

機関番号：82101

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18067012

研究課題名（和文） 海洋起源ハロカーボン類のフラックスと生成過程

研究課題名（英文） A study on the production and emission of marine-derived volatile halocarbons

研究代表者

横内 陽子 (YOKOUCHI YOKO)

独立行政法人国立環境研究所・化学環境研究領域・室長

研究者番号：20125230

研究成果の概要（和文）： 海洋から大気中に放出されるハロカーボンについてグローバルな大気観測および北西太平洋と南北インド洋における海水中ハロカーボン連続観測によってそれらの分布と変動を明らかにした。また、植物プランクトンの培養実験により、ハロカーボンがクリプト藻やラン藻の培養後期（減少期）に生成されることを示し、さらに、海産性微細藻類の生物学的なヨウ化メチルの生成機構がハライドイオン・チオールメチルトランスフェラーゼ (HTMT) 反応に起因することを明らかにすると共に遺伝子の単離にも成功した。

研究成果の概要（英文）： We conducted systematic measurements of marine-derived halocarbons in the air and in the ocean. Full picture of methyl halides distribution in north-west Pacific and Indian Ocean was obtained from the shipboard measurements. We also found that the strains of cryptophytes and cyanobacteria produced halocarbons during decline phase, and that the *in vivo* biogenic emission of methyl iodide from marine microalgae was dependent on S-adenosyl-L-methionine (SAM) halide ion/thiol methyl transferase (HTMT) reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	22,800,000	0	22,800,000
2007年度	27,800,000	0	27,800,000
2008年度	19,100,000	0	19,100,000
2009年度	13,500,000	0	13,500,000
2010年度	12,200,000	0	12,200,000
総計	95,400,000	0	95,400,000

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：ハロカーボン、大気観測、海洋観測、生成メカニズム、ヨウ化メチル

1. 研究開始当初の背景

海洋から大気中には多くのハロカーボン類が放出されている。その中には、塩化メチルや臭化メチルのように比較的大気寿命が長く、成層圏まで運ばれてオゾン破壊するもの、ブロモホルム (CHBr_3) やヨウ化メチル (CH_3I) のように短寿命で臭素やヨウ素を放出し、海洋境界層を中心とした対流圏のオゾン破壊やエアロゾル生成に関与するもの等が

含まれている。さらに、 CH_3I のように海洋から内陸へのヨウ素の輸送という役割を担っているものもある。海洋起源ハロカーボンによる地球環境への影響評価と将来の変動予測を可能にするために、それらの大気・海洋中における分布、放出量とその変動要因および海水中における生成メカニズムを明らかにすることが重要な課題となっていた。

2. 研究の目的

(1) 大気中の海洋起源ハロカーボン類の観測（南北両半球における定期観測と離島における高頻度モニタリング）を基に、それらの時間的・空間的変動を明らかにして、発生源・発生源機構を推定する。

(2) 気液平衡器を利用した海水中ハロカーボン分圧の高精度自動測定法を開発し、船舶に搭載して種々の海域・気象条件下におけるハロカーボンの大気-海洋交換速度（フラックス）を明らかにする

(3) 藻類および遺伝子レベルのハロカーボン生成機構を解明する。

3. 研究の方法

(1) 大気中海洋起源ハロカーボン類の観測：南北両半球の広範囲の緯度帯（北極域アラート、波照間島、低・中緯度西太平洋、北西太平洋、タスマニア他）において協力機関による大気サンプリングを定期的に行い、大気中海洋起源ハロカーボン濃度の緯度分布と季節変動を調べた。また、波照間島と落石岬で実施している国立環境研究所のハロカーボンモニタリングの対象化合物に海洋起源ハロカーボンを加えて、毎時間測定を行い、それらの変動要因を解析した。

