

報 文

沖縄島沿岸の海水中で光化学的に生成する過酸化水素

中島 仁美^{1,2}, 岡田孝一郎³, 藤村 弘行¹, 新垣 雄光^{®1}, 棚 原 朗⁴Photochemical formation of peroxides in coastal seawater around
Okinawa IslandHitomi NAKAJIMA^{1,2}, Kouichirou OKADA³, Hiroyuki FUJIMURA¹,
Takemitsu ARAKAKI¹ and Akira TANAHARA⁴¹ Department of Chemistry, Biology and Marine Science, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213² Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University, 1-7-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8521³ Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213⁴ Instrument Research Center, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213

(Received 7 April 2004, Accepted 16 June 2004)

The photochemical formation of peroxides (hydrogen peroxide and organic peroxides) was studied in seawater collected along the coast of Okinawa Island, using a solar simulator. Our study showed that hydrogen peroxide (HOOH) was photochemically formed, but organic peroxides were not. The mean value of the HOOH photo-formation rates was $1.38 \pm 0.80 \text{ nM min}^{-1}$. We observed two types of HOOH formation kinetics, i.e. one with a constant formation rate and the other with a decreasing formation rate. Strong correlations were observed between the HOOH formation rate, the dissolved iron concentrations ($R = 0.75$) and the absorbance of seawater samples at 300 nm ($R = 0.83$). The dissolved organic carbon (DOC) concentrations did not show a strong correlation with the HOOH formation rate ($R = 0.30$). It is suspected that the compositions of dissolved organic compounds collected from different sites may differ, and that the photochemical formation of HOOH is affected by the compositions of dissolved organic compounds. The salinity showed a strong negative correlation with the HOOH formation rate ($R = -0.76$), suggesting that major HOOH-forming chromophores originate from land.

Keywords : hydrogen peroxide; flow injection analysis; seawater; photochemistry; Okinawa.

1 緒 言

過酸化水素とは過酸化水素 (HOOH) と有機過酸化水素 (ROOH) の総称で, HOOH は活性酸素種の一つとして知られている. 活性酸素種とは酸素分子 ($^3\text{O}_2$) がより反応性の高い化合物に変化したもので, HOOH の他に一重

項酸素 ($^1\text{O}_2$), スーパーオキシド ($\text{O}_2^{\cdot-}$), ヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) などがある¹⁾. 活性酸素種についての研究は医学方面では盛んに行われており, 生体内において様々な疾患や老化に関与する物質として知られている²⁾が, 環境中での挙動については, まだ不明な点が多い.

大気中で光化学的に生成する HOOH はオゾンより強い酸化力をもつ物質であり, 酸性雨の形成や森林衰退などに関与していることが報告されている³⁾. 大気中の HOOH は主に揮発性有機化合物 (VOC), 窒素酸化物 (NO_x), 一酸化炭素 (CO) などの光化学反応によって生成した過

¹ 琉球大学理学部海洋自然科学科: 903-0213 沖縄県西原町千原1² 現在所属 広島大学大学院生物圏科学研究科: 739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1³ 琉球大学大学院理工学研究科: 903-0213 沖縄県西原町千原1⁴ 琉球大学機器分析センター: 903-0213 沖縄県西原町千原1

酸化ラジカル ($\text{HOO}\cdot$) の二分子不均化反応によって生成される⁴⁾.

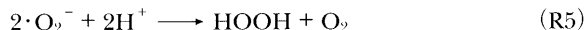
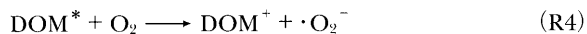


有機過酸化化物 (ROOH) は大気中での有機物の酸化の反応メカニズムを理解する上で不可欠なものであるため注目されている. ROOH は過酸化ラジカルと、大気中の有機物が酸化されて生成した有機過酸化ラジカル ($\text{ROO}\cdot$) の反応によって生成される⁵⁾.



