息している (例えば Milodowski et al. 1998). このような生息分布からも微生物が地球全体の環境に与える影響は多大なものであり, 元素の移行や循環に重要な役割を果たしていることが予想される. 最近 20 年間の研究で微生物が Fe や Cu, U などの元素を濃集することが確実になってきた (Richardson 1995). しかしながら, 元素の移動において, 微生物の役割やその環境に与えるインパクト, その反応機構については曖昧な部分が多く, 定量的な議論が必要である. 本研究では微生物による地球化学的インパクトを定量的に評価し, その反応機構を解明することを目的とした. 特にバクテリアの活動として鉄酸化細菌による鉄沈殿速度への影響と菌類・藻類の活動として地衣類による有害元素の分配およびそのメカニズムについて研究を行った.

2. Ferrihydrite 形成に与える微生物の役割

Ferrihydrite は地球表層の風化反応で容易に形成される低結晶度の鉄鉱物であ

り、 $>200 \text{ cm}^2/\text{g}$ と非常に大きな比表面積をもつ。また、河川や地下水、湖・海底など地球表層の至るところに存在し、その吸着能が大きいため様々な元素（例えば Zn, U）の固定や遅延といった移行に与える影響は大きい。このように元素の再分配に関わる ferrihydrite は無機的にも生成されるが、微生物によっても形成されることが知られている。そこで、本研究では ferrihydrite が無機的にも形成可能な環境下での微生物の影響を調べ、天然で起こっている反応を理解することを目的とした。天然における鉄沈殿速度を見積もり、微生物の滅菌有無による比較実験により、天然における鉄沈殿速度に対する微生物の寄与を定量的に評価した。

調査地域の関温泉は新潟県南西部に位置し、妙高山に点在する温泉の一つである。その源泉の上方にある洞窟につらら状の鉄沈殿物が形成されている。つらら状鉄沈殿物は ferrihydrite が大部分を占め、その他に amorphous silica や calcite が観察された。つらら状鉄沈殿物を流れる前の地下水は明らかに ferrihydrite について過飽和であり、無機的な反応によって容易に沈殿することがわかっている。しかし、このような環境下でも微生物の細胞の周りには ferrihydrite が付着していた。Fe を含む地下水はつらら状鉄沈殿物中を通過する間にその内部・外側に Fe を沈殿させ、Fe 濃度を減少させて流れていく。それゆえにつらら状鉄沈殿物の先端と根元の Fe 濃度の変化量から Fe 沈殿速度を求めることができる。天然における Fe 沈殿速度は、 $6.8 \times 10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L/sec}$ であり、これは無機的な反応と微生物による影響の両方が寄与したものである。

得られた天然における Fe 沈殿速度に対して微生物の寄与を評価するために、微生物を含むつらら状鉄沈殿物を滅菌したもの[a]と未処理のもの[b]、鉄沈殿物と微生物の両方とも存在しないもの[c]の 3 つのセットを準備し、バッチ式で比較実験した。反応溶液は初期 Fe 濃度 14ppm の地下水を使用した。[a]と[b]の差は微生物の代謝活動による影響を、[a]と[c]の差は死んだ微生物（exopolysaccharides や細胞表面の官能基）の影響を、[c]は微生物以外で沈殿速度に影響を与える因子（例えば Mn^{2+} や有機物）の沈殿速度への寄与を調べるために設定された。実験は、微生物が生存しているつらら状鉄沈殿物とそれを加熱処理によって滅菌したものを 15g ずつ容器に入れたものとそれらを入れないものを準備し、その中に 265mL の地下水を注ぎ、時間に対する Fe 濃度変化を記録した。[a]と[b]の沈殿速度は両方とも約 $10^{-8} \text{ mol/L/sec}$ で、大きな違いは見られなく、微生物の代謝活動

による天然における Fe 沈殿速度増加への寄与は小さいものであった。[c]の沈殿速度は、 8.0×10^{-11} mol/L/sec となった。

無機のプロセスによって進行する Fe 沈殿速度は Stumm and Lee (1961)の速度式から求めることができ、この環境での無機的な沈殿速度は約 1×10^{-11} mol/L/sec で、微生物以外で沈殿速度に影響を与える因子の寄与[c]は一桁以下であった。[c]と比べると、[a]と[b]あるいは天然における Fe 沈殿速度は 3~4 桁ほど速度が促進されている。[a]と[b]はほとんど差がないのでこの沈殿速度の違いは exopolysaccharides や細胞表面の官能基といった微生物の存在に起因していると考えられ、天然における Fe 沈殿速度の増加に最も重要な役割をしている。以上のことから、微生物は ferrihydrite に過飽和な溶液でも ferrihydrite の沈殿速度を増加させ、それらの反応には微生物による代謝活動よりも exopolysaccharides や細胞表面の官能基の存在が大きく関わっていることが明らかとなった。

