

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18681012
 研究課題名（和文） ソノプロセスを利用した難処理性重金属錯体の無害化および
 重金属資源の回収
 研究課題名（英文） Decomposition of heavy metal complexes in wastewater by ultrasonic
 irradiation and recovery of heavy metals

研究代表者
 小島 義弘 (KOJIMA YOSHIHIRO)
 名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
 研究者番号：80345933

研究成果の概要:超音波照射による廃液中重金属錯体の処理を効率的に行うプロセスの構築を目指して、廃液中金属錯体のモデル化合物としてポルフィリン錯体およびEDTA錯体を探り上げ、両錯体の超音波処理に伴う分解挙動の把握、分解速度に影響を与える因子の解明を行った。さらに、廃液中重金属を分離回収する目的で、硫化物化による重金属沈殿分離の実験を併せて行い、超音波技術を基盤とした金属錯体の処理プロセスの操作指針に関する基礎的な知見を一部得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2007年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
総計	16,800,000	5,040,000	21,840,000

研究分野：新複合領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：廃棄物処理，廃棄物再資，環境技術，水資源，超音波，重金属錯体

1. 研究開始当初の背景

液体中に超音波照射すると微小気泡の発生を介して局所的な高温・高圧場（数千度、千数気圧）が形成され、この局所場では化学種の熱分解、さらには水のソノリシスを起点としたラジカル反応が進行することから、ソノプロセスは有害な有機化合物を含んだ排水の有効な処理技術の一つとして期待されている。一方、現在、有害性が高い重金属がキレート剤に配位した金属錯体を含んだ廃液が、各種産業の製造工程や大学をはじめとする研究所から多く排出されている。重金属錯体は

化学的に安定であるため難処理性が高いと言われており、このような重金属とキレート剤の無機・有機複合廃棄物に対して、環境保全の観点から適切な処理を施す必要がある。また、重金属については資源枯渇が懸念されているため、適切な化学形態で安定化させ資源回収することが、持続可能な循環型社会を目指す上で極めて重要である。

2. 研究の目的

本研究では、(1)超音波化学作用による溶液中の金属フリーのキレート剤および、有機

重金属錯体の分解挙動の把握、有機重金属錯体の分解に及ぼす諸因子 (pH, 超音波強度など) の影響、さらに(2) 硫化剤添加による化学置換 (重金属硫化物化) および超音波処理法を組み合わせた重金属錯体の分解促進効果について検討を行った。

なお、本研究では、金属錯体としてポルフィリンおよび EDTA 錯体を使用した。ポルフィリンは合成が容易で安定な物質であり、金属と錯体を形成することから、主に金属の比色試薬として用いられている。一方、EDTA も多くの金属と一対一の安定な錯体を形成する性質を有していることから、金属の定量を行うキレート滴定試薬として頻繁に使用されている。また、欧州などでは水の硬度が高いため、石鹸の泡が立たないという問題があったが、EDTA を混合させておくとこれが解決するというので広く用いられてきた。しかし、EDTA はその安定度の高さから生分解性がほとんどないため環境中に長く残留し、水循環の中で徐々に濃度が高まっていくといった問題が生じた。EDTA 自体には目立った毒性はないものの、有害な重金属を取り込み安定化してしまうといった弊害があるため、現在欧州では使用が制限されている。

3. 研究の方法

(1) 試料

本研究では、実験試料としてテトラフェニルポルフィントラスルホン酸 (TPPS) ($C_{44}H_{30}N_4O_{12}S_4$)、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸二ナトリウム塩二水和物 (EDTA) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)、また TPPS 金属錯体と EDTA 金属錯体を用いた。なお、TPPS および EDTA の構造式を図 1 および図 2 にそれぞれ示す。



