

緑青（塩基性炭酸銅）の毒性

（食品衛生研究 Vol.34, No.10 より抜粋）

社団法人 日本食品衛生協会

緑青（塩基性炭酸銅）の毒性

Toxicity of Patina (Cupric Carbonate Hydroxide)

National Institute of Hygienic
Sciences

国立衛生試験所安全性生物
試験研究センター毒性部

Tsuyoshi FURUYA

降 矢 強

I はじめに

銅は調理器具あるいは給水給湯管、装飾品、貨幣または電線、銅葺き屋根等の建築材料などとして、古くから人々に利用されている。しかし、銅の腐食により、その表面に析出する緑色のサビは緑青とよばれ、古来より有毒なものとされており、一部の事典や辞書類にもそのように記述されている。また、食品衛生の観点から「食品、添加物等の規格基準（昭和34年、厚生省告示第370号）の第3，F-1」では、

「銅製又は銅合金製の器具及び容器包装は、その食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキその他衛生上危害を生ずるおそれのない処置を施さなけれ

ばならない。ただし固有の光沢を有し、かつ、さびを有しないものはこの限りではない。」

と規定されている。

緑青の有害性について文献調査を行ってみると、必ずしも十分な毒性評価が行えるほどの資料がなく、欠如していること、また、銅そのものの性質についても時代の変遷とともにその成分に若干の差が予測され、緑青成分にも当然変動が予測されることから、改めて、緑青の毒性について研究することが必要であると考えられた。

戸部満寿夫部長（国立衛生試験所安全性生物試験研究センター毒性部長）を班長として、和田攻教授（東京大学医学部衛生学）と藤田昌彦部長（国立公衆衛生

表1 緑青のLD₅₀値(経口) dd系雄マウス

	緑	青	LD ₅₀ 値 mg/kg
A	身延の屋根から採取		590
B	川越の屋根から採取		1,010
C	純銅より作製 Cu 51.97%		141
D	三菱ビルの屋根から採取 Cu 51.30%		107
E	純銅にヒ素0.05%加え作製 Cu 46.07%		186
F	純銅にヒ素0.10%加え作製 Cu 56.77%		246
G	天保通宝より作製 Cu 46.95%		217
H	寛永通宝より作製 Cu 42.33%		107

A, B: 厚生科学研究報告より

C~H: 銅の衛生学的研究¹⁾より

C~Hは, CuとしてのLD₅₀値なので, 緑青としては約倍量の値になる(たとえばDからの採取では208mg/kgとなる)

院衛生薬学部)の三者により, 厚生科学研究班を組織し, 3年間にわたって研究が行われた。その成果を中心として, 緑青(塩基性炭酸銅)および, その他の銅化合物の生体に対する影響について通覧してみたい。

II 緑 青

緑青の成分は銅に含まれる不純物の種類あるいは銅がおかれた環境条件の差(空気および水)によって若干の差があるとされているが, その主成分は塩基性炭酸銅 [Cu CO₃ · Cu (OH)₂] である。

緑青そのものの毒性について実験的に明確にした報告はほとんどなく, わずかに表2に示す急性毒性試験の成績があるのみである。食品衛生上しばしば問題となる銅鍋に緑青が発生するのは, 鍋の外表面に強い酸化の原因となるものが付着したり, なんらかの衝撃で銅に傷がついたとき, または保管する調理場の湿度が高

いときなどに, 一昼夜放置しておくとき青い析出物が付着する。

また, 鍋に調理した食べものを放置しておくとき微量の銅イオンが溶出し, 化学変化をおこし, 食品の表面や鍋の内面が薄青色に変色する。これらの銅化合物は調理に使用した調味料や香辛料などによって成分が異なるが, 塩基性酢酸銅や塩基性塩化銅などであるとされている(表3)。

III 急性毒性

急性毒性試験の目的は, 化合物を1回投与して, 動物での中毒性変化の検索と50%致死量(LD₅₀値)を求めるために行う試験であるが, Zbinden²⁾の論文を見てもわかるように, LD₅₀値は動物種と系統, 年齢, 性, 飼料と水, 絶食の有無, 室温, ケージの構造, 実験手順などの種々の条件により値が変動するので, 一概に比較検討することは困難である