海水中の過酸化物の起源として雨の日には大気中の過酸化物の降水への溶け込みとその湿性沈着、晴れの日には大気中の過酸化物の海面への乾性沈着と海水中での光化学反応が考えられている. その他に生物の呼吸を通しての生成も報告されている⁶⁾.

海水中での HOOH の生成は溶存有機物 (DOM) の光酸化による過程が考えられている⁷⁾.



また、海水中でのオゾンの生産量、光活性物質の濃度、入射光や海面での透過度などの因子が大きく影響していると報告されている⁸⁾が、海水中に光化学反応のみで生成する過酸化物については十分理解されていない.

そこで、本研究では沖縄島沿岸の海水中に光化学的に生成する過酸化物の挙動を明らかにし、過酸化物の光生成の特徴について研究を行った. 本研究では、更に陸からの影響について考察した.

2 実 験

2・1 試薬と海水のサンプリング

本研究では、関東化学製の鹿特級の *p*-ヒドロキシフェニル酢酸 (POHPAA) を用いた. Horseradish peroxidase 及び catalase は、Sigma-Aldrich Co. 製を用いた. アセトニトリル (CH_3CN) は、関東化学製の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用を用いた. その他の試薬は、すべて関東化学製の特級試薬であった. 溶液の調整には Milli-Q 水 ($> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) を用いた.

海水試料は、2003 年 10 月 18 日～11 月 10 日に沖縄島周辺 20 地点でポリエチレン製のひしゃくで採取し、 $0.45 \mu\text{m}$ のオムニポアメンブレンフィルター (日本ミリポア製) で直ちに汙過した. サンプリング場所は、Table 1 及び

Fig. 3 に示した. 採水深度は、表面から約 10 cm の深さまでの表面海水である. 汙過した試料は実験室に持ち帰り、冷蔵保存した.

なお、沖縄島の北部は、自然が多く残っており、赤土土壤に覆われている. 一部、開発などで露出した赤土土壤は、いったん大雨が降ると、容易に沿岸まで流され海を赤く染める. この現象を地元では、赤土汚染と呼んでいる. それに対し沖縄島中南部は、人口も多く、人為起源の排出物が河川を通して沿岸海水に流れ込む地域である.

河川水と海水の混合の度合いを調べるために、塩分を ATAGO 製 S-ミル E を用いて測定した. その際、測定誤差は、 $\pm 1\%$ である.

全鉄イオン濃度は、試料中の Fe(III) を塩酸ヒドロキシルアミンで還元し、 Fe(II) にした後、ferrozine と反応させ、5 cm のセルを用いて吸光光度計 (562 nm) で計測した⁸⁾.

2・2 過酸化物の定量

過酸化物の定量は、POHPAA の二量体化反応を用いた⁹⁾. この反応は基質である POHPAA が酵素である peroxidase の存在下で、過酸化物 ($\text{ROOH} + \text{HOOH}$) と反応し二量体を形成するものである. 二量体は、蛍光強度を測定 (高 pH 領域で励起波長 320 nm, 蛍光波長 400 nm) することで定量できる. 本研究では、フローインジェクション (FIA) 法を用いて、試料を蛍光光度計に導入した. また、過酸化物を分別するために、過酸化物と反応して分解を促すカタラーゼを利用した. カタラーゼによる有機過酸化物の分解速度は過酸化水素の場合よりも遅いため、分解速度の違いを利用することで分別が可能になる⁹⁾.

過酸化物の検量線は、市販の 30% 過酸化水素水を希釈して作成した. なお、市販の 30% 過酸化水素水は、約 0.01 M に希釈し、波長 240 nm ($\epsilon = 38.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁰⁾ における吸光度 (HITACHI 製, U-2001 spectrophotometer) を実験日ごとに測定することで濃度決定した. ここで、 ROOH と POHPAA の反応で生成する二量体の反応収率は、 HOOH との反応と同じであると仮定した.