図 1 TPPS の構造式

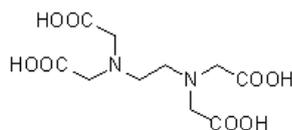


図 2 EDTA の構造式

TPPS は蒸留水に溶解させ、緩衝液としてホウ酸塩緩衝液あるいは酢酸緩衝液を試料に対して 0.5vol% となるように加え、さらに

1mol/l 水酸化ナトリウムと 1mol/l 塩酸を加えて pH 調整を行った。TPPS 銅錯体に関しては、以下の手順にしたがって調製したものを実験試料とした。TPPS を蒸留水に溶解させた溶液と銅標準液 ($Cu(NO_3)_2$) とをモル比が TPPS : $Cu^{2+} = 1 : 2$ となるように混合させ、さらに酢酸緩衝液を試料に対して 0.5vol% となるように加えた。次に Cu-TPPS 混合物を $80^{\circ}C \cdot 5$ 分間加熱し錯体形成反応させた。混合物においてすべての TPPS が錯体を形成したことを分析より確認した。その後、1mol/l 水酸化ナトリウムと 1mol/l 塩酸を加えて各条件の pH 値となるように pH 調整を行った。すべての試料の初期濃度は TPPS ベースで $2.0 \times 10^{-6} mol/dm^3$ とした。TPPS 試料は 120ml とした。

EDTA 金属錯体に関しては、亜鉛 EDTA 錯体、銅 EDTA 錯体を実験試料とした。EDTA 及びエチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸亜鉛二ナトリウム塩二水和物 ($ZnEDTA$) ($C_{10}H_{12}N_2Na_2O_8Zn \cdot 2H_2O$)、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸銅(II)二ナトリウム塩二水和物 ($CuEDTA$) ($C_{10}H_{12}CuN_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) をそれぞれ蒸留水に溶解させ、pH 2.0 の試料は 1mol/l 塩酸のみで、一方 pH 11.0 の試料はホウ酸塩緩衝液を試料に対して 0.5vol% となるように加え、さらに 1mol/l 水酸化ナトリウムを加えて pH 調整を行った。また pH 3.0 の試料は酢酸緩衝液を試料に対して 1.0vol% となるように加え、さらに 1mol/l 塩酸を加えて pH 調整を行った。EDTA 試料は 100ml とした。

(2) 超音波照射方法

実験は、周波数 500kHz の超音波の場合、間接照射で行われた。超音波発生装置 (WF1946B, エヌエフ回路設計ブロック(株)) と超音波振動子を用いて行った。シグナル・ジェネレーター (WF1946B, NF) により連続正弦波を発生し、パワーアンプ (L-400BM-H, 本多電子(株)) で増幅し、振動子を駆動する。振動子 (直径 50mm, 本多電子(株)) は縦横が 120mm, 150mm の水槽の底面に設置した。試料は円筒形ガラスセル (直径 50mm, 底厚 0.8mm) に入れ、振動子から 18mm の位置で固定した。一方、周波数 44kHz の超音波照射実験の場合は、直接照射が可能な円筒型超音波反応器 (HSR-340, 本多電子(株)) を用いて行った。反応器の内径は 50mm である。シグナル・ジェネレーターにより連続正弦波を発生し、パワーアンプ (L-400BM-L, 本多電子(株)) で増幅し、振動子を駆動する。反応器のである。冷却装置によって実験中の試料温度は $25 \pm 2^{\circ}C$ に制御した。なお、超音波パワーの測定を行うために、カロリメトリー法を用いた。カロリメトリーでは超音波パワー $P_U [W]$ は次式より求められる。

$$P_U = M \cdot C_p \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

ここで、 $\Delta T/\Delta t$ は温度上昇速度 $[\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]$ 、 C_p は液体の定圧比熱容量 $[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ 、 M は液体の質量 $[\text{kg}]$ である。水の定圧比熱容量は $4200 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である。温度はT型熱電対を使用し、温度上昇速度は温度記録計で記録した。

(3) 硫化剤添加方法

定量送液ポンプ (SMP-21, 東京理化工機(株)) を使用した。硫化剤は、硫化ナトリウム九水和物 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を蒸留水に溶解させた溶液を用いた。

