

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02804

研究課題名(和文) 同位体を指標に用いた大気中ガス状亜硝酸の起源推定

研究課題名(英文) Triple oxygen isotopic compositions of atmospheric HONO

研究代表者

中川 書子 (Nakagawa, Fumiko)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：70360899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：大気中のガス状亜硝酸(HONO)は、日中の光分解反応により、OHラジカルを生成する。HONOの発生源には、各種発生源からの直接排出と大気中の窒素化合物からの二次生成の二種類が想定される。そこで本研究では、HONOの三酸素同位体異常($\delta^{17}\text{O}$ 値)を指標に用いることで、二次生成由来のHONOの寄与率を見積もることに挑戦した。 $\delta^{17}\text{O}$ 値は、大気中のHONOを炭酸カリウム含浸フィルターに捕集した上でNO₂⁻として抽出し、それをアジ化水素と反応させてN₂Oに変換し、さらに熱分解によってO₂に変換した上で質量分析計に導入し、 $\delta^{17}\text{O}$ 値を定量することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The photolysis of tropospheric nitrous acid (HONO) has been recognized as a potentially important source of OH radicals. Atmospheric HONO could originate from both direct emissions and photochemical formation in the atmosphere. Here, we determined the triple oxygen isotopes of HONO because the $\delta^{17}\text{O}$ values of HONO produced via photochemical formation can be expected to have positive values while little anomaly should be expected for HONO emitted directly from various sources on the earth surface, which enable us to quantify their relative importance on the atmospheric HONO. Periodical sampling of atmospheric HONO was carried out at Sapporo and Nagoya, Japan. The $\delta^{17}\text{O}$ value of HONO was determined by combining sensitive determination method on isotope compositions of NO₂⁻ with filter-pack method in which HONO was collected as NO₂⁻ on alkaline impregnated filters. The estimated mixing ratios of HONO derived from secondary formation were higher in Nagoya than in Sapporo.

研究分野：地球化学

キーワード：ガス状亜硝酸 三酸素同位体組成 対流圏 直接排出 二次生成

1. 研究開始当初の背景

OH ラジカルは大気中の主要酸化剤であり、還元性気体（メタンや炭化水素類）の大気中寿命を決めたり、オゾンやアルデヒド等の有害成分や有機エアロゾルの生成や分解にも関与したりする重要な極微量成分である。この OH ラジカルは主要供給源の一つとして、大気中のガス状亜硝酸（HONO）が注目されている。HONO は、対流圏濃度が $0.2\text{--}100\text{ nmol/m}^3$ 程度の微量成分であるが、各種発生源からの「直接排出」と、大気中の窒素化合物からの「二次生成」によって絶えず供給され、光分解反応（ $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ ）によって OH ラジカルを大量に供給していると考えられている（図 1）。HONO の「直接排出」源として排気ガスやバイオマス燃焼等が、また「二次生成」源として、一酸化窒素（NO）と OH ラジカルとの反応や、粒子状物質などの固相表面における二酸化窒素（ NO_2 ）と水分子の不均一反応が想定されているが、HONO の未知発生源の存在を指摘する報告も相次いでおり（例えば Oswald et al. 2013 など）、HONO の発生源に関する知見は乏しいのが現状である。さらに、 $\text{NO} + \text{OH}$ 反応で生成される HONO だけは OH ラジカルの正味の供給源とはならないが、その生成量が定量化できない現状では、OH ラジカルの全供給源に占める HONO の規模の見積もりにも大きな誤差（全 OH ラジカル供給源の 20-90% を占める）を伴う状況である。