緑青（塩基性炭酸銅）の毒性

表2 銅化合物のLD₅₀値（経口）

化合物名	動物種	LD ₅₀ 値 mg/kg	報告者
塩基性炭酸銅	マウス(雄)	540*	和田
	ラット(雄)	1,350	戸部
	ラット(雌)	1,495	戸部
	ウサギ	159	文献 ³⁾
	鳥	810	文献 ³⁾
塩基性酢酸銅	マウス(雄)	760*	和田
塩基性塩化銅	マウス(雄)	690*	和田
塩基性硫酸銅	マウス(雄)	330*	和田
銅粉末	マウス(雄)	>4,000*	和田
硫酸銅	マウス(雄)	160*	和田
	ラット	300	文献 ⁴⁾
	LD ₁₀₀ ウサギ	50	文献 ⁵⁾
塩化銅	マウス(雄)	205*	和田
	ラット	140	文献 ⁴⁾
酸化銅	ラット	470	文献 ⁵⁾
炭酸銅	ラット	159	文献 ⁴⁾
硝酸銅	ラット	940	文献 ⁴⁾
酢酸銅	ラット	710	文献 ⁵⁾

が、銅化合物の経口投与におけるLD₅₀値は表2に示すとおりである。表中の*印の塩基性炭酸銅、塩基性酢酸銅、塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、硫酸銅、塩化銅、銅粉末は雄マウスを用いて和田班員が同一条件下で算出した値であるので、その強弱を比較することはきわめて意義深いものである。

その結果、水溶性の硫酸銅が最も強く160mg/kgであり、最も弱いのは銅粉末の4,000mg/kg以上であった。銅鍋等に析出する塩基性炭酸銅は540mg/kg、塩基性塩化銅は690mg/kg、塩基性酢酸銅は760mg/kgであり、表3に示す、人工腸液すなわち銅の吸収部位での溶解度とほぼ相関することが判明した。

表3 銅化合物の溶解度

化合物名	人工腸液	人工胃液	精製水
塩基性炭酸銅	0%	83%	0%
塩基性酢酸銅	3	91	6
塩基性塩化銅	1	61	6
塩基性硫酸銅	3	75	0
銅粉末	0	7	0
硫酸銅	8	82	100
塩化銅	36	69	60

ラット（Wistar系）の経口投与による塩基性炭酸銅のLD₅₀値は雄1,350mg/kg、雌1,495mg/kgであり、その一般中毒症状は、雄雌ともに投与直後から投与後3～4日目にかけて下痢を生じ、これに伴う脱水症状、貧血症状および瘦削

表4 死亡動物の剖検所見（所見を認めた動物数/死亡動物数）

性別	所見	投与量 mg/kg						
		764	917	1,100	1,320	1,584	1,901	2,281
雄	腺胃粘膜の出血	0/0	0/0	2/3	3/4	7/9	8/9	9/10
	膀胱内血尿の貯留	0/0	0/0	0/3	0/4	4/9	5/9	3/10
雌	腺胃粘膜の出血	0/0	0/0	1/1	2/4	3/5	4/9	5/10
	膀胱内血尿の貯留	0/0	0/0	0/1	2/4	2/5	2/9	2/10

が認められた。また、雄雌ともにLD₅₀値より低い1,100mg/kg以上の群で少数例ではあるが、血尿を認めた。体重は雄雌ともに用量に依存して増加の抑制あるいは減少がみられた。死亡動物の剖検所見では、表4に示すように腺胃粘膜の出血および血尿の発症した群で膀胱内血尿の貯留が認められた。

なお、塩基性炭酸銅は毒物・劇物取締法で劇物に指定されているが、この理由はウサギにおけるLD₅₀値が159mg/kgであるためとみられるが、マウス、ラット、鳥の値では普通物の範囲の化合物である。参考までに毒物、劇物、普通物の区分を表5に示す。