(4) 濾過操作

濾過操作では、減圧濾過装置 (SPC フィルターホルダー) を使用した。また、孔径 0.45, 0.1 μm のメンブレンフィルターを用いた。

(5) 分析方法

TPPS 及び TPPS 金属錯体の分析には、分光光度計 (V-630、日本分光(株)) を使用し、測定セルには光路長 1cm の石英セルを用いた。TPPS 及び TPPS 金属錯体の吸収極大波長 λ_{max} とモル吸光係数 ϵ の値を表 1 に示す。

表 1 TPPS 化合物のモル吸光係数 ϵ

	λ_{max} [nm]	$\epsilon[\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}]$
TPPS(pH 2.0)	434	5.0×10^5
TPPS(pH 8.0, 11.0)	413	5.1×10^5
CuTPPS	413	4.7×10^5

EDTA 及び CuEDTA の分析には、高速液体クロマトグラフィー (PU2089、UV-2075、日本分光(株)) とカラム (ODP2 HP-4D、Shodex) を使用した。溶離液には、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、テトラブチルアンモニウムヒドロキシ溶液を蒸留水に溶解させ塩酸を加え pH 7.0 にしたものをを用いた。EDTA の測定条件は、流量 1.0ml/min、注入量 40 μl であり、CuEDTA の条件は、流量 0.8ml/min、注入量 10 μl であった。カラム温度は 40 $^\circ\text{C}$ であった。一方、ZnEDTA の分析には、イオンクロマトグラフィー (LC-20AD、CDD-10A、島津製作所) とカラム (IP AS-5、ダイオネクス) を使用した。溶離液には、炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウムをイオン交換水に溶解させたものをを用いた。EDTA の測定条件は、流量 1.0ml/min、注入量 20 μl であった。カラム温度は 20 $^\circ\text{C}$ であった。

4. 研究成果

(1) 金属フリーTPPS および EDTA の分解

図 3 に照射時間に対する $\ln(C_t/C_0)$ のプロットの結果を示す。 C_0 は処理対象化学種の初期濃度、 C_t は処理時間 t の濃度である。 $\ln(C_t/C_0)$ の値は、照射時間とともに、直線的に減少していることがわかる。これは、TPPS の超音波分解反応が一次反応に従って進行していることを示している。

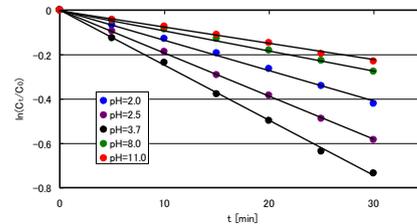


図 3 TPPS の分解挙動 (4W, 500kHz)

図 4 に照射時間に対する $\ln(C_t/C_0)$ のプロットの結果を示す。 $\ln(C_t/C_0)$ の値は、照射時間とともに直線的に減少していることから、EDTA の超音波分解反応も一次反応に従って進行していることがわかった。

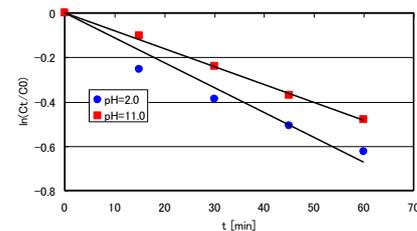


図 4 EDTA の分解挙動 (8W, 500kHz)

(2) 金属錯体の分解

図 5 に TPPS 銅錯体の分解の経時変化を示す。また、図 6 に EDTA 銅錯体の分解の経時変化を示す。TPPS 銅錯体および EDTA 銅錯体の分解反応も先の金属フリーTPPS および EDTA と同様、超音波照射下における分解反応も一次反応に従って進行することが明らかとなった。

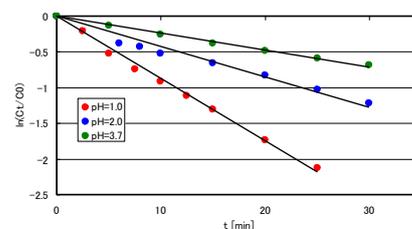


図 5 TPPS 銅錯体の分解挙動 (4W, 500kHz)

