

天然水中の光化学反応：できるものとなくなるもの

竹田 一彦*

1. はじめに

河川水や湖沼水、海水などの天然水中での光化学反応は1970～1980年代からさかんに研究されている[1-5]。様々な研究が行われているが、初期のころは光化学的に発生する過酸化水素やヒドロキシルラジカルなどの活性酸素に関する研究が多かった。その中でこれらの活性酸素が光化学的に活性な硝酸・亜硝酸イオンや金属錯体から発生する機構や消滅過程、生物に対する直接的な影響、他の物質との反応過程などが研究されてきた。近年では光化学反応による天然水中の溶存有機物の分解・無機化やそれに伴って生成するアルデヒドや低分子有機化合物、一酸化炭素、二酸化炭素などに注目が集まっている。

また、光化学反応のみによって分解・無機化されるのではなく光化学反応と生物的な反応の組み合わせで無機化される可能性もあり、光照射された溶存有機物は光照射しない溶存有機物よりもより多くが生物（バクテリア）によって分解されるとの報告もある（Figure 1）。

このように光化学反応は水圏での物質循環に深く関わっており、その理解は重要である。本稿では著者らの研究を中心に天然水中での光化学反応とそれとともなって生成する物質・消失する物質、その計測法について紹介する。

2. 水圏におけるヒドロキシルラジカルの定量

ヒドロキシルラジカルは活性酸素の一つであ

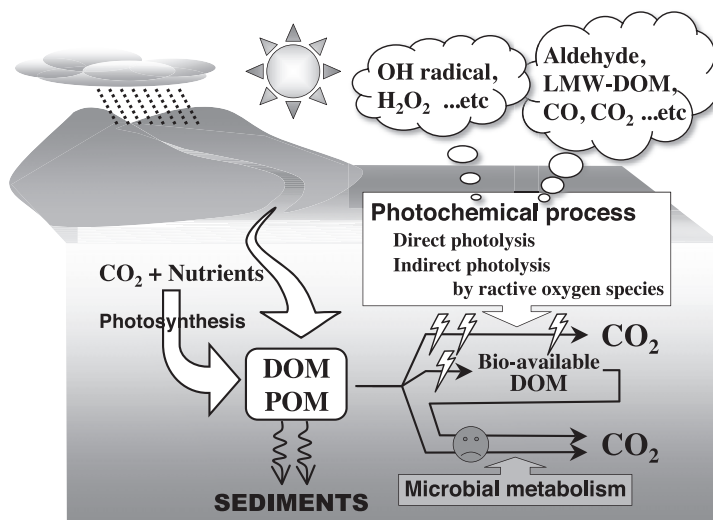


Figure 1 天然水中での炭素循環と溶存有機物の分解・無機化における光化学過程の関わり

*広島大学大学院生物圏科学研究科准教授

第236回京都化学者クラブ例会（平成22年2月6日）講演

り、硝酸イオンや亜硝酸イオン、過酸化水素への光照射、二酸化チタンへの光照射などによって生成する。活性酸素の中ではもっとも高い反応性と酸化力をもっており、海水中での消失速度は 10^7s^{-1} 程度、河川水中では $10^4\sim 10^6\text{s}^{-1}$ 程度である。この速い消失速度のためヒドロキシルラジカルの検出には定常的な方法で検出することはきわめて困難であり、一般的にはプローブ法が用いられる。このプローブ法ではヒドロキシルラジカルをプローブ物質と反応させ生成する物質を検出、または、プローブの減少を計測する。プローブとしてはベンゼンや安息香酸、メタノール、塩化ブチルが用いられている。プローブの選択において重要になるのは、ヒドロキシルラジカルとプローブ物質との反応速度とプローブの濃度、さらには反応生成物の検出の難易と感度である。ベンゼンをプローブとして用いた時の反応生成物はフェノールであり、蛍光検出 HPLC で高感度に定量できる。またベンゼンとヒドロキシルラジカルの反応速度は $7.8\times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と上記の中では最も速い。ベンゼンは一般的には水に不溶と思われているが、室温での溶解度は 10mM 程度であり、プローブとしては十分な溶解度を持っている。安息香酸も反応速度が速く十分な溶解度があり良いプローブであるが、反応生成物が o-, m-, p- ヒドロキシン安息香酸の3つの異性体があるため、これらを全て定量しなくてはならない。メタノールは反応速度は低いものの水中への溶解度に制限がないため使いやすいが、メタノールから生成するホルムアルデヒドは定量に際して汚染が深刻である。従ってベンゼンは現時点では良いプローブであるといえる。