(2) 船舶観測によるハロカーボン濃度の連続モニタリング：海水に溶けている揮発性有機化合物（VOC）を連続的に抽出するため、シリコンメンブランチューブ式の気液平衡器を開発した。本平衡器は、直径 2mm、長さ 10m のシリコンチューブを 6 本束ねてポリ塩化ビニル（PV）パイプの中に通したもので、シリコンチューブ内に純空気を、チューブの外側（PV パイプの内側）に試料海水を常時流す。試料海水中の VOC はシリコンを透過して空気側に移動し、シリコンチューブと海水の接触時間が十分長ければ、海水と空気中の VOC は平衡状態に達する。気液平衡器の出口から得られる試料空気を自動大気濃縮器に導入して VOC を濃縮後、ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS）でハロカーボン濃度を定量した。また、導入ラインを切り替えて、屋外から船内実験室まで吸引した大気試料の測定も行った。定量成分は、塩化メチル（ CH_3Cl ）、臭化メチル（ CH_3Br ）、ヨウ化メチル（ CH_3I ）、ジクロロメタン（ CH_2Cl_2 ）、ジブromometan（ CH_2Br_2 ）、クロロホルム（ CHCl_3 ）、ブromoholm（ CHBr_3 ）、クロロヨードメタン（ CH_2ClI ）、ヨウ化エチル（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ）、CFC-11（ CCl_3F ）、HCFC-22（ CHClF_2 ）とした。2008-2010 年に北西太平洋と南北インド洋で計 6 回の研究航海に参加して海洋観測を実施した。

(3) 汽水湖でのハロカーボンの定期観測：パージ&トラップ-GC/MS によるハロカーボン測定法の最適化を行い、ハロカーボン 17 化合物の定点観測を毎週行なった。パージ&トラップには AQUA PT 5000J PLUS（GL-サイエンス）を、GC/MS には Agilent 6890/5973 を用いた。汽水湖である静岡県西部の佐鳴湖の湖水中のハロカーボン量を概ね週 1 度測定し、濃度とフラックスの通年変化を解析した。

(4) 植物プランクトンによるハロカーボン生成機構の解明：植物プランクトンによるハロカーボンの生成を検討するための培養実験を行った。培養には珪藻、クリプト藻、ラン藻を用い、株は米国・ビッグロー海洋研究所より入手した。30 から 60 日間培養を行い、その間、数日ごとにサンプルを分取してハロカーボン濃度およびクロロフィル *a* 濃度を測定した。

(5) 遺伝子レベルのハロカーボン生成機構の解明：海洋性微細藻類は海洋中のヨウ化物イオン（ I^- ）を CH_3I などのハロゲン化アルキル化合物に変換し、環境中に放出することが知られている。これまでの研究で、*S*-adenosyl-L-methionine（SAM）依存型ハライドイオン・チオールメチルトランスフェラーゼ（HTMT）がこの CH_3I 放出に関与することが報告され、本酵素が植物や藻類をはじめ様々な生物種に広く分布することが示唆されている。そこで、これらの分子機構を明確にする目的で、さまざまな海洋性微細藻類を培養し、細胞内のハライドイオンメチルトランスフェラーゼの活性とモノハロメタンの生成量との相関、当該酵素遺伝子の単離と解析、大腸菌での大量発現による酵素機能の解析を行った。またその比較対象として植物由来の同酵素の遺伝子クローニングと発現も行った。

4. 研究成果

(1) 大気中海洋起源ハロカーボン類の観測：北極～熱帯海域～南極において採取した大気中ヨウ化メチル（ CH_3I ）濃度の変動を解析した。 CH_3I 濃度は大きな変動を示し（ <0.02 ppt～5 ppt）、極域で低く、熱帯特に太平洋東部の沿岸域で高濃度となる傾向を示した。中緯度域における CH_3I 濃度の変動は表面海水温とよい相関を示すが、極域では日射量と負の相関を示すことがわかった。高緯度では CH_3I 発生量は少なく、光分解による消失が大気中濃度を支配していると考えられる。また、波照間島と落石岬における GC/MS 測定の結果、光分解性の高いジヨードメタン（ CH_2I_2 ）とクロロヨードメタン（ CH_2ClI ）は顕著な日変化を示すが（図 1）、 CH_3I とヨウ化エチル（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ）

