

●——多摩川集水域における放射性セシウムの  
長期モニタリングと挙動解析

多摩川は笠取山を原流域として、山梨県、東京都、神奈川県を流れ、東京湾に流入する関東圏を流域とする一級河川である。多くの支流があること、上流から下流へかけて森林地域や都市部が広がり、様々な環境がみられることから、多摩川は非常に興味深い研究対象として幅広い分野で調査が実施されている。多摩川集水域における放射性物質の蓄積スポットの把握と河川水中での溶出・移行メカニズムを解明することは重要であり、東京電力福島第一原子力発電所 (FDNPP) 事故由来の放射性セシウム ( $^{137}\text{Cs}$ :  $T_{1/2}=30.2$  y,  $^{134}\text{Cs}$ :  $T_{1/2}=2.06$  y) も分析対象の一つとなっている。多摩川集水域において、放射性セシウムは、FDNPP 事故から 10 年以上が経過した 2021 年では定量下限付近の極低濃度へと推移している。低レベル放射性セシウムの測定は、より低濃度な汚染状況の把握の必要性という観点から重要であり、分析化学の役割は大きい。河川水中の溶存態放射性セシウムの分析には、蒸発濃縮法、リンモリブデン酸アンモニウム共沈法、ブルシアンブルーフィルターカートリッジ法、固相ディスク法、イオン交換樹脂法といった予備濃縮技術が用いられており<sup>1)</sup>、それぞれ一定精度の分析結果が確保できるため、分析環境により様々な前処理法が選択可能である。放射能分析において、固相に分離濃縮できることは試料減容化とマトリックス除去の利点から非常に有効であると考えられる。分析に用いることができる固相として、セシウムを選択的吸着可能なブルシアンブルーやフェロシアン化銅を担持したフィルターカートリッジに関する研究があり、その有用性も示されている<sup>2)</sup>。実際にフェロシアン化銅を不織布に含浸させたカートリッジフィルターで東日本の河川水中溶存態放射性セシウムを分析した事例もある<sup>3)</sup>。また、ごく微量の放射性セシウムを予備濃縮するには多量の河川水が必要となる。環境水分析では試料水の処理方法も重要であるため、採取時の酸の添加等に対する溶存態放射性セシウム濃度の変動に関する研究<sup>4)</sup>も行われている。環境負荷を考慮した固相を検討し、固相濃縮法を駆使した簡便かつ高感度な分析法を提案することで、多摩川集水域で放射性セシウムの挙動を事故後 30 年まで追っていくことが目標である。

- 1) M. Kurihara, T. Yasutaka, T. Aono, N. Ashikawa, H. Ebina, T. Iijima, K. Ishimaru, R. Kanai, Z. Karube, Y. Konnai, T. Kubota, Y. Machara, T. Maeyama, Y. Okizawa, H. Ota, S. Otsuka, A. Sakaguchi, H. Tagomori, K. Taniguchi, M. Tomita, H. Tsukada, S. Hayashi, S. Lee, S. Miyazu, M. Shin, T. Nakanishi, T. Nishikiori, Y. Onda, T. Shinano, H. Tsuji: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **322**, 477 (2019).
- 2) 堀井雄太, 宮本直人, 狩野直樹, 今泉 洋: *Radioisotopes*, **69**, 217 (2020).
- 3) H. Tsuji, Y. Ishii, M. Shin, K. Taniguchi, H. Arai, M. Kurihara, T. Yasutaka, T. Kuramoto, T. Nakanishi, S. Lee, T. Shinano, Y.

Onda, S. Hayashi: *Sci. Total Environ.*, **697**, 134093 (2019).

- 4) 辻 英樹, 武地誠一, 尾崎宏和, 錦織達啓, 久保田富次郎, 林 誠二: *Radioisotopes*, **69**, 315 (2020).  
〔明治大学理工学部 小池裕也〕

●——LC-MS/MSによる補酵素F430の高感度  
分析法: 環境中のメタン生成アーキアの探索

メタン ( $\text{CH}_4$ ) は地球上でもっとも還元された炭素であり、初期地球生命と密接な関係を持つ分子である。近年では、持続可能な燃料資源のひとつとして、あるいは地球温暖化ガスとしても注目されている。自然界で放出されるメタンの約 7 割は「メタン生成アーキア」と呼ばれる微生物によって生産される。メタン生成アーキアは水田や海底下といった嫌気環境下で生息しているが、その生態についてはいまだ多くが不明である。そこで、今回は環境中のメタン生成アーキアの存在量や活性を評価するための新しい手法について紹介する。

従来の研究では、リボゾーム RNA やメタン生成アーキアに由来する機能遺伝子 (*mcrA*) などを対象とした遺伝子解析による手法が主流であるが、メタン生成アーキアの存在量といった定量的な評価を行うには不向きである。そこで Kaneko らは、メタン生成アーキア特有のバイオマーカーである補酵素 F430 (以下 F430) に着目した<sup>1)2)</sup>。F430 はメタン生成に直接作用する化合物であり、すべてのメタン生成アーキアが有する。F430 は熱化学的に不安定なため、死滅後に細胞外に放出されると、速やかに異性化 (エピマー化) する性質がある。そのため、F430 の存在量は生きたメタン生成アーキアのバイオマスを反映すると考えられる<sup>3)</sup>。

一般的に、環境中に存在するメタン生成アーキアの密度は極めて小さいため、従来の高速液体クロマトグラフ (HPLC-UV) によるピコモルオーダーの分析法では F430 の検出は困難であった。加えて、抽出直後よりエピマー化が進行する課題があった。そこで Kaneko らは、抽出操作中の温度管理や誘導体化等の抽出手法の改良を行った上で、高速液体クロマトグラフトリプル四重極型質量分析装置 (LC-MS/MS) を用いることで、F430 の超高感度分析法を確立した<sup>1)</sup>。これにより F430 を 0.1 フェムトモルまで定量分析することが可能となり、従来法の約 10 万倍の感度を得ることに成功した。実際に海底下 2.5 km から採取した堆積物コア試料に対してこの手法を適用したところ、 $10^{-1}\sim 10^3$  フェムトモルオーダーの F430 の検出に成功している<sup>1)2)</sup>。Kaneko らは F430 の環境中での分解に関する詳細な検証に加え、F430 の濃度をメタン生成アーキアの細胞数に換算することで、これまでの微生物学的観点からの議論や検証も行うことを可能にしている<sup>2)</sup>。今後は上述した手法が様々な環境試料に対して適用されることで、環境中に生息するメタン生成アーキアの実態解明につながることを期待される。

- 1) M. Kaneko, Y. Takano, Y. Chikaraishi, N. O. Ogawa, S. Asakawa, T. Watanabe, S. Shima, M. Krüger, M. Matsushita, H. Kimura, N. Ohkouchi: *Anal Chem*, **86**, 3633 (2014).
- 2) M. Kaneko, Y. Takano, M. Kamo, K. Morimoto, T. Nunoura, N. Ohkouchi: *JACS Au*, **1**, 1743 (2021).
- 3) R. K. Thauer: *Biochemistry*, **58**, 5198 (2019).

〔国立研究開発法人海洋研究開発機構  
生物地球化学センター 浦井暖史〕