

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01462

研究課題名（和文）水質変換効率を予測するための新規光化学反応モデルの構築

研究課題名（英文）Development of new photochemical reaction model for predicting water quality transformation efficiency

研究代表者

吉村 千洋 (Yoshimura, Chihiro)

東京工業大学・環境・社会理工学院・教授

研究者番号：10402091

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：水環境を対象に水質管理を行う上で、ラジカルを介した間接光分解については理解が不十分である。本研究では水中の難分解性物質や病原微生物に対する変換効率を記述・予測するために、溶存有機物の光特性に着目してラジカルの光生成に関する量子収率を予測する光化学反応モデルを構築することを目的とした。全国のダム貯水池、湖沼、沿岸域で採水した表層水を対象として化学分析と光化学実験を行い、主に励起三重項溶存有機物と一重項酸素の量子収率のモデル化を行った。その結果、それらは光学特性に基づき精度良く推測できることが示され、多様な水環境における光分解を精度良く推定できる新規光化学反応モデルが構築された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水環境に蓄積する難分解性物質については光化学反応が水環境中の主な分解プロセスであると言われている。そこで、水中の難分解性物質や病原微生物に対する変換効率を予測するために、溶存有機物の光特性に着目して、ラジカルの光生成の量子収率を予測する光化学反応モデルを構築した。その結果、量子収率は光学特性に基づき精度良く推測できることが示され、多様な水環境における光分解を精度良く推定できる新規光化学反応モデルが構築された。これにより、水環境中の難分解性物質や病原微生物の定量的な管理、そして、水処理過程におけるそれらの分解効率の予測のための基盤となる知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Indirect photolysis via radicals is poorly understood for water quality control in aquatic environments. The objective of this study was to develop a photochemical reaction model to predict the quantum yield of radical photoproduction by focusing on the photochemical properties of dissolved organic matter. It allows us to describe and predict the conversion efficiency of persistent substances and pathogenic microorganisms in water. Chemical analyses and photochemical experiments were conducted for surface waters collected from dam reservoirs, lakes, and coastal areas throughout Japan to model the quantum yields of excited triplet dissolved organic matter and singlet oxygen. The results showed that they can be accurately estimated based on their optical properties, and novel photochemical reaction models were developed for accurate estimation of photodegradation in various water environments.

研究分野：環境光化学

キーワード：光化学反応 ラジカル 溶存有機物 光学特性 微量有機汚染物質

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水環境において、医薬品、農薬、マイクロプラスチックなどの難分解性物質（有機化合物）が蓄積し、また病原ウイルスや薬剤耐性病原菌などの微生物が拡散することで、水資源や生態系の劣化が懸念されている。これら難分解性物質の分解（自浄作用）は、湖沼や河川の有光層では微生物反応よりも光化学反応が重要であると言われている。光分解は主に光条件と難分解性物質（分子構造）の組み合わせで反応速度が決まり、直接的な光分解に加えて天然有機物、硝酸、炭酸などが天然の触媒（増感剤）となり、それらが励起されることにより各種ラジカルが生成されて間接的に難分解性物質の酸化反応および微生物の不活化が生じる。

しかし、このような水中における光化学反応については、実験室レベルでの研究に留まっている。下水処理プロセスとして紫外線処理は技術的には確立されているが、湖沼、河川、貯水池などの水環境における反応を調べた事例は依然として見られず、水環境や水利用における光化学反応の理解は定量的評価や反応予測に応用できる段階に至っていない。また、水環境中におけるモデル検証が行われていないため、現状のモデルでは実環境中の反応や光化学反応の役割を精度良く記述することができず、環境中での難分解性物質や病原微生物の管理を難しくしている。

一方、近年の光化学の発展により、水中でのラジカル生成過程については、特定の溶存有機物（DOM）や硝酸の濃度に基づきある程度予測が可能になりつつある。ただし、DOMと光照射で生成されるラジカルの対応については反応が複雑・多様であるためプロセスベースで記述することは現実的でない。そこで、このラジカル生成やラジカルが引き起こす反応に関しては、定量的構造活性相関や機械学習などの手法を導入することで、反応対象の分子構造に基づくパターン化ができる可能性が高い。

このような学術的発展は水環境が有する自浄作用の定量的理解を進歩させると同時に、分解速度だけでなく反応生成物の毒性や生物利用性そして微生物の再増殖過程も網羅的に定量評価することにつながる。

