



瀬戸内海における海洋化学研究 —光化学反応を中心に

佐久川 弘*

序文

海洋表層に太陽光が入射することにより発生する光化学反応に関して、瀬戸内海を主なフィールドとして研究を行った。海洋光化学過程に関する研究は、20世紀後半から開始され、反応機構のいくつかが明らかにされたが、いまだ不明な点が多い (Zepp et al., 1977; Zika, 1981; Mopper and Zhou, 1990; Zafriou and Dister, 1991)。海洋光化学過程を解明する意義について最も重要と思われるのは、太陽エネルギーが海洋に及ぼす影響評価である。特に、海水中でさまざまな光化学反応が起こることにより、海水中の化学物質の多くが分解、無機化、低分子化、酸化還元反応などを生じることが、これが海洋における物質循環、あるいは大気—陸地—海洋の間での物質の移動、循環に影響を及ぼす。さらに、光化学反応は、海洋生態系の維持、発展、衰退にも密接に関与すると考えられる。海洋光化学過程においては、太陽光入射後の数秒以内にヒドロキシルラジカル (OH) などのさまざまな活性酸素種が発生する。発生した活性酸素種は光化学過程の“推進役”として働くことが知られている。海水に入射した太陽光は、海水に溶存する有機物 (DOM)、特に可視光や紫外線領域に光吸収帯を持つ有色溶存有機物 (CDOM) にエネルギーを与え、励起化された有機物が光増感反応により、酸素分子などとの反応を介して活性酸素種を生成する (Fig. 1)。CDOM 以外にも、無機物 (例えば亜硝酸イオン (NO_2^-)) や金属イオン (例えば二価鉄イオン (Fe^{2+})) と過酸化水素

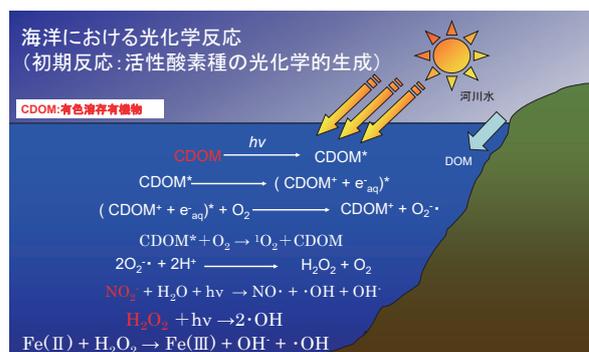


Fig. 1. Photochemical formation mechanism of reactive oxygen species in seawater

(H_2O_2) の反応 (フェントン反応) によっても活性酸素種が生成する。海洋光化学過程における活性酸素種の役割に鑑み、上記の過程で発生する活性酸素種の種類や濃度を知ることは、光化学過程の全体像を把握するうえで重要である。しかし、海水中の活性酸素種の濃度は最も安定な物質である H_2O_2 でもナノモラー (10^{-9} M) の濃度であり、酸化力が最も強い OH はアトモラー (10^{-18} M) からフェムトモラー (10^{-15} M) の範囲である。しかも、OH などのフリーラジカルの寿命は極めて短く、OH で 10^{-6} 秒と超短命である。したがって、海水中の活性酸素種を測定することは容易でないことから、今日まで存在状態が明らかにされず、結果として海洋光化学過程の研究も大きく遅れる状況があった。

海水中における溶存有機物の光分解過程として直接分解と間接分解の二つがある。直接分解は、太陽光の可視光線や紫外線により有機物が直接分解する過程であるが、海水中で可視光や紫外線

*広島大学大学院統合生命科学研究科特任教授

(特に UV-A 領域)で吸収帯を持つ有機物は少なく、沿岸域を除き、主要な分解過程であるとは考えられない。一方、OH などの活性酸素種との反応を介して分解する間接分解は、多くの有機物、特に難分解性有機物、の分解過程として一般的である。OH の酸化力は高く (Eh=2.38 V)、同じく酸化力が高いとされる。塩素 (1.40 V) やオゾン (2.07 V) よりも高い酸化力を有する。OH は高い酸化力により天然水中の有機物を効率的に分解する。OH による分解過程で、さまざまな有機過酸化物や有機ラジカルが生成するが、これらの活性酸素種も反応性が高いので速やかに消去される。他の活性酸素種、例えばスーパーオキシド (O_2^-)、一重項酸素 (1O_2)、 H_2O_2 は OH に比べて酸化力が弱く、有機物を分解する速度が遅い。ただし、 1O_2 は OH に次いで酸化力が高く、特に疎水性が比較的高い界面薄層や粒子表面では疎水性有機物の分解に、OH とともに寄与すると考えられる。海水中の OH の主な発生源は、前述の CDOM であり、CDOM の代表的な物質である腐植物質などが光を吸収し、励起化され、そのエネルギーを酸素分子に与えて、 O_2^- を生成する (Fig. 2)。さらに、生成した O_2^- は不均化反応により H_2O_2 に変化するが、 H_2O_2 は紫外線により光分解し、あるいはフェントン反応により OH を発生する。沿岸においては、陸地から河川等を通して流入した NO_2^- や硝酸イオン (NO_3^-) の光解離