には日変化が見られないこと、落石岬では、全ヨウ素化合物が夏/秋に高く周辺海域の藻類の寄与が大きいと考えられたが、亜熱帯貧栄養海域にある波照間ではそれらの季節変化が顕著でないことなどが分かった。波照間における CH_2ClI の夜間濃度は全季節を通して風速とよい相関を示し、おそらく非生物の発生源が広域に存在していることが示唆された。大気中濃度と反応性から CH_2ClI の発分量は数 \sim 10 $\text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ と見積もられた。

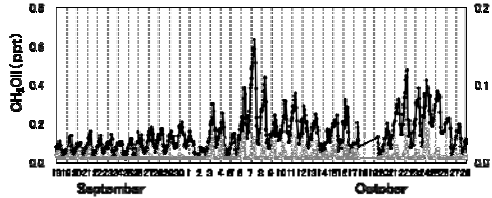


図1. 2009年9～10月に波照間島で観測された大気中の CH_2ClI (黒) と CH_2I_2 (灰) 濃度

(2) 船舶観測によるハロカーボン濃度のモニタリング：

2008年7-9月に北西太平洋亜寒帯～亜熱帯で観測した結果をもとに、ハロカーボンの分布の特徴を解析した。図2に表面海水中のハロメタン(ハロゲン化メチル)濃度 (pmol l^{-1}) と水温 (SST: $^{\circ}\text{C}$) の関係を示す。

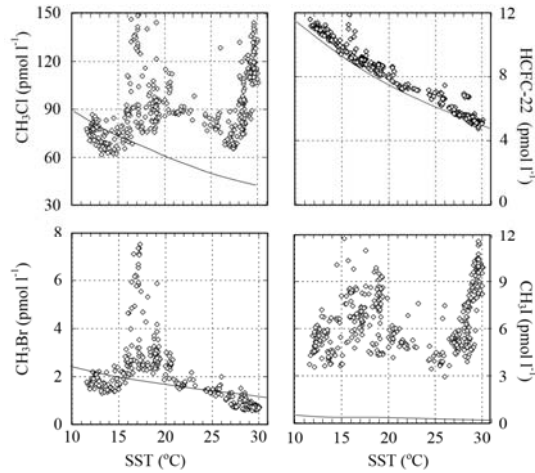


図2 ハロメタン濃度と水温 (SST) の関係

図2の実線は大気中の平均分圧に対する海水中的の平衡濃度を示す。その線よりも上側にプロットされた箇所では、海水中のハロカーボンが大気に対して過飽和であることを意味する。不活性気体の HCFC-22 は海水側が若干の過飽和 (+3~5%) であった。この程度の過飽和は夏場の水温上昇の影響と解釈できる。一方、 $\text{SST}=15\text{--}20^{\circ}\text{C}$ の混合域では、全てのハロメタンの濃度が上昇し、大気分圧に対してかなりの過飽和になった。これは海水中でハロメタンが生成していることを意味する。混合域は生物生産の活発な場所なので、植物プランクトンがハロメタンを生成した結果と考えられる。 $\text{SST}>27^{\circ}\text{C}$ の亜熱帯域では、海水

中の臭化メチル (CH_3Br) の濃度が低下し未飽和になった。それに対して、塩化メチル (CH_3Cl) とヨウ化メチル (CH_3I) の濃度は急激に上昇した。広大な面積をもつ亜熱帯海域がハロカーボンの重要な起源であることが示された。この要因としては、1) 亜熱帯特有のピコプランクトンがハロメタンを多く生成する、2) 亜熱帯では細菌による CH_3Br の分解が卓越する、3) 光化学反応により CH_3I と CH_3Cl が急速に生成される、などが考えられる。

また、2009年12月に南北インド洋で観測した結果をもとに、海水中のジクロロメタン (CH_2Cl_2) の起源推定をした。図3に大気と表面海水中の CH_2Cl_2 分圧の緯度分布を示す。北インド洋は人為起源の影響が強く、北緯17度から南緯5度 (ITCZの南限) にかけて CH_2Cl_2 分圧が急激に低下した。南半球の CH_2Cl_2 分圧は 13 patm 前後で安定した。このレベルは南半球での長期大気モニタリングの結果 (NOAA, CMDL Report 27) と一致する。南半球のプロットを拡大してみると (図3の右)、南緯10-40度では大気に対して海洋が過飽和 (+10~20%) であることがわかる。この飽和度は夏場の水温上昇では説明できないので、海水中で CH_2Cl_2 が生成されていることを示唆している。