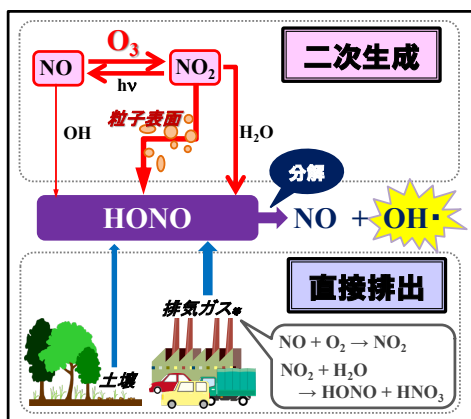


図1 ガス状亜硝酸(HONO)の発生源と消滅過程

2. 研究の目的

本研究は、HONO の三酸素同位体組成（ $\Delta^{17}\text{O}$ 値）を指標に用いることで、「直接排出」由来の HONO と、「二次生成」由来の HONO との混合比の定量に挑戦する。同位体

相互の性質に質量以外の差が無い場合、各同位体の相対比は「質量依存の同位体分別則（MDF: Mass Dependent Fractionation）」に従って変化する。このため三種の安定同位体を持つ O 原子を分子内に含む物質の多くは、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比（ $\delta^{18}\text{O}$ 値）と $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比（ $\delta^{17}\text{O}$ 値）との間に海水を起点にした直線関係が成立する。ところが、大気中の O_3 の場合、その光化学的な生成反応が「質量非依存の同位体分別（NMDF）」を伴うことから、MDF の直線関係が例外的に成立しない。この NMDF の痕跡（ $\Delta^{17}\text{O}$ 値）は、通常の MDF の化学反応を何回経由しても影響されずに保持されるので、 O_3 はもちろん、 O_3 から O 原子を受け取る分子にも引継がれる。また一般の O 原子と混合して希釈される場合、希釈割合に応じて小さくなる。従って $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、その O 原子を含む分子の起源や循環に関する指標として利用できる。

HONO の発生源のうち、「二次生成」由来のものは、その生成過程に O_3 が関与するため、生成される HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、対流圏 O_3 に匹敵する大きな $\Delta^{17}\text{O}$ 値（ $= +30 \pm 10\%$ 程度）を持つと予想される（図 2）。一方、「直接排出」由来の HONO は、 H_2O や O_2 を起源とした一般の化学反応を経由して生成されるため、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が 0% と考えられる。従って、大気中の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量することで、全 HONO に占める「二次生成」由来の HONO の寄与率を見積もることができる。本研究では、申請者らが開発した亜硝酸（ NO_2 ）の三酸素同位体組成分析技術と大気中の HONO 選択的捕集技術を組み合わせることで、新しく HONO の三酸素同位体組成（ $\Delta^{17}\text{O}$ ）定量法を開発した。また、この定量法を用いて、大気中の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を実測し、「二次生成」由来の HONO がどの程度の比率を占めるか、実測した。

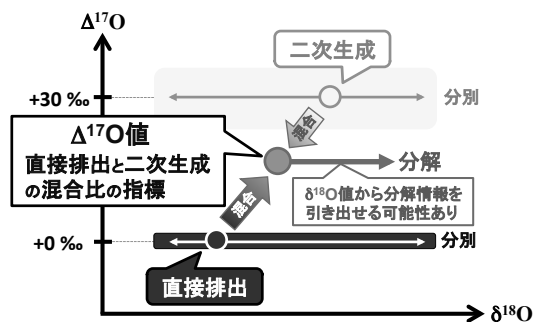


図2 ガス状亜硝酸(HONO)の三酸素同位体組成（ $\Delta^{17}\text{O}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ ）から得られる情報のイメージ図

3. 研究の方法

3.1 HONO の同位体組成分析法の開発

(1) 大気中 HONO の捕集

野口らが開発したフィルターパック (FP) 法 (図 3) を基に、多段構成のフィルターを通過させる途中で、大気試料中に含まれる HONO をアルカリ含浸濾紙 (図 3 の F2) に選択的に吸着した。また、後段に F2 と同じ組成のバックアップフィルター (F2') を設け、F2 における HONO の定量的回収を確認した。捕集終了後のフィルター F2 は、超純水に入れて振とうし、吸着された HONO を亜硝酸 (NO_2^-) として抽出した。

