

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20120002

研究課題名（和文）多成分、非常態下における二次粒子生成・成長過程の解明

研究課題名（英文）Multi-component Secondary Particle Formation and Growth under Low Pressure and Low-Temperature Conditions

研究代表者

奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00101197

研究成果の概要（和文）：

本研究では、エアロゾルの計測技術の一つである荷電法や 2 nm の粒子の計測が可能な計測器の開発を行うとともに、人体植物の健康に影響を及ぼす東アジアの輸送エアロゾルの挙動を解明するために、高層大気と類似した条件である低温・減圧下および多成分系での二次粒子生成とその成長過程を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this study, aerosol charging techniques applied for aerosol measurement and an instrument that is capable of measurement of aerosol particles of 2nm were developed. The formation of the secondary aerosol under low pressure and low temperature conditions was investigated for the analysis of aerosol transport in East Asian region and their potential influence on human health and plants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	14,100,000	4,230,000	18,330,000
2009 年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
2010 年度	14,700,000	4,410,000	19,110,000
2011 年度	15,100,000	4,530,000	19,630,000
2012 年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
総計	69,900,000	20,970,000	90,870,000

研究分野：複合領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：ナノ粒子計測・硫酸二次粒子・イオン誘発核生成・均一核生成・粒子成長

1. 研究開始当初の背景

大気中に放出されたガス状汚染物質は、物理・化学的变化を受けて核生成・成長により数十ナノメートル以下の気相浮遊ナノ粒子および微粒子へと変化する。この汚染ガスから発生するエアロゾルの性状(粒子径分布および濃度)評価において、ナノメートルからサブミクロンオーダーの粒子径分布を正確に評価することは依然として大変困難な問

題となっている。常温・常圧下での各種汚染ガスからの二次粒子の発生および成長に関する研究は、これまで数多く報告されているが、低温下および減圧下における二次粒子生成については、これまでほとんど研究が行われておらず、二次粒子の発生および成長への圧力及び温度の影響を評価することはオリジナリティの高い研究であり、結果のモデル化についても学術的に興味深い研究である。

2. 研究の目的

本研究課題では、ナノ粒子および微粒子の計測装置を新たに開発もしくは改良し、常温・常圧と異なる非常態下において、多成分系汚染ガスからの核生成・成長過程におけるナノ粒子および微粒子の発生メカニズムを明らかにする。また、植物由来の揮発性有機化合物 (BVOC) はオゾンとの反応や酸性粒子との反応によって揮発性の低い化学種である凝縮性物質を生成し二次粒子を生成する。特に BVOC の主成分であるモノテルペン類とイソプレンの放出量は人間活動由来の揮発性炭化水素の排出量より多いことが知られている。本研究課題では、プロセススタディ研究の一つとして BVOC の粒子化のメカニズムを室内実験によって明らかにする。また、海塩粒子、土壌粒子などの粒子状物質と SO_2 などの大気汚染物質が存在する場合の粒子生成機構についても室内実験を行い、気相で起こる均一系反応と粒子表面で起こる不均一系反応の影響について明らかにする。

さらに、得られた実験結果に理論的な検討を加え、さまざまな条件下での二次粒子の生成および成長の予測を可能にするためモデル計算を行い、特に、人間および植物への影響が大きい酸性系、有機物系のナノ粒子の発生、挙動を中心としたプロセススタディ研究を行う。

3. 研究の方法

(1) ガス状汚染物質である SO_2 などの濃度、圧力、湿度、温度などを変化させた各種の条件下での二次粒子生成を実験的に検討するため、まず研究目的 1-a) として平成 20 年度から平成 21 年度には常温下で常圧から減圧下での基礎研究を行い、平成 22 年度以降には低温・減圧下での二次粒子生成のモデル実験を行う。ここで、エアロゾルの粒子径分布および粒子径別の化学組成を計測できるように計測装置の開発を行う。また、 SO_2 のガス粒子転換に関しては宇宙線などによりガスが電離されて生成したイオンが関与し、イオン誘発核生成が大きな影響を与えるといわれているため、研究目的 1-b) としてこのイオン誘発核生成の影響についても評価を行う。この結果と 3) で得られた結果より、化学輸送モデルの反応・エアロゾルモジュール構築に必要なパラメータ依存式の導出を行う。また、この研究課題を可能にするため、研究目的 1-c) としてナノ粒子のイオンによる帯電実験を行う。

