

新しい検出法による海洋化学成分の解明

藤原祺多夫*

1. はじめに

本稿では筆者が携わってきた様々な分析法のうち、海洋化学成分の検出にとくに関係のある、水素化物発生-オゾン気相化学発光法について言及した後、海洋表層で起こる光化学反応について述べたい。気体状水素化物として知られる AsH_3 , SbH_3 , SnH_4 , SeH_2 は、すでに水素化物発生法が原子吸光法で確立していたが、これらの水素化物とオゾンを混合すると、気相で化学発光することを、著者は初めて見出した。オゾンを酸化剤とする気相化学発光法は、一酸化窒素 (NO) の検出法として広く知れているが、その他テルペン類に対しても、化学発光を起こすことが報告されている。いずれにしても還元気化法と組み合わせることにより、海水を含む天然水中のヒ素、アンチモン、スズ、セレンの検出法となる。化学発光は、発光強度が低いため分光せずに直接光電子増倍管で検出するが、とくにヒ素に対して感度が高いため、この化学発光法はヒ素の分析法として有力となる。

さらに従来不可能と考えられてきたリン、ホウ素、ケイ素について、還元気化する方法を考案し、 PH_3 , B_2H_6 , SiH_4 をオゾンと混合することによって、溶

液中のリン酸、ホウ酸、ケイ酸の測定法を新たに開発した。

こうした分析法とは別に、実際に海洋表層における光化学反応の解析も取り上げる。瀬戸内海のような富栄養化した海洋表層で、太陽光が照射されると、様々な活性酸素種が発生し、とくに過酸化水素や硫化カルボニルの発生が見られる。こうした現象の解明を後半では述べることとする。

2. 水素化物の気相化学発光法

表1にいくつかの水素化物の沸点を示す。常温で気体として存在するもので、リン、ホウ素、ケイ素を除いて、原子吸光法でいわゆる還元気化法として開発されてきたものである。筆者はこれらの水素化物とオゾンを混合してみることを思いつき、図1に示すような反応管を製作して、可視部の化学発光が、ヒ素、アンチモン、スズ、セレンで起こることを見出した。同じく還元気化法が知られているゲルマニウム、ビスマス、テルル、鉛については、オゾンと水素化物の混合は、化学発光を与えない。表2にヒ素、アンチモン、スズの本法による検出限界を示した。この検出限界で分かるとおり、この方法はヒ素に対して感度が良く、従って天

*東京薬科大学教授 〒192-0392 東京都八王子市堀之内1432-1

藤原祺多夫先生は、平成12年第15回海洋化学学術賞(石橋賞)を受賞されました。御受賞の記念講演(平成12年4月28日)を基にして、本稿を御調整いただきました。

然水を試料とした場合、分光せずそのまま検出しても、ヒ素の測定法と見なして良い。この方法を使って瀬戸内海から外洋へ海水を分析したが、瀬戸内海から外洋へ向かって、海水中の有機ヒ素が増大する傾向が見られた。

3. リン酸からホスフィンへの還元気化法

私が東京大学で助手をしていた頃、教授の不破敬一郎先生から、ヒト玉はもしかするとホスフィンの燃焼かも知れないので調べるようにと言い渡された。

地圏 (生物圏) から大気圏へのリンのフラックスがあるとすれば、重大な問題である。過去ソ連の Rudakov と日本の坪田五郎の 2 人の報告があり、特に坪田氏の論文では、リン酸をホスフィンに還元する大腸菌などの細菌類が単離されている [1]。1972 年に Burford と Bremner は、もしホスフィンの発生があったとしても、土壤に吸着されて、大気中へは出ていかないだろうと結論している [2]。

確かに彼らの論文にも、湿地帯や泥炭地で夜揺らめく光があることが記されている。現在東京水産大学にいる橋本伸也氏の博士論文のテーマにもなり、ヒト玉のでそうな湿地帯 (泥炭地) というので、泥を掘り起こしてもそれほど問題にはならないだろうと思われる (尾瀬ヶ原のような国立公園ではそうはいかない)、猪苗代湖の近くにある赤井谷地と言う泥炭の湿地帯の泥を採取してきた。 $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ を数 mCi (キューリー) 採取した泥に混ぜ込んで、3 日間ヘリ

ウムを流して、発生する気体を液体窒素温度で捕集したが、放射能は検出されなかった。

しかし、これでは博士論文の内容とはならないので、リン酸からホスフィンへの還元法を検討することになった。リン酸は水よりも酸化還元電位が低く、水溶液ではホスフィンまで還元できない。そこで、還元気化法などで使われるテトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液を試料と混ぜ合わせて、40℃の低温で 2 ないし 3 時間乾燥させた後、470℃に一気に加熱すると、ホスフィンが出てくることが分かった。検出には FPD- ガスクロマトグラフを用いたが、検出限界として 0.1 ng 検量範囲 7 桁というリン酸の検出法を開発することができた。これは、リン酸の代表的な測定法であるモリブデンブルー吸光光度法に比べて、2 桁感度がよく、検量範囲も 1000 倍広いのみならず、必要試料量が 100 μL 程度でよいなどの利点を持っている。さらに表 3 に示すように、モリブデンブルー吸光光度法がオルトリン酸だけに反応するのに対し、本法は一部例外があるものの、ほぼ全てのリン化合物中のリンの測定が可能である。図 2 に日本海溝の溶存全リン (0.2 μm の孔径の口紙で口過した海水) および全リン (口過しない海水) の濃度分布を示したが、過硫酸カリで分解処理したモリブデンブルー吸光光度法で定量した結果とよく一致している。

図 3 は、発生したホスフィンとオゾンとを混合したときの気相化学発光のスペクトルである。濃度に応じて発光スペクトルは変化し、見た目には濃いと

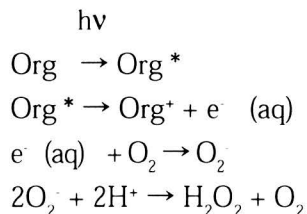
きはオレンジ色、薄いときは白色である。

図4には、ホウ酸をジボランに還元するときの手順を示した。還元剤にリン酸の時のようなテトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液を使うわけにはいかなないので、水素化リチウムアルミニウムの粉末を、乾燥させた試料に直接混ぜ合わせて加熱するようにした。また図5にはオゾン気相化学発光スペクトルを示した。検出限界はホウ素 100 μg 程度である。また図6には水素化ケイ素(シラン)とオゾンの混合による発光スペクトルを示した。ケイ酸からシランへの発生手順はホウ酸の場合とほぼ同じである。検出限界はケイ酸中のケイ素として 0.5 μg 程度であった。ケイ酸については外洋海水および陸水について、モリブデンイエロー吸光光度法とよく一致した値が見られた。これらの還元気化法は、試料の調整に手間取ることもあり慣れも必要であるが、一般的に行われる吸光光度法に比較して、利便性は高いと思われる。

4. 海洋表層で進行する光化学過程の検証について

近年海水表層における様々な光化学反応が注目されるようになってきた。図7は海洋表層で活性酸素種や硫化カルボニル、一酸化炭素が、太陽光に誘起されて発生している状況を図示したものである。活性酸素の中でもとくに安定な過酸化水素を中心に我々は測定してきたが、その生成機構として考えられているものを式(1)に示した。