### 2. 研究の目的

水中の難分解性物質や病原微生物に対する変換効率を記述・予測するために、DOMの光特性に着目してラジカルの光生成に関する量子収率を予測する光化学反応モデルを構築することを目的とした。これにより、水環境中の難分解性物質や病原微生物の適切な管理、そして、水処理過程における分解効率の予測、さらに新規モデルを活用したオンラインモニタリング技術の基盤を提供することを狙いとした。

### 3. 研究の方法

難分解性物質および病原微生物を対象として、新規光化学反応モデルを構築するために、日本全国のダム貯水池、湖沼、沿岸海水を採取し、水質分析と光化学実験を組み合わせることで、光化学特性とラジカルの光生成に関する量子収率を含むデータベースを作成した。そして、各種ラジカルと有機化合物・病原微生物の反応を記述する線形回帰モデリングや機械学習のモデル化手法を組み合わせることで、水環境や水利用で活用できる光化学反応モデルを構築した。

まず、ダム貯水池に関しては水源地整備センターの協力を得て、全国50の貯水池（網場付近）から、2020年9月～10月に採取した試料（ろ過後、冷凍保存）を用いた。貯水池では、DOMは主に流入河川によってもたらされる陸域由来のもの、藻類、生物、細菌などによって貯水池の原位置で生産される微生物由来のものがあり、各種量子収率は、貯水池とその流域の特性によって異なるため、新規モデルの開発に有効と考えた。

次に、模擬太陽光を平面上360度の方向に照射可能な実験装置をメーカーと開発し、光化学反応装置として、東京工業大学の実験室に設置した。これにより、水環境表層における光化学反応を再現する実験を一定の物理条件で効率に行うことを可能とした。

その上で、水試料のpH、無機イオン濃度、溶存有機炭素濃度、および光学的特性（吸光スペクトルおよび励起蛍光マトリックス（EEM）から得られる各種指標）を定量評価した。また、EEMのデータを対象としてPARAFAC解析することでDOMの主な蛍光成分を抽出し、各試料の蛍光成分を定量評価した。その後、水中におけるラジカル（励起三重項溶存有機物（<sup>3</sup>DOM\*）、一重項酸素（<sup>1</sup>O<sub>2</sub>）、ヒドロキシルラジカル）の光生成反応の定量を行い、ダム湖、湖沼、沿岸域の結果を比較することで各水域の溶存有機物の太陽光に対する反応性を明らかにした。なお、各ラジカルの定常濃度は対応する特定の化学物質（フルフリルアルコール、2,4,6-トリメチルフェノールなど）を用いてケミカルプローブ法により測定し、その結果と反応速度定数からラジカルごとの生成速度を計算し、照射光の光子束との比を取ることで量子収率を推定した。なお、<sup>3</sup>DOM\*の2,4,6-トリメチルフェノールに対する反応性は多様であることから、<sup>3</sup>DOM\*の光生成に対する量子収率は量子収率係数（ $f_{TMP}$ ）で表した。さらに、<sup>3</sup>DOM\*の反応性の高い分子（Hi-<sup>3</sup>DOM\*、三重項エネルギー > 250 kJ/mol）をソルビン酸アルコールでクエンチすることで、Hi-<sup>3</sup>DOM\*がラジカル生成に果たす役割も定量評価した。

そして、以上の実験結果を用いて、線形回帰（単純回帰と多変量回帰）と機械学習ベースの非線形回帰モデルを適用し、量子収率を推定する予測モデルを作成すると同時に、DOM特性と量

子収率の関係を解析した。また、湖沼の水試料と国際腐植物質協会の標準 DOM 3 種 ( Suwannee River natural organic matter ( SRNOM )、 Suwannee River fulvic acid ( SRFA )、 upper Mississippi River natural organic matter ( UMRNOM )) を用いて、作成したモデルの湖沼や標準 DOM に対する適用可能性も確認した。

また、水中における病原微生物不活化モデリングとして、複数の水質パラメータ ( pH、水温、溶存有機物等 ) を説明変数としたエンテロウイルスの不活化に関する回帰モデルを構築した。また、環境中の条件に着目して複数の病原ウイルスの不活化速度のモデリングも行なった。