2・3 光照射実験装置

光照射実験は 500 W の Xe ランプを装備した太陽光シミュレーター (USHIO 製 Optical Modulex BA-X500) を光源に用いた. この太陽光シミュレーターでは実際には地上に到達しない 290 nm 以下の波長も照射される⁴⁾¹¹⁾. そこで 290 nm 以下の波長の光が過酸化物の光生成に与える影響を調べるために、300 nm 以下の波長を透過する石英製のセルと 300 nm 以下の波長の光を遮断できるガラス製のセルに入れ光照射実験を行った. 使用したセルの透過度を測定すると、Fig. 1 のようになった. 波長 300 nm の光は

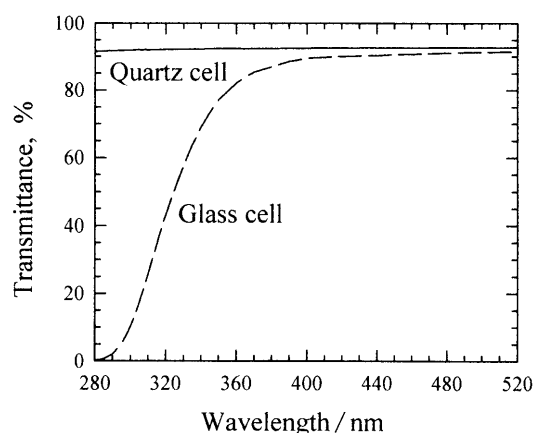


Fig. 1 Transmittance of glass cell and quartz cell
Transmittance was set to 100% when no cells were placed in the spectrophotometer.

石英セルで約 90%, ガラスセルでは約 10% 透過するという特性を持っていた。

光照射時に試料の温度が上昇することを防ぐためにセルホルダーには冷却システムが装備されており, 冷却システム内を流れる水の温度を 20℃ で一定にした。光を照射している間, 試料はマグネチックスターラーによってかくはんした。

光強度は 2-nitrobenzaldehyde (2-NB) を用いる化学光量計で測定した。2-NB は光を吸収し, 一次反応に従い光分解反応を起こす。2-NB のこの光分解反応速度定数を光強度の指標として用いた。光照射後の 2-NB は HPLC を用いて定量した。移動相には CH₃CN と H₂O が 6:4 の割合のものを使用し, ポンプの流量は 1.0 ml min⁻¹ とした。検出は紫外・可視吸光度計を使用し, 波長 260 nm で行った。本研究で使用した太陽光シミュレーターによる 2-NB の光分解速度定数は, ガラスセルを用いた場合, 0.0153 ± 0.0007 s⁻¹, 石英セルを用いた場合, 0.0374 ± 0.0015 s⁻¹, と安定していた。

太陽光シミュレーターで得られた過酸化物質の生成初速度は, 沖縄の太陽光強度に規格化し, データ間の比較を行った。2002 年 8 月 26 日 (快晴) の 11 時 50 分~12 時 12 分の琉球大学での太陽光強度は, 2-NB の光分解反応速度定数で 0.0128 s⁻¹ であった。また, 光量子センサー (LI-190SA, Li-COR) で同時に測定した値は, 2100 μEin m⁻² s⁻¹ であった。なお, この規格化により得られた生成初速度は, 実際の環境 (表層海水) でのほぼ最大値として考えることができる。

3 結果と考察

3.1 海水試料の化学組成

実験に用いた海水試料の化学組成及び HOOH の光生成

初速度を Table 1 に示す。塩分が示すように, 本研究で用いた試料には, 沿岸で採取したため, 河川水の混入が見られた。

本実験で用いた海水試料中の溶存有機炭素 (DOC) 濃度は 1.53~2.64 ppm で, 平均値は 1.94 ppm であった。広島湾で採取された海水中では 0.88~2.54 ppm であり¹²⁾, 大西洋で採取された海水中では 0.84~1.32 ppm であると報告されている¹³⁾。よって, 今回の実験ではこれらの値より比較的高い値が得られたことになる。