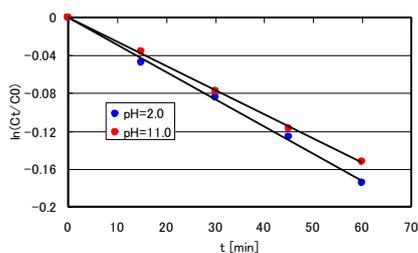


図6 EDTA 銅錯体の分解挙動 (8W, 500kHz)

pH2 一定の条件下、金属フリーTPPS と TPPS 銅錯体の分解速度を図3と図5の結果から比較すると、TPPS 銅錯体の分解速度の方が高いことがわかった。現時点では、明確な理由はわからないが、以下のことが理由の一つと考えられる。本研究における TPPS 錯体試料の調製の際には、キレート剤である TPPS を 100% 金属錯体に変換するために、TPPS と比較して過剰の金属塩を溶液に添加しており、この金属塩が超音波分解反応の際に何か影響を及ぼした可能性がある。そこで錯体を形成しない条件下、キレート剤と金属塩が共存する溶液を用いて TPPS の分解実験を試みたところ、金属塩が共存していない溶液を用いて行った実験結果と比較して、分解速度の増加が確認された。この結果は、共存する過剰の銅の金属塩が、フェントン反応のような触媒作用を発現し、分解反応の起点となる活性ラジカル (OH ラジカル) の生成挙動に影響を及ぼした可能性を示唆しているかもしれない。

一方、同一 pH 条件下、金属フリー-EDTA と EDTA 銅錯体の分解速度を図4と図6の結果から比較すると、EDTA 銅錯体の分解速度の方が低いことがわかった。また、図7に金属フリー-EDTA と EDTA 亜鉛錯体の分解挙動の結果を示す。

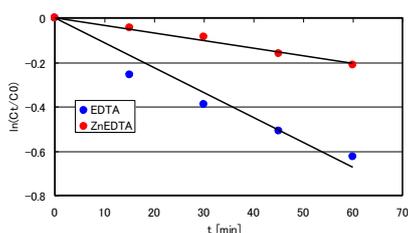


図7 EDTA と EDTA 亜鉛錯体の分解速度の比較 (8W, 500kHz)

EDTA 亜鉛錯体に関しても、EDTA と比較して、分解速度の方が低いことがわかった。EDTA の場合は、錯体を形成することで安定化し、金属フリーの EDTA と比較して難処理性が増加したものと考えられる。

以上の結果から、キレート剤の種類、金属塩の共存状態の違い等から、分解速度の度合

いが異なることが明らかとなった。

(3) pH の影響

pH 依存性について図4, 5, 6の結果から、依存性の程度に違いこそあるものの、基本的には TPPS 銅錯体、金属フリー-EDTA、EDTA 銅錯体ともに、pH が低いほど、分解速度が上昇することをわかった。また、データは本報告書では示していないが、EDTA 亜鉛錯体についても、超音波分解に対して同様の pH 依存性が認められた。しかしながら、図3に示されている金属フリーの TPPS の結果では、TPPS 銅錯体、金属フリー-EDTA、EDTA 錯体同様、pH3.75 までは pH が減少するにつれ分解速度が上昇する傾向がみられたが、その後さらに pH が 2 に減少するまで、分解速度の減少が認められた。