(2) BVOC 存在下での二次粒子生成に関しては

研究目的 2-a) として A01-P02 (計画研究 2) および A01-P04 (計画研究 4) で平成 23 年頃に行う予定の物理計測、化学計測により明らかとなった、二次粒子生成能が大きい BVOC ガスを対象とした室内実験を行い、粒子の生成および成長に及ぼす影響を明らかにする。ここでは計測機器の開発として大容量型の微分型静電分級装置 (L-DMA) を開発し、発生した粒子を L-DMA で粒子径別に静電分級し、これをフィルタおよび吸着カラムなどに捕集し、化学組成分析を実施する。また研究目的 2-b) として SO_2 などの大気汚染物質と海塩粒子を模した食塩粒子等をシード粒子として導入し、生成する二次粒子の計測を行うことにより、粒子表面で起こる不均一系反応の影響を調べる。

(3) 前駆体ガスの化学反応によるエアロゾルの発生、成長に関するエアロゾルの一般動力学方程式を数値計算により解くモデル計算を行い、研究目的 1) および 2) で実験的に検討した低温・減圧下などの非常態下での二次粒子生成や BVOC からの二次粒子生成・成長実験を理論的に検討し、エアロゾルの生成・成長過程の解明を行う。本研究で行うモデル計算では、分子、原子オーダーのサイズからマイクロメートルのサイズまでシームレスに取り扱うことが可能であり、豊かな柔軟性を持つという特徴がある

Discrete-Sectional (離散一連続) 型の粒子径分布表示モデルを多成分系に発展させて用いる。また、BVOC からの二次粒子生成においては、A01-P02 (計画研究 2) で半揮発性物質と酸性粒子との不均一反応速度を測定し、その生成物を特定するので、その結果得られる BVOC の反応機構や反応速度をモデルに取り込み、二次粒子生成のモデル計算を行う。

4. 研究成果

(1) 微分型静電分級装置によるナノ粒子計測
本研究では、常温・常圧下の空気ガス雰囲気で軟 X 線により発生したイオン濃度の計測を行った。また比較のため、放射線源 ^{241}Am で発生したイオンの濃度も計測した。一方、安定なイオンを発生させ、精度良くイオンを計測できるように、On-line で制御可能なイオン発生・計測システム装置を開発した。軟 X 線および ^{241}Am で発生したイオンの電気移動度分布の測定結果より、軟 X 線で発生したイオン濃度は ^{241}Am で発生したイオン濃度と同等であることがわかった。

(2) プラズマ放電により発生したイオンに

よるエアロゾルの荷電

二次エアロゾル粒子の生成・成長過程の計測のために、プラズマを用いたエアロゾル荷電装置を新規開発した。長さ 300mm の SUS 管の内部に、マイクロプラズマ素子（誘電体板の表面に微細電極を加工したもの）を設置した荷電装置を新たに試作した。試験用の単分散 NaCl および Ag 粒子を荷電装置に通過させ、放電の有無による個数濃度変化より荷電効率を評価した。結果より、直径 10nm の粒子に対して 85%程度の荷電効率が得られた。

装置の試作・改良とプラズマ生成電圧波形の最適化を行ったところ、直径 10 nm の粒子に対して非実質荷電効率 (=装置出口荷電粒子数/入口粒子数) で 45%程度と、これまで報告されている装置 (Chen and Pui など) よりも高い、世界最高レベルの荷電効率が得られた。