我々の研究グループでは1990年代後半からベンゼンを用いて河川水や海水でのヒドロキシルラジカルの生成速度の測定とその起源の推定を

行っている[6-8]。先にも述べたようにヒドロキシルラジカルは硝酸イオンや亜硝酸イオン、過酸化水素への光照射で生成する。それぞれの物質の濃度とそれらの物質からの生成速度がわかっているため、河川水や海水中でのヒドロキシルラジカルの光化学的生成速度のうちこれら3物質が占める割合は推定可能である。河川水ではヒドロキシルラジカルの光化学的生成のうち、約20~90%が硝酸イオンと亜硝酸イオンからの発生である。広島大学の東広島キャンパスのそばを流れる黒瀬川では硝酸イオンや亜硝酸イオンの濃度が高く、亜硝酸イオンで $10\mu\text{M}$ 、硝酸イオンで $150\mu\text{M}$ を超える値が検出されている。東広島一帯は近年の人口増加が著しく、その下水処理水のほとんどが黒瀬川に流入する。また周辺部には単独または合併浄化槽をもちいた住戸もある。さらには、近年、河川流量も減少しており、黒瀬川での硝酸イオンや亜硝酸イオンの増加は課題になっている。このような硝酸イオンや亜硝酸イオンの濃度が高い河川ではきわめて高いヒドロキシルラジカルの生成速度を示し、その多くの発生源は硝酸イオンや亜硝酸イオンである。過酸化水素は河川水中での濃度は $0.1\mu\text{M}$ 以下で、過酸化水素の光化学的生成を加味したとしてもその寄与はほとんど無かった。

海水でのヒドロキシルラジカルの生成速度は河川水中に比べれば1~2桁小さい。沿岸表層海水では硝酸イオンや亜硝酸イオンの濃度は $1\sim 3\mu\text{M}$ 以下であり、硝酸イオンや亜硝酸イオンからの寄与はわずかである。我々は天然水試料中のヒドロキシルラジカルの生成速度から硝酸イオンと亜硝酸イオン、過酸化水素から生成寄与分を差し引いたものを未同定としその起源を探った。その結果、ヒドロキシルラジカルの光化学的生成速度のうち、硝酸イオン、亜硝酸

イオン、過酸化水素を差し引いた未同定分は試料中の紫外蛍光強度とよい相関があった (Figure 2)。天然水中の紫外蛍光は主に腐植物質などの溶存有機物を起源としており、これをもって蛍光性溶存有機物 (FDOM, Fluorescent Dissolved Organic Matter) と呼ぶことがある。従って未同定の部分は主に溶存有機物からの発生であり、海洋中でのヒドロキシルラジカルのほとんどが腐植物質などの溶存有機物からの生成であると思われる。これらの溶存有機物からの発生には鉄が関与したフォトフェントン反応が重要であることもわかっている [8]。

3. 溶存有機物の分解における光化学過程の役割

天然水中の溶存有機物の光化学的分解過程は主に2つの分解経路に分類できる。一つは溶存有機物自身が光を吸収して分解する過程、もう一つは光化学的に生成したヒドロキシルラジカ

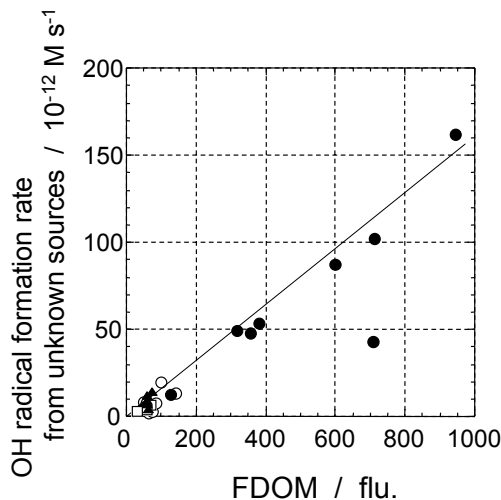


Figure 2 河川水、海水中のヒドロキシルラジカルの生成速度のうち未同定分 (Unknown) と蛍光性溶存有機物 (FDOM) の相関。
○, ●: 河川水, □, ■: 海水