海水試料の吸光度は, 可視域から紫外域にかけ徐々に増加したが, はっきりとしたピークは見られなかった。また, 波長 300 nm と 313 nm の吸光度, 250 nm と 300 nm における吸光度の間には, それぞれ相関係数 $R = 0.99$ と強い相関が見られた。

3.2 過酸化物質の光生成

Fig. 2 に太陽光シミュレーターを用いた光照射による過酸化物質の光生成の例を示す。今回の研究では, 有機過酸化物質 (ROOH) については, HOOH と異なり光照射による生成は見られなかった。このことから, 海水試料中では ROOH は光生成されにくい特徴を持っているか, 試料に含まれる ROOH の発生源が少ないことが考えられる。

HOOH の光生成は, 大きく分けて 2 つのタイプが見られた。一つは Fig. 2 の◇のように光照射時間の増加に伴って生成速度がしだいに減少しカーブを描くタイプ (Type C) である。もう一つは Fig. 2 の△のような光照射時間に比例して直線的に HOOH 濃度が増加するタイプ (Type L), つまり生成速度が一定であるタイプである。Type C は石英セルを用いた際の測定結果に多いことが分かった。これは, 光照射時間が増加すると, 溶液中で HOOH 濃度が増加し, HOOH の生成速度に対して分解速度が増加するためであると考えられる。同様の現象は, 雲水中の HOOH の光化学生成の場合にも観察されている¹⁴⁾¹⁵⁾。光照射実験の結果から Type L を示した試料でも光照射時間が更に長くなると, 徐々に生成速度と分解速度が定常状態に達し, それを過ぎると HOOH の発生源が減少することから, 分解速度が生成速度より速くなり曲線を描きながら減少すると考えられる。よって, 本研究では, 分解反応による影響を除き, HOOH の光化学的生成のみを求めるために, $t = 0$ min における傾きである生成初速度を求め, これを HOOH の生成速度とした。

ガラスセルを用いて行った光照射実験では, 海水試料中に HOOH が 0.3~3.2 nM min⁻¹ (平均 = 1.38 nM min⁻¹, 標準偏差 = 0.80 nM min⁻¹) の速度で生成した。また, 紫外線を多く透過する石英セル中に生成した HOOH の生成初速度はガラスセル中での HOOH の生成初速度よりも 2~3 倍高かった。この結果から, 今後成層圏のオゾン層が

Table 1 Chemical Compositions of the Samples studied and HOOH Photochemical Formation Data