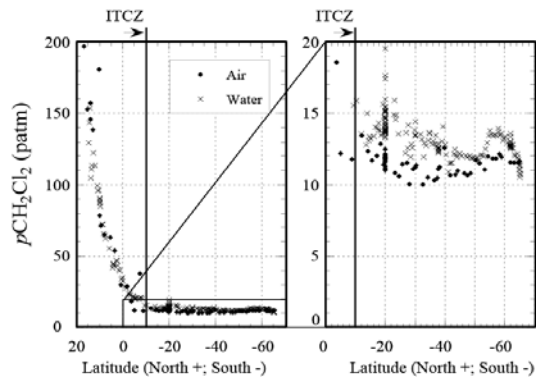


図3 大気 (◆) と表面海水 (×) の CH_2Cl_2 分圧 (patm) の緯度分布

海水中での CH_2Cl_2 の起源を推定するため、南北インド洋で得た CH_2Cl_2 の鉛直分布を調べた結果、北インド洋 (10°N) は混合層内 (0m~MLD) が高濃度で、混合層より深いところで濃度が急に低下した。これは大気から人為起源の CH_2Cl_2 が供給された結果と考えられる。南インド洋 (20°S) では、亜表層 (MLD-200m) に CH_2Cl_2 とクロロフィルの濃度極大が見られた。南半球では人為起源の影響が少ないので、植物プランクトンにより生成された CH_2Cl_2 が亜表層に蓄積された様子が捉えられたものと考えられる。

(3) 汽水湖でのハロカーボンの定期観測：夏季から秋季にかけてプロモホルム (CHBr_3)、ジヨードメタン (CH_2I_2)、クロロヨードメタン

(CH₂ClI)等の濃度が高くなることを見出した。これらハロカーボン濃度はクロロフィルをはじめとする色素の濃度とは相関しなかった。生物相、生育環境の変化が複合的にハロカーボン濃度に影響していることが示唆された。ハロカーボン類のフラックスは外洋の数倍から数十倍と見積もられた。鉛直分布ではCHBr₃、CH₂I₂、CH₂ClIの濃度は初夏の底層付近で最も高くなり、底質での生成が示唆された。さらに、湖水からハロカーボンを生成する微生物を単離した。

(4) 植物プランクトンによるハロカーボン生成：珪藻の一種である *Phaeodactylum tricornutum* を対象として、栄養塩や温度条件がハロカーボン等の微量ガス生成にどのように影響するのか検討を行った。その結果、培養温度がCH₃Clやイソプレンの生成量に影響する(10℃と比較して15℃では、CH₃Clの濃度は約2倍になった)ことがわかった。クリプト藻 *Rhodomonas* 属の植物プランクトンからヨウ素系ハロカーボン(CH₃IやCH₂ClI)やCHBr₃の生成がみられた。濃度の増加は増殖期以降にみられ、*Rhodomonas*によるハロカーボンの生成は生物量の増加とは直接的には関連しないことが示唆された。また今回調べたプランクトンの1株は、クロロフィルa濃度当たりの生成量が珪藻の一種である *Phaeodactylum tricornutum*のそれと比較して二桁ほど高いことが分かった。これまでの海洋での観測結果から、クロロフィルa濃度が低い観測点で、ハロカーボンの高い濃度ピークが観測されている。本実験の結果から、海洋でのクリプト藻が、クロロフィルa濃度が低い観測点で、高濃度のハロカーボンが検出される要因の一つである可能性が示唆された。