H_2O_2 の発生機構 [式(1)]



フミン酸のような溶存有機物が太陽光によって励起され、水和電子が放出されてスーパーオキシド陰イオンが生成し、最終的に過酸化水素ができるという過程を中心に我々も研究を進めてきた。もちろん光化学反応で生成するものには、硫化カルボニル、一酸化炭素といった活性酸素ではないものもある。我々は、過酸化水素、硫化カルボニルを中心に、太陽光によって、海水中で生ずる過程を追求してきたので、その結果を中心に述べることにする。

4.1 過酸化水素の測定法

図8は過酸化水素の測定法を示したものである。本法はフローインジェクション法としたが、Lazrus等 [3] の大気の過酸化水素の測定法を改良して、海水中において定量できるようにした。基質であるp-ヒドロキシフェニル酢酸が、ペルオキシダーゼの存在下で2量化した際、アルカリ性下で発する蛍光を測定するものである。ただし共存する過酸化物もこの反応を進めてしまうので、200ないし500ユニットのカタラーゼを加えて、試料中の過酸化水素をつぶして、その差で正味の過酸化水素を測るようにしている。この方法で10 nMの過酸化水素が十分定量できる。また1試料の分析は5分程度である。さ

らにこの分析計は船上にも持ち込め、瀬戸内海程度では十分揺れに対応できる。

4.2 瀬戸内海における過酸化水素

図9に広島湾近傍の瀬戸内海の図を示す。瀬戸内海周防灘における過酸化水素の深度分布図を図10に示す。日照が強い12時から16時にかけて、低層から表層にかけてきれいな増加パターンが見られる。表層ではほぼ400 nMに達しているが、太陽光が弱くなる夕方から夜にかけて、表層から減少していく傾向が見られる。こうした海水中の過酸化水素は、室温に放置すると7時間程度で完全に消失してしまうが、5℃保存もしくは0.2 μm ミリポアフィルター保存によって、減少速度は低下する。このことは過酸化水素の減少に、生物活性が関与していることを示唆するものである。生物活性の高い瀬戸内海では、過酸化水素の日照による生成と生物活動による減衰が、バランスを保って図10のような結果をもたらしていると考えられる。

広島市は、太田川のデルタに存在しているが、この太田川河口域における過酸化水素の日周変化、およびその季節変化を調べてみた。これを図11に示す。

この結果は、ほぼ日照量と海水中の過酸化水素の変化量の間には対応関係が認められる。夏(8月)の晴天時には12時から14時の間に、400 nMを越える過酸化水素が発生するが、日照の減少とほぼ対応して濃度も減少し、深夜には数十 nMに減少してしまう。また

冬(12月)には、日照強度に対応した日変化は示すものの、最大濃度は8月の約3分の1の170 nM程度になってしまう。いずれも測定は晴天時であり、日照強度としては、12月は8月の半分程度なので、過酸化水素の生成における季節変化の因子として、気温その他の影響の存在も考えられる。

図12は、広島湾における過酸化水素濃度の水平分布(上図)と、塩分の水平分布(下図)を示したものである。図より明らかなように、太田川河口域の塩分の低下と共に、逆に過酸化水素が増大しているのが分かる。(太田川河口に最も近いSt.6で多少過酸化水素が減少しているが、これは測定した時間が遅く、日照が減少したためだと思われる。)図の結果は過酸化水素の発生に河川から供給される陸起源性の物質、恐らくは式(1)のスキームから考えて、フミン物質のようなものに依存していることが考えられる。実際図12で採取した試料について、フミン酸に対応する蛍光(320 nm励起、420 nm発光)と発生する過酸化水素を比較してみると、良い相関が得られる。従って生成する過酸化水素が、式(1)に由来するものであることを示唆している。

4.3 瀬戸内海における硫化カルボニルの発生

大気中の硫化カルボニルは、大気をポンプで引きながら、まず氷冷したガラス管で除湿した後、ガラス管に詰めたPrapak Qをドライアイス/エタノール温度に冷却した捕集管に捕集し、この捕集管の内容物を一度液体窒素温度

に冷却したステンレス管に移した後、一気にガスクロマトグラフへ注入して、測定を行った。海水中の試料については、海水 500mL を採取して、ここにヘリウムを流速 200~500mL/分 で流しながら上記の Prapak Q の捕集管に捕集した後、大気と同様の操作で定量した。

図 11 で示した過酸化水素を測定したのと同じ場所で、海面から 1 m の大気を採取し、FPD-ガスクロマトグラフで測定した硫化カルボニルの結果を図 13 に示す。

図でも明らかのように、日周変化、季節変化ともほぼ日照強度と対応した変化を示している。とくに 8 月の正午から 14 時頃に高濃度となるが、これは恐らく干潮時と日照強度の強い時間が重なり、海底面が露出してここに太陽光が直接照射した結果ではないかと思われる。

こうした結果は (海底面への直接の日光の照射は別として)、海洋表層における日照に誘起した硫化カルボニルの発生であることは間違いないと思われる。例えば河口域ではなく広島市中心部の大気を捕集してみると、図 14 のように日照強度とは関係ない濃度変化を示し、朝夕で高くなる傾向が見られる。(図 13 のような日周変化についての大きな変動はない)。また、8 月と 12 月を比較すると、平均値として 8 月は 12 月のほぼ 2 倍の濃度であり、海洋起源性の硫化カルボニルが、広島市中心部の平均的なバックグラウンド濃度に影響しているのではないかと考えられる。また小さな日変化は、交通量の変動 (自動車排ガス中にも硫化カルボニルは

含まれていることを確認した。) に由来している可能性がある。

海水中の濃度は、毎年観測時に天候が悪く、図 10 の過酸化水素のような深度分布の日変動は見られなかったが、例えば 1992 年 6 月の瀬戸内海つ燧灘での結果では、日照強度の増加と共に表層の硫化カルボニル濃度が増加する傾向が見られた。(14 時に表層海水で硫化カルボニルとして約 20 ng/L、深夜および低層では 5 ng/L 前後)。なお海面からの硫化カルボニルの湧き出しを見るためにポリ容器 (1m 平方) を船側より海面にかぶせ、ヘリウムを通気しながら測ったが、表 4 に示したように、表層濃度からヘンリーの法則で計算した理論値より小さい値が得られた。これは海面に覆いをかぶせてしまうと、風や波を遮断してしまうので、硫化カルボニルの海面からの湧出が抑制されてしまうのではないかと考えられる。いずれにしても、燧灘での計算結果から、瀬戸内海全域で同様に湧出する量は、硫化カルボニルとして 450 トン/年と算出でき、これは平均面積当たりのフラックス量として外洋海水の約 8 倍強である。

図 15 は、20 mL の様々な硫黄化合物溶液 (硫黄として濃度 10 μ L/mL) を石英管に入れ、300 W のキセノンランプで 15 分光照射したときの、発生してくる気体を捕集し、ガスクロマトグラフにかけたときの結果である。測定法は海水と同様のやり方で行った。図から明らかのように、cystein monochloride や 2-mercaptoethanol のような有機硫黄化合物からは、硫化カルボニルが発生