Sample Number	Sampling Site	Salinity, ‰	pH	Water Temperature, °C	DOC, ppm	Total Fe, nM	Initial Rate of HOOH Formation with Quartz cell, nM min ⁻¹	Initial Rate of HOOH Formation with Glass cell, nM min ⁻¹	Absorbance at 300 nm, cm ⁻¹	Photochemical Formation Types of HOOH with Quartz cell	Photochemical Formation Types of HOOH with Glass cell
①	Taira bay	32	8.20	25.4	1.68	22	2.5	1.1	0.005	C	L
②	Thima port	35	8.18	25.9	1.83	8	1.5	0.3	0.003	C	C
③	Hukuchi river	33	8.11	25.5	1.85	15	3.0	2.4	0.007	L	L
④	Ishikawa	34	8.25	25.8	2.24	15	3.6	1.7	0.008	C	L
⑤	Hamahiga	35	8.31	25.8	2.20	10	1.9	0.9	0.004	C	L
⑥	Nakagusukuhama	35	8.28	24.6	2.01	18	3.0	1.3	0.004	C	L
⑦	Yuhi river	33	8.15	25.3	1.89	23	3.4	1.6	0.009	C	L
⑧	Kyan port	36	8.36	26.3	1.92	12	1.8	0.9	0.005	L	L
⑨	Itoman	34	8.20	26.6	2.02	26	2.8	1.5	0.006	C	L
⑩	Kokuba river	32	7.92	26.2	2.65	55	3.9	3.2	0.015	C	C
⑪	Naha port	36	8.22	25.9	1.65	7	3.0	0.4	0.003	C	C
⑫	Ajya	35	8.18	25.1	1.79	13	1.5	0.9	0.005	C	L
⑬	Shirahi	31	8.07	28	1.53	31	3.7	3.0	0.013	C	C
⑭	Hijya	35	8.29	26.8	2.44	6	3.5	1.0	0.002	C	L
⑮	Nakadomari	35	8.26	26.2	1.80	5	2.2	1.7	0.002	C	C
⑯	Tancya	34	8.28	27.1	2.03	26	6.1	2.0	0.006	C	L
⑰	Sesoko	35	8.30	26.2	1.74	5	4.8	1.4	0.003	C	L
⑱	Daishohori	35	8.23	26.2	1.89	3	1.3	0.4	0.003	C	L
⑲	Genka	35	8.24	26.4	2.08	3	4.4	1.4	0.004	C	L
⑳	Yona	35	8.26	25.8	1.54	3	0.9	0.5	0.004	L	L
	Mean	34.3	8.214	26.06	1.938	15.3	2.93	1.38	0.0055		
	Std. Dev.	1.4	0.098	0.75	0.285	12.8	1.30	0.80	0.0034		
	Max	36	8.36	28.0	2.65	55	6.1	3.2	0.015		
	Min	31	7.92	24.6	1.53	3	0.9	0.3	0.002		
	Median	35	8.23	26.1	1.89	13	3.0	1.3	0.004		

Note: Photochemical formation types of HOOH are denoted C as curving kinetics (Type C) and L as linear kinetics (Type L). Sampling numbers ①, ②, ③, and ⑯ are red-soil-polluted areas.

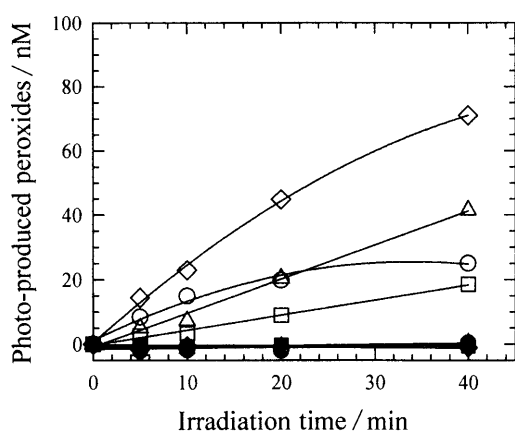


Fig. 2 Examples of photo-formation kinetics of peroxides in seawater samples

Open symbols indicate HOOH and filled symbols indicate ROOH. $\diamond$ $\blacklozenge$: Shirahi, $\triangle$ $\blacktriangle$: Taira bay, $\circ$ $\bullet$: Nakadomari, $\square$ $\blacksquare$: Yona