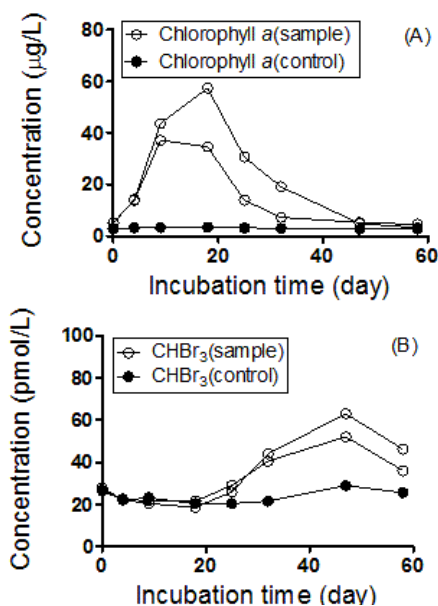


図4 *Rhodomonas* 培養サンプル中のプロモホルム濃度の時間変化

ラン藻 (*Synechococcus* 属)においてもヨウ素系ハロカーボンの生成がみられた。*Synechococcus* は外洋における生物量が多い植物プランクトンの一つであるため、海洋全体におけるハロカーボン生成を見積もるうえで、*Synechococcus* によるハロカーボン生成を詳細に明らかにすることが重要であることが示唆された。

(5) 遺伝子レベルのハロカーボン生成機構の解明：新たに、ケイ藻 *Phaeodactylum tricornutum* CCAP1055/1等の細胞破碎液中に、HTMTの活性を見出した。また *Pavlova*等の既知のモノハロメタン生成微細藻類中のHTMT活性とCH₃I放出量の相関を詳細に検討した結果、モノハロメタン生成にHTMT活性は必須であるが、発生量との相関が必ずしも認められなかった。この事実は、後述するHTMTの酵素化学的性質からヨウ化物イオン(I⁻)の細胞内濃度にかかなりの程度依存するためと推測された。海水中のヨウ素イオン濃度を考慮すると何らかのI⁻の濃縮機構が必要であると考えられる。現在、海藻や海洋性細菌においてハロペルオキシダーゼ等の機能によるI⁻の濃縮機構が提唱されているが、こうした機能を有する藻類はHTMT活性に依存したCH₃Iの生産能が高いと考えられる。こうした推察は、培養した微細藻類を、KIを加えた海水で培養すると顕著にCH₃Iの生成量が増大することからも明らかである。しかしながら、現時点での海産性微細藻のI⁻の濃縮機構は不明である。また生成したCH₃Iの約10%が海水中のCl⁻と化学反応しCH₃Clに変換された。今回の研究で明らかになった海洋性微細藻由来のモノハロメタン生成のメカニズムを図5に示す。

さらに、当該メカニズムを明らかにする目的で、ケイ藻 *P. tricornutum* CCAP1055/1のゲノム情報をもとにHMT遺伝子をクローニングし、大腸菌での発現を行った。大腸菌でのシャペロン共発現下で、当該酵素は比較的効率的に発現し、本酵素を単一にまで精製することができた。またその酵素化学的機能を詳細に解析した。その結果、本酵素はI⁻およびチオール基質[SH⁻]に高い特異性を示し、Cl⁻やBr⁻への活性は著しく低く、主にCH₃Iの生成に関与していることを裏付ける結果となった。酵素化学的な諸性質は、実際のケイ藻からのモノハロメタンの類の生成パタ

ーンを支持した。また、ピコプランクトン類である *Ostreococcus* sp. CCMP2972 および *Synechococcus* sp. (*Agmenellum quadruplicatum*) CCAP1400/1 から HTMT 遺伝子の単離・大腸菌での発現に成功した(現在、解析中)。

以上の結果から、海産性微細藻類からの生物学的な CH_3I の生成は本酵素反応に起因すると考えられるが、生成量は藻類の種類によって著しく異なり、一概に植物プランクトン量から CH_3I 生成量を推定することはできないと結論づけた。