が OH の発生源として重要である。 1O_2 の発生源は、 O_2^- と同様に CDOM から生成される。

瀬戸内海は、周囲を陸地で囲まれ、陸地からの化学物質の流入、海水中での分解や堆積物への移行、外洋への流出に関する移動量や移動速度の詳細を調べるのが容易であり、物質収支を把握するのに適した海域である。活性酸素種に関しても同様に、その発生過程 (発生物質)、消失過程 (スクベンジャー) を詳細に調べることが可能である。沿岸域であるため、活性酸素種の濃度も外洋に比べて 1~2 桁高いので測定も低い。本研究では、海洋光化学過程に直接関与する活性酸素種が果たす役割、特に溶存有機物の光分解に果たす役割に着目し、研究を行ったので紹介する。

方法

瀬戸内海における海洋調査は、1994 年から 2018 年の間に広島大学生物生産学部練習船豊潮丸の航海 (年 1~2 回) に参加して行った。調査は、瀬戸内全域および豊後水道や紀伊水道およびそれらの沖合も含め、合計十数地点で行った。表面から深層までの海水はニスキン採水器を用いて採取し、船上にて必要に応じて $0.45 \mu m$ ガラス繊維ろ紙でろ過をした。活性酸素種の測定は船上もしくは研究室に持ち帰り分析を行った。本研究で独自に開発した活性酸素種の分析方法がいくつかあり、Anal. Chem., Anal. Chim. Acta などの分析化学誌で発表した。本研究で用いた主な分析方法は、過酸化物に関しては高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた定量法であり、ラジカルおよび励起分子に関しては光照射後に発生する活性酸素種と選択的に反応する発色試薬との反応物を HPLC で測定することである。海水中のフリーラジカルは超微量であり電子スピン共鳴装置などを用いることができない。そこで、化学トラップ法によりラジカルをトラップし、安定な物質に変換後に HPLC で測定する方法が一般的である。本研究でもこの方法を用いて測定を行った。なお、HPLC 以外の機器でも活性酸素種の測定は可能で

海水中の溶存有機物 (DOM) の間接光分解機構

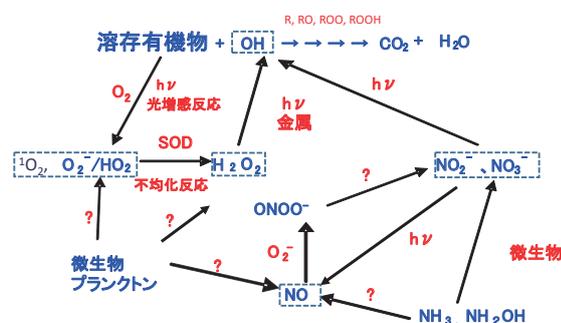


Fig. 2. Indirect processes in photochemical decomposition of dissolved organic matter in seawater

あるが、一つの分析機器（HPLC）を用いて、主要な活性酸素種を網羅的に測定することが実用的であると考えた。分析の操作過程は以下のとおりである。分析方法の詳細は引用文献に記載されている。

H_2O_2 ：フエントン反応を利用した HPLC 蛍光分析 (Olasehinde et al. 2008)

OH：光照射→フェノール生成→HPLC 蛍光分析 (新垣ら, 1998; Nakatani et al., 2007)

O_2^- ：光照射→PF-1 蛍光試薬→HPLC 蛍光分析 (Anifowose et al. 2015)

1O_2 ：光照射→FFA 発色試薬→HPLC 紫外分析 (Sunday et al., 2020)

NO：光照射→DAF-2 蛍光試薬→HPLC 蛍光分析 (Olasehinde et al. 2009)

$ONOO^-$ ：光照射→CBA 蛍光試薬→HPLC 蛍光分析 (Adesina et al., 2020)

ROOH：POHPAA 蛍光試薬→FIA 分析もしくは HPLC 蛍光分析 (Sakugawa et al. 2000)

LOOH：Liperfluo 蛍光試薬→FIA 分析 (Sunday and Sakugawa, 2017)。

その他に分析、解析を行ったのは、水温、塩分、水中光量子等の CTD データ、溶存有機炭素 (DOC) 濃度、 NO_2^- 、 NO_3^- などの栄養塩、Fe 濃度などである。観測時の、気温、日射量、風向、風速などの気象データは調査船から提供を受けた。