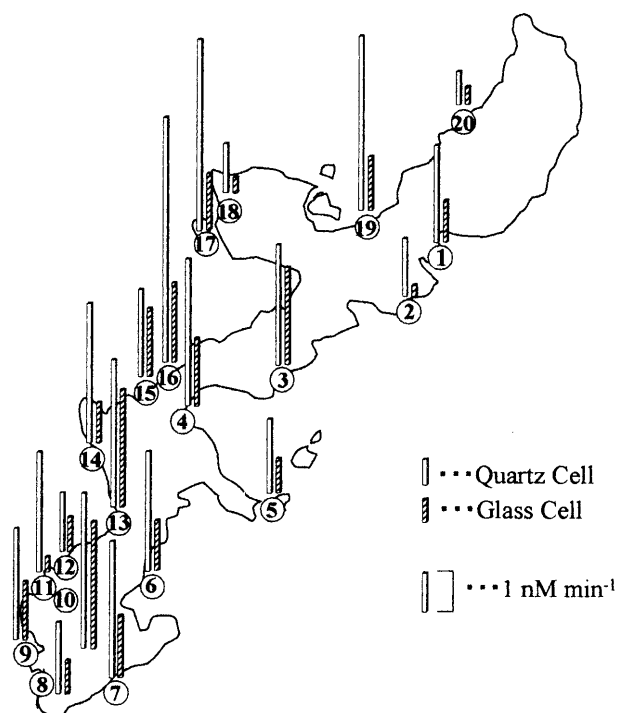


Fig. 3 Sampling sites and corresponding HOOH photo-formation rates using quartz cell and glass cell

薄くなるにつれ, 紫外線が増加すると, 沖縄周辺の海水中に光化学生成する HOOH も増加することが予想される。

海水中に光化学的に生成する過酸化水素の研究は幾つか報告され, 赤根ら¹²⁾によってまとめられている。それによると, 瀬戸内海での HOOH の光生成速度は, $0.13 \sim 0.27 \text{ nM min}^{-1}$ である。また, Moore ら¹⁶⁾の Caribbean sea における HOOH の光生成速度は, $0.40 \sim 2.07 \text{ nM min}^{-1}$ であるが, それ以外の南極¹⁷⁾や南大西洋¹³⁾による結果では,

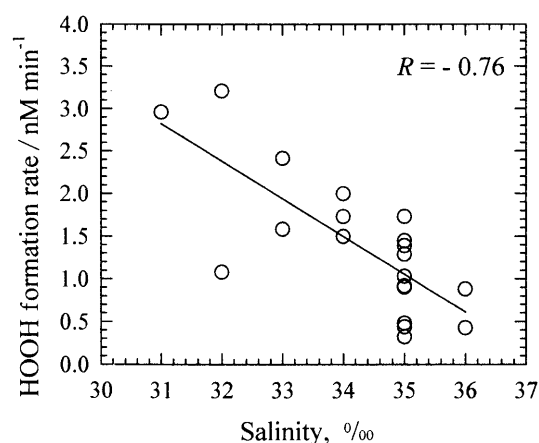


Fig. 4 Correlation between HOOH formation rates (glass cell) and salinity

ほとんど 0.2 nM min^{-1} 以下である。よって, 沖縄島沿岸で採取した海水試料中に光化学的に生成する HOOH の生成初速度は, これまで報告されている値よりもかなり速いことが分かった。

HOOH の生成初速度と試料採取場所を図に示した (Fig. 3)。ガラスセルを用いた照射実験の結果, 沖縄島北東部の赤土土壌による汚染が見られる海域や南部の人為起源の排出物が多い沿岸で採取した海水試料中で HOOH の光生成が速い結果となった。それに対し, 沖縄島北西部の自然が多く, 赤土土壌流出の少ない沿岸で採取した海水試料中の HOOH の光生成が少ない結果となった。

3.3 過酸化水素発生源

過酸化水素の発生源について検討した。まず, 試料中の塩分と HOOH の生成初速度の関係を Fig. 4 に示す。相関係数 $R = -0.76$ の強い逆相関が見られ, 海水試料が外洋海水に近くなるほど, HOOH の生成が少なくなった。このことより, 過酸化水素の発生源となる物質は河川水など陸由来に多く含まれていることが明らかになった。

また, 横軸に 300 nm における吸光度, 縦軸に HOOH の生成初速度をとると, Fig. 5 のようになり, 相関係数 $R = 0.83$ と高い相関が見られた。このことから, 試料中に存在する光を吸収する物質が HOOH の生成に大きく影響していることが示唆された。