していること、また、diethylammonium diethyldithiocarbamate のような分子内に-S-S-結合を持つような分子では、硫化カルボニルのほかに二硫化炭素も発生していることが分かる。cystein monochloride の場合3分間の照射で全量の6%が硫化カルボニルに変換していることを確認した。従って有機硫黄化合物が光分解で容易に硫化カルボニルを発生することが明らかとなった。

硫化カルボニル以外にもこうした日照に関連ある気体の発生として、一酸化炭素もあることを、名古屋大学大気水圏化学研究所の太田啓一氏が測定している。

4.4 水和電子の発生測定

式 (1) に示したように、過酸化水素が生成する前に水和電子の放出が起こるとされている。そこでZepp等 [5] が行ったように、水和電子の発生状況を見てみることにした。水和電子の発生システムを図16に示す。光源はNd:YAGレーザーの第3高調波355 nm (出力60 mJ) を、通常の蛍光用セル (光路長:1 cm) に入れた試料に照射した。水和電子は600~900 nm に吸収を示すので、吸収ピークに近い750 nmの半導体レーザーの吸収を、フォトダイオードで受光し、デジタルオシロスコープで測定した。水和電子の発生用Nd:YAGレーザーと半導体レーザー光の重なり角度は約15°程度である。水和電子の発生の様子を図17に示した。

約2 μ 秒の寿命を持つピークの初めの高さを、水和電子の発生量と見なした。水和電子発生量と市販のフミン酸

の濃度は良い相関がある。しかし広島湾での過酸化水素測定試料 (図12で示した試料) について、溶存有機炭素 (DOC) 量との相関関係はあまり見られない。ただし図18に示したように、発生する水和電子量 (ΔA) は、EDTAを添加した試料について、蛍光物質質量 (320nm励起:420nm発光測定) とは良い相関を示している。

さらに図19に試料採取場所を示したが、外洋水 (B、C、D点)、広島湾海岸 (A点)、及び東広島市にある河川水・湖水について水和電子の発生量を調べた。その結果を図20に示す。横軸に発生した水和電子の吸収強度、縦軸に蛍光性有機物量をとると、広島湾海岸と外洋海水では、蛍光性有機物質量に大きな差があるにもかかわらず、発生する水和電子量はほとんど同じであり、陸水 (河川水・湖水) は海水に比べて水和電子量ははるかに大きい。縦軸に溶存有機炭素 (DOC) 量を取っても同様である (図21)。このことは広島湾海岸を含む海洋水中における有機物質は、外洋・沿岸を問わず海水に対して、陸水では、水和電子を放出しやすいことになる。この結果を考えると、過酸化水素の発生にいたる式 (1) が正しいと仮定した場合、太陽光励起から水和電子放出という過程から見た溶存有機物質の性質の解明は、興味深いと思われる。

5. おわりに

以上水素化物発生/オゾン気相化学発光という分析法及び海洋表層での光化学反応の測定について述べた。両者はあまり共通性のない話題ではあるが、

筆者はもともと分光分析法の開発に携わってきた経緯があり、この点から海洋における光化学反応に興味を持った次第である。とくに広島大学総合科学部に在籍した時に、筆者の所属していた大講座名が自然環境研究ということもあり、フィールド研究を含む環境科学研究を行う必要性から、海洋における光化学反応を研究することを決めた事情もある。ラジカル類を含めて海洋表層での太陽光に誘起されて発生する活性酸素種を直接測定することは、分析化学としても興味ある問題であり、今後もこうした研究に携わっていきたいと考える。

この度第15回海洋化学学術賞を受賞する栄誉を賜り、審査委員会を始めとする本賞の関係者に心より感謝したい。また筆者を海洋化学の研究に導いて頂いた広島大学名誉教授坪田博行先生を

初めとする諸先輩、ならびに研究をサポートしていただいた学生諸氏に心より謝意を表す。また併せてこの機会に、広島大学在籍中にお世話になり、本賞に筆者を推薦していただいた広島大学名誉教授熊丸尚宏先生に御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] G.Tsubota, *Soil and Plant Food*, **5**, 10 (1959) .
- [2] J. R. Burford, J. M. Bremner, *Soil Biol.Biochem*, **4**, 489 (1972) .
- [3] A. L. Lazrus, G. L. Kok, J. A. lind, N. S. Gitlin, B. G. Heikes, R. E. Shetter, *Anal. Chem.*, **58**, 594 (1986) .
- [4] M. O. Andreae, R. J. Ferek, *Global Biogeochemical Cycles*, **6**, 175 (1992) .
- [5] R. G. Zepp, A. M. Braun, J. Hoigne, J. A. Leenheer, *Environ. Sci. Technol*, **21**, 485 (1987) .

表 1 各元素の水素化物の沸点

AsH₃ : -54.8°C, H₂Se : -65.7°C, SbH₃ : -88°C, SnH₄ : -52°C

GeH₄ : -90°C, BiH₃ : 22°C, H₂Te : -1.8°C, PbH₂ : -

PH₃ : -87°C, B₂H₆ : -99.5°C, SiH₄ : -111.9°C

上段: オゾンとの混合で化学発光を与える水素化物

中段: オゾンとの混合で化学発光を与えない水素化物

下段: オゾンとの混合で化学発光を与えるが、天然水中の状態 (リン酸、ホウ酸、ケイ酸) からの水素化物発生が報告されていない元素で、オゾン気相化学発光と共に水素化物発生を著者等が開発したもの

表 2 各元素の検出限界

As	0.15ng	(0.003ppb ^a)
Sb	10ng	(0.2ppb ^a)
Sn	35ng	(0.7ppb ^a)
Se	110ng	(2.2ppb ^a)

^aTaking 50 ml of sample.

表3 リン化合物の定量結果^{a,b}

method	Kh ₂ PO ₄	DTPS ^c	ADP	AMP	IMP	phytic acid
molybdenum blue colorimetry with K ₂ S ₂ O ₈ digestion	100 ± 2.2	100 ± 3.1	100 ± 3.3	100 ± 2.6	100 ± 3.4	100 ± 3.4
present method with K ₂ S ₂ O ₈ digestion	99.7 ± 2.4	98.3 ± 3.4	101.5 ± 2.9	99.4 ± 3.2	99.6 ± 3.3	97.8 ± 3.1
present method	101.4 ± 2.3	101.1 ± 2.7	98.6 ± 3.4	98.4 ± 2.6	99.5 ± 3.2	68.9 ± 4.8

^aSample amount was 100 ng of P/ml, 100 μL. ^bAverage value for five repetitive measurements. ^ctrans-1,2-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-diphosphorin 1,2-disulfide.