光照射実験

船上および海水中の光照射実験では、現場海水を注入して密栓した石英管に自然太陽光を数十時間照射し、溶存有機物などの光分解速度や過酸化物の生成速度を求めた。実験室においては、キセノンランプを搭載し光学フィルターにより自然太陽光のスペクトルとほぼ同様にしたソーラーシミュレーター（疑似太陽光照射装置）を用いて、溶存有機物などの光分解速度を求めた。また、光照射により光化学的に発生するラジカル・励起化学種の生成速度を求めた。化学光量計として 2-Nitrobenzaldehyde (2-NB) を用いた。ソーラー

シミュレーターによる溶存有機物の光分解速度やラジカル・励起化学種の生成速度は、北緯 34 度 5 月 1 日正午晴天時の光強度に規格化して求めた。本研究では、規格化した分解速度や生成速度ですべての測定結果を表した。また、ラジカルや励起化学種の消失速度はあらかじめ消失速度定数が得られている化学種との競争反応により求めた。実際の海水では、溶存有機物の光分解速度やラジカル・励起化学種の光化学的生成速度は、緯度、季節、時間、水深などにより大きく変化するので、補正が必要である。

結果と考察

海水中に存在する主な活性酸素種は、過酸化物、そしてラジカル・励起化学種の二つのグループに分類される。過酸化物は、 H_2O_2 、有機過酸化物（低分子から高分子までの有機物の過酸化物）、過酸化脂質（C16 や C18 を中心とする脂質の過酸化物）を含む。ラジカルおよび励起化学種は、主に OH、 O_2^- 、 1O_2 、NO などがある。NO や $ONOO^-$ は厳密には活性窒素種であるが、本研究では便宜上活性酸素種の一つとして考える。これらのラジカル・励起化学種他に、海水中には高濃度の塩類から発生する硫酸ラジカル、炭酸ラジカル、塩素イオンラジカルなどが存在するが、それらの役割に関して不明な点が多い。本研究では、過酸化物および主なラジカル・励起化学種のみについて研究を行った。個々の活性酸素種の濃度や存在状態に関する研究結果を以下に述べる。

1. 過酸化水素 (H_2O_2)

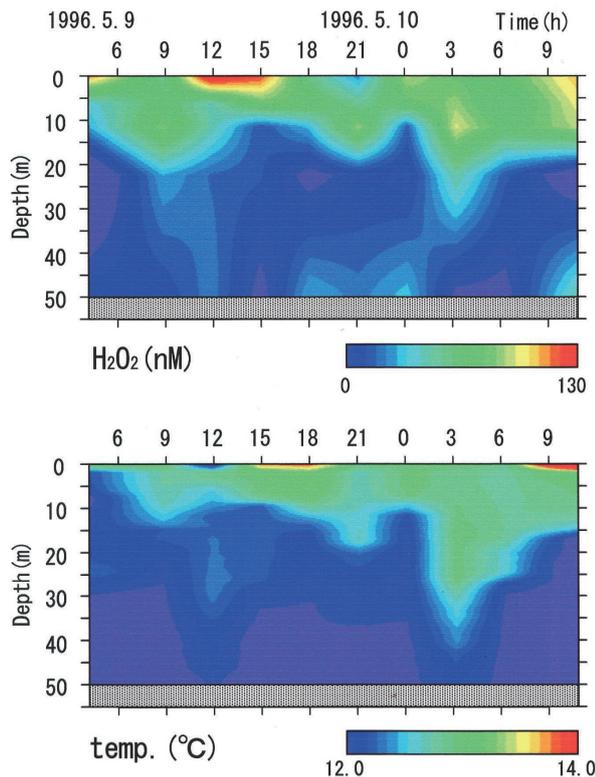
H_2O_2 は、海水中の活性酸素種の中で最も安定に存在し、半減期が数時間から数日である。海水中の活性酸素種の代表的化学種であり、分析化学的にも測定が容易である。 H_2O_2 濃度を知ることにより、他の活性酸素種の濃度がある程度推定可能である。 H_2O_2 の発生源は、溶存有機物からの光化学的生成、バクテリアや植物プランクトンなどの海洋微生物による生物生産、大気や河川から

Table 1. Measured photochemical formation rate, steady state concentration and half-time of reactive oxygen species in Seto Inland Sea, Japan (This study)

活性酸素種	光化学的生成速度 (M s^{-1})	(定常状態) 濃度 (M)	半減期
H_2O_2	$(7.2 - 424) \times 10^{-12}$	$(65 - 354) \times 10^{-9}$	Hours - days
OH	$(3.2 - 50) \times 10^{-12}$	$(2.6 - 189) \times 10^{-18}$	$10^{-7} - 10^{-6}$ s
O_2^-	$(4.5 - 18.2) \times 10^{-10}$	$(2.2 - 8.3) \times 10^{-12}$	$\sim 10^{-3}$ s
$^1\text{O}_2$	$(5.28 - 21.1) \times 10^{-9}$	$(1.16 - 7.3) \times 10^{-14}$	10^{-6} s
NO	$(8.7 - 38.8) \times 10^{-12}$	$(24 - 320) \times 10^{-12}$	$10^0 - 10^1$ s
ONOO ⁻	$(0.62 - 51.3) \times 10^{-10}$	$(9.8 - 61.1) \times 10^{-12}$	$\sim 10^{-1}$ s
ROOH	?	$(38 - 389) \times 10^{-9}$	Hours
LOOH	?	10^{-8} ?	?

