

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：25406

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02844

研究課題名(和文) ナノ磁性鉄アシスト方式による土壤中放射性セシウムの熱分離技術の開発

研究課題名(英文) Thermal separation of radioactive cesium in polluted soil by assisted with nano-sized magnetite

研究代表者

三苦 好治 (MITOMA, Yoshiharu)

県立広島大学・生命環境学部・教授

研究者番号：20301674

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：東日本大震災に端を発する福島第1原発事故により、原発周辺地域への放射性物質(特に放射性セシウム、以降、放射性Cs)の飛散が深刻な環境問題を引き起こした。復興が進むにつれ、仮置き場に運び込まれる汚染土壌量は莫大となり、その減容化は喫緊の課題である。既存法の湿式土壌分級法や熱分離(1360℃)法では、それぞれ廃水処理や過酷な処理条件に伴い、コスト高に繋がる等の課題がある。このような状況下、当該研究者らは本研究課題の推進によって、常圧加熱条件下(900℃)、塩化鉄(様々な汚染土に対して0.2%～10%添加)を利用して迅速に高濃度Cs汚染土壌を99%以上の高効率で熱分離する新技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：Soon after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant sustained a powerful earthquake on March 11 in 2011, it was inundated by a huge tsunami that led to failed resumption of power. Even today, cesium-contaminated sites near the plant present difficulties for public health and the environment. Under these circumstances, we demonstrated that iron chloride (III) is extremely effective for removing of cesium in polluted soil under heating conditions. This research explains the efficiency of iron chloride for dry separation of cesium in soils of three kinds such as sandy soil, field soil, and clay. Results of many investigations indicate the optimum conditions under comparative mild conditions like lower heating and lack of wastewater. For instance, an addition from 0.2 wt% to 10 wt% of iron chlorides to total targeted soil facilitated a 99 % of separation of cesium in polluted soil at 900 °C for 2 hours treatment.

研究分野：環境科学

キーワード：放射性セシウム 熱分離 磁気分離 塩化鉄

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災に端を発する福島第1原発事故により、原発周辺地域への放射性物質（特に放射性セシウム、以降、放射性Cs）の飛散が深刻な環境問題を引き起こした。原発から放出した放射性Csは降雨により樹木や土壌表層等に付着し、それらは、□.フミン物質等の有機物にイオン吸着、□.土壌粒子表面にイオン吸着、あるいは□.層状構造をもつ粘土内部に捕捉された形態へ移行した。さらに、最終的な安定形態である上記□においても、土壌風化の進行、さらには土壌中イオノフォア存在等の複合的要因下での放射性Csの挙動は必ずしも特定できておらず除染を困難なものにしている。いずれにせよ、□や□の吸着形態にある放射性Csも、□の形態として安定化される割合が次第に増加するため、吸着形態□の汚染土壌の除染が急務となっている。

事故後の開発動向として重金属処理技術等の転用が図られており、なかでも水洗/分級法(京都大, 2011)が代表例である。また、改良法として酸抽出/紺青吸着法(産総研, 2011)、水洗/粘土吸着法(東北大, 2011)、あるいは紺青直接吸着法(東工大, 2011)がある。このように土壌中Csの有効な除染法は、“表土の剥離除去”あるいは“土壌洗浄による放射性Csの濃縮分離と排水処理を組み合わせた方法”であるが幾つかの課題も見受けられる。例えば、水洗/分級法及び粘土吸着法では、微小有機物(=前述イオノフォア等)と放射性Csとのキレーションや吸着剤細孔部への有機残渣の吸着による放射性Csの吸着能の低下が指摘されており、それが過剰の吸着剤を必要とする一因と考えられている。さらに排水処理を要することや含水粘土の分級に手間を要し、分離に土壌凝集剤を再追加するため廃棄物が増すこと等が挙げられる。酸抽出法では耐腐食性の高い装置部材の使用や中和等で高コストとなること、紺青を直接土壌に散布する方法では、紫外線分解や土壌還元菌の相乗作用でシアンガス発生の可能性があること等である。また、紺青に代表されるシアン系吸着剤利用時には水溶液側へ鉄イオンの溶出が確認されており、そこにはシアン残基が存在する可能性が予想されるために環境への大量使用には注意を要する。なお、バイオレメディエーション法についても鋭意検討されているが、前述の形態□の汚染土壌の浄化について主に効果が認められた。