#### 4. 研究成果

水質分析の結果、溶存有機炭素濃度が同程度 (  $0.46 \sim 2.1 \text{ mgC L}^{-1}$  ) であっても吸光度や蛍光特性は貯水池や湖沼により異なることが示され、溶存有機物に関して多様な分子特性を示すサンプルが得られた。光化学実験の結果、調査した50のダム貯水池における励起三重項溶存有機物の量子収率係数 (  $f_{\text{TMP}}$  ) は平均で  $61.2 \text{ M}^{-1}$  ( 範囲 :  $31.3 \text{ M}^{-1} \sim 168 \text{ M}^{-1}$  ) であり ( 図1 )、 $^3\text{DOM}^*$  に占める  $\text{Hi-}^3\text{DOM}^*$  の割合 (  $\% \text{Hi-}^3\text{DOM}^*$  ) は平均で  $65.4\%$  ( 範囲 :  $34.3\% \sim 76.3\%$  ) であった。また、一重項酸素の量子収率 (  $\Phi_{1\text{O}_2}$  ) は平均で  $2.55 \times 10^{-2}$  となり、 $^3\text{DOM}^*$  から生じる一重項酸素の量子収率 (  $\Phi_{\text{Hi-}1\text{O}_2}$  ) は平均で  $1.50 \times 10^{-2}$  ( 範囲 :  $7.80 \times 10^{-3} \sim 3.96 \times 10^{-2}$  ) であった。  $\text{Hi-}^3\text{DOM}^*$  が  $\Phi_{1\text{O}_2}$  に占める割合 (  $\Phi_{\text{Hi-}1\text{O}_2} / \Phi_{1\text{O}_2}$  ) は平均  $59.4\%$  ( 範囲 :  $46.9\% \sim 75.1\%$  ) であった。

これらの量子収率と水質特性との関係をモデル化したところ、上記の量子収率は吸光特性や蛍光特性を示す指標と高い相関を示し、重回帰式やランダムフォレストにより精度良く推測できることが示された ( 図 2 )。また、ランダムフォレストをダム貯水池の結果に適用した結果、 $f_{\text{TMP}}$  は  $r^2 = 0.86$ 、 $\text{RMSE} = 7.26$  で、 $\Phi_{1\text{O}_2}$  は  $r^2 = 0.84$ 、 $\text{RMSE} = 3.2 \times 10^{-3}$  という精度を示した。さらに、淡水と沿岸海水の両者における  $f_{\text{TMP}}$  を、簡易的な水試料の光学特性 ( 吸光度や蛍光特性 ) などから推測する一連のモデル式も作成することができ、新規性の高い成果を得た。

また、データ解析やモデル化の結果として、沿岸海水の DOM は微生物由来の DOM の割合が高く、主に陸上由来の DOM に特徴づけられる淡水域 ( 貯水池 ) の DOM と比較して、低分子成分を多く含み、吸光度が低い、ラジカル生成の効率 ( たとえば  $f_{\text{TMP}}$  ) は淡水域に比べて概して高めであることも示された ( 図 1 )。そして、淡水域に関しては、流域内の水の滞留時間が短いほど、また、裸地や水田の面積比が大きいほど、 $f_{\text{TMP}}$  が高くなる傾向が確認された。この傾向より、比較的 DOM の分子サイズが小さく、腐植化が進行していない DOM ほど  $^3\text{DOM}^*$  に変換される効率が高くなることが示唆された。