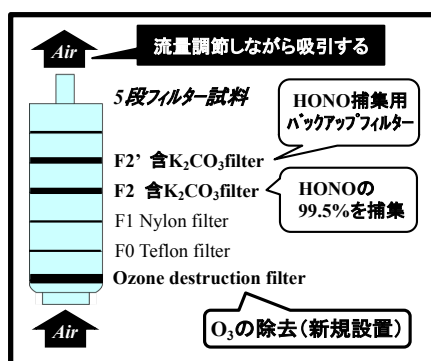


図3 FP 法による HONO の捕集

(2) HONO の N_2O 化と $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量

まず、抽出した NO_2^- をアジ化水素 (HN_3) と反応させて一酸化二窒素 (N_2O) に変換し、次に、生成した HONO 由来の N_2O を、連続フロー型質量分析システムを用いて分析した。一部の N_2O をそのまま質量分析計に導入して $\delta^{18}\text{O}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値を定量し、残りの N_2O を酸素 (O_2) に変換した上で質量分析計に導入して $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量した。(図 4)

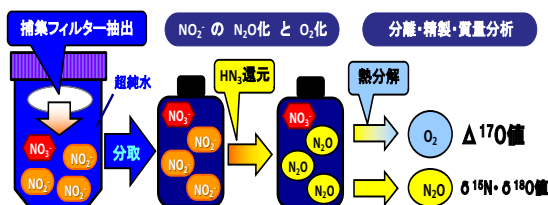


図4 HONO の窒素・三酸素同位体分析手法

(3) 捕集条件の検討

本研究では、HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、大気中の HONO を炭酸カリウム含浸フィルターに捕集した上で NO_2^- として抽出し、それを N_2O や O_2 に変換して定量するが、この方法では捕集期間が長くなると、フィルター上で NO_2^- と H_2O との間で酸素交換が進み、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が低下する可能性がある。そこで、HONO 捕集条件の検討を行うための集中観測を札幌市内にある北海道立総合研究機構の環境科学

研究センターの屋上で行った。HONO の捕集期間は半日、1 日、2 日、3 日、4 日、1 週間、2 週間と変えて観測を行い、捕集期間が長くなるにつれ $\Delta^{17}\text{O}$ 値が低くならないかを確認した。捕集期間が半日から 3 日までの試料については 10 L/min、4 日~2 週間の試料については 4 L/min の流量で吸引した。抽出した NO_2^- はアジ化水素と反応させて N_2O に変換し、さらに熱分解によって O_2 に変換した上で、質量分析計に導入して $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量した。また、フィルター上の NO_2^- の一部がと O_3 反応して NO_3^- になることによって NO_2^- の回収率が下がるのが考えられることから、 NO_2^- と NO_3^- の濃度はイオンクロマトグラフ法で定量し、フィルター上の NO_2^- の回収率 (NO_2^- と NO_3^- の濃度の和に対する NO_2^- 濃度の比率) を評価した。

3.2 大気観測

(1) 観測・試料採取

都市大気中の HONO の発生源としては、自動車排ガスや燃焼を伴う暖房、バイオマス燃焼等からの直接排出が考えられる。また、粒子状物質などの固相表面で進行する大気中の NO_2 と水分子の不均一反応に代表される二次生成も重要と考えられている。特に近年は、後者が重要視されることが多い。そこで、本研究では、本当に都市大気中の HONO が主に二次生成に由来するものなのか、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値を使って検証することに重点を置いた観測を進めた。観測は 1 年間を通じて、1 月に 1 回程度 (捕集時間は 3 日~1 週間) の頻度で行った。また、日中と夜間の差異の有無を確認するため、通常の観測と並行して日中のみおよび夜間のみ、吸引ポンプを動かさず観測も行った。さらに、都市大気中の HONO の日変化を調べるために、自動切り替え捕集システムを作成し、時間帯を 6 つ (16:00, 20:00, 0:00, 4:00, 8:00, 12:00) に区分して 4 時間おきに捕集した (図 5)。