さらに先進的な技術として、放射性Cs溶解態を磁性吸着剤で分離する技術が開発された。最も早く報告された例に、水溶液中の放射性Csを磁性吸着剤に吸着後、磁力で吸着剤を分離する方法(慈恵医科大, 2011)がある。その後、石炭灰から調製した磁性ゼオライトによる除染技術が開発された(愛媛大, 2012)。しかしながら、いずれの磁性分離技術も、土壌からの放射性Csの分離が必要で

あり、実は、この技術要素が最も重要な課題であるにもかかわらず改善されていない。一方、全く水を利用しない乾式方法も開発された。太平洋セメント(株)はカルシウム系助剤存在下、1360□で土壌中放射性Csを熱分離する手法を開発した。しかし、過剰のエネルギーを負荷する必要があり、また、添加助剤量が多く、結果的に廃棄土壌量が約2倍となるなど課題が多い。そこで、800□付近でダイオキシン類の発生を抑制しつつ、土壌中有機物のみを焼却減容する戦略が実用的妥協技術として提案されている。しかしながら、この方法では放射性Csを削減したことになる。このような状況下、我々は高機能ナノカルシウム(以下、nCa)を用いた完全乾式除染技術を開発(平成24-26年度科研費基盤研究B)し、本提案法の除染及び廃棄物削減効果を実証した。本法は、放射性Csが土壌微粒子中に多く含有されること、並びに、鉄粒子を含む高機能nCa複合体は土壌からの吸水能が高く土壌粒子の表面に被膜を形成しやすいことを利用する。処理後に一様に全土壌粒子表面に被膜を形成するが、土壌自重と鉄粉濃度、さらに磁力強度のバランスにより土壌微粒子(主に100μm以下)のみを磁着分離可能である。従来法で課題であった廃水処理の必要が無く処理温度及び処理時間を改善し、総コストの大幅な削減に成功した(処理実績:福島県内汚染土, 処理前20,000Bq/kg→処理後5,000Bq/kg程度, 減容率:60%, 処理量:20kg-soil/5min, 処理条件:常温, 無溶媒, 混練と乾式磁着分離)。

2. 研究の目的

復興が進むにつれ、仮置き場に運び込まれる汚染土壌量は莫大となり、その減容化は喫緊の課題である。既存法の湿式土壌分級法や熱分離法では、それぞれ廃水処理や過酷な処理条件に伴い、コスト高に繋がる等の課題がある。そこで土壌有機物のみを熱分解による減容化が試みられているが、汚染土全てを熱減容することは現実的ではない。このような状況下、当該研究者らは常温常圧下、無溶媒条件下で迅速に高濃度汚染土壌(総量に対して約90%の放射性物質質量)を磁力選別し、汚染土壌量を約40%に減容化する新技術を開発した。今回の研究では、より高度な浄化を求めるニーズに応えるために、乾式磁選後の高濃度汚染物(=磁着物)に対して熱分離工程を組み込んだ新技術に関する要素技術を開発する。

3. 研究の方法

実験手順として、大きく次の流れで進めた。即ち、モデル土壌分析とナノ粉体調製を並行し、除染効率への影響が想定される環境要因を検討し、試験条件の最適化を行い、最終的に除染試験により目標の除染率を達成する。そこでまず、真砂土等のモデル土壌を10kgオーダーで採土し、風乾細土とした。但し、

モデル土壌には 2:1 型層状構造をもつ市販のバーミキュライトも利用した。次に、Cs の分離に影響を及ぼす可能性のある土壌物性について検討を行った。行った項目は、(1) pH (H₂O)、電気伝導度 (EC, 1:5 水浸出法)、酸化還元電位 (ORP) の測定 (2) 全炭素及び全窒素測定 (3) 土壌リン酸保持容量 (4) アンモニウム態窒素測定 (5) 硝酸態窒素測定 (6) 可給態ケイ酸量及び可溶性鉄・アルミニウムの測定 (7) 微量元素の測定 (8) 粒度分布測定 (9) 陽イオン交換容量及び陰イオン交換容量の測定 (及びその化学種の定量) (10) 表面観察などを行った。