3. 地衣類による元素濃集機構

地衣類は菌類と緑藻類（または藍藻類）の共生関係で成長する生物で、陸上の約 8%を覆っており、元素の移行や循環に重要な役割を果たしている (Haas et al. 1998)。本研究の目的は地表における有害元素(特に U や Cu, As)の移動について地衣類の影響を解明することである。ウラン鉱山で支配的に生息している地衣類 *Trapelia involuta* を対象とし、*T. involuta* 中に見られる有害元素や鉱物種およびそれらの分布を調べ、地衣類による有害元素濃集および鉱物化メカニズムについて検討した。

試料は地衣類 *T. involuta* (South Terras mine, Cornwall, England) で、metazeunerite $[\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ や metatorbernite $[\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ を含む岩石上に直接成長しているものである。

X 線マイクロアナライザーによる元素分析から U, Fe, Cu, P, S などの元素が *T. involuta* に濃集していることがわかり、その元素マップは U, Fe, Cu などの元素と P, S が明らかに異なる部分（組織）に濃集していることを示した。P は生殖器官である apothecium 内に多く存在することが知られていて（図 1）、それと元素マップによる P の濃集部分はよく一致している。一方、U などの元素は apothecium を保護している外側の部分である exciple や epithecium に濃集していた（図 2）。As や Pb は検出できなかった。

透過型電子顕微鏡と走査型電子顕微鏡により, exciple や epithecium を観察した結果, epithecium には metazeunerite ($<100\text{nm}$) と quartz ($0.4\mu\text{m}$) が見られたが, exciple には鉱物は観察されなかった. Exciple の下部の medulla には sericite や metazeunerite などの 9 種の鉱物を見つけることができたが, これらの鉱物は母岩にも存在していた. Medulla とは菌糸がゆるく錯綜している部分で, その一部は直接母岩と接している. Medulla の中には鉱物や土壌が粒子として取り込まれることが知られていることから (例えば Herzig et al. 1989), medulla 中に見られた多くの鉱物は地衣類の成長とともに鉱物粒子として取り込まれていったものと考えられる. Epithecium で見られた metazeunerite は母岩のもの (As:P=2:1) に比べて As:P=6:1 であることが示されたことから, *T. involuta* 中で鉱物化した可能性が高い. これは周囲の溶液の性質に近い intercellular 部分で反応が起こっていることから支持される. Exciple に見られた U や Fe, Cu は exciple や epithecium のみに存在している extracellular melanin-like pigments への吸着により濃集していることが電子分光型電子顕微鏡で明らかとなった.

以上のことから, *T. involuta* は exciple や epithecium に extracellular melanin-like pigments を発生させることにより, 有害元素を濃集し, その *T. involuta* が取り巻く地表において, 有害元素の再分配に影響を及ぼしていると考えられる.

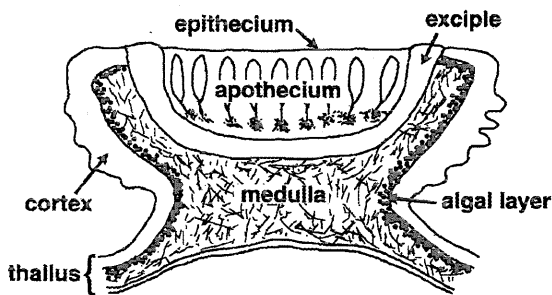


図1 地衣類の各組織名称

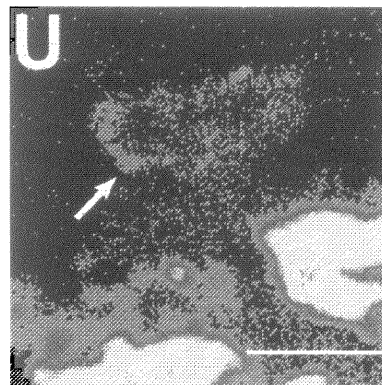


図2 *T. involuta* (矢印) における U の元素マップ. スケールは 100 nm を示す.