超音波反応場の有機化合物の分解は、水溶液中に超音波を照射した際に生成するキャビテーション気泡が急速断熱圧縮する際に形成する局所的高温・高圧場に関連付けられる。すなわち、この局所高温・高圧場で水分子が分解することで反応性の高い OH ラジカルを生成し、このラジカルが有機物にアタックすることで、有機物の分解が進行する。有機化合物が、キャビテーション気泡のより近辺に存在できるような実験条件であれば、基本的には OH ラジカルとの衝突確率が高くなると考えられる。TPPS の場合、4つのスルホン酸基、EDTA の場合はカルボキシレート基、さらに両キレート剤には、キレート構造内のアミノ基 (TPPS の場合で言えば、ピロロール基の4個の窒素) への水素イオンの配位・解離に関連する pKa が存在する。したがって、pH が低下するにつれ、アニオン基に水素イオンが結合した形が反応平衡的に優勢となり、より疎水的な性質 (もしくは電荷的に中性) になるものと推測される。この場合、TPPS、EDTA、錯体ともに、キャビテーション気泡界面に濃縮されやすく、結果的にキャビテーション気泡内部、または界面近傍で生成する OH ラジカルの攻撃を受ける確率が高くなり、分解速度も増加したものと推察される。しかしながら、pH 値がさらに低下すると、アミノ基への水素イオンの配位反応が平衡的に優勢となる条件 pKa と一致し、EDTA の場合は、図2の構造を L とすると pKa=0.96-0.26 で LH⁺, LH₂²⁺, TPPS の場合、図1の構造を PH₂ とすると、文献値によって若干異なるが pKa=4.99-1.16 付近で PH₃⁺, PH₄²⁺ の形をとることが報告されている (Chem. Letter, 34(1), 38 (2005); The Japan Society for Analytical Chemistry, 284(1987))。すなわち、金属フリーの TPPS の場合、pH2 の条件では PH₃⁺, PH₄²⁺ のような正の電荷を帯びた構造を有している可能性が高く、この場合、気泡界面よりもバルクの水中に存在する割合が増加するも

のと考えられる。その結果、キャビテーション気泡に濃縮されにくくなった pH 条件、すなわち pH3.75 から pH2 への変化の際に、TPPS の分解速度が低下した可能性がある。また、研究成果(1)および(2)で示した pH2 の条件で、TPPS よりも TPPS 銅錯体の分解速度が大幅に向上した結果は、以上の pH 効果にともなう金属フリーの TPPS の分解速度が相対的に大幅に低下した結果と解釈する必要があるかもしれない。

(4) 超音波強度の影響

TPPS および TPPS 金属錯体に対して超音波強度依存性について調べたところ、超音波強度とともに分解速度が向上することがわかった。一般に、超音波強度の増加とともに、キャビテーション気泡の単位時間当たりの発生量が増加することから、本実験においても超音波強度の増加とともに、分解に関与する OH ラジカルの発生速度も増加したため、TPPS および TPPS 金属錯体の分解速度の向上が認められたと考える。

(5) 周波数の影響

EDTA および EDTA 金属錯体の超音波分解に対する周波数の影響を、44kHz および 500kHz の周波数を用いて調べた。その結果、500kHz で処理した方が、分解速度が大きいことがわかった。KI 酸化反応の周波数依存性の実験において、超音波化学作用の効率が高い周波数として 200-600kHz と報告 (*Ultrason. Sonochem.*, 10, 149 (2003)) されており、本実験においても同様の結果が得られたものと考えられる。

(6) 硫化剤添加による金属の硫化物化

①硝酸銅および硝酸亜鉛に Na_2S を添加前および添加後の写真をそれぞれ図 8 および図 9 に示す。初期 pH はそれぞれ 2.0 と 6.0 (pH 緩衝剤添加なし) である。 Na_2S の添加前は、透明の溶液であるが、 Na_2S を添加することで、銅の場合は黒色沈殿、亜鉛の場合は白色沈殿を生ずることがわかる。金属に対して当量の Na_2S を添加すれば、ほぼ仕込み金属のすべてが、 $0.1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターによるろ過で分離回収することができた。