次に、Ca / 各種担体 / Fe 系分散体の調製法の確立と物性評価を行った。各種分散体の調製には、遊星ボールミル粉碎装置 (レッチェ PM100) を用いて、薬剤混合比、粉碎時間、攪拌速度、及び担体種類を変数として分散体を調製した。次いで、各種調製分散体の物性評価を行った。なお、本新規分散剤の組成は特許申請準備中である。

続いて、塩化 Cs 水溶液を用いてモデル汚染土壌の調製を行った。次に、上述の通り準備した一定量のモデル汚染土壌に先に調製した粉体を所定量混合し、攪拌時間、添加量、攪拌速度、及び攪拌様式等について、高い磁着分離効果が維持されるよう最適化を行った。得られた汚染土壌に対して、熱分離の効果を検証した。

4. 研究成果

磁選土壌の熱分離処理によって、Cs を効率良く土壌から分離可能であることが分かった。以下、得られた結果をまとめた。まず磁選について、汚染土壌に対する薬剤添加量は、凡そ 0.2 wt% ~ 10 wt% の範囲で良好な結果が得られた。添加薬剤濃度が低濃度になれば磁着分離効率が低下し、一方、高濃度になり過剰な条件では土壌粒子の凝集が進み、土壌微粒子のみを分離することが困難となった。土壌種によっても効率は異なるため、次の熱分離効果を測る試験では、安定的な薬剤効果を期待して上限濃度となる 10 % 添加条件で実験を進めた。

磁選処理により得られた高濃度 (= 微粒子部分) / 低濃度 (= 比較的大きな粒子) の各画分の処理済土のうち、高濃度画分の汚染土壌を電気炉内で所定温度に加熱した。電気炉の排気口には水洗トラップを装着し、Cs 蒸発分を回収した。次に、加熱後の残渣を酸洗浄し、洗浄液中の Cs 濃度及び先に準備した回収 Cs 濃度を求めた。加えて、薬剤濃度、処理温度、還元雰囲気 / 大気下等の各種条件を検討し、Cs の熱分離効果が最大となる条件を求めた。研究開始当初、焼却灰を汚染土壌に添加することで大幅に Cs の溶融分離温度が低下することを見出していたため (*J Environ. Radioact.*, 2015), 焼却灰中に多く含まれるイオン種を重点的に検証した。

表 ある塩化物による Cs 分離効率

	添加	温度[℃]	時間[h]	除去率[%]
1	なし	800	2	64.40
2	あり	800	2	80.14
3	あり	800	4	81.32
4	あり	900	2	99.65

上表の通り、薬剤未添加のケースでは、いまだ 64 % 程度しか分離できなかったものの (Entry 1), 10 % 薬剤の添加により約 80% にまで改善した (Entry 2)。その条件下、反応時間の延長はそれほど分離効率に影響を与えなかった (Entry 3, 約 81 %)。しかしながら、反応温度を 900 ℃ とすることで、99 % 以上の分離効率を達成した (Entry 4)。

なお、具体的な添加塩化物名については、今後特許申請を予定しているため、この時点での情報公開を控えた。

最後に、本技術の他分野への展開を模索した。PCB 処理や重金属類の処理について検討を行った。研究に従事した大学院生は、本材料系を用いた反応機構に関する研究で、2016 年度における環境化学会博士の部のコンペティション部門で最優秀賞を受賞した。また、PCB 処理に関する研究では、東証一部上場企業との共同研究 (本薬剤の組成に近い材料を利用) に発展し、現在、高度化を進めている。さらに、熱処理後の土壌物性を検討する中で、薬剤を添加し加熱処理することで土壌物性が変化し、除染に有効な微粒子が生じたことを明らかにした。本件については、大手ゼネコンとの共同研究に進展し高度化を進めている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