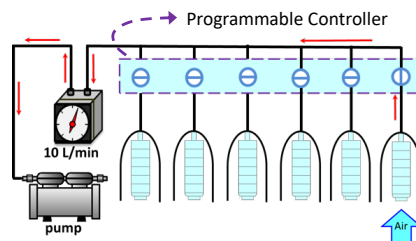


図5 自動切り替え捕集システム

(2) 濃度分析・同位体分析

フィルターパック (FP) 法で捕集された HONO を含めた窒素酸化物などの濃度をイオンクロマトグラフ法により定量した。また、連続フロー型の三酸素同位体組成 ($\Delta^{17}\text{O}$) 定量システムを用いて、採取・抽出した HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を定量した。

4. 研究成果

4.1 捕集条件の検討

捕集フィルター上の NO_2 の回収率は、4 L/min で吸引した場合は平均 79%程度であった。これに対し、流量が 10 L/min で吸引した場合は、 NO_2 回収率が平均で 98%以上であった。このことから、流速を上げることによって、 NO_2 が O_3 と反応する時間が短くなり、 NO_3 の生成量をおさえることができることがわかった。大気中の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、捕集期間が長くなるにつれて 0 に近づいていく傾向は見られなかったことから、少なくとも 2 週間程度までの捕集期間では、捕集中のフィルター上の NO_2 と H_2O との間で酸素交換はほとんど起こっていないことが確認できた。

4.2 大気観測結果

図 6 に都市大気（札幌）中の HONO 濃度および $\Delta^{17}\text{O}$ 値の経時変化を示す。また、図 7 には、札幌および名古屋の大気における HONO 濃度および $\Delta^{17}\text{O}$ 値の日周変化を示す。

HONO 濃度は、夏に低く、冬に高い傾向を示し、また、昼は夜よりも濃度が低い傾向を示しており、日射が多い時ほど HONO の光分解過程が活発であることを強く反映していることが確認できた。HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値については、季節変動が小さいことが分かった。むしろ、昼と夜の差の方が大きく、夜は $\Delta^{17}\text{O}$ 値が小さいのに対し、昼は $\Delta^{17}\text{O}$ 値が大きい傾向が見られた。このことから、夜は「直接排出」由来の HONO の寄与が相対的に大きいのに対し、昼は「二次生成」由来の HONO が主であることが分かった。また、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値には地域差が見られ、名古屋の方が札幌に比べて高く、名古屋では主に「二次生成」によって HONO が生成されていることが分かった。