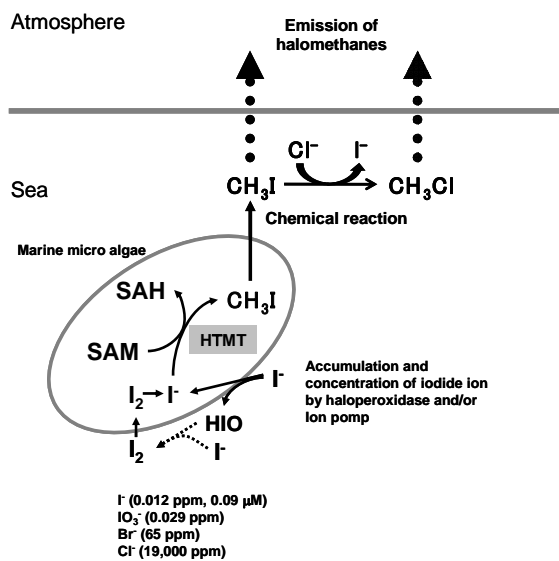


図5. 海洋性微細藻由来のモノハロメタン生成のメカニズム

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

- ① Ooki A., Yokouchi Y., Dichloromethane in the Indian Ocean: Evidence for in-situ production in seawater, *Marine Chemistry*, 査読有, 124, 2011, 119-124
- ② Toda H., Itoh N., Isolation characterization of gene encoding *S*-adenosylmethionine dependent halide/thiol methyltransferase (HTMT) from marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*: Biogenic mechanism of CH_3I emissions in oceans, *Phytochemistry*, 査読有, 72, 2011, 337-343
- ③ Ooki A., Tsuda A., Yokouchi Y. (他 6 名), Methyl halides in surface seawater and marine boundary layer of the north west Pacific, *J. Geophys. Res.*, 査読有, 115, 2010, C10013
- ④ 唐沢宏樹, 木村匡恵, 橋本伸哉 (他 4 名 7 番目), パージ・アンド・トラップ-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による揮発性有機ハロゲン化合物の同時分析法の検討と汽水・海水試料中への適用(ノート), *分析化学*, 査読有, 59, 2010, 1149-1154
- ⑤ Yokouchi Y., Saito T., Ooki A. (他 1 名), Diurnal and seasonal variations of iodo carbons (CH_2ClI , CH_2I_2 , CH_3I , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 査読有, 116, 2010, D06301
- ⑥ Kurihara M., Kimura M., Hashimoto S. (他 9 名 12 番目), Distributions of short-lived iodocarbons and biogenic trace gases in the open ocean and atmosphere in the western North Pacific, *Marine Chemistry*, 査読有, 118, 2010, 156-170
- ⑦ Yokouchi Y., Nagashima Y., Saito T. (他 1 名), Identification of coastal emissions of methyl chloride and methyl bromide based on high-frequency measurements on Hateruma Island, *Geochemical Journal*, 査読有, 44, 2010, 173-179
- ⑧ Hashimoto S., Toda S., Suzuki K. (他 9 名), Production and air-sea flux of methyl halides in the western subarctic Pacific in relation to phytoplankton pigment concentrations during iron fertilization experiment (SEEDS II)., *Deep-Sea Research part II*, 査読有, 56, 2009, 2928- 2935
- ⑨ Itoh N., Toda H., Matsuda M. (他 3 名), Involvement of *S*-adenosylmethionine-dependent halide/thiol methyltransferase (HTMT) in methyl halide emissions from agricultural plants: isolation and characterization of an HTMT-coding gene from *Raphanus sativus* (daikon radish), *BMC Plant Biology*, 査読有, 9, 2009, 116
- ⑩ Ooki A., Yokouchi Y., Development of a Silicone Membrane Tube Equilibrator for Measuring Partial Pressures of Volatile Organic Compounds in Natural Water, *Environmental Science & Technology*, 査読有, 42, 2008, 5706-5711
- ⑪ Yokouchi Y., Osada K., Wada M. (他 8 名), Global Distribution and Seasonal Concentration Change of Methyl Iodide in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 査読有, 113, 2008, D18311
- ⑫ Yokouchi Y., Saito T. Ishigaki C. (他 1 名), Identification of methyl chloride-

emitting plants and atmospheric measurements on a subtropical island, Chemosphere, 査読有, 69, 2007, 549-553

- ⑬ Z. Kamenarska, Taniguchi T., Itoh N. (他2名5番目) A vanadium-dependent bromo peroxidase in the marine red alga *Kappaphycus alvarezii* Doty displays clear substrate specificity, Phytochemistry, 査読有, 68, 2007, 1358-1366