ルなどの活性酸素による分解過程である。我々は前者の過程を直接過程、後者を間接過程と呼んでいる。溶存有機物の光化学分解過程でこれらの2つの過程がどのように関わっているかを推定した。

まず、溶存有機物のなかでも光化学反応で重要になる近紫外域から可視域に光吸収のある有色性溶存有機物 (CDOM, Chromophoric Dissolved Organic Matter) や前述の FDOM について直接過程と間接過程の役割について検討した。その結果、CDOM や FDOM の分解においては直接過程による分解が主な分解経路であることがわかった。またゲルろ過クロマトグラフィーによる平均分子量の測定においては、光照射のみの直接過程では照射時間とともに平均分子量が小さくなる様子が観察されたが、ヒドロキシルラジカルによる間接過程では分子量の変化はわずかであった。これらの結果から CDOM や FDOM の光化学的分解においては間接過程つまりヒドロキシルラジカルの関与は小さいのではないと思われる。

しかし、別の物質の分解においてはヒドロキシルラジカルによる間接分解過程が重要なプロセスであった。ベンゾフェノンとその誘導体 (BPs) は日焼け止めクリーム等の紫外線吸収剤やプラスチックの耐候性改善剤として幅広く用いられている。これら BPs の中にはエストロゲン様作用が疑われている物質もあり、近年、環境中でのその動態が注目を集めている。これらのうち環境中で最も濃度が高い BP と日焼け止めクリームに多く含有されている 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone (BP-3) についてヒドロキシルラジカルを生成する硝酸イオンを共存させ光照射しその分解速度や分解生成物を検討した。その結果、硝酸イオンを共存させヒドロキシルラジカルを発生させると分

解速度が硝酸イオン濃度に比例して高くなること、光照射後にBPやBP-3のベンゼン環にヒドロキシ基が置換した物質が生成していることがわかった。河川水中でのBPの半減期を計算したところ、直接過程のみでの半減期は約9日であるのに対して、河川水中でのヒドロキシルラジカルの発生を考慮した直接過程+間接過程での半減期は2.4~4.3日程度とおよそ半分~1/3に短縮された。

いくつかの物質で実験を行ったところ、直接過程での分解速度が早いまたは紫外域での光吸収が大きい物質はヒドロキシルラジカルによる間接過程の影響は小さく、逆に、直接過程での分解速度が遅いまたは紫外域での光吸収が小さい物質はヒドロキシルラジカルによる間接過程の影響が強かった。CDOMやFDOMは前者の例で、BPやBP-3、後述の低分子アルデヒドは後者の例であると思われる。

4. 低分子アルデヒドの光化学的生成と消失

河川水や海水中のホルムアルデヒドやアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、グリオキサールなどの低分子アルデヒドは100nM以下と低いことに加え、様々な実験環境での汚染が大きく、高感度な定量は難しい。降水中の低分子アルデヒドは2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)で誘導体化しHPLCで定量する方法が一般的であるが、定量下限は0.1~1μM程度である。飲料水中の場合はo-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン誘導体化GC/MS法が用いられているが、この方法では複雑な誘導体化と前処理が必要である。我々はDNPH誘導体化とカラムスイッチングHPLCに試料大量導入を組み合わせ高感度化したシステムを開発し、簡便な前処理と誘導体化で1nM程度の低分子アルデヒドの測

定を可能にした[9]。

瀬戸内海の海水中の低分子アルデヒドはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドでは表層で濃度が高く(Figure 3)、また日周変化では昼間の濃度が高く、これらのアルデヒドの光化学的生成を示唆された。プロピオンアルデヒドの濃度は低く1nM程度以下でほとんど検出されなかった。

溶存有機物としてスワニー川フルボ酸(SRFA)溶液に光照射し低分子アルデヒドの光化学的生成速度を測定したところ、ホルムアルデヒドの生成速度が最も大きく、ついでアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとなった。また、ヒドロキシルラジカルを光化学的に生成する亜硝酸イオンを共存させることで生成速度は増加した。河川水中でのヒドロキシルラジカルの生成速度を考慮すると、河川水中の低分子アルデヒドの光化学的生成にはヒドロキシルラジカルによる間接過程と溶存有機物の光吸収による直接過程の両方が関わっていると推測され