表4 瀬戸内海防周灘での硫化カルボニルの海面からの湧出フラックス

	Direct Measurement	Calculation ^{a)}
15:30~15:45	35.1 × 10 ⁻⁹ g · m ⁻²	237 × 10 ⁻⁹ g · m ⁻²
17:15~17:30	30.9 × 10 ⁻⁹	93.5 × 10 ⁻⁹

a) Calculated according to Andreae's equation [4]

$$F = k \times ([\text{COS}]_{\text{aq}} / [\text{COS}]_{\text{air}})$$

k: exchange coefficient (4.4 cm · 15 min⁻¹)

H: Henry's constant (2.22)

[COS]_{aq}: concentration of COS at surface seawater

[COS]_{air}: concentration of COS at surface atmosphere

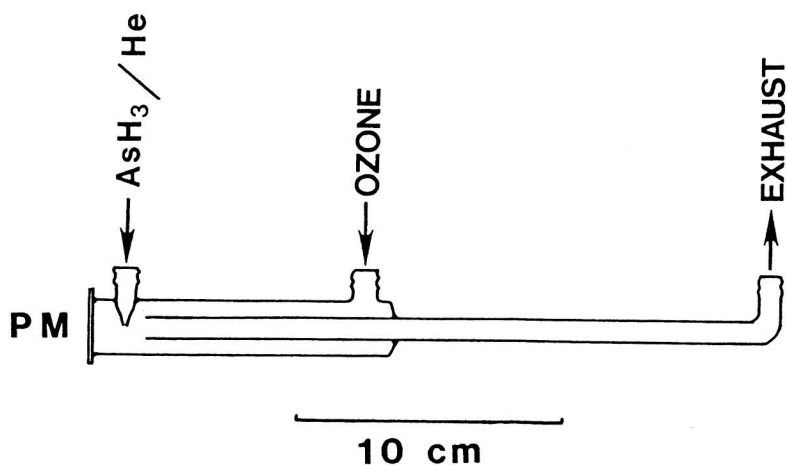


図1 化学発光管

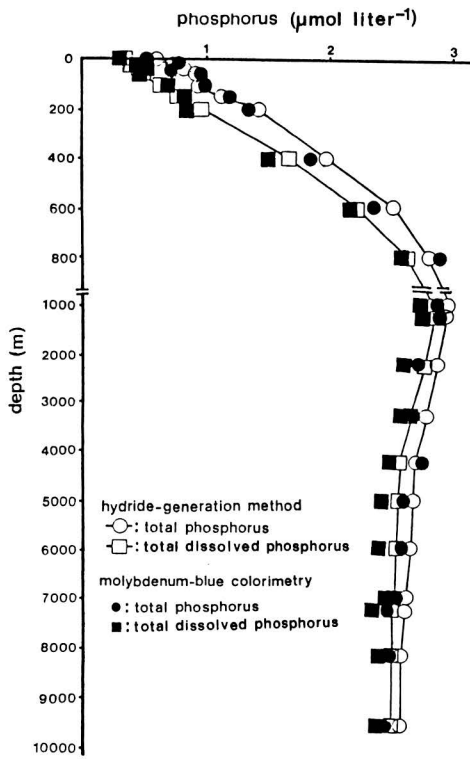


図2 日本海溝におけるリンの分布図

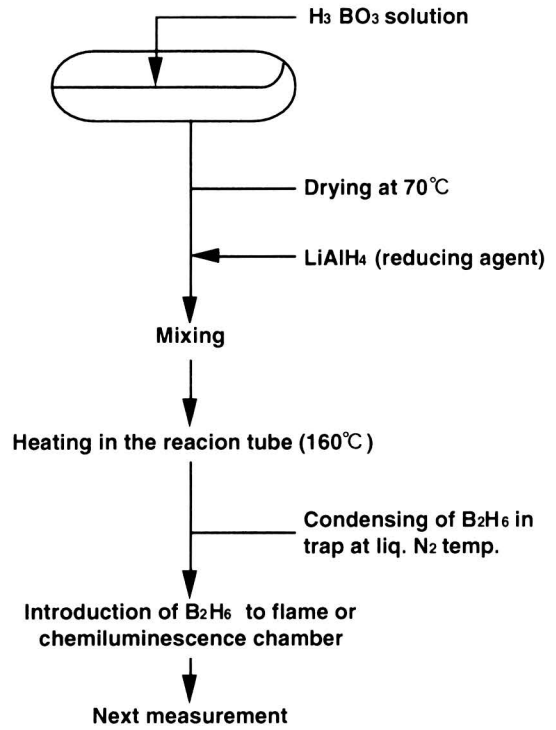


図4 ジボラン発生法

試料ポートはテフロン製

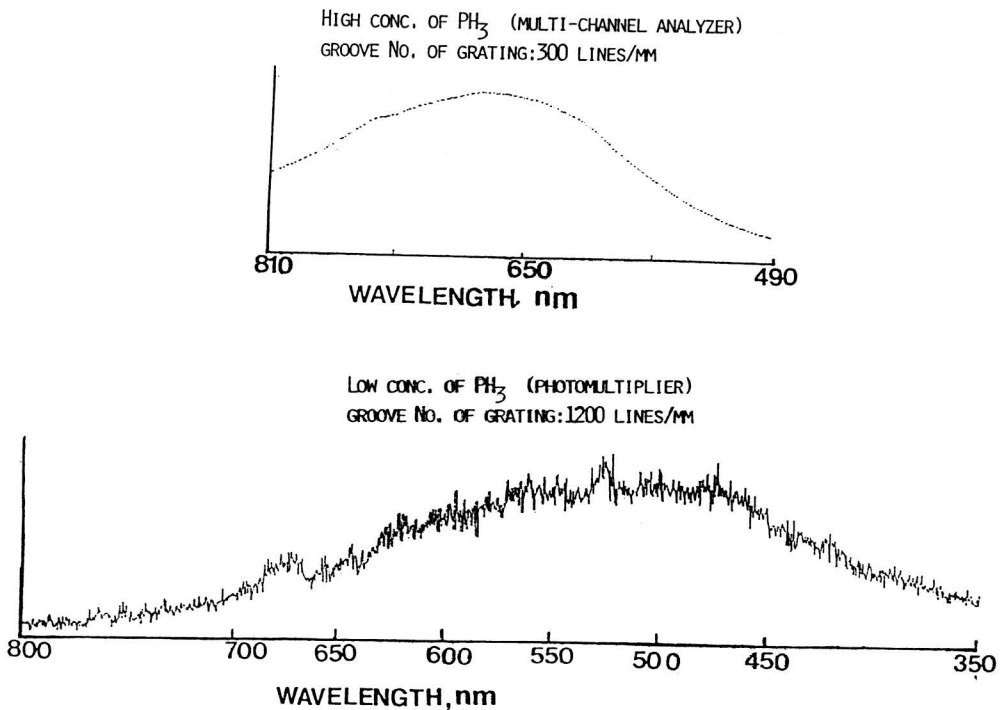


図3 ホスフィンのオゾンとの気相化学発光スペクトル

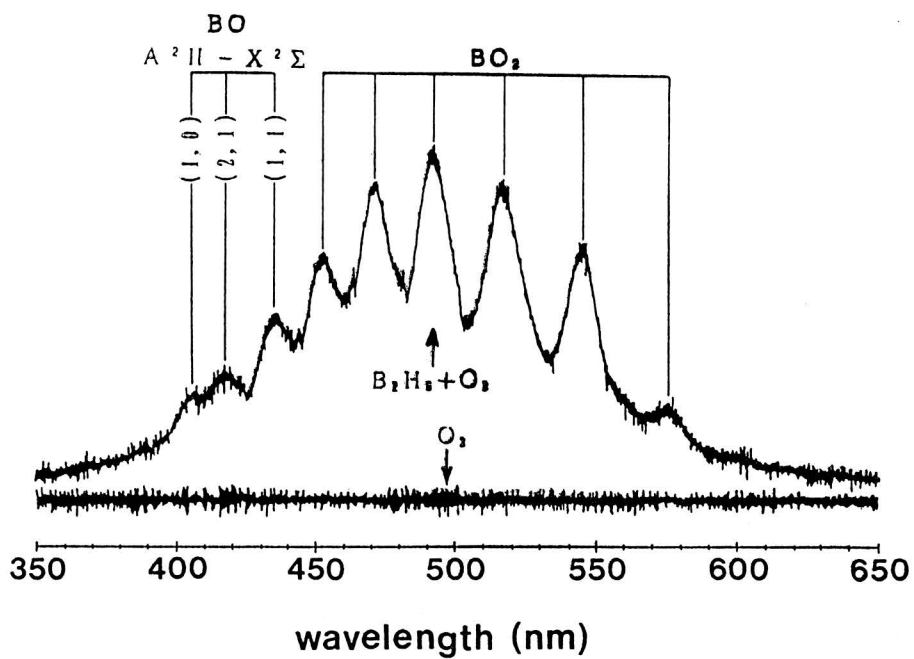


図5 ジボランのオゾン気相化学発光スペクトル

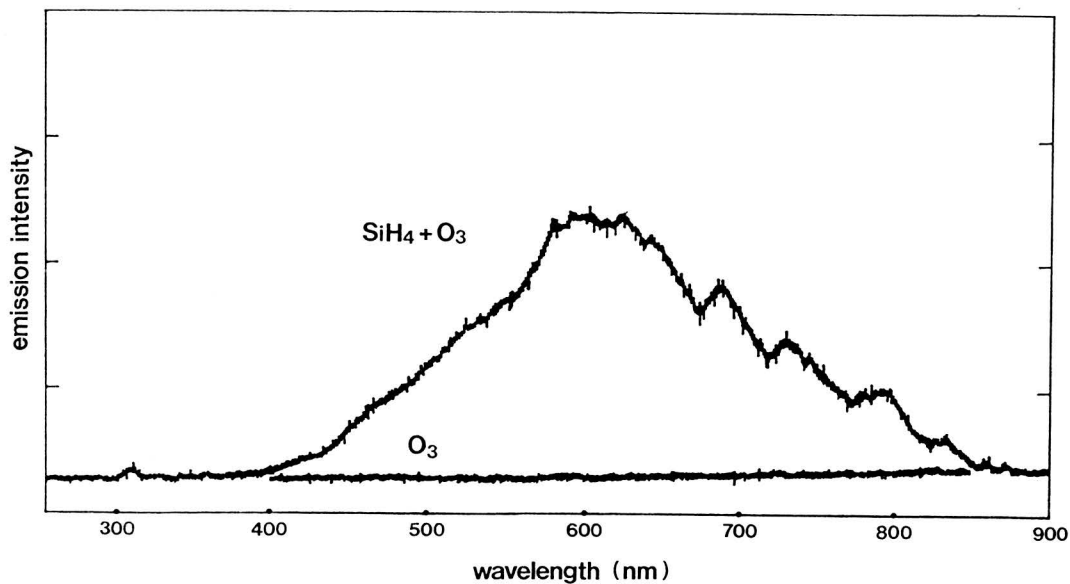


図6 シランのオゾン気相化学発光スペクトル

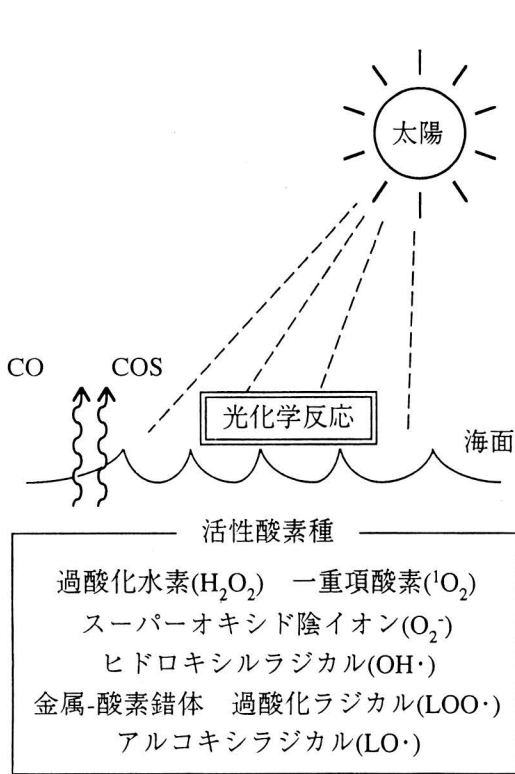


図7 海洋表層での太陽光に誘起され発生する化学種

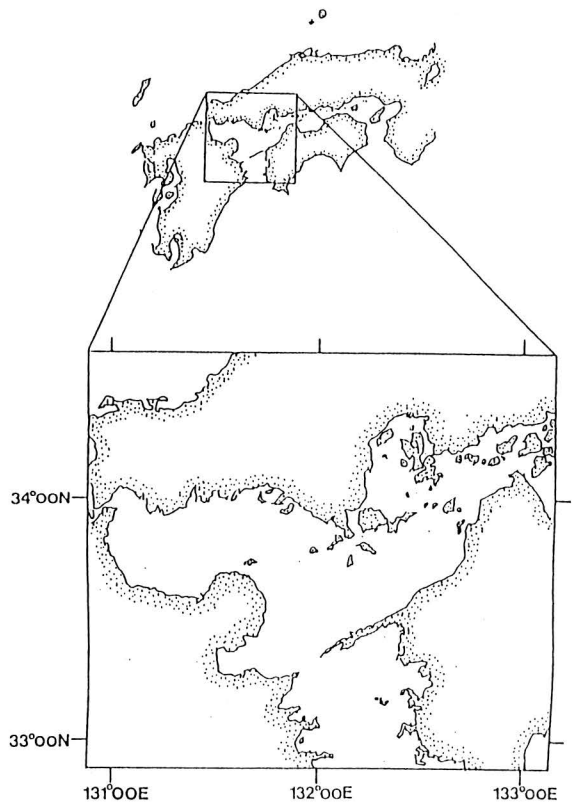