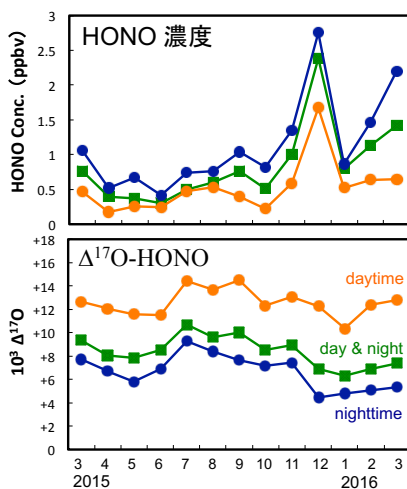


図6 都市大気（札幌）における HONO 濃度および三酸素安定同位体組成の経時変化

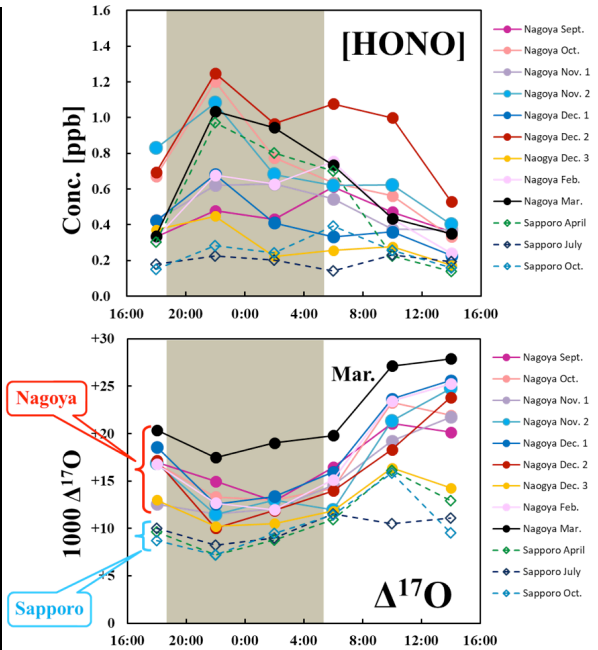


図7 札幌および名古屋における HONO 濃度および三酸素安定同位体組成の日周変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 5 件）

(1) Nelson, D.M., U. Tsunogai, D. Ding, D., T. Ohyama, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, I. Noguchi, T. Yamaguchi (2018) Triple oxygen isotopes indicate urbanization affects sources of nitrate in wet and dry atmospheric deposition. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 6381-6392. 〈査読有〉

(2) Tsunogai, U., T. Miyauchi, T. Ohyama, D.D. Komatsu, M. Ito, and F. Nakagawa (2018) Quantifying nitrate dynamics in a mesotrophic lake using triple oxygen isotopes as tracers. *Limnology and Oceanography*, 63, Issue S1, S458-S476. 〈査読有〉

(5) 角皆潤, 中川書子 (2018) 三酸素同位体異常を指標に用いた生物地球化学循環解析. 月刊海洋, 印刷中. 〈査読無〉

(3) Tsunogai, U., T. Miyauchi, T. Ohyama, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, Y. Obata, K. Sato, and T. Ohizumi (2016) Accurate and precise quantification of atmospheric nitrate in streams draining land of various uses by using triple oxygen isotopes as tracers. *Biogeosciences*, 13, 3441-3459. 〈査読有〉

(4) 角皆潤, 中川書子 (2016) 安定同位体組成を指標に用いた窒素化合物の起源解析と窒素循環定量への応用. エアロゾル研究, 第 31 巻, 第 1 号, pp.5-14. 〈査読有〉

〔学会発表〕(計 29 件)