の供給がある. Table 1 に瀬戸内海における H_2O_2 の測定結果を示す. H_2O_2 濃度はナノモラー (nM) の範囲であり, 光化学的生成速度は約 10^{-12}M s^{-1} である (竹田ら, 1999; 赤根ら, 2004). また, H_2O_2 の生成に CDOM の一つであるフルボ酸様物質が関与することを, 3次元励起蛍光スペクトル分析により明らかにした. Fig. 3 に, 瀬戸内海伊予灘における H_2O_2 の水深毎の 1.5 日間

時変化を示す. H_2O_2 濃度は表層で数十~百数十 nM の濃度で存在し, 日中高く夜間減少したが, 深層では数 nM と低濃度であり昼夜による濃度変化は少なかった. H_2O_2 は, 表層において太陽光により光化学的に発生するが, その濃度分布が温度躍層の分布と一致し, 表層において活発に生産され, 夜間に微生物や懸濁粒子により急速に分解されると考えられる. 外洋においても, H_2O_2 が表層で活発に生産され, 躍層上部に分布することが報告されており (Morris et al., 2022), 沿岸, 外洋を問わず, 表層で広く分布すると思われる. 他方, H_2O_2 は, 一部の植物プランクトン (ラフィド藻など) やバクテリアから生物学的に生産されることが知られている (Oda et al., 1997; 赤根, 2005). 光が届かない沿岸や外洋の深層 (深海) においてもナノモラー以下の H_2O_2 が検出されているが, おそらくバクテリアなどの微生物により生産されたと考えられる.



ST-6 (伊予灘) における過酸化水素と水温の関係

Fig. 3. Measurement of hydrogen peroxide at Iyo-Nada in Seto Inland Sea

Upper illustration:

Distribution pattern of hydrogen peroxide

Lower illustration:

Distribution pattern of water temperature

2. ヒドロキシルラジカル (OH)

海水中の OH は高い酸化力により溶存有機物を効率的に分解する. 瀬戸内海海水中の OH は, 光化学的生成速度が 10^{-12}M s^{-1} , 定常状態濃度が $10^{-18} \sim 10^{-16} \text{M}$, 半減期が $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{s}$ で存在する (Adesina et al., 2018). 前述のように, OH の寿命は非常に短く, 周辺分子と直ちに反応して消滅する. したがって, 通常の“濃度”は用いることができないので, 生成速度と消失速度の両方を測定し, それらのバランスである“定常状態濃度” (steady state concentration) で表現する. 他のラジカルや励起分子においても, 定常状態濃度を

用いる。瀬戸内海における OH の発生源は、20～55% が NO_2^- の光解離、 NO_3^- の光解離および H_2O_2 の光解離がそれぞれ数% であるが、残りの発生源は不明である (Olasehinde et al., 2012)。おそらく、フェントン反応あるいは光フェントン反応が残りの主な発生源であると考えられる。OH の消失先は 90% 以上が塩類、特に臭素イオンであり、残りの数% が溶存有機物である。OH は、溶存有機物の酸化分解過程に直接関与する外に、無機物、金属類の酸化還元過程に関与して、海水中の多くの化学物質の酸化還元反応をコントロールする。OH は、大気中においてもオゾンとともに、多くの化学反応を支配する化学種であり、大気および海洋環境の両方においてその果たす役割は極めて大きいと考えられる。

3. スーパーオキシド (O_2^-)

瀬戸内海海水中の O_2^- は、光化学的生成速度、定常状態濃度、半減期が、それぞれ 10^{-10} Ms^{-1} 、 10^{-12} M 、 10^{-3} s である (Adesina et al., 2018)。 O_2^- は、CDOM の光励起および酸素分子との反応で生成するが、OH に比べてやや安定なラジカルであり、海水中のマンガン、鉄、銅などの金属類や溶存有機物の酸化反応および還元反応の両方に関与する。この化学種は、海水中では光化学的生成とともに生物学的にも生産される。藻類などが H_2O_2 を生成する過程で、最初に O_2^- が生成し、SOD (スーパーオキシドディスムターゼ) により H_2O_2 に速やかに変換されると考えられている (赤根, 2005)。深海においても O_2^- が存在することから、バクテリアなどの微生物による生産が考えられており、海洋における溶存酸素の物質収支にも影響を与えることが報告されている (Sutherland et al., 2020; Yang et al., 2023)。