また、塩基性炭酸銅のLD₅₀値での毒性を比較するため、現在チーズ、バター、マーガリンの合成保存料として使用されているデヒドロ酢酸ナトリウム（使用量はデヒドロ酢酸として0.5g/kg以下）と、医薬品で下熱鎮痛薬として歯痛、感冒、慢性関節リュウマチ等の治療（常用量1,000~4,500mg/ヒト/日）に使用されているアスピリン（普通薬）のLD₅₀値を表6に記載するが、LD₅₀値では、それらの化合物と大差のない化合物である。

表5 毒物または劇物の基準となる致死量（LD₅₀）mg/kg

区分	経口	皮下	静脈（腹腔）
毒物	<30	<20	<10
劇物	30~300	20~200	10~100
普通物	>300	>200	>100

IV 慢性毒性

銅化合物を長期間にわたり連続的に摂取した場合の生体での影響を検討するため、マウスおよびラットにおける慢性毒性試験が行われた。

1. マウス

緑青の主成分である塩基性炭酸銅と急性毒性および溶解性が高く、ボルドー液として農薬にも使用されている硫酸銅の2化合物について、銅として400（60mg/kg）および1,000ppm（150mg/kg）の割合で添加したマウス用固形飼料を1群雄雌各40匹からなる5群（1群は対照群として銅無添加固形飼料を摂取させた）のdd系マウスに一生涯にわたって摂取させ、成長への影響、生存率、組織への銅蓄積、メタロチオネイン（肝臓）への銅の関与と、試験開始後27週目（約半

緑青（塩基性炭酸銅）の毒性

表6 デヒドロ酢酸ナトリウムおよびアスピリンのLD₅₀値（経口）

化合物名	動物種	LD ₅₀ 値 mg/kg	報告者
デヒドロ酢酸ナトリウム	マウス(雄)	1,330	文献 ⁶⁾
	ラット	1,000	文献 ⁴⁾
	ラット	570	文献 ⁴⁾
	ラット(雄)	2,120	降矢
	ラット(雌)	1,850	降矢
アスピリン (アセチルサリチル酸)	マウス	1,100	文献 ⁴⁾
	ラット	1,500~2,000	文献 ⁴⁾
	ラット	1,360	文献 ⁴⁾
	ラット(雄)	1,850	降矢
	ラット(雌)	1,600	降矢
	ウサギ	1,800	文献 ⁴⁾

年)に各群9匹の雌を選んで、同じ群の雄と交配させ、得られた胎仔の銅含量について測定した。

(1) 成長への影響

30週目までは両化合物ともに400ppmおよび1,000ppm群の雄雌ともに対照群とまったく差がなく、成長の遅延は認められなかったが、逆に硫酸銅の1,000ppm群の雄雌と塩基性炭酸銅の雌においては軽度ではあるが、成長促進が認められ

た。このことより、1,000ppmまでの銅添加では成長への影響はおこらないことがわかった。

(2) 生存率

30週目頃より自然死亡動物が出現しはじめ、120週までの間に対照群、投与群のすべてが死亡したが、各時期における死亡率には群間にほとんど差がなく、最長生存期間は、いずれの群でも106週から124週の間におさまった。これらの点

○食品添加物・食品原料・食品資材の専門技術紙



大判・毎週木曜日発行

価格6ヵ月分前納
12,000円(送料共)

实用天然添加物

現在使われている天然添加物の性状、製法、用途を詳解。付・規格及びメーカー名簿

B5判230ページ 定価5,000円(送料共)

振替口座 東京4-17557番

本社 東京都千代田区飯田橋1丁目3番8号村椿ビル 電話 東京262-5337番(代)

食品化学新聞社

表7 マウス組織の銅含量 (湿重量 ppm)

マウス群	性別	血 清		肝 臓		腎 臓		胎 仔
		57週	92週	57週	92週	57週	92週	28週
対 照 群	雄	0.60	1.30	7.6	3.9	3.0	4.3	2.0
	雌	0.72	0.85	4.7	3.0	3.3	4.1	3.1
塩基性炭酸銅 400ppm	雄	0.78	1.30	5.2	6.8	3.2	4.7	3.1
	雌	0.84	1.43	4.4	5.6	3.5	3.0	2.6
硫 酸 銅 400ppm	雄	0.66	0.85	5.3	6.6	3.8	4.0	2.5
	雌	0.78	1.15	5.7	8.6	3.8	4.7	3.3
塩基性炭酸銅 1,000ppm	雄	0.72	1.35	26.9	77.3	3.5	4.2	3.8
	雌	0.72	0.75	11.2	14.8	3.5	2.3	3.6
硫 酸 銅 1,000ppm	雄	0.66	0.66	9.6	31.0	3.5	6.2	3.6
	雌	0.66	1.05	19.9	114.7	4.2	6.0	4.3