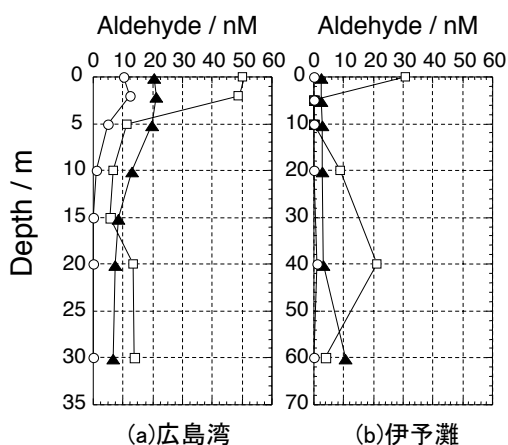


Figure 3 瀬戸内海沿岸海水のアルデヒドの鉛直分布. □:ホルムアルデヒド, ▲:アセトアルデヒド, ○:グリオキサール(ジアルデヒド). プロピオンアルデヒドは1nM以下で検出されず。

た。

ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドは照射のみでは分解しなかったが、ヒドロキシルラジカルを発生する亜硝酸イオンを共存させることで光化学的に分解した。つまりホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの光化学的分解過程ではヒドロキシルラジカルが不可欠であることを示す。しかし、これら低分子アルデヒドの光化学的な分解速度に比べ生物による分解速度は著しく早く、実際の天然水中でのアルデヒドの分解のほとんどは生物によるものと推定された。これらの結果は、河川水や海中での低分子アルデヒドは光化学的に生成し生物化学的に消費されることを示しており、炭素循環に生物的過程と光化学過程が複合的にして関与している最も典型的な例であると思われる。

5. 海水中での光化学的二酸化炭素生成量の見積もり

近年の環境問題で最も大きな関心事は地球温暖化とそれに伴う気候変動であり、その最も重要な要因として大気中の二酸化炭素の増加があると考えられている。海洋中でどの程度の溶存有機物が光化学反応によって無機化されているのか、どの程度の二酸化炭素の発生に光化学過程が関与しているかは、地球上での炭素循環の理解の観点のみならず、地球温暖化の点からも興味ある。これまでいくつかの研究が行われ、全球的な海洋における光化学的な二酸化炭素生成量が試算されている。Johannessen らは2001年の Marine Chemistry で 12 Pg-C yr^{-1} と試算している [10]。またニューヨーク州立大の Kieber らによる私信では、Johannessen らより 1 桁小さい 1.3 Pg-C yr^{-1} 程度であると推測している。いずれの数値も人為起源の二酸化炭素発生量 (7 Pg-C yr^{-1}) や海洋での一次生

産量 (60 Pg-C yr^{-1}) と比較して、無視できるオーダーの数値ではない。

上記の推定は海水中での二酸化炭素の光化学的生成量の測定を基にしている。その測定方法は試料を照射し増加した炭酸を測定する方法であるが、海水の場合は 2.3 mM もの炭酸が存在するため、照射前にそれらを除去する必要がある。従って、照射前に試料の pH を 2 程度以下に調整し、純空気で炭酸をパージし、さらに pH を再調整した後に照射を行う必要がある [11]。この方法を Pool Depletion Method (PD 法) と呼ぶが、当然この方法での照射時の溶液の状態が実際の天然での条件とは大幅に異なっていることは言うまでもない。

Woods Hole 海洋研究所の Zafiriou らは PD 法に対して新たな Pool Isotope Exchange-Isotope Ratio Mass Spectroscopy (PIE-IRMS 法) を開発した [12]。この方法はまず海水中の炭酸をガス交換法で炭素安定同位体 ^{13}C の二酸化炭素 ($^{13}\text{CO}_2$) で交換したのちに照射を行う方法である。海水のガス交換で置換されるのは海水中の 2.3 mM の炭酸のみであり、ガス交換後の炭酸の同位体比はおよそ $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1 : 99$ になる。しかし、溶存有機物の炭素は天然の同位体比のまま ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 99 : 1$) である。この状態で照射すると溶存有機物から光化学的に生成する二酸化炭素の同位体比は天然の同位体比と同じ $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 99 : 1$ となり、照射後の炭酸濃度と同位体比の測定から光化学的生成量が計算できる。PIE-IRMS 法では照射の際の溶液環境が環境中と何ら変わりがない (炭酸の同位体比を除いて) ことから、PD 法に比べ全地球的な光化学的二酸化炭素生成量を推定するのに適している方法であると考えられている。