Mallampati, Srinivasa Reddy; Lee, Byoung Ho; Mitoma, Yoshiharu; Simion, Cristian, Sustainable recovery of precious metals from end-of-life vehicles shredder residue by a novel hybrid ballmilling and nanoparticles enabled froth flotation process, *Journal of Cleaner Production* (2018), 171, 66-75. DOI:10.1016/j.jclepro.2017.09.279

Mallampati, Srinivasa Reddy; Lee, Byoung Ho; Mitoma, Yoshiharu; Simion, Cristian, Heterogeneous nano-Fe/Ca/CaO catalytic ozonation for selective surface hydrophilization of plastics containing brominated and chlorinated flame retardants (B/CFRs): separation from automobile shredder residue by froth flotation, *Environmental science and pollution research international* (2017), 24(5), 4469-4479.

Katayama, Yumi; Aoyagi, Mitsuru; Matsumoto, Takuya; Harada, Hiroyuki; Egashira, Naoyoshi; Mitoma, Yoshiharu; Simion, Alina M; Simion, Cristian,

Hydrodehalogenation of hexachloro- and hexabromobenzene by metallic calcium in ethanol, in the presence of Rh/C catalyst, Environmental science and pollution research international (2017), 24(1), 591-597. DOI:10.1007/s11356-016-7785-8.

Mallampati, Srinivasa Reddy; Lee, Byoung Ho; Mitoma, Yoshiharu; Simion, Cristian, Selective sequential separation of ABS/HIPS and PVC from automobile and electronic waste shredder residue by hybrid nano-Fe/Ca/CaO assisted ozonisation process, Waste Management (Oxford, United Kingdom) (2017), 60, 428-438. DOI:10.1016/j.wasman.2017.01.003.

Mitoma, Yoshiharu; Katayama, Yumi; Simion, Alina M.; Harada, Hiroyuki; Kakeda, Mitsunori; Egashira, Naoyoshi; Simion, Cristian, Considerations on the mechanism of Ca/ethanol/Pd/C assisted hydrodechlorination of chlorinated aromatic substrates, Chemosphere (2016), 164, 92-97. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.08.088.

Mallampati, Srinivasa Reddy; Lee, Byoung Ho; Mitoma, Yoshiharu; Simion, Cristian, Dual mechanochemical immobilization of heavy metals and decomposition of halogenated compounds in automobile shredder residue using a nano-sized metallic calcium reagent, Environmental Science and Pollution Research (2016), 23(22), 22783-22792.

DOI:10.1007/s11356-016-7458-7.

Mitoma, Yoshiharu; Simion, Alina M.; Mallampati, Srinivasa Reddy; Miyata, Hideaki; Kakeda, Mitsunori; Simion, Cristian, Hydrodechlorination of PCDD/PCDF/PCB contaminants by simple grinding of contaminated soils with a nano-size calcium reagent, Environmental Progress & Sustainable Energy (2016), 35(1), 34-40. DOI:10.1002/ep.12183.

Yano, Hitomi; Okuda, Tetsuji; Nakai, Satoshi; Nishijima, Wataru; Tanimoto, Terumi; Asaoka, Satoshi; Hayakawa, Shinjiro; Nakashima, Satroru, Mechanisms of solidification and subsequent embrittlement of dephosphorization slag used in a subtidal zone as a alternative to sea sand and prevention of solidification by adding dredged soil, Clean Technologies and Environmental Policy (2016), 18, 1-10. DOI:10.1007/s10098-016-1110-6.

Mallampati, Srinivasa Reddy; Simion, Cristian; Mitoma, Yoshiharu, Novel separation and immobilization of heavy metals in municipal solid waste fly ash by grinding with nano-Fe/Ca/CaO/[PO4] mixture, Environmental Progress & Sustainable Energy (2016), 35(6), 1693-1698. DOI:10.1002/ep.12418.

Lee, Chi-Hyeon; Truc, Nguyen Thi Thanh; Lee, Byeong-Kyu; Mitoma, Yoshiharu; Mallampati, Srinivasa Reddy, Evaluation of heavy metals in hazardous automobile shredder residue thermal residue and

immobilization with novel nano-size calcium dispersed reagent, Journal of Hazardous Materials (2015), 296, 239-247. DOI:10.1016/j.jhazmat.2015.04.039.