図9 瀬戸内海西部

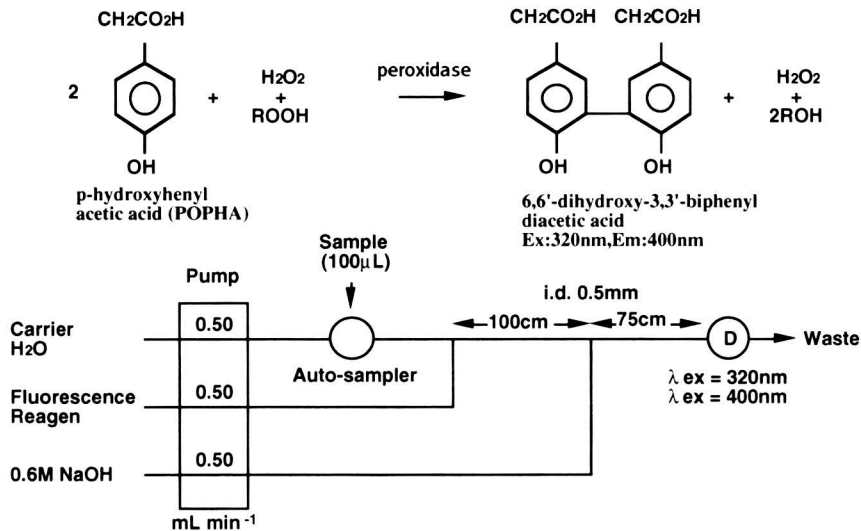
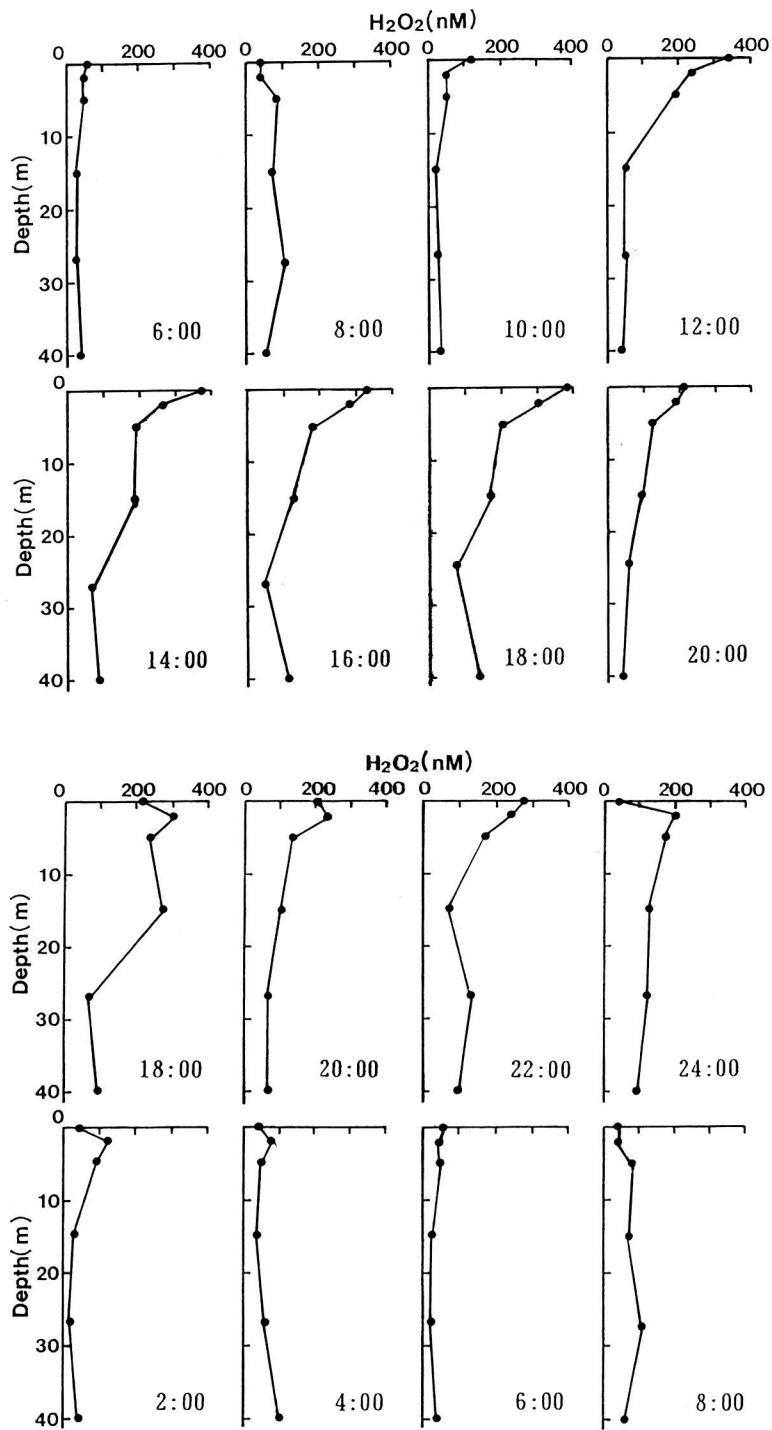


図8 過酸化水素のフローインジェクション分析法の流れ図と測定の原理

"Carrier H₂O" used is destilled water. Composition of the fluorescence reagent is 0.35 M potassium hydrogen phthalate, 0.05 M ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, 2 mM p-hydroxyphenylacetic acid, and 2 purpurogallin units peroxidase, of which pH was adjusted at pH 5.5 with NaOH.



Place : the Sea of Su-o (the Inland Sea)