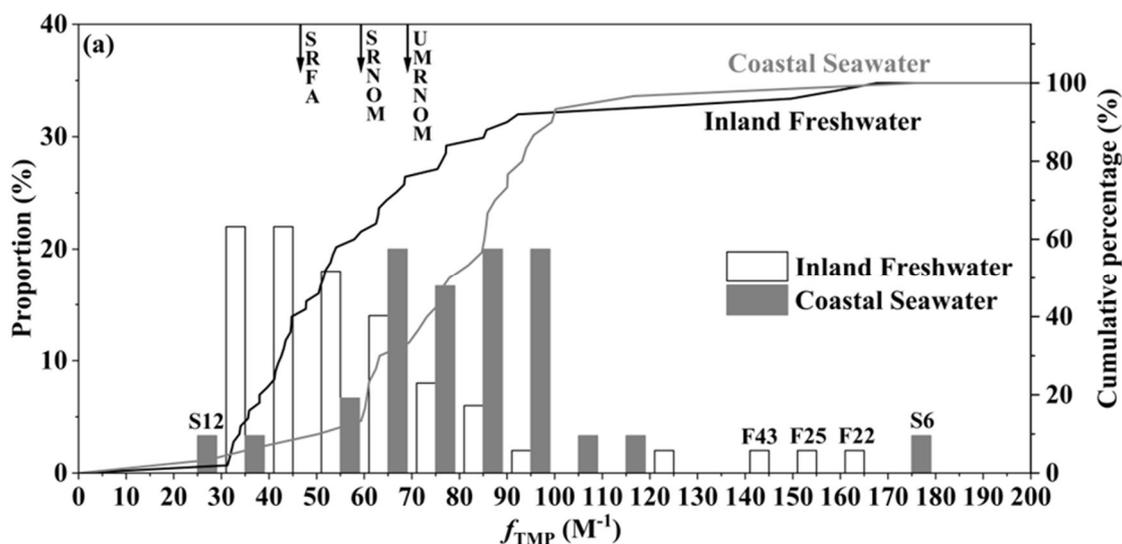


図1. ダム貯水池 (  $n = 50$  ) と沿岸海水 (  $n = 30$  ) 試料に関する  $^3\text{DOM}^*$  の光生成の量子収率係数 (  $f_{\text{TMP}}$  ) の分布。比率は  $10 \text{ M}^{-1}$  ごとの区切りで示した。SRFA: Suwannee River Fulvic Acid、SRNOM: Suwannee River Natural Organic Matter、UMRNOM: Upper Mississippi River Natural Organic Matter。その他のサンプルコードについては成果論文 ( Guo et al. 2024 ) を参照。