アメリカ東海岸の沿岸海水で用いて PD 法と

PIE-IRMS法を比較した結果では、PIE-IRMS法で測定した方がPD法に比べ約15%程度低い値を示した。海水中の炭酸（特に重炭酸イオン）はヒドロキシルラジカルの重要なスカベンジャーになりうる。PD法ではその重炭酸イオンがないため、光化学過程を過大に評価する可能性がある。今回のPD法とPIE-IRMS法の結果の違いについては誤差の範囲内と考えることもできることから、その違いを重炭酸イオンに帰してよいか否かは現在も結論は出ていない。しかし、いずれにしてもPD法とPIE-IRMS法の相違は小さく、これまでPD法の結果から推定してきた全球での二酸化炭素の光化学的生成量はオーダー的にはさほど違った数値ではなく、炭素循環における光化学過程も無視できない量が存在することがわかる。

6. おわりに

以上のように河川水や海水中での光化学反応は多岐にわたっており、環境化学的にも地球化学的にも興味あるテーマを含んでいる。大気化学の分野では多くの研究者が光化学に興味をもっているが、水圏での光化学の研究者はさほど多くないのが現状である。

現在の地球上では朝に日が昇り夕には日は沈んでいく。そこでは必ず光化学反応は起きており、それらが地球上での物質循環や環境中の化学反応にどのように関わっているかを知ることが大変興味があることである。分析テクニックの開発によって様々なことがわかってきつつあるが、まだわからないこともある。近年では炭素循環への影響や窒素原子を含むラジカル、特定の有機物の変性などの研究が興味を集めている。

参考文献

- [1] Zafiriou, O.C., Joussetdubien, J., Zepp, R.G., Zika, R.G., Photochemistry of natural-waters. *Environ. Sci. & Tech.*, **18**, A358-A371, 1984.
- [2] Mopper, K., Zhou, X., Hydroxyl Radical Photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Science*, **250**, 661-664, 1990.
- [3] Zhou, X., Mopper, K., Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and fresh-water. *Marine Chem.*, **30**, 71-88, 1990.
- [4] Mopper, K., Zhou, X.L., Kieber, R.J., Kieber, D.J., Sikorski, R.J., Jones, R.D., Photochemical degradation of dissolved organic-carbon and its impact on the oceanic carbon-cycle. *Nature*, **353**, 60-62, 1991.
- [5] Moran, M.A., Sheldon Jr, W.M., Zepp R.G., Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, **45**, 1254-1264, 2000.
- [6] Takeda, K., Takedoi, H., Yamaji, S., Ohta, K., Sakugawa, H., Determination of hydroxyl radical photoproduction rates in natural waters. *Anal. Sci.*, **20**, 153-158, 2004.
- [7] 竹田一彦, 進藤宏隆, 中谷暢丈, 佐久川弘, 河川水における溶存化学成分からのヒドロキシルラジカルの光化学的生成に関する研究. *水環境学会誌*, **28**, 509-513, 2005.
- [8] Nakatani, N., Ueda, M., Shindo, H., Takeda, K., Sakugawa, H., Contribution

of the photo-fenton reaction to hydroxyl radical formation rates in river and rain waters, *Anal. Sci.*, **23**, 1137–1142, 2007.

- [9] Takeda, K., Katoh, S., Nakatani, N., Sakugawa, H., Rapid and highly sensitive determination of low molecular weight carbonyl compounds in drinking waters and natural waters by preconcentration HPLC with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Anal. Sci.*, **22**, 1509–1514, 2006.
- [10] Johannessen, S.C., Miller, W.L., Quantum yield for the photochemical production of dissolved inorganic carbon in seawater. *Mar. Chem.*, **76**, 271–283, 2001.
- [11] White, E.M., Kieber, D.J., Mopper, K., Determination of photochemically produced carbon dioxide in seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods*, **6**, 441–453, 2008.
- [12] Wang, W., Johnson, C., Takeda, K., Zafiriou, O.C., Measuring the photochemical production of carbon dioxide from marine dissolved organic matter by pool isotope exchange. *Environ. Sci. & Tech.*, **43**, 8604–8609, 2009.