Date of sampling : 1990.06.05 - 06.06. Weather : Fine

図 10 過酸化水素の鉛直分布

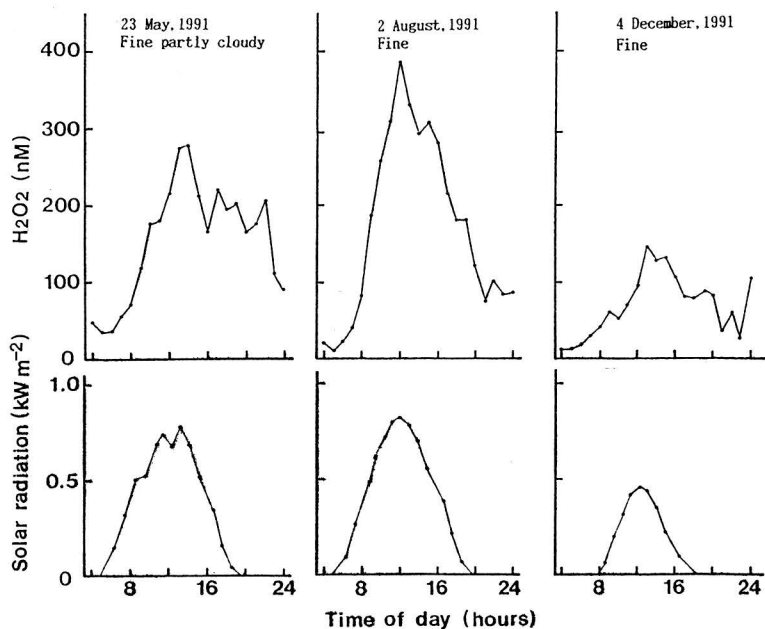


図 11 広島市太田川河口域での過酸化水素濃度

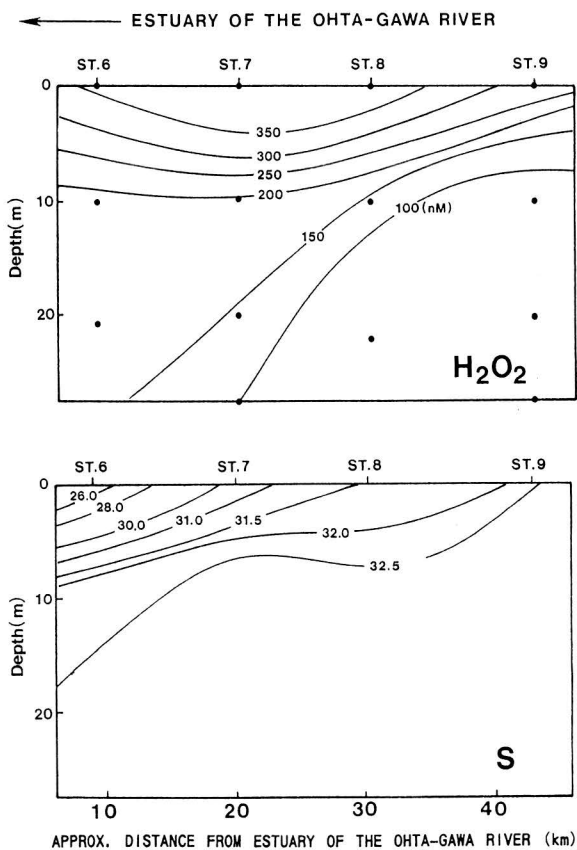


図 12 広島湾における過酸化水素の水平分布

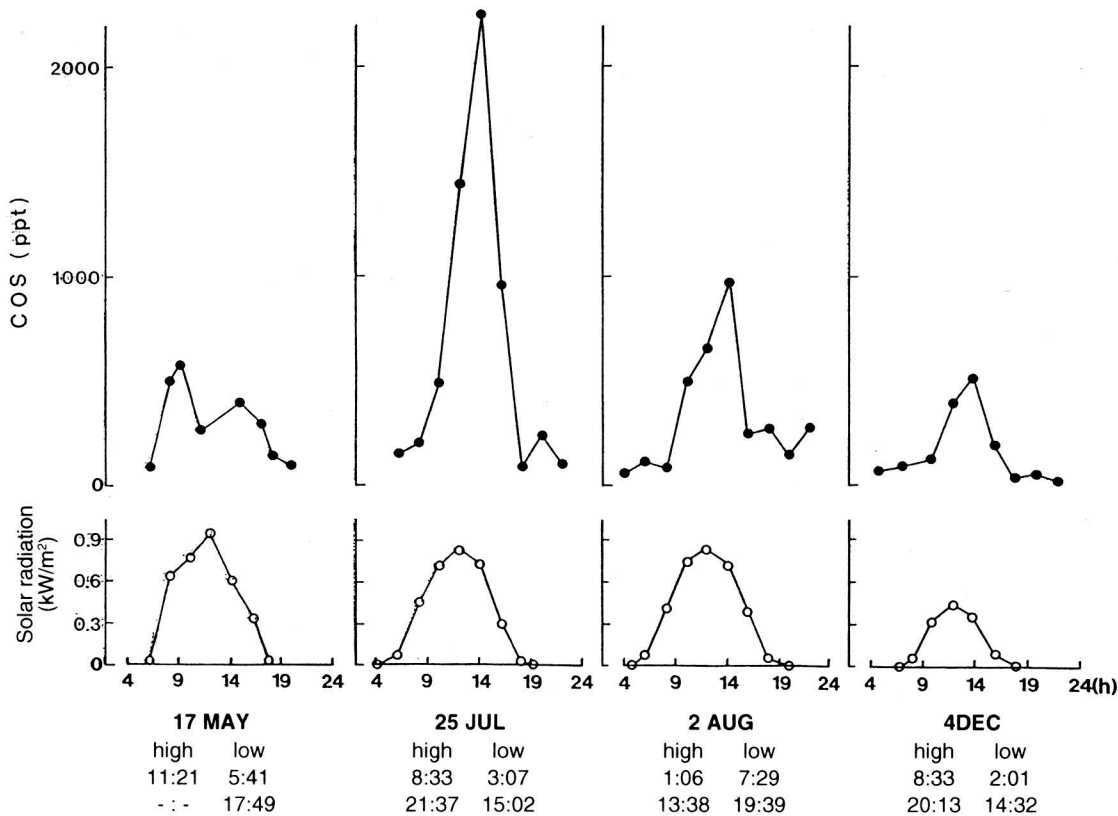


図 13 広島市太田川河口域における海面直上大気中の硫化カルボニル

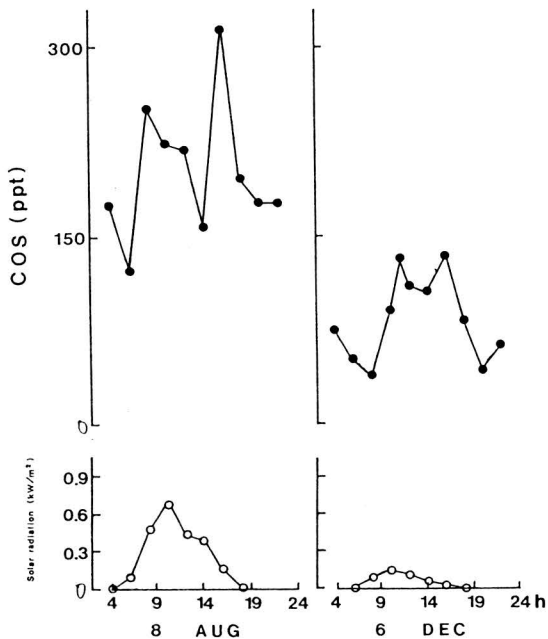


図 14 広島市中心部での大気中の硫化カルボニル濃度

- 1:L-cysteic acid monochloride
 $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \cdot \text{HCl}$
- 2:2-mercaptoethanol
 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3:Diethylammonium diethyldithiocarbamate
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 4:Potassium peroxydisulfate
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

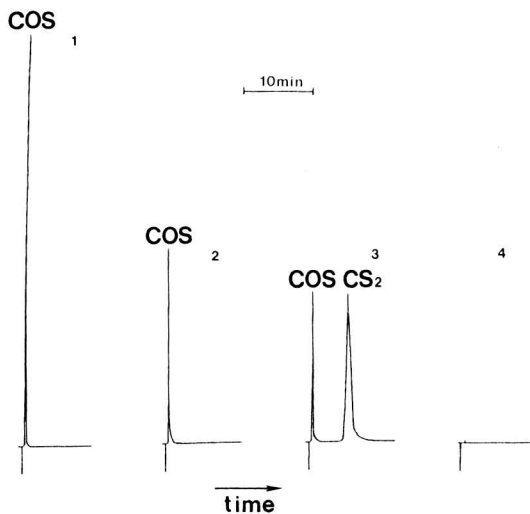


図15 硫黄化合物の水深1液をキセノンランプで照射した時に発生する含硫黄気体

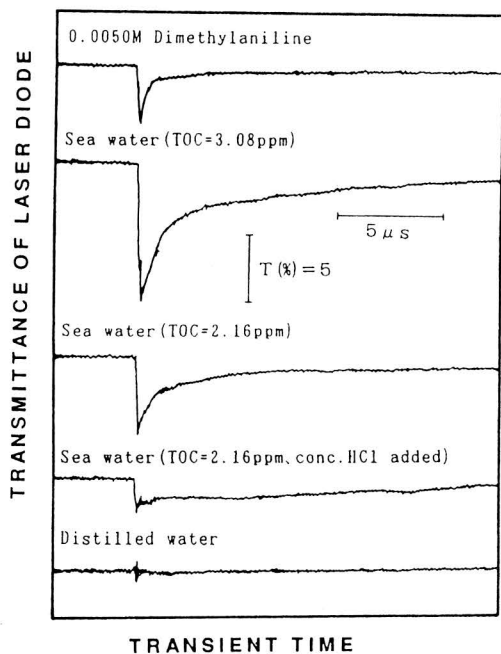


図17 Nd:YAGレーザーによる水和電子発生の様子

Seawaters containing 3.08 and 2.16 ppm of TOC were sampled at the estuary of the Ohta-gawa Riber at 8:00 and 22:00 of July 25, 1991, respectively.