Mallampati, Srinivasa Reddy; Mitoma, Yoshiharu; Simion, Cristian; Lee, Byoung Ho, Immobilization and volume reduction of heavy metals in municipal solid waste fly ash using nano-size calcium and iron-dispersed reagent, Journal of the Air & Waste Management Association (2015), 65(10), 1247-1255. DOI:10.1080/10962247.2015.1077175.

Mallampati, Srinivasa Reddy; Mitoma, Yoshiharu; Okuda, Tetsuji; Simion, Cristian; Lee, Byeong Kyu, Solvent-free synthesis and application of nano-Fe/Ca/CaO/[PO4] composite for dual separation and immobilization of stable and radioactive cesium in contaminated soils, Journal of Hazardous Materials (2015), 297, 74-82. DOI:10.1016/j.jhazmat.2015.04.071.

[学会発表](計 21件)

Yoshiharu Mitoma, New remediation designed to permit dry magnet classification with functional magnetite to decontaminate radioactive substances-polluted soil, 2nd International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules (PTIM-2017), 6th Nov. 2017, Lisbon, Portugal. 【招待講演】

Yumi Katayama, Yoshiharu Mitoma, Electrochemical detection of atomic hydrogen on calcium-assisted catalyst and its hydrodechlorination efficiency, BIT's 8th Annual Global Congress of Catalysis-2017, 20th Oct. 2017, Shanghai, China.

三苦好治, 機能性マグネタイトを土壌分級助剤として用いる常温乾式除染方法とその装置, 電気学会, 2017年10月14日【招待講演】

Yoshiharu Mitoma, Simultaneous decontamination of multi-polluted soil with heavy metals and PCBs using a nano-size Ca/CaO dispersion reagent, BIT's 4th Annual Global Congress of Knowledge Economy-2017, 20th Sep. 2017, Qingdao, China. 【招待講演】

Yoshiharu Mitoma, Effective remediation of radioactive cesium-contaminated dry soils with a functional magnetite and intrinsic performances, International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials (ICANM-2017), 7th Aug., 2017. 【基調講演】

久保ひとみ, 三苦好治, 中島春介, 岩間彩, 佐藤友祐, 機能性磁性鉄粉を用いた乾式土壌分級による除染技術, 第6回環境放射能除染研究発表会, 2017年7月19日, 福島.

片山裕美, 三苦好治, 触媒上原子状水素吸着量が与える脱塩素化反応効率への影響評価, 第26回環境化学討論会, 静岡, 2017年6月7-9日.

Yumi Katayama, Yoshiharu Mitoma,

Electrochemical detection of atomic hydrogen on calcium-assisted catalyst and its hydrodechlorination efficiency, BIT's 8th Annual Global Congress of Catalysis-2017, Shanghai, Oct. 22, 2017.

Yumi Katayama, Yoshiharu Mitoma, Effect of zeta potential for Pd/C and Rh/C on the efficiency of dechlorination using a Ca-based hydrodechlorination, International Conference on Environmental and Computer Science (ICECS 2017), Ottawa, Canada, Sep. 14, 2017.

Ryo Kato, Yumi Katayama, Yukie Takata, Yoshiharu Mitoma, Dechlorination of hexachlorobenzene by metallic Ca-catalyst method, 第 97 回日本化学会春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 横浜.

Yumi Katayama, Ryo Kato, Cristian Simion, Yoshiharu Mitoma, Electrochemical detection of atomic hydrogen on catalyst surface during calcium assisted hydrodechlorination, WCSM-2017, 2017 年 3 月 16-18 日, Thailand.

Yoshiharu Mitoma, Solvent-free and non-heating decontamination processing of radioactive cesium in contaminated soils using nano- Fe/Ca/CaO/[PO₄] dispersion, International Conference on Geosciences, Geosciences-2016, 5th Oct. 2017, Orlando, USA. 【招待講演】

Yoshiharu Mitoma, Hybrid Nano-Sized Calcium and Magnetite Dispersing Enabled Remediation System for Multi-pollutants in Soil, ICANM 2016: International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials, 2nd, Aug., 2016, Montreal, Canada. 【招待講演】

Yumi Katayama, Satoshi Ito, Takuya Nakahara, Hosei Sugahara, Cristian Simion, Yoshiharu Mitoma, Electrochemical analysis of catalyst assisted by Ca in methanol for dechlorination of chloroanisoles, 2016 International Symposium on Engineering and Applied Science, 2016 年 8 月 10 日, Hawaii.