(3) エアロゾル粒子の密度計測

ナノ粒子からなる凝集粒子の密度は、これらの凝集粒子が発生源から輸送される場合、輸送速度を評価する上で大変重要となる。そこでまず、カーボン系のナノ粒子からなるサブミクロン凝集粒子を噴霧乾燥法で生成し、DMA で静電分級し、エアロゾル粒子質量分析器 (Aerosol Particle Mass Analyzer; APM) により粒子の質量を計測して、凝集粒子の密度を計測した。原料として、一次粒子径が 30nm と 60 nm のブラックカーボン (EC) 粒子、フラレーンおよびカーボン被覆シリカ粒子の 4 種類の分散液を用いた。測定されたそれぞれのサンプルの質量分布より、EC (30nm)、EC (60nm)、フラレーン (20nm) とカーボン被覆されたシリカ粒子 (30nm) の密度はそれぞれ 1368, 1149, 1463, 1462 kg/m³ であり、一次粒子径やカーボンの種類などによってその密度が異なることが確認された。

(4) SO₂ 含有モデル大気からの二次粒子発生

SO₂ を含むモデル大気からの光反応や軟 X 線による二次粒子生成実験を常温・常圧下で行い、手法を確立した。

(4-1) 紫外光反応による二次粒子生成

平成 21 年度以降は平成 20 年度に構築した実験装置の改良を行った。粒子生成を行うチャンバーの温度・圧力をコントロールし、常温・常圧でない状態でも使用可能な DMA-FCE システムを用いることで、地表から対流圏中層部の温度や圧力を再現した条件で、粒子径分布の測定が可能となった。その装置を用いて、圧力の影響、温度の影響、および温度と圧力の影響 (高度の影響) を実験的に検討した。

圧力の影響として、低圧下では粒子径が大きくなり、粒子濃度が低下する結果が得られた。これは遷移領域から連続領域において、粒子の凝集成長を支配する凝集速度定数が、低圧下において粒子の拡散係数が大きくなるのが原因であると考えられる。

温度の影響としては、低温化では粒子の成長が抑制され、粒子の濃度も低下する結果が得られた。これは温度の低下により、気相中の水分量が低下し、水の凝縮による粒子の成長速度が抑制されたこと、硫酸-水系の二成分均一核生成速度が低下したこと、などが原因として考えられる。

温度と圧力を同時に低下させた場合は、上記の影響が重なって現れた。すなわち、低圧下における粒子成長の促進と、低温化における粒子成長の抑制が打ち消され、生成する粒子の濃度が低下する結果となった。

また、これらの硫酸粒子の生成・成長過程を再現するため、Discrete-Sectional 型の粒子径分布表示モデルを発展させた二成分モデルを開発した。

上記の実験は計測装置の制限から、大気中に存在する SO₂ 濃度レベルよりかなり高い状態 (数 ppm オーダー) での粒子生成・成長を再現したものであったが、実大気レベル (数 ppb オーダー) の SO₂ 濃度での粒子生成を再現する実験も行った。この検討は (6) で後述する、大気中の新粒子生成の初期過程の解析に関する大気フィールド測定とも関連している。実験では粒子の検出性能の異なる凝縮核計数装置を二種と、金沢大学で開発された粒子サイズ拡大器 (PSM) を用いて生成する粒子個数濃度を測定し、滞留時間で除すことで核生成速度を求めた。結果より、本研究で開発した PSM が最も粒子検出能力が高いこと、また、いずれの装置で求められた核生成速度も古典的核生成理論から予測されるものよりは大きかったが、硫酸濃度に対する傾きはほぼ同じであることが明らかとなった。

(4-2) 軟 X 線による二次粒子生成

イオン誘発核生成の圧力、温度依存性についてについて、以下の成果を得た。

i) 核生成速度の圧力依存性

温度を 15°C、RH を 30% に固定し、圧力を 600 ~ 970 hPa の範囲で変化させ測定を行うことで、核生成速度 J の圧力依存性について評価を行った。得られた実験結果を解析するために、 $\ln(J)$ を $\ln([\text{SO}_2] \times P)$ に対してプロットした結果、正と負に帯電した粒子のプロットは、それぞれ傾きが 1.4、1.0 の直線上に一致した。また、正に帯電した粒子については、