4. 一重項酸素 ($^1\text{O}_2$)

$^1\text{O}_2$ は、基底状態の酸素分子 (三重項酸素) が励起化された分子であり、化学的に不安定なので、他の分子と直ちに反応して三重項酸素に戻る。瀬

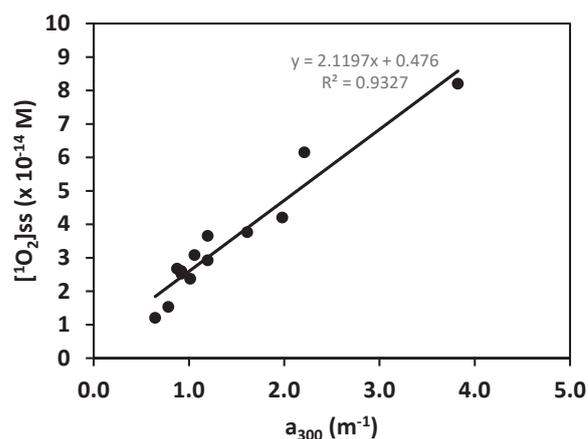


Fig. 4. Relationship between steady state concentration of singlet oxygen and optical property of CDOM (a_{300}) in the water of Seto Inland Sea

戸内海海水中の $^1\text{O}_2$ は、光化学的生成速度、定常状態濃度、半減期が、それぞれ 10^{-9} Ms^{-1} 、 10^{-14} M 、 10^{-6} s である (Sunday et al., 2020)。海水中 $^1\text{O}_2$ の発生源は CDOM である。Fig. 4 に CDOM 濃度の指標である 300 nm 吸光度 (a_{300}) と $^1\text{O}_2$ 定常状態濃度との相関関係を示す。両者に良い相関があることが分かる。実際に、CDOM 光学特性を測定することにより $^1\text{O}_2$ 定常状態濃度を推定することが可能である。海水中の $^1\text{O}_2$ の消失先は、ほぼ 99% が水分子であり、1% 以下が溶存有機物である。しかし、溶存有機物、特に疎水性有機物、の酸化分解において $^1\text{O}_2$ の果たす役割は大きい。例えば、人体への影響が懸念されるメチル水銀では、 $^1\text{O}_2$ による分解速度と OH による分解速度を比較した場合、瀬戸内海における前者による半減期は 122 日であるのに対し、後者では 428 日であると見積もられている (Sunday et al. 2020)。

5. 一酸化窒素 (NO)

NO は、大気中では大気汚染物質の一つである。海水中では、 NO_2^- の光解離により OH とともに生成する ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$)。瀬戸内海海水中の NO は、光化学的生成速度、定常状態濃度、半減期が、それぞれ 10^{-12} Ms^{-1} 、 $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ M}$ 、 $10^0 \sim 10^1 \text{ s}$ である (Olasehinde et al., 2010; Adesina

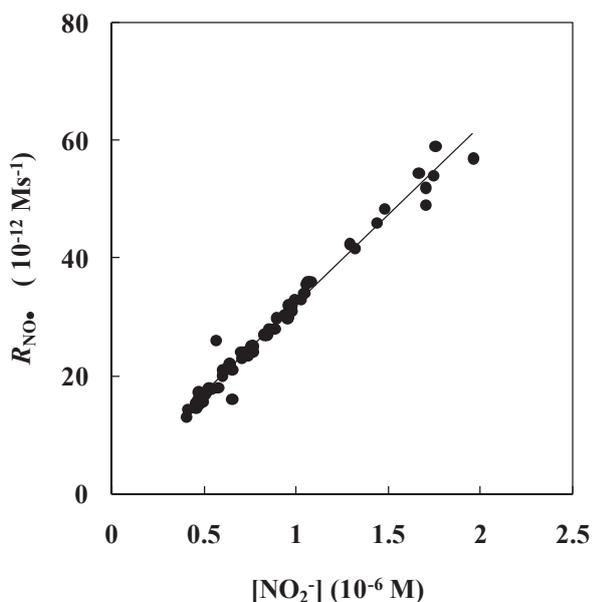


Fig. 5. Relationship between photochemical formation rate of nitric oxide and nitrite concentration in the water of Seto Inland Sea