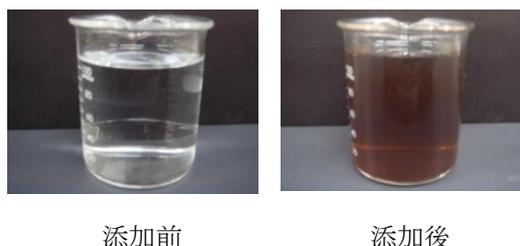


図 8 硝酸銅水溶液への硫化処理

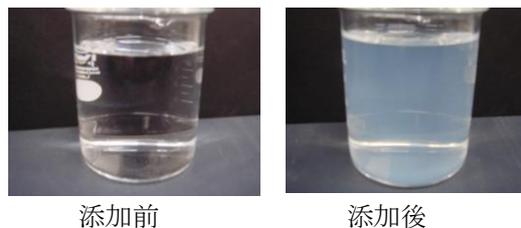


図 9 硝酸亜鉛水溶液への硫化処理

以下、錯体の硫化実験に関しては、超音波処理の際に、金属フリーのキレート剤よりも錯体の方が分解速度の低下が認められた EDTA 錯体のみ実験を試みた。

②図 10 に EDTA 銅錯体に Na_2S を添加した場合の添加前と添加後の写真の様子を示す。先の銅塩水溶液に Na_2S を添加した場合と同様、黒色沈殿が生じていることがわかる。金属イオン濃度に対して当量の Na_2S を添加した場合、 $0.1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過すれば、約 80% の金属が分離除去できることがわかった。銅錯体を処理する場合は、研究成果(1)、(2)と(6)①の結果と併せて考えると、硫化処理で銅沈殿物を回収した後、金属フリーになった EDTA を超音波照射によって分解処理をした方が、効率的に廃液を処理できることが示唆された。

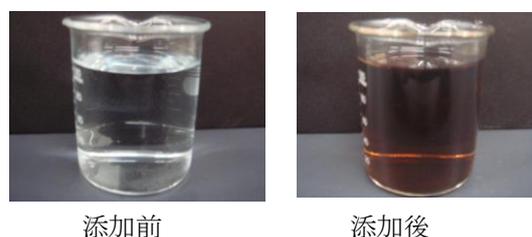


図 10 EDTA 銅錯体水溶液への硫化処理

③図 11 に EDTA 亜鉛錯体に Na_2S を添加した場合の添加前と添加後の写真の様子を示す。

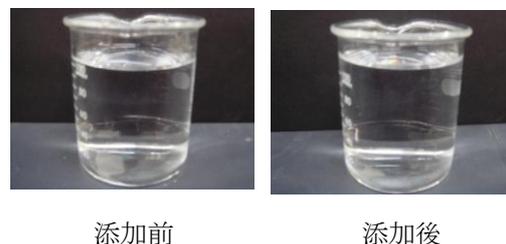


図 11 EDTA 亜鉛錯体水溶液への硫化処理

研究成果(6)①で示したような亜鉛塩水溶液に Na_2S を添加した場合と異なり、白濁が認められず透明のままであった。また溶液側の EDTA 亜鉛錯体も測定したが、硫化処理前後で濃度変化がないことがわかった。ゆえに亜鉛

錯体の場合は、超音波処理で配位子の EDTA を分解処理した後、硫化処理でフリーになった重金属を沈殿回収するプロセスが効率的と考えられる。

(7) 超音波と硫化の同時処理

錯体水溶液に一定濃度の Na_2S 水溶液を一定速度で添加しながら、超音波処理を試みた。図 12 に EDTA 亜鉛錯体水溶液への超音波と硫化の同時処理した場合における EDTA 亜鉛錯体の経時変化を示す。また、超音波処理のみの結果も併せて図 12 に示す。超音波単独、超音波・硫化同時処理ともに、処理時間が長くなるにつれ錯体濃度は減少した。一方、超音波・硫化同時処理の場合、処理時間とともに溶液が白濁していく様子がみられた。超音波単独処理と減少（分解）速度について比較すると、処理時間初期時には減少速度は速いが、処理時間が長くなるにつれ、減少速度の低下が認められた。これは、超音波反応場が存在する溶液中で EDTA に配位した金属と親和性（反応性）が高い Na_2S が共存するとき、EDTA のフリー化（非錯体化）が起りやすい状況が生まれ、超音波分解促進が期待できる正の効果が現れる一方で、 Na_2S が超音波反応場に共存することで EDTA の分解に関する活性ラジカルの減少という負の効果もまた現れたためと予想される。そこで、 Na_2S 水溶液に超音波処理を行ったところ、硫酸の生成が確認された。すなわち、 Na_2S が錯体溶液中に存在すると、 Na_2S との反応により OH ラジカルが失活するような負の効果も現れる、または、金属との硫化に利用される Na_2S が超音波反応場での反応により減少することで、 Na_2S と重金属の反応ともなう EDTA のフリー化が抑制されたものと考えられる。今後、最適化に向けた超音波処理条件および硫化処理条件のさらなる検討が必要である。