負に帯電した粒子よりも活性が低く、特にSO₂濃度が低い範囲において顕著に表れた。帯電粒子の極性による活性の差は極性効果と呼ばれており、極性によって粒子発生機構が異なることによると言われている。今回の結果から極性効果には圧力依存性があることが確認された。

ii) 核生成速度の温度依存性

RHを30%に固定、圧力を600、970 hPaの2段階に設定し、温度を5~25°Cの範囲で変化させ測定を行うことで、核生成速度の温度依存性について評価を行った。Ln(*J*)をT¹×Ln([SO₂])に対しプロットした結果から、両者が比例関係にあることが確認された。また、圧力と極性によって勾配が異なることが示された。正に帯電した粒子の場合、圧力が970 hPaから600 hPaに下降することで直線の勾配が大きくなっており、温度依存性が強くなっていることが分かる。これに対し、負に帯電した粒子の場合は、970 hPa、600 hPaのいずれの圧力においても直線の勾配は同程度であった。このことは、核生成速度に対する温度の影響が圧力に依存して変化すること、また、極性効果に温度依存性があることを示している。

(5) イソプレンのオゾン酸化による二次粒子生成

代表的なBVOCであるイソプレンのオゾン酸化による二次粒子生成における気相反応ならびに外核粒子上での不均一反応の寄与を明らかにするために、管型反応器(内径34 mm、長さ1 m、管内滞留時間15 s)を用いたモデル実験を行った。オゾン、窒素ならびにイソプレン(104 ppm)/窒素混合ガスの流量をそれぞれマスフローコントローラー(MFC)によって制御して管型反応器に導入し、生成したナノ粒子の全量をCPCで、またそのサイズ分布をSMPSで測定した。また、外核粒子としてDMAで分級したNaClおよび硝酸アンモニウムの単分散粒子を反応器に導入し、これらの成長過程も評価した。まず、外核粒子を導入しない場合、イソプレン濃度C_{iso}、オゾン濃度ともに1 ppm程度から気相化学反応による二次粒子の生成が確認され、15 ppmにおいて6 nm程度にピークを持つ単峰性のピークが測定された。つぎに外核粒子として噴霧乾燥法によって生成したNaCl粒子(26 nm)を導入したところ、NaClの分布はイソプレン濃度の増加とともに平均径38 nm程度まで成長した。またこのとき、気相反応による二次粒子の分布はほぼ変化しなかった。同様の実験を硝酸アンモニウム粒子に対しても

行ったところ、ほぼ同程度の粒子成長が見られた。

(6) 福江島におけるブラックカーボン濃度の測定

連続ブラックカーボンモニタ装置を用いた福江島におけるブラックカーボン(BC)濃度の測定は、研究項目A02の集中観測に合わせて、長崎県五都市福江の観測所で実施し、以下の成果を得た。

(6-1) 2010年3月20日から4月15日まで行った。BC濃度は通常で0.5・g/m³程度であるが、3月19日から20日にかけて最大4 μg/m³程度のBCが観測された。

(6-2) 2010年12月11、12、14日に福江空港から南方の海上及び福江島観測サイト上空で4高度500、1000、2000、3000 mにおいて行った。12月11日に行った航空機観測の結果より、高度2000、3000 m付近と比較して低高度の1000、500 m付近ではBC濃度は10倍程度高くなっていた。

(6-3) 2012年3月12日の午前8時から36時間の計測を実施した。走査型移動度粒径測定器(SMPS)のデータから3月12日の14時から20nmをピークとする粒径分布が形成され、その後徐々に成長した。この粒子生成の開始時間帯は、UV照射量のピークの時間帯とはほぼ一致しているため、おそらくUV照射による光化学反応によってナノ粒子が生成していると考えられる。

福江島での新粒子生成は、SO₂が比較的低濃度(<2 ppb)の条件で開始されており、NO₃や有機酸などとアンモニアとの反応の寄与が粒子生成・成長に相対的に大きく寄与していることがわかった。

(6-4) 3月11日の観測飛行において福江上空で計測されたBC濃度と高度の関係を測定した結果、上空ではBC濃度が低く、高度が低くなるほどBC濃度が高くなる傾向が確認された。地上の観測サイトでは2-4 μg/m³程度のBCが計測され航空機計測と地上サイトでの計測結果に連続性があることが分かった。