et al., 2018). 瀬戸内海における NO の光化学的生成速度は NO_2^- 濃度に比例する (Fig. 5). NO_2^- 以外に, NO_3^- の光解離からも若干生成する. NO_2^- は, 陸地で人間活動により発生し, 河川等を通して供給される. 発生した NO の消失先の一つは O_2^- であるが, 残りの NO は揮発性が高いため大気に逸散する. したがって, 海水中の NO は大気中 NO の発生源となりうる. ただし, 大気中の NO と海水中の NO の濃度比によっては, 逆に大気中 NO が海水中 NO の供給源にもなりうる. 瀬戸内海では, 日中は海洋から大気へ NO が逸散しており, NO 逸散速度は $0.22 \text{ pmol NO m}^{-2}\text{s}^{-1}$ であると見積もられた (Anifowose and Sakugawa, 2017). NO は海水中で光化学的に生産されるだけでなく, 生物学的にも生産されることが知られている. 特定の種類の植物プランクトンは, NO を生物生産する (Kim et al., 2006). おそらく, NO を放出することにより, 種間競争や微生物等から身を守るのに用いていると考えられている.

6. 過酸化亜硝酸イオン (ペルオキシ亜硝酸, ONOO^-)

ペルオキシ亜硝酸とも呼ばれる. OH と並んで

酸化力の強い化学種である. 生体中では, O_2^- と NO との反応により生じる ($\text{NO} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{ONOO}^-$ ($k = 6.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)). 生体内では, タンパク質, 核酸などを酸化し, 様々な疾病に関与することが知られている. この化学種は, 本研究で初めて海水中に存在することが確認された. 海水中で O_2^- と NO の二つのラジカルから二次的に生成される過酸化物であり, 瀬戸内海海水中の光化学的生成速度は約 $10^{-10} \text{ M s}^{-1}$, 定常状態濃度は 10^{-12} M , 半減期は 10^{-2} s であった (Adesina et al. 2020). さらに, 瀬戸内海では, ONOO^- の前駆体である O_2^- と NO のそれぞれ 1% 弱から ONOO^- が生成するため, ONOO^- はこの二つのラジカルの主要な消失先ではないと考えられる (Adesina and Sakugawa, 2021). この化学種の定常状態濃度は, NO 光化学的生成速度との相関が O_2^- のそれよりも良く, NO の光化学的生成に強く依存していることが明らかとなった. 海洋におけるこの化学種の役割は現時点では不明であるが, OH と同様に溶存有機物の酸化分解過程に関与する可能性がある. また, O_2^- と NO は深海でも生物学的に生産されると考えられるので, 深海でも両者の反応により ONOO^- が生成する可能性がある. その場合, ONOO^- は OH の代替物質として深海における酸化還元反応に大きな役割を果たすと推察される.

7. 有機過酸化物 (ROOH), 脂質過酸化物 (LOOH)

有機過酸化物は, 溶存有機物が光化学的に分解する際に, 二次的に発生する過酸化物である. 一般的に言えば, 同じ過酸化物の仲間である H_2O_2 よりも不安定であり, 短命, 微量で存在する. 低分子量の有機過酸化物としてメチルヒドロペロキシドやエチルヒドロペロキシドなどが存在する. これらの有機過酸化物の他に, 有機物の種類は多種多様, 分子量も幅広いので, 様々な有機過酸化物が海水中に存在すると思われるが, ほとんど研究例がない. 瀬戸内海では, 有機過酸化物の総量が $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ M}$ であった (Sakugawa et al., 2000). 有機過酸化物は, H_2O_2 と同様に日中は光分解さ

れるが、夜間では H_2O_2 と異なり比較的安定に存在することから、微生物による分解作用を受けにくいと思われる。

脂質過酸化物（過酸化脂質）は、海水中に溶存する脂質化合物が酸化分解される過程で生成する過酸化物である。海水中の脂質化合物は、C14, C16, C18 の飽和および不飽和の脂肪酸を中心とした物質であることが知られている（Parrish et al., 1992）。したがって、脂質過酸化物もおそらくこれらの脂肪酸から主に生成すると考えられる。本研究では、瀬戸内海海水中の脂質過酸化物の測定を試みたが、微量、短命のため測定は困難であった。しかし、瀬戸内海に流入する広島県黒瀬川において河川水中の脂質過酸化物の総量が数十 nM (10^{-8} M) であることを確認した（Sunday and Sakugawa, 2017）。さらに、河川水を光照射すると、脂質がアルデヒドなどに分解する過程で H_2O_2 を発生することが明らかとなった。したがって、脂質化合物の分解過程で生成した脂質過酸化物は、最終的に H_2O_2 に変換されると考えられる。

結論

本研究で、瀬戸内海における光化学過程の解析が行われた。特に、光化学的過程を直接推進する活性酸素種の測定や動態の把握が行われた。従来、海水中の活性酸素種の測定例は単独および 2~3 の化学種のみが多く、瀬戸内海のように主要な活性酸素種が網羅的に測定された例は国内外で初めてである。したがって、瀬戸内海は世界で唯一活性酸素種の動態がほぼ完全に明らかにされた海域である。海水中の活性酸素種を測定することにより、海洋光化学過程の理解が深まり、その結果さまざまな化学物質の物質収支を把握することが可能になった。例えば、瀬戸内海は船舶の交通量が多く、また造船所も多いので、藻類、貝類などの船底への付着を防ぐための船底防汚剤イルガロールが比較的高濃度（数十 ng L^{-1} ）で存在する（Sarangaraja et al, 2012; Kaonga et al., 2015; Chidya et al., 2022）。この物質の光分解速度は

OH 定常状態濃度に依存する。OH 定常状態濃度を測定することにより、その半減期が 4.3~318 日であることが明らかとなった（Olasehinde et al., 2012）。農薬や多環芳香族炭化水素などの有機汚染物質もイルガロールと同様に、海水中の存在状態や運命を知ることができた（Kaonga et al., 2016; Tsuji et al, 2023）。他方、植物プランクトンなどの海洋微生物も活性酸素種を積極的に生産、利用していることから、海洋生態系においても、活性酸素種が生態系の維持に深く関与していると考えられる。さらに、海水中の活性酸素種は現在の海洋環境の理解に役立つだけでなく、原始地球での化学進化過程における有機体の化学的安定性を決定する要因の一つとして重要である。また、将来仮にオゾン層の破壊が起こった場合に、有害紫外線から発生する活性酸素種が海洋生態系に致命的な影響を与えると考えられる。日本では、海水も含めた天然水中の活性酸素種の動態に関する研究はほとんど行われていないので、若手研究者の今後の活躍に期待したい。

謝辞

筆者が、海洋化学研究、特に海水中の溶存有機物に関する研究、を始める機会を与えていただいた、名古屋大学の故半田暢彦先生および大田啓一先生（元滋賀県立大学学長）に深く感謝します。本研究に参加・協力していただいた、広島大学大学院生物圏科学研究科（現在の統合生命科学研究科）の環境化学・環境分析化学研究室の教員および学生の皆様に感謝いたします。瀬戸内海調査の機会を与えていただいた、広島大学生物生産学部練習船豊潮丸の船長および船員の方々に感謝申し上げます。

文献

Adesina A.O., Anifowose A.J., Takeda K., Sakugawa H. (2018) Photo-generation and interactive reactions of three reactive species in Seto Inland Sea, Japan.

- Environmental Chemistry, 15 (4), 236–245.
- Adesina A.O., Takeda K., Sakugawa H. (2020) A fluorescence method for the determination of photochemically generated peroxyxynitrite in seawater. *Anal. Chim. Acta*, Oct 2; 1132, 83–92. doi: 10.1016/j.aca.2020.06.063. Epub 2020 Jul 26.
- Adesina A.O., Sakugawa H. (2021) Photochemically generated nitric oxide in seawater: The peroxyxynitrite sink and its implications for daytime air quality. *Science of the Total Environment*, 781, 146683.
- 赤根幸子 (2005) 赤潮藻類による活性酸素種の生成機構と分解機構の解明 —過酸化水素を中心—. 広島大学博士論文.
- 赤根幸子, 牧野慎也, 橋本典親, 八束陽介, 河井裕, 竹田一彦, 佐久川弘 (2004) 広島湾における海水中の過酸化水素の分布と挙動. *海の研究*, 13 (2), 1–12.
- Anifowose A.J., Takeda K., Sakugawa H. (2015) A Novel fluorometric method for the determination of production rate and steady-state concentration of photochemically generated superoxide radical in seawater using 3',6'-(diphenylphosphinyl) fluorescein (PF-1). *Anal. Chem.*, 87 (24), 11998–12005.
- Anifowose A.J., Sakugawa H. (2017) Determination of daytime flux of nitric oxide radical ($\text{NO} \bullet$) at an inland sea-atmospheric boundary in Japan. *Aquatic Pollution and Toxicology*, Vol. 1 No. 2: 10, 1–6.
- 新垣雄光, 三宅隆之, 柴田美智恵, 佐久川弘 (1998) 雨水・露水中に光化学的に生成するヒドロキシルラジカル量の計測. *日本化学会誌*, 9, 619–625.
- Chidya R., Derbalah A., Abdel-Dayem S., Kaonga C., Tsuji H., Takeda K., Sakugawa H. (2022) Contamination, dynamics, and health risk assessment of pesticides in seawater and marine samples from the Seto Inland Sea, Japan. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 67894–67907.
- Kaonga C.C., Takeda K., Sakugawa H. (2015) Antifouling agents and Fenitrothion contamination in seawater, sediment, plankton, fish and selected marine animals from the Seto Inland Sea, Japan. *Geochemical Journal*, 49 (1), 23–37.
- Kaonga C.C., Takeda K., Sakugawa H. (2016) Concentration and degradation of alternative biocides and an insecticide in surface waters and their major sinks in a semi-enclosed sea, Japan. *Chemosphere* 145, 256–264.
- Kim D., Yamaguchi K., Oda T. (2006) Nitric oxide synthase-like enzyme mediated nitric oxide generation by harmful red tide phytoplankton, *Chattonella marina*. *J. Plankton Research*, 28 (6), 613–620.
- Mopper K., Zhou X. (1990) Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Science*, 250, 661–664.
- Morris J.J., Rose A.L., Lu Z. (2022) Reactive oxygen species in the world ocean and their impacts on marine ecosystems. *Marine Biology* 52, 102285.
- Nakatani N., Hashimoto N., Shindo H., Yamamoto M., Kikkawa M., Sakugawa H. (2007) Determination of photoformation rates and scavenging rate constants of hydroxyl radicals in natural waters using an automatic light irradiation and injection system. *Anal. Chim. Acta*, 581, 260–267.
- Oda T., Nakamura A., Shikayama M., Kawano I., Ishimatsu A., Muramatsu T. (1997) Generation of reactive oxygen species by raphidophycean phytoplankton. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, Oct; 61 (10): 1658–62.