- (1) Ding, D., K. Egawa, F. Nakagawa, U. Tsunogai, I. Noguchi, T. Yamaguchi (2018) ^{17}O -excess of nitrous acid (HONO) in urban atmosphere: quantification of its sources, 15th IGAC Science Conference, 25-29 September 2018, Takamatsu, Japan.
- (2) Nakagawa, F., D. Ding, U. Tsunogai, T. Ohyama, D. D. Komatsu, I. Noguchi, T. Yamaguchi, and D. M. Nelson (2018) Influence of urbanization on the sources of atmospheric nitrate; Evidence from the triple oxygen isotopes of nitrate in dry and wet deposition, 15th IGAC Science Conference, 25-29 September 2018, Takamatsu, Japan.
- (3) 丁懂, 穎川叶侑, 中川書子, 角皆潤, 野口泉, 山口高志 (2018) 三酸素同位体組成を指標に用いた都市域における亜硝酸ガスの挙動および起源推定, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2018 年 5 月 20-24 日.
- (4) 中川書子, 池上文香, 小幡祐介, 安藤健太, 角皆潤 (2018) 大気硝酸の存在量を指標に用いた河川環境における窒素循環速度定量, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2018 年 5 月 20-24 日.
- (5) 野口泉 (2018) 窒素沈着研究 -地方自治体だからできたこと-. 大気環境学会関東支部酸性雨部会 第 30 回酸性雨東京講演会, 2 月 19 日, 府中.
- (6) 野口泉 (2017) 大気から得るもの-窒素循環-. 第 25 回衛生工学シンポジウム, 11 月 10 日, 札幌.
- (7) 丁懂, 中川書子, 角皆潤, 野口泉, 山口高 (2017) 都市大気中 HONO の同位体組成の時間変化. P-27, 第 23 回大気化学討論会, サポートホール高松, 2017 年 10 月 2-4 日.
- (8) 李一君, 中川書子, 角皆潤, 谷本浩志, 佐藤啓市 (2017) 対流圏オゾンの三酸素安定同位体組成定量. K-2-12, 第 23 回大気化学討論会, サポートホール高松, 2017 年 10 月 2-4 日.
- (9) 角皆潤, 小幡祐介, 大山拓也, 中川書子, 山下尚之, 齋藤辰善, 佐瀬裕之 (2017) 大気から森林生態系に沈着した HNO_3 の直接流出率定量化. P-47, 第 23 回大気化学討論会, サポートホール高松, 2017 年 10 月 2-4 日.
- (10) 丁懂, 中川書子, 角皆潤, 野口泉, 山口高 (2017) 対流圏 HONO の三酸素同位体組成日変化とそ起源 の三酸素同位体組成日変化とそ起源. 1P01, 2017 年度日本地球化学会第 64 回年会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2017 年 9 月 13-15 日.
- (11) 野口泉, 山口高志, 鈴木啓明, 松本利恵, 岩崎綾, 竹中規訓 (2017) HONO を含む大気中窒素酸化物由来成分の挙動. 第 58 回大気環境学会講演要旨集, 251, 9 月 6-8 日, 神戸.
- (12) 池上文香, 角皆潤, 小幡祐介, 安藤健太, 中川書子 (2017) 硝酸の三酸素同位体組成を利用した河川水中内の窒素循環速度測定法開発. MIS19-03, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 幕張メッセ国際会議場, 2017 年 5 月 20-25 日.
- (13) 小幡祐介, 池谷康祐, 中川書子, 角皆潤 (2017) 植物中の硝酸の同位体組成: 自然同位体組成を指標に用いた大気中の窒素酸化物の寄与評価, MIS19-17, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 幕張メッセ国際会議場, 2017 年 5 月 20-25 日.
- (14) 中川書子, 角皆潤 (2017) フロート水上機を用いた湖沼観測の可能性について. ATT42-P03, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 幕張メッセ国際会議場, 2017 年 5 月 20-25 日.
- (15) D. M. Nelson, U. Tsunogai, T. Ohyama, D. D. Komatsu, F. Nakagawa, I. Noguchi, T. Yamaguchi (2017) Triple oxygen isotopes indicate that urbanization causes differences in the sources of nitrate between dry and wet atmospheric deposition. AAS05-10, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 幕張メッセ国際会議場, 2017 年 5 月 20-25 日.
- (16) 角皆潤, 中川書子, 大山拓也, 坪井一寛, 野口泉, 山口高志 (2016) 大気中の窒素酸化物類の窒素同位体比について. K-3-1, 第 22 回大気化学討論会, 北海道大学工学部フロンティア応用科学研究棟, 2016 年 10 月 12-14 日.
- (17) 中川書子, 松本佳海, 小幡祐介, 伊藤昌稚, 角皆潤 (2016) $\Delta^{17}\text{O}$ 法を用いた酸栄養湖における窒素循環速度の定量. 1D13, 2016 年度日本地球化学会第 63 回年会, 大阪市立大学杉本キャンパス, 2016 年 9 月 14-16 日.
- (18) Obata, Y., Ando, K., Ohyama, T., Nakagawa, F., Tsunogai, U., Yamashita, N., Saito, T and Sase, H (2016) Accurate Quantification of Atmospheric Nitrate in Stream Water Eluted from a Small Forested Watershed Using Triple Oxygen

Isotopic Composition. 19b/426/Th, 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.

(19) Nakagawa, F., Nakane, R., Tsunogai, U., Sudo, K., Noguchi, I. and Yamaguchi, T. (2016) Triple Oxygen Isotopic Compositions of Atmospheric HONO: Evidence for the Importance of Primary Sources. 19b/14:45/Th, 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.