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29件)

1. M. M. Munir, A. Suhendi, T. Ogi, F. Iskandar and K. Okuyama: Ion-induced nucleation rate measurement in SO₂/H₂O/N₂ gas mixture by soft X-ray ionization at various pressures and temperatures, *Advanced Powder*

- Technology*, 査読有、24(1)、2013、143-149.
2. A. Inoue, T. Seto and Y. Otani: Onion-like carbon nanoparticles generated by multiple laser irradiations on laser-ablated particles, *Carbon*, 査読有、50(3)、2012、1116-1122.
 3. S. Osone, Maniraiza. E, T. Seto, Y. Otani and T. Fujimoto: Potential of Surface-Discharge Microplasma Device as Ion Source for High-Efficiency Electrical Charging of Nanoparticles, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 査読有、45(1)、2012、21-27.
 4. 藤本敏行, 山中真也, 空閑良壽: 紫外光反応により発生した硫酸二次粒子の成長, *エアロゾル研究*, 査読有、27(1)、2012、81-89.
 5. S.Y. Lee, H. Chang, T. Ogi, F. Iskandar, and K. Okuyama: Measuring the effective density, porosity, and refractive index of carbonaceous particles by tandem aerosol technique, *Carbon*, 査読有、49(7)、2011、2163-2172.
 6. E. Ito, T. Seto, Y. Otani, H. Sakurai: Nucleation of Ethylene Glycol Vapor and Growth of Sub-10-nm Particles in Nanoparticle Size Magnifier, *Aerosol Science and Technology*, 査読有、45(10)、2011、1250-1259.
 7. S. Yamada, T. Seto, and Y. Otani: Influence of filter inhomogeneity on air filtration of nanoparticles, *Aerosol and Air Quality Research*, 査読有、11(2)、2011、155-160.
 8. M.M. Munir, A. Suhendi, T. Ogi, F. Iskandar and K. Okuyama: Experimental evaluation of the pressure and temperature dependence of ion-induced nucleation, *Journal of Chemical Physics*, 査読有、133(12)、2010、124315-1-124315-8.
 9. S.Y. Lee, L. Gradon, S. Janeczko, F. Iskandar and K. Okuyama: Formation of highly ordered nanostructures by drying micrometer colloidal droplets, *ACS Nano*, 査読有、4(8)、2010、4717-4724.
 10. K.M. Yun, A.B. Suryamas, F. Iskandar, L. Bao, H. Niinuma, and K. Okuyama: Morphology optimization of polymer nanofiber for applications in aerosol particle filtration, *Separation and Purification Technology*, 査読有、75(3)、2010、340-345.
 11. 藤本敏行, 空閑良壽: 単極荷電装置のコンピュータを援用した設計とナノメーターサイズエアロゾルの荷電率の評価, *エアロゾル研究*, 査読有、25(1)、2010、55-61.
 12. S.Y. Lee, W. Widiyastuti, N. Tajima, F. Iskandar and K. Okuyama: Measurement of the effective density of both spherical aggregated and ordered porous aerosol particles using mobility- and mass-analyzers, *Aerosol Science and Technology*, 査読有、43(2)、2009、136-144.
 13. K.M. Yun, S.Y. Lee, F. Iskandar, K. Okuyama and N. Tajima: Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger, *Advanced Powder Technology*, 査読有、20(6)、2009、529-536.
- [学会発表] (計 44 件)
1. 李 信榮: Measuring the Effective Density and Effective Refractive Index of Carbonaceous Particles Using Tandem Aerosol System, 金沢大学大学院自然科学研究科 日中韓環境・エコ技術特別コース 大気環境研究にかかる日韓シンポジウム 2012、1 Feb 2012、金沢大学自然科学研究科本館(石川県).
 2. T. Fujimoto: Study on the Initial Stage of Secondary Aerosol Generation by Oxidation of SO₂, Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2012、9 Mar 2012、室蘭工業大学(北海道).
 3. 奥山喜久夫: 2010年12月の東シナ海上空における航空機観測でのエアロゾル化学成分、第17回大気化学討論会、2011年10月18-20日、京都大学(京都府).
 4. K. Oda, S. Aita, T. Fujimoto, and Y. Kuga: Experimental study on temperature effect during the generation and growth of the secondary aerosol particles, Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2011、9 Mar 2011、Muroran Inst. Tech.
 5. Manirakiza E, 大曾根早帆, 瀬戸章文, 大谷吉生: マイクロプラズマイオン化素