これまで報告されている研究では, 海水中の溶存有機化合物の光化学反応によって, HOOH が生成することが知られている⁷⁾。そこで, 溶存有機化合物の濃度の指標となる DOC 濃度と HOOH の生成初速度の相関を調べた (Fig. 6)。相関係数 $R = 0.30$ であり, 弱い相関しか見られなかった。DOC 濃度は, 溶存有機炭素の濃度を示しているものの, どのような有機化合物が存在しているかは示さない。沖縄島北部の自然が多く残っている地域及び南部

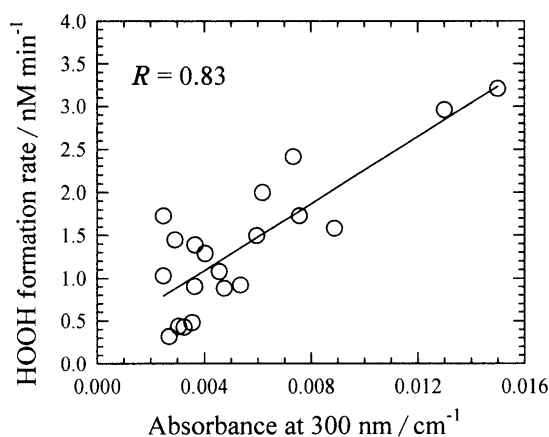


Fig. 5 Correlation between HOOH formation rates (glass cell) and absorbance at 300 nm

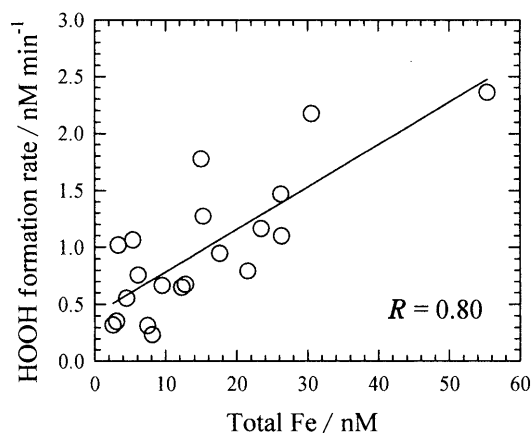


Fig. 7 Correlation between HOOH formation rates (glass cell) and total Fe concentrations

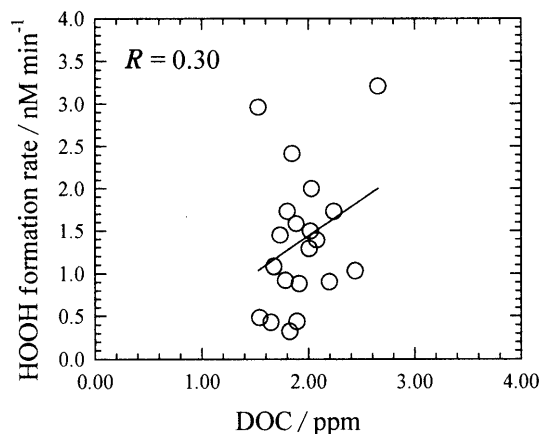
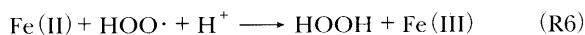


Fig. 6 Correlation between HOOH formation rates (glass cell) and concentrations of dissolved organic carbon (DOC)

の人口の多い地域から流出する溶存有機化合物は組成が異なることが考えられる。溶存有機物の組成によって生成する HOOH の生成初速度が異なり、弱い相関が得られたと考えられる。どのような有機化合物が HOOH の生成速度に影響を与えるかは今後の課題である。

一方、HOOH の生成初速度は、全鉄イオン濃度との強い相関が見られた (Fig. 7)。海水中には、Fe(II) と Fe(III) が存在する。Fe(III) は光化学的に還元され、Fe(II) になることが報告されている¹⁸⁾。Fe(II) は、過酸化ラジカル (HOO·) と反応し、HOOH の生成を促す¹⁾。



全鉄イオン濃度と HOOH の光生成初速度の強い相関から、HOOH の光生成には 300 nm 付近の光を吸収する溶存有機化合物だけでなく、鉄分の影響もあると考えられ

る。

DOC 測定に際してご協力くださった大出 茂博士、小野朋典技官に感謝します。本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金 (課題番号 14703036) の支援にて行いました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. Stumm, J. J. Morgan: "Aquatic Chemistry", (1996), (J. Wiley & Sons, New York).
- 2) 吉川敏一, 河野雅弘, 野原一子: "活性酸素・フリーラジカルのすべて: 健康から環境汚染まで", (2000), (丸善).
- 3) H. Sakugawa, I. S. Kaplan, W. Tsai, Y. Cohen: *Environ. Sci. & Technol.*, **24**, 1452, (1990).
- 4) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr.: "Chemistry of the upper and lower atmosphere", (2000), (Academic Press).
- 5) M. Lee, B. G. Heikes, D. W. O'Sullivan: *Atmos. Environ.*, **34**, 3475 (2000).
- 6) G. Sarthou, G. Jeandel, L. Brisset, D. Amouroux, T. Besson, O. F. X. Donard: *Earth and Planetary Science Letters*, **147**, 83 (1997).
- 7) W. J. Cooper, C. Shao, D. R. S. Lean, A. S. Gordon, F. E. Scully, Jr.: "Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs", Edited by L. A. Baker, p. 391 (1994), (American Chemical Society).
- 8) R. C. Gibbs: *Anal. Chem.*, **48**, 1197 (1976).
- 9) 山下敏弘, 佐久川弘, 藤原稔多夫: 日本化学会誌, **1994**, 1127.
- 10) W. L. Miller, D. R. Kester: *Anal. Chem.*, **60**, 2711 (1988).
- 11) 秋元 肇, 河村公隆, 中澤高清, 鷺田伸明: "対流圏大気化学と地球環境", p. 63 (2002), (学会出版センター).
- 12) 赤根幸子, 牧野慎也, 橋本典親, 八東陽介, 河井裕, 竹田一彦, 佐久川弘: 海の研究, **13**(2), 185 (2004).
- 13) J. Yuan, A. M. Shiller: *Deep-Sea Res.*, **48**, 2947 (2001).
- 14) C. Anastasio, B. C. Faust, J. M. Allen: *J. Geophys. Res.*,

- 99, 8231 (1994).
- 15) B. C. Faust, C. Anastasio, J. M. Allen, T. Arakaki: *Science*, **260**, 73 (1993).
- 16) C. A. Moore, C. T. Farmer, R. G. Zika: *J. Geophys. Res.*, **98(C2)**, 2289 (1993).
- 17) B. H. Yocis, D. J. Kieber, K. Mopper: *Deep-Sea Res.*, **47**, 1077 (2000).
- 18) T. Arakaki, B. C. Faust: *J. Geophys. Res.*, **103(D3)**, 3487 (1998).

要 旨

沖縄島沿岸で採取した海水中で光化学的に生成する過酸化水素を太陽光シミュレーターを用いて調べた。海水中で光化学反応により生成する過酸化水素の生成速度には一定のものと、減少していく2つのタイプが見られたが、有機過酸化水素の光生成は見られなかった。沖縄の夏の太陽光強度に規格化した過酸化水素の光生成速度は、平均 $1.38 \pm 0.80 \text{ nM min}^{-1}$ であった。過酸化水素の光生成初速度と溶存鉄イオン濃度及び 300 nm における吸光度には、強い相関が見られたが、溶存有機炭素 (DOC) 濃度との相関は弱かった。海水中での過酸化水素の光生成に溶存有機化合物が関与していることはよく知られているが、溶存有機化合物濃度の指標となる DOC 濃度との相関が弱かったことから、溶存している有機化合物の組成によって過酸化水素の光生成速度が異なることが示唆された。また、陸由来の成分が過酸化水素の光生成に関与していることが明らかになった。