でも銅添加による影響は認められなかった。

(3) 組織および胎仔中の銅蓄積量

57週目(約1年1カ月)および92週目(約1年9カ月)における血清、肝臓、腎臓および27週目に交配して得られた胎仔(全体)の銅含量を表7に示す。両化合物ともに400ppm群では組織中の銅含量は対照群と差がないが、1,000ppm群では増加した。このことは銅のような必須金属にはある程度の恒常システムが体内にあり、組織内量を一定にするため、過剰侵入銅の排泄を増加させるように働いていると考えられる。また、銅の蓄積に関しては経口摂取量として400~1,000ppmの間に、その閾値ともいふべきレベルがあると考えられる。胎仔の銅含量がわずかに増加しているので、銅の経胎盤移行のあることも否定できない。

(4) メタロチオネイン(肝臓)への銅

の関与

銅を含めて、カドミウム、水銀などは肝臓、腎臓でのメタロチオネイン(結合物質)を増加させる作用がある。そこで、銅の一つの生体影響の指標として、肝臓のメタロチオネインを測定したところ、400ppm群と1,000ppm群ともに軽度であるが増加が認められたので、生体は代償活動を行っていることが示唆された。

(5) まとめ

銅のような必須金属に対しては、生体は恒常システムにより、閾値(400~1,000ppmの間)までは組織内量を一定に保持しようと働いていることが推測された。

2. ラット

緑青の主成分である塩基性炭酸銅を70ppm(3.5mg/kg)、220ppm(11mg/kg)、

緑青（塩基性炭酸銅）の毒性

670ppm (33.5mg/kg) および2,000ppm (100mg/kg) の割合（銅としては約半量の35, 110, 335, 1,000ppm）で添加したラット用固形飼料を1群雄雌42匹からなる5群（1群は対照群として銅無添加固形飼料を摂取させた）に投与し、投与開始後、4週目、3カ月目、6カ月目および終了時の12カ月目に血液学的検査（赤血球数以下11項目）、血清生化学的検査（トランスアミナーゼ以下21項目）ののうち、病理学的検査（肝臓以下26の臓器および組織）および血液中および臓器中（肝臓、腎臓、脾臓）の金属（銅、鉄、亜鉛）の定量を行った。

(1) 一般症状

雄雌ともに特記すべき症状の発現は認められなかった。

また、試験期間中に途中死亡動物は出現しなかった。

(2) 体重および摂餌量

雄雌ともに2,000ppm群で体重増加の抑制が認められた。とくに、雄は投与開始直後より試験終了時まで、対照群に比べ有意な増加抑制が認められた。しかし、雌は雄よりも軽度であった。

摂餌量は雄雌ともに2,000ppm群で4週目まで食べこぼしが多く測定できなかったが、それ以後は各群間に差はみられなかった。

(3) 血液学的検査

血液学的検査では血小板数の軽度の増加傾向が、雄雌の2,000ppm群で認められたが、赤血球数の低下などの貧血の徴候や白血球数とその百分比の変化は認められなかった。このことから、この程度の銅投与は造血機能に影響はないものと

思われる。

(4) 血清生化学的検査

生化学的検査において、銅投与に起因すると思われる変化を呈した項目はT-GLY（トリグリセライド量）、酵素活性値のGOT（グルタミン酸・オキザロ酢酸トランスアミナーゼ）、GPT（グルタミン酸・ピルビン酸トランスアミナーゼ）とLDH（乳酸脱水素酵素）であった。

T-GLYは雄雌の2,000ppm群で4週目より明らかな低下を示したが、他の脂質であるPL（磷脂質量）、T