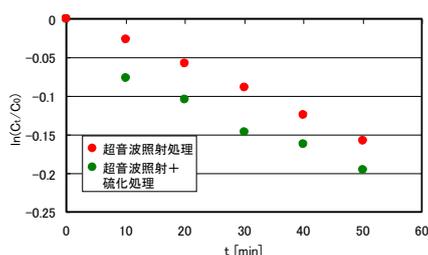


図 12 EDTA 亜鉛錯体水溶液への超音波と硫化の同時処理 (8W, 500kHz, pH 緩衝剤添加なし, 初期 pH6)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① Y. Asakura, K. Yasuda, D. Kato, Y. Kojima and S. Koda, Development of a large sonochemical reactor at a high frequency,

Chemical Engineering Journal, 139, 339-343, 2008, 査読有

- ② Y. Asakura, K. Ishio, Y. Kojima, D. Kato, S. Fukutomi, K. Yasuda and S. Koda, Effect of Liquid Height on Sonochemical Reaction in a Large-scale Reactor of a Rectangular Parallelepiped Using Low Frequency Ultrasound, J. Chem. Eng. Japan, 40, 1088-1092, 2007, 査読有

〔学会発表〕 (計 5 件)

- ① T. Hayase, S. Ishihara and Y. Kojima, Sonochemical degradation of metal organic complex in an aqueous solution, R'09 Twin World Congress, 2009 年 9 月 14-16 日 (発表予定), Nagoya University (Japan)
- ② 高井慎弥, 小島義弘, 超音波照射下における CaO 触媒を用いたバイオディーゼル燃料の合成, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, 東北大学
- ③ H. Imazu, T. Hayase, H. PAK and Y. Kojima, Degradation of Organic Metal-complex in an Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation, International Symposium on EcoTopia Science 07, 2007 年 11 月 23 日, Nagoya University (Japan)
- ④ 今津浩貴, 早瀬貴志, 朴海洋, 小島義弘, 超音波照射による溶液中金属錯体の分解, 第 39 回化学工学会秋季大会, 2007 年 9 月 13 日, 北海道大学
- ⑤ Y. Asakura, Y. Kojima, K. Yasuda, T. Matsuoka and S. Koda, Experimental Study of Scale-up of Ultrasonic Reactor, 2007 International Congress on Ultrasonics, 2007 年 4 月 12 日, Vienna University of Technology (Austria)

〔図書〕 (計 3 件)

- ① 香田忍, 小島義弘, 排水汚染処理技術集成, 第 3 編 化学処理技術, 第 2 章 5 節 超音波による水処理技術, エヌ・ティー・エス (2007) 359-367
- ② 安田啓司, 小島義弘, 香田忍, 朝倉義幸, 化学工業, 超音波反応装置のスケールアップと最適化, 化学工業社 (2007) 49-55
- ③ 小島義弘, 名古屋大学 21 世紀 COE 教科書編集委員会編「自然に学ぶ材料プロセッシング」, 第 4 章 材料プロセッシングへの応用, 4.6.2 環境に調和した廃棄物の再資源化, 三共出版 (2007) 305-310

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 義弘 (KOJIMA YOSHIHIRO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所

・准教授

研究者番号 : 80345933