片山裕美, 菅原豊生, 加藤遼, 松本拓也, 青柳充, 江頭直義, 三苫好治, ゼータ電位測定を用いた金属カルシウム触媒法における触媒表面の評価, 第 25 回日本環境化学会, 2016 年 6 月 10 日, 新潟
久保ひとみ, 三苫好治, 森茂久, 中島春介, 岩間彩, 磁性酸化鉄を用いた常温乾式による汚染土壌分級技術の開発, 第 25 回日本環境化学会 2016 年 6 月 9 日, 新潟.

加藤遼, 片山裕美, 高木明日香, 三苫好治, 金属カルシウムと Rh/C 触媒を用いた芳香族塩素化物類の還元反応, 第 25 回日本環境化学会, 2016 年 6 月 9 日, 新潟.

Yumi, katayama, Ryo Kato, Hiroyuki Harada, Cristian Simion, Yoshiharu Mitoma, Reduction of Halogenated Benzenes Using a Metallic Ca-catalyst Method, 第 96 回日本化学会春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 京田辺市

Yoshiharu Mitoma, Srinivasa Reddy Mallampati, Cristian Simion, Nakata Kenichi, Dry non-heated decontamination of radioactive cesium polluted soils using paramagnetic Fe₃O₄, 2015 環太平洋国際化学会議 (Pacificchem-2015), 18th Dec., 2015, Hawaii, USA.

Yoshiharu Mitoma, Srinivasa Reddy Mallampati, Cristian Simion, Yoshiharu Mitoma, Multi-Functioned Remediation Technique For Inorganic Pollutants In Soil, Using A Nano-Sized Calcium Dispersing System, 1st international Caparica conference on pollutant toxic ions and molecules (PTIM-2015), 5th Nov. 2015, Lisbon, Portugal 【招待講演】

② Yoshiharu Mitoma, PCB's dry hydrodechlorination in soil with iron powder, in the presence of crystalohydrate under moderate heating conditions, BIT's Annual Global Congress of Catalysis (GCC-2015), 26th Sep., 2015, Xi'an, China 【招待講演】

〔図書〕(計 1 件)

Yoshiharu Mitoma, Srinivasa Reddy Mallampati, Testuji Okuda, Cristian Simion, CRC Chose Encyclopedia of Nanotechnology, CRC Press, pp.481-494, 2015.

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称: 汚染物質を含有する固体の処理方法
発明者: 三苫 好治, 白石 祐彰
権利者: 県立広島大学, 株式会社奥村組
種類: 公開特許公報
番号: 特開 2017-148719
出願年月日: 平成 29 年 8 月 31 日
国内外の別: 国内

名称: 磁力選別装置、磁力選別装置の使用方法及び汚染物乾式処理システム
発明者: 三苫 好治, 森 茂久, 中島 春介, 岩田 光司, 岩間 祐一
権利者: 県立広島大学, 三和テッキ株式会社
種類: 公開特許公報
番号: 特開 2017-113744
出願年月日: 平成 29 年 6 月 29 日
国内外の別: 国内

名称: 汚染物の処理方法
発明者: 三苫 好治, 中田 健一, 山本 洋介, 美東 真, 黒川 晴巳
権利者: 県立広島大学, 戸田工業株式会社
種類: 公開特許公報
番号: 特開 2017-39123
出願年月日: 平成 28 年 8 月 3 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

<https://researchmap.jp/read0083908/>

<https://researchmap.jp/okuda?lang=japanese>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三苫 好治 (MITOMA, Yoshiharu)

県立広島大学大学院 総合学術研究科・教授

研究者番号：20301674

(2) 研究分担者

奥田哲士 (OKUDA, Tetsuji)

龍谷大学 環境ソリューション工学科・准教授

研究者番号：60343290

(3) 連携研究者

該当なし。

(4) 研究協力者

該当なし。