- Olasehinde E.F., Makino S., Kondo H., Takeda K., Sakugawa H. (2008) Application of Fenton reaction for nanomolar determination of hydrogen peroxide in seawater. *Anal. Chim. Acta*, 627, 270–276.
- Olasehinde E.F., Takeda K., Sakugawa H. (2009) Development of an analytical method for nitric oxide radical determination in natural waters. *Anal. Chem.*, 81, 6843–6850.
- Olasehinde E.F., Takeda K. and Sakugawa H. (2010) Photochemical production and consumption mechanisms of nitric oxide in seawater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8403–8408.
- Olasehinde E.F., Ogunsuyi H.O., Sakugawa H. (2012) Determination of hydroxyl radical in Seto Inland Sea and its potential to degrade irgarol. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 1 (5), 7–14.
- Parrish C. C., Bodennec G., Macpherson E. J., Ackman R. G. (1992) Seawater fatty acids and lipid classes in an urban and rural Nova Scotia inlet. *Lipids*, 27, 651–655.
- Sakugawa H., Takami A., Kawai H., Takeda K., Fujiwara K., Hirata H. (2000) Occurrence of organic peroxides in seawater, In *Dynamics and Characterization of Marine Organic Matter*. (Eds. N. Handa, E. Tanoue and T. Hama) pp. 231–240 Terra Scientific Publishing Co., Tokyo.
- Sarangaraja B., Takeda K., Sakugawa H. (2012) Occurrence of Diuron and Irgarol in seawater, sediments and planktons of Seto Inland Sea, Japan. *Geochemical Journal*, 46, 169–177.
- Sunday M.O., Sakugawa H. (2017) A fluorometric method for the selective determination of lipid hydroperoxides in river water. *Geochemical Journal*, 51 (6) 571–581.
- Sunday M.O., Takeda K., Sakugawa H. (2020) Singlet oxygen photogeneration in coastal seawater: prospect of large-scale modeling in seawater surface and its environmental significance. *Environ. Sci Technol.*, 19; 54 (10), 6125–6133. doi: 10.1021/acs.est.0c00463. Epub 2020 Apr 28.
- Sutherland K.M., Wankela S.D., Hansel C.M. (2020) Dark biological superoxide production as a significant flux and sink of marine dissolved oxygen. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2020 Feb 18; 117 (7): 3433–3439. doi: 10.1073/pnas.1912313117.
- 竹田一彦, 佐久川弘, 大田啓一, 平田静子, 高見朗, 河井裕, 藤原祺多夫 (1999) 瀬戸内海における海洋光化学反応の解析. *海の研究*, 8, 323–332.
- Tsuji H., Akiyoshi Y., Asakawa D., Nakashita S., Iwamoto Y., Sakugawa H., Takeda K. (2022) Dynamics and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in and around the Seto Inland Sea, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 82, 467–480.
- Yang F. Li J., Wang H., Xiao X., Rui Bai R., Zhao F. (2023) Visible light induces bacteria to produce superoxide for manganese oxidation. *Front. Environ. Sci. Eng.* 17 (2), 19.
- Zafiriou O. C., Dister D. (1991) Photochemical free radical production rates: Gulf of Maine and Woods Hole-Miami transect. *J. Geophys. Res.*, 96, 4939–4945.
- Zepp R. G., Wolfe N. L., Baughman G. L., Hollis R. C. (1977) Singlet oxygen in natural waters. *Nature*, 267, 421–423.
- Zika R.G. (1981) *Marine organic photochemistry*. In *Marine Organic Chemistry*. (Eds. E.K. Duursma and R. Dawson) pp. 299–326, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.