(20) Tsunogai, U., Miyauchi, T., Ohyama, T., Komatsu, D., Obata, Y., and Nakagawa, F. (2016) Quantifying Nitrate Dynamics in Lakes Using Triple Oxygen Isotopes as Tracers. 19b/11:15/Th, 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.

(21) 中川書子, 中根令以, 角皆潤, 須藤健悟, 野口泉, 山口高志 (2016) 三酸素同位体組成を指標に用いた大気中ガス状亜硝酸の起源推定. AAS12-24, 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2016 年 5 月 22-26 日.

(22) 中川書子, 小幡祐介, 伊藤昌稚, 角皆潤 (2016) 自然安定同位体組成を指標に用いた地球表層環境における硝酸の起源解析と窒素循環速度定量. 2B-O1-1000, 第 64 回質量分析総合討論会, ホテル阪急エキスポパーク, 2016 年 5 月 18-20 日.

(23) 中根令以, 大山拓也, 中川書子, 角皆潤, 野口泉, 山口高志 (2015) ガス状亜硝酸 (HONO) の三酸素同位体異常 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) の定量. K-3-3, 第 21 回大気化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015 年 10 月 19-21 日.

(24) 大山拓也, 角皆潤, 小松大祐, 中川書子, 野口泉, 山口高志 (2015) 乾性沈着する硝酸と湿性沈着する硝酸の三酸素同位体組成を比較する. K-3-4, 第 21 回大気化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015 年 10 月 19-21 日.

(25) 小幡祐介, 大山拓也, 中川書子, 角皆潤, 山下尚之, 齋藤辰善, 佐瀬裕之, 佐藤啓市, 大泉毅 (2015) 大気から沈着する硝酸の森林生態系における挙動. P-26, 第 21 回大気化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015 年 10 月 19-21 日.

(26) 中川書子, 小幡祐介, 角皆潤, 小松大祐, 田中敦, 梅田信 (2015) 自然同位体トレーサーを用いた新生産・再生産速度の定量: 人工同位体トレーサー添加培養法との比較.

3P13, 2015 年度日本地球化学会第 62 回年会, 横浜国立大学, 2015 年 9 月 16-18 日.

(27) F. Nakagawa, U. Tsunogai, D. D. Komatsu, T. Ohyama, T. Miyauchi, H. Sakuma, M. Umeda, and A. Tanaka (2015) In situ estimation of new and regenerated production rates in lakes using triple oxygen isotopes as tracers, AOGS 12th annual meeting, 2-7 August 2015, Suntec Convention Centre, Singapore

(28) 中川書子, 角皆潤, 小松大祐, 大山拓也, 宮内貴規, 佐久間博基, 南翔, 蓼沼雪衣, 梅田信, 田中敦 (2015) 三酸素同位体組成を用いた湖沼における新生産量および再生産量の定量. MIS26-P01, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2015 年 5 月 24-28 日.

(29) 中根令以, 大山拓也, 中川書子, 角皆潤, 野口泉 (2015) 大気中ガス状亜硝酸 (HONO) の三酸素同位体異常の定量化. AAS21-21, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2015 年 5 月 24-28 日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] ホームページ等

<http://biogeochem.has.env.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 書子 (NAKAGAWA FUMIKO)
名古屋大学・環境学研究科・准教授
研究者番号: 70360899

(2) 研究分担者

野口 泉 (NOGUCHI IZUMI)
(独) 北海道立総合研究機構・
環境・地質研究本部 課長
研究者番号: 10442617

柴田 英昭 (SHIBATA HIDEAKI)
北海道大学・北方生物圏フィールド科学
センター・教授
研究者番号: 70281798

(3) 連携研究者

金谷 有剛 (KANAYA YUGO)
(独) 海洋研究開発機構・地球表層物質
循環研究分野・分野長代理
研究者番号: 60344305