2022年度論文奨励賞（廣瀬賞）受賞

An Analytical Method for Simultaneous Measurement of Various Cyanotoxins Using Stable Isotope-Labeled Surrogates and a Microbial Flora Analysis to Assign Each Cyanotoxin to its Source

松木　昌也（福岡県保健環境研究所・主任技師）

はじめに

この度は論文奨励賞という名誉ある賞をいただき，誠にありがとうございます。この研究成果は，これまで長年にわたって研究されてきた国立環境研究所の佐野先生らとの共同研究によって得られたものです。この場を借りて共著者の皆様に感謝申しあげます。

受賞対象論文はシアノトキシンの簡便な一斉分析法とそれを用いた福岡県内湖沼における実態調査の結果をまとめたものです。

研究背景

シアノトキシンは夏季に湖沼表面を緑色に染めるように繁茂した藍藻類により生産される毒素を指します。シアノトキシンによる生物への健康被害は世界各地で報告されており，とくにミクロシスチン-LRというシアノトキシンは青酸カリよりも高い毒性を持つとされています[1)]。

現在，シアノトキシンが検出される地域や期間は限られていますが，湖沼の水質改善が停滞していることや地球規模の気候変動の影響により，シアノトキシンの検出が広域化・長期化する可能性が指摘されています。そのため，多種のシアノトキシンの発生状況を早期に把握するために，多くの技術者・研究者が実施できるシアノトキシンの迅速・簡便な一斉分析法が求められています。

Pekarらは，試料を凍結解凍しろ過するという簡単な前処理の分析法を報告しましたが，分離に高圧条件が必要であるという装置の制約があります[2)]。また，絶対検量線法が採用されているため，内部標準物質を用いた分析と比べて正確さに不安が残ります。2019年のHaddadらの報告では，サロゲート法とHPLCカラムを使用していますが，シアノトキシンの極性の違いから一斉分析ができないことや固相抽出などの濃縮操作が繁雑であるという問題がありました[3)]。

本論文の研究成果

本研究では，シアノトキシンの迅速かつ高感度で汎用性の高い一斉分析法を開発し，福岡県内の湖沼における実態調査を行いました。まず，正確な定量のために同位体標識のサロゲートを使用しました。また，さまざまな極性のシアノトキシンの分離のために逆相カラムでありながら高い表面極性を持つアダマンチル基を有するHPLCカラムを使用しました。さらに，試料に酢酸を加えて凍結・解凍し，メタノールとサロゲートを添加し，ろ過するという濃縮操作不要の簡単な前処理を採用しました。

この一斉分析の結果，各成分が十分に分離され，従来手法よりも低濃度域まで定量可能であることを確認しました。福岡県内の湖沼試料を分析した結果，回収率とサロゲート回収率は従来手法と同等であり，藍藻類を多く含む環境試料でも正確に分析できることが示されました。環境試料からはミクロシスチンの3種類とアナトキシン-aが検出されましたが，シリンドロスパーモプシンは検出されませんでした。とくに，毒性の高いミクロシスチン-LRはWHOが定める飲料水水質ガイドライン値を大きく超過する地点も存在しました。さらに，この調査では微生物群集構造解析によって，これらのシアノトキシンの原因となる藍藻類の推定も行いました。

開発されたシアノトキシン一斉分析法は，以下のようなメリットを有します。

1．サロゲートによる高感度で正確な分析
2．カラムの高圧条件不要という装置制約の少なさ
3．大量の検体を処理する分析者が実行しやすい簡便な前処理法

この分析法により，将来懸念される藍藻類の増加による水環境汚染を早期に把握できると考えています。

その後の研究展開

シアノトキシンを高濃度で検出するような湖沼では藍藻類が光合成できない時間は呼吸によって湖沼が貧酸素状態になります。貧酸素状態では底質から栄養塩が溶出し，湖沼を富栄養化させ，さらに藍藻類を発生させるという水環境悪化の負のスパイラルに陥ることが問題となっています。

私は現在この対策として堆積物微生物燃料電池（SMFC）に着目して研究しています。SMFCは微生物を利用して発電しながら栄養塩を抑制する仕組みです。私は，未利用だったSMFCが発電した電力を活用して，SMFCの水質と底質の改善を促進するシステムを検討しています[4)]。

参考文献

1）World Health Organization（WHO），2021. Toxic Cyanobacteria in Water A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management, 2nd Edition. Taylor & Francis, Oxford, UK.
2）Pekar, H., Westerberg, E., Bruno, O., Lääne, A., Persson, K.M., Sundström, L.F., Thim, A.M., 2016. Fast, rugged and sensitive ultra high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry method for analysis of cyanotoxins in raw water and drinking water — First findings of anatoxins, cylindrospermopsins and microcystin variants in Swedish source waters and infiltration ponds. Journal of Chromatography A 1429, 265-276.
3）Haddad, S.P., Bobbitt, J.M., Taylor, R.B., Lovin, L.M., Conkle, J.L., Chambliss, C.K., Brooks, B.W., 2019. Determination of microcystins, nodularin, anatoxin-a, cylindrospermopsin, and saxitoxin in water and fish tissue using isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1599, 66-74.
4）Matsuki, M., Hirakawa, S., 2023. Development of overlying water aeration system powered by sediment-microbial-fuel-cell for nutrient suppression. Water Science & Technology 87(10), 2553-2563.