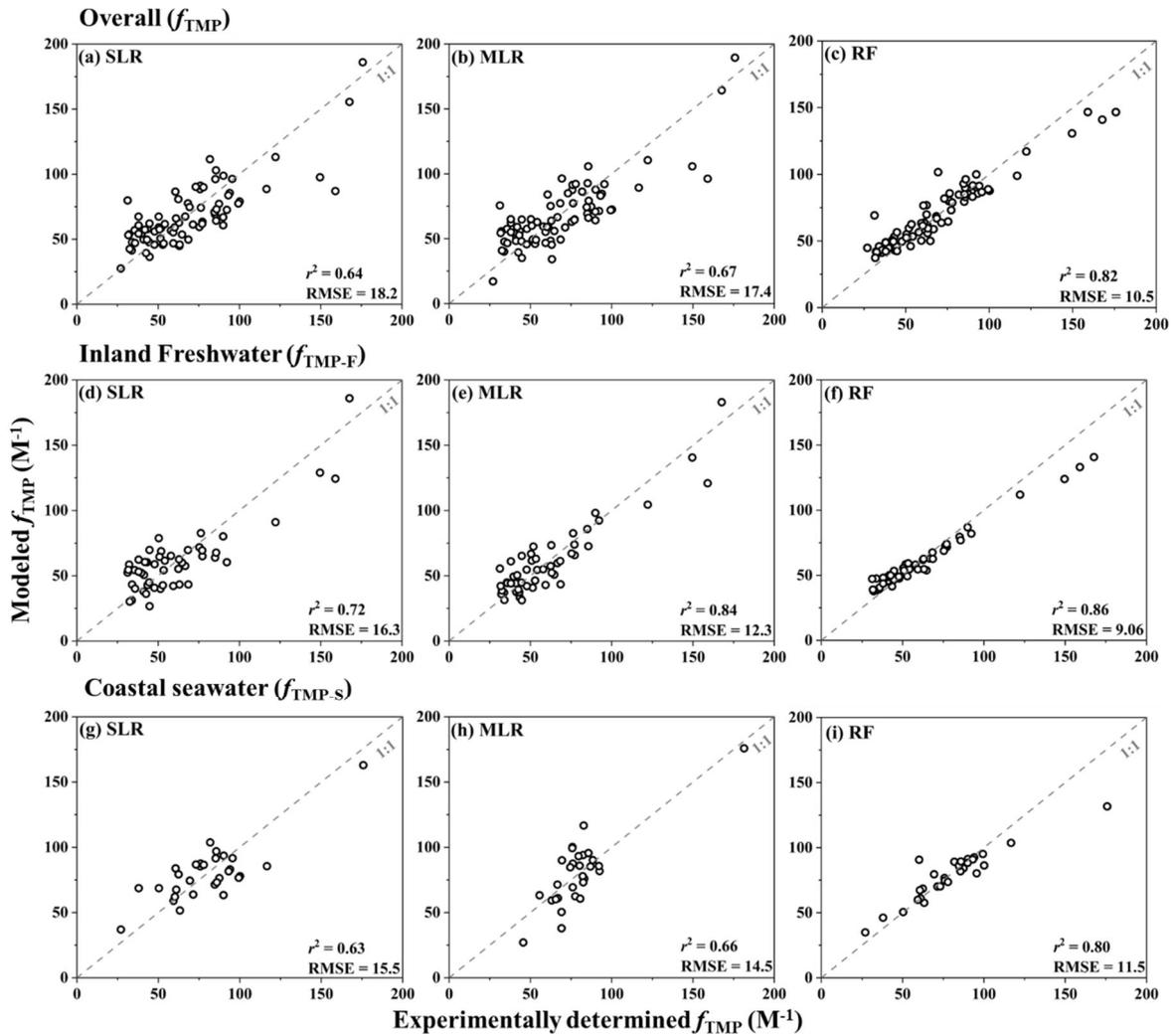


図2. 作成した量子収率の各予測モデルの予測精度 .a~c: データセット全体(ダム貯水池と沿岸海水), d~f: ダム貯水池サンプル, g~i: 沿岸海水サンプル .SLR: 単回帰モデル, MLR: 重回帰モデル, RF: ランダムフォレスト .

また、光化学反応モデル(APEX)、湖沼水質モデル(MyLake)、大気放射モデル(SMARTS)を活用した統合モデルの開発および統合モデルを用いた感度分析も実施した。その成果として、光化学反応を明示的に計算する湖沼水質モデル(MyLake-Photo、鉛直一次元)を世界で始めて開発した。この統合水質モデルを用いた応答分析の結果、水温躍層と有機化学物質の分解速度や濃度の関係、また植物プランクトンの増殖と有機汚染物質の光分解プロセスの関係を定量的に示すことを可能とした。

さらに、水中における病原微生物不活化モデリングとして、水質パラメータを説明変数、エンテロウイルスの活性を目的変数とした回帰モデルを構築した。その結果、pH、水温、溶存有機物濃度を説明変数とした正規化回帰モデルの適用により予測精度が向上することが見出された。また、環境中における病原ウイルス不活化速度のモデリングを行なった結果、ウイルスの種類、媒体、及び相対湿度や気温等の環境条件が重要なパラメータとして同定された。

以上より、本研究では多様な水環境における吸光特性や蛍光特性などのデータベースを構築し、光化学実験の結果を対応させることで、量子収率や不活化速度などに関する精度の高い推定式を開発した。それらのモデル精度は、各量子収率に関して主要水域ごとに示した。以上のように、DOM光特性に着目してラジカルの光生成に関する量子収率を予測する各種光化学反応モデルを構築した。さらに、病原微生物不活化モデリングの成果を踏まえると、水環境中の難分解性物質や病原微生物の適切な管理、そして、水処理過程における分解効率の予測、さらに新規モデルを活用したオンラインモニタリング技術の基盤を提示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Guo Zhongyu, Kodikara Dilini, Albi Luthfia Shofi, Hatano Yuta, Chen Guo, Yoshimura Chihiro, Wang Jieqiong	4. 巻 231
2. 論文標題 Photodegradation of organic micropollutants in aquatic environment: Importance, factors and processes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Water Research	6. 最初と最後の頁 118236 ~ 118236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.watres.2022.118236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Albi Luthfia Shofi, Guo Zhongyu, Chen Guo, Yoshimura Chihiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Potential effect of atmospheric condition on incident light and photo-production of reactive intermediates in freshwater systems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Advances	6. 最初と最後の頁 100346 ~ 100346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.envadv.2023.100346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chen Guo, Guo Zhongyu, Yoshimura Chihiro	4. 巻 15
2. 論文標題 Integration of Photodegradation Process of Organic Micropollutants to a Vertically One-Dimensional Lake Model	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainability	6. 最初と最後の頁 2082 ~ 2082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/su15032082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Imai Kaoru, Tanaka Makoto, Miyoshi Seiji, Murakami Ren, Hagi Akifumi, Yamagawa Sachi, Sano Daisuke	4. 巻 50
2. 論文標題 Disinfection efficacy and mechanism of olanexidine gluconate against norovirus	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 American Journal of Infection Control	6. 最初と最後の頁 764 ~ 771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ajic.2021.11.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ye Zimi, Guo Zhongyu, Wang Jieqiong, Zhang Lilan, Guo Yuchen, Yoshimura Chihiro, Niu Junfeng	4. 巻 287
2. 論文標題 Photodegradation of acebutolol in natural waters: Important roles of carbonate radical and hydroxyl radical	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 132318 ~ 132318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2021.132318	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Guo Yuchen, Guo Zhongyu, Zhang Lilan, Yoshimura Chihiro, Ye Zimi, Yu Pengfei, Qian Yao, Hatano Yuta, Wang Jieqiong, Niu Junfeng	4. 巻 297
2. 論文標題 Photodegradation of propranolol in surface waters: An important role of carbonate radical and enhancing toxicity phenomenon	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 134106 ~ 134106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2022.134106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Oishi Wakana, Kadoya Syun-suke, Nishimura Osamu, B. Rose Joan, Sano Daisuke	4. 巻 284
2. 論文標題 Hierarchical Bayesian modeling for predictive environmental microbiology toward a safe use of human excreta: Systematic review and meta-analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Management	6. 最初と最後の頁 112088 ~ 112088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jenvman.2021.112088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kadoya Syun-suke, Nishimura Osamu, Kato Hiroyuki, Sano Daisuke	4. 巻 11
2. 論文標題 Predictive water virology using regularized regression analyses for projecting virus inactivation efficiency in ozone disinfection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Water Research X	6. 最初と最後の頁 100093 ~ 100093
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.wroa.2021.100093	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kadoya Syun-suke, Katayama Hiroyuki, Sano Daisuke	4. 巻 7
2. 論文標題 Virus Disinfection and Population Genetics: Toward the Control of Waterborne Virus Diseases by Water Engineering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Current Pollution Reports	6. 最初と最後の頁 407 ~ 416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40726-021-00189-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 吉村千洋, Guo Zhongyu, Chen Guo
2. 発表標題 ダム湖における光化学反応とそのモデル化
3. 学会等名 ELR2022つくば
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Guo Z, Yoshimura C
2. 発表標題 Modeling quantum yield for photo-production of reactive intermediates in reservoirs in Japan
3. 学会等名 日本腐植物質学会第38回講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsuhiko Ishii, Syun-suke Kadoya, Daisuke Sano
2. 発表標題 Regularized regression analysis for the prediction of enterovirus inactivation efficiency in wastewater by chlorine disinfection
3. 学会等名 IWA World Water Congress & Exhibition 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsuhito Ishii, Syun-suke Kadoya, Daisuke Sano
2. 発表標題 Regularized regression modeling of rotavirus disinfection in wastewater for predictive environmental microbiology in sanitation safety planning
3. 学会等名 Water Convention 2022 at Singapore Internatinal Water Week (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井敦大、大石若菜、門屋俊祐、佐野大輔
2. 発表標題 下水処理放流水の衛生的安全管理のための環境予測微生物学的アプローチによるウイルス塩素消毒モデリング
3. 学会等名 第59回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉村千洋
2. 発表標題 環境光化学：水環境における反応・重要性・課題
3. 学会等名 日本水環境学会第24回シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Guo Z, Yoshimura C, Chen J.-W.
2. 発表標題 Photochemistry of dissolved organic matter extracted from coastal seawater: excited triplet-states and contents of phenolic moieties
3. 学会等名 日本水環境学会第24回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井敦大、門屋俊祐、佐野大輔
2. 発表標題 正則化回帰アルゴリズムを用いた下水処理水中ウイルスの塩素消毒モデル構築に関する研究
3. 学会等名 第 58回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

河川や湖沼の水環境を保全～生態系を組み込む環境管理を研究～  
<https://www.titech.ac.jp/public-relations/research/stories/faces43-yoshimura>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐野 大輔  (Sano Daisuke)  (80550368)	東北大学・工学研究科・教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------