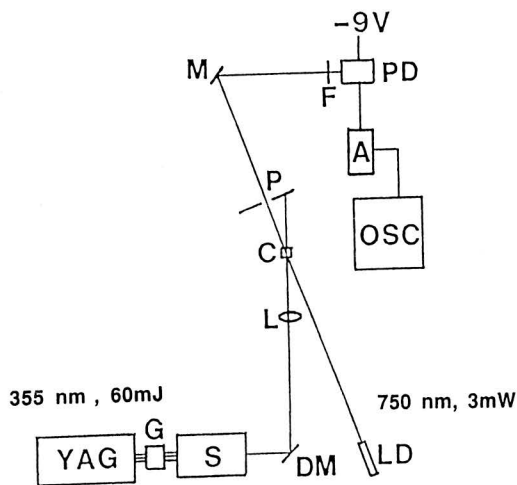


図16 レーザーホトリシスによる水和電子発生システム

YAG:YAG laser, GL third harmonic generator, S: wave separator, DM: dichroic mirror, L:convex quartz lens, C: sample container (10 mm quartz cell), P:pin hole, M:mirror, F:low cut filter to eliminate 355 nm YAG laser light, PD:photodiode, A:amplifier, OSC:sampling digital oscilloscope.

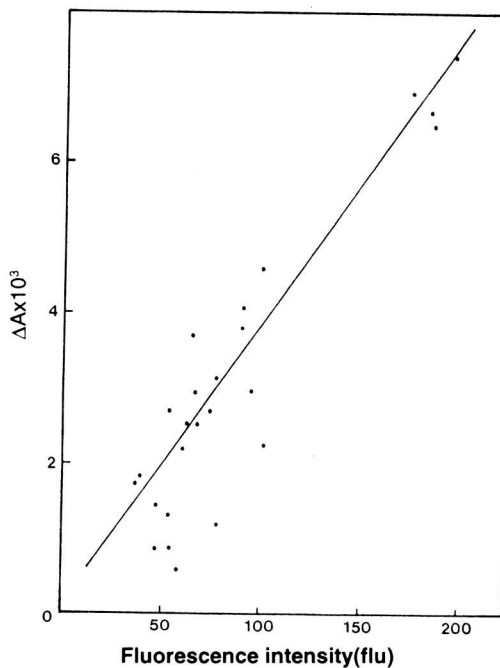


図18 Nd:YAGレーザー照射による水和電子の発生量と蛍光性有機物量との相関 EDTA (0.05 M) was added. Correlation coefficient (r) in the figure is 0.90.

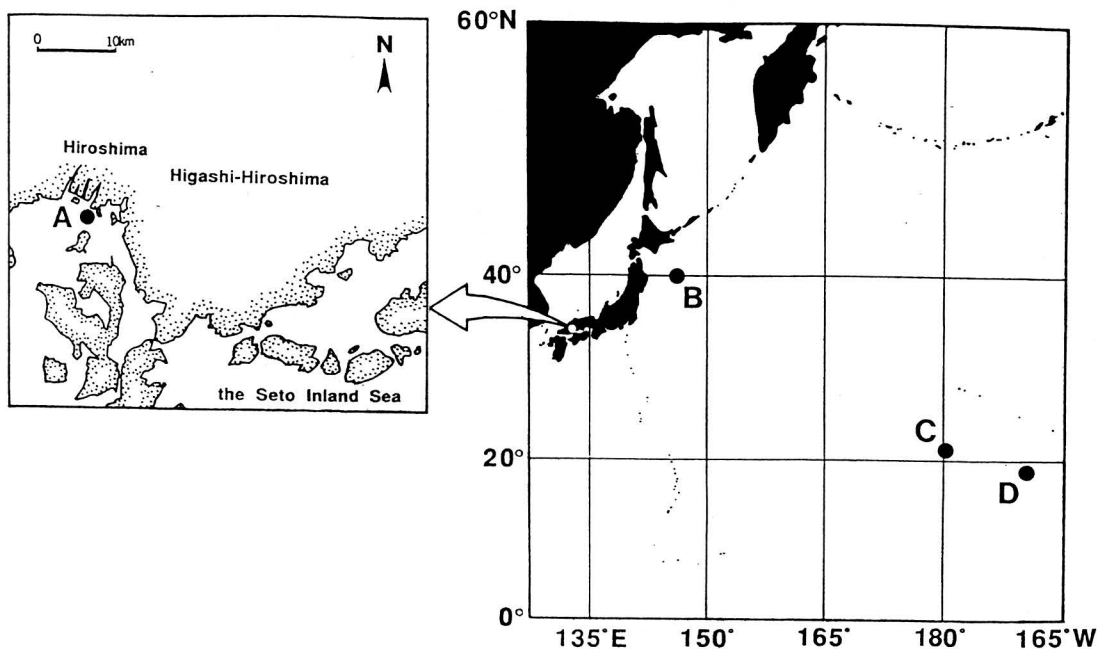


図 19 試料採取場所

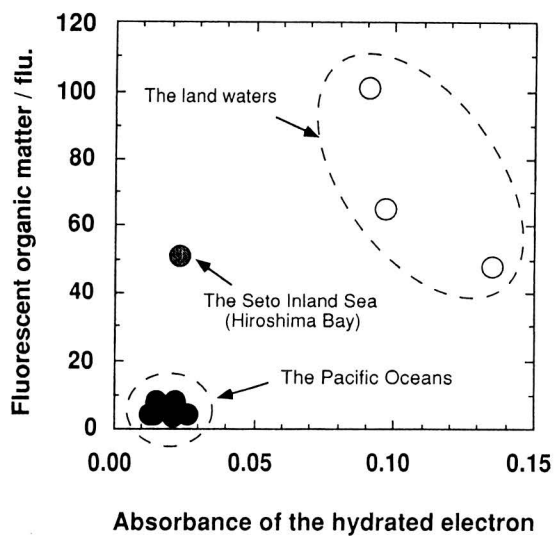


図 20 Nd : YAG レーザー照射によって発生する水和電子量と蛍光性有機物量との関係

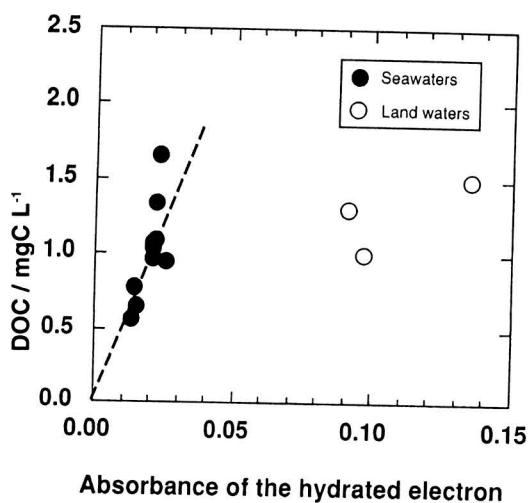


図 21 Nd : YAG レーザー照射による水和電子の発生量と溶存有機炭素 (DOC) 量との相関

Dashed line shows the linear regression curve for the seawaters (the correlation coefficient $r = 0.710$).