[学会発表] (計 28 件)

- ① 大木淳之, 横内陽子, 児玉武稔 (他 3 名), 北西太平洋と南北インド洋における表面海水中イソプレン濃度の測定, 2011 年春季海洋学会, 2011. 3. 24 (千葉)
- ② Ooki A., Kodama T., Yokouchi Y. (他 3 名 6 番目), Measurements of isoprene in surface seawater of the Indian and the Pacific Oceans, AGU Fall Meeting 2010, 2010. 12. 18 (San Francisco)
- ③ Yamakoshi T., Kurihara M., Hashimoto S., Production of volatile organic compounds in cultures of cryptophytes, AGU Fall Meeting 2010, 2010. 12. 15, (San Francisco)
- ④ 横内陽子, 齊藤拓也, 大木淳之 (他 1 名), 大気中反応性有機ヨウ素化合物の観測と発生源解析 (その 2), 第 16 回大気化学討論会, 2010. 11. 18 (東京)
- ⑤ 戸田弘, 伊藤伸哉, 海洋性ケイ藻 *Phaeodactylum tricornutum* 由来ハライドイオンメチルトランスフェラーゼの単離解析, ヨウ素学会シンポジウム, 2010. 11. 9 (千葉)
- ⑥ Yokouchi Y., Saito T., Ooki A. (他 1 名), Seasonal and diurnal variations of CH₂I₂, CH₂ClI, CH₃I and C₂H₅I in the marine atmosphere, 12th Symp. Int. Comm. Atmos. Chem. Global Pollut. (CACGP), 11th Sci. Conf. Int. Global Atmos. Chem. (IGAC) Project, 2010. 7. 13 (Halifax)
- ⑦ 大木淳之, 横内陽子, 南北インド洋におけるジクロロメタンの測定, 2010 年度日本海洋学会春季大会, 2010. 3. 27 (東京)
- ⑧ Ooki A., Yokouchi Y., Measurement of methyl halides in surface seawater and marine boundary layer of Northwest Pacific by SOLAS-Japan cruise, 2010 Ocean Science Meeting, 2010. 2. 23 (Portland)
- ⑨ 戸田弘, 伊藤伸哉, 植物および海洋性微細藻類からの S-adenosyl-L-methionine 依存ハライドイオンメチルトランスフェラーゼ (HMT) の単離、解析, 富山・福井・石川県立大学合同シンポジウム, 2009. 12. 18 (越路)
- ⑩ Ooki A., Tsuda A., Yokouchi Y. (他 6 名 9 番目), Measurements of methyl halides in surface seawater and marine boundary layer of Northwest Pacific, 2010 SOLAS Open Science Conference, 2009. 11. 18 (Barcelona)
- ⑪ Yokouchi Y., Saito T., Ooki A. (他 1 名), A full-year observation of reactive iodocarbons at Hateruma Island in the subtropical ocean, 2010 SOLAS Open Science Conference, 2009. 11. 16 (Barcelona)
- ⑫ 横内陽子, 齊藤拓也, 大木淳之 (他 1 名), 大気中反応性有機ヨウ素化合物の観測と発生源解析, 第 15 回大気化学討論会, 2009. 10. 22 (つくば)
- ⑬ 大木淳之, 横内陽子, 黒潮-親潮混合域における大気と海水中の臭素系ハロカーボンの測定, 2009 年度日本地球化学会, 2009. 9. 17 (東広島)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横内 陽子 (YOKOUCHI YOKO)
独立行政法人国立環境研究所・
化学環境研究領域・室長
研究者番号: 20125230

(2) 研究分担者

橋本 伸哉 (HASHIMOTO SHINYA)
日本大学・文理学部・教授
研究者番号: 10228413
伊藤 伸哉 (ITOH NOBUYA)
富山県立大学・工学部・教授
研究者番号: 90213066
大木 淳之 (OOKI ATSUSHI)
独立行政法人国立環境研究所・
化学環境研究領域・NIES ポストドクター
研究者番号: 70450252

(3) 連携研究者

該当なし