- 子を用いたナノ粒子の荷電制御、化学工学会 第76年会、2011年3月22-24日、東京農工大(東京).
6. M. M. Muhammad, F. Iskandar and K. Okuyama: Pressure and temperature dependence of ion-induced nucleation, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会、2010年8月3-5日、名古屋大(愛知県).
 7. T. Fujimoto, S. Aita, K. Oda, and Y. Kuga: Effect of ambient pressure on generation and growth of sulfuric acid aerosol, The International Aerosol Conference 2010, 29 Aug - 3 Sep 2010, Helsinki (Finland).
 8. S. Y. Lee, A. B. D. Nandiyanto, F. Iskandar and K. Okuyama: Optical property characterization of aggregated and porous carbonaceous particles, AAAR 29th Annual Conference, 25-29 Oct 2010, Oregon (USA).
 9. S. Y. Lee, W. Widiyastuti, N. Tajima, F. Iskandar and K. Okuyama: Effective density measurement of spherical aggregate and porous silica particles using tandem mobility-mass analyzers, 18th International Conference Nucleation & Atmospheric Aerosols, 10 Aug 2009, Prague (Czech Republic).
 10. K. M. Yun, S. Y. Lee, F. Iskandar, K. Okuyama and N. Tajima: Ion generation and bipolar charging characterization by soft X-ray photoionizer, 18th International Conference Nucleation & Atmospheric Aerosols, 10 Aug 2009, Prague (Czech Republic).
 11. T. Fujimoto and Y. Kuga: Experimental and numerical study on generation of sulfuric acid aerosol by photo-oxidation of SO₂, 18th International Conference Nucleation & Atmospheric Aerosols, 10 Aug 2009, Prague (Czech Republic).
 12. K. M. Yun, S. Y. Lee, F. Iskandar, 奥山喜久夫, 田島奈穂子: 軟X線荷電装置によるエアロゾルの両極帯電特性、第26回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2008年4月15日、早稲田大(東京)
 13. 李 信榮, F. Iskandar, 奥山喜久夫, 田島奈穂子: エアロゾル粒子質量分析装置 (APM) を用いたポーラス粒子の密度の測定、第25回エアロゾル科学・技術

- 研究討論会および国際シンポジウム 2008、2008年8月20日、金沢大(石川県).
14. 南 宏典, 後藤岳史, 藤本敏行, 空閑良壽: SO₂/H₂O/Air 混合ガスからの二次粒子発生の実験的検討、第25回エアロゾル科学・技術研究討論会および国際シンポジウム 2008、2008年8月20日、金沢大(石川県).

[図書] (計7件)

1. M. M. Munir, T. Ogi and K. Okuyama: Elsevier, Nanoparticle Technology Handbook (second edition), 2012, 608-612 (Application 45).
2. W. N. Wang, A. Purwanto, and K. Okuyama: Springer, Handbook of Atomization and Sprays, 2011, 861-868 (Chapter 38).

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/aerosol/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)
 広島大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号: 00101197

(2) 研究分担者

Ferry Iskandar (Ferry Iskandar)
 広島大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号: 00452607
 (H20~H21)

荻 崇 (OGI TAKASHI)
 広島大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号: 30508809
 (H23~)

藤本 敏行 (FUJIMOTO TOSHIYUKI)
 室蘭工業大学・工学研究科・准教授
 研究者番号: 40333661

瀬戸 章文 (SETO TAKAFUMI)
 金沢大学・自然システム学系・准教授
 研究者番号: 40344155
 (H22~)

(3) 連携研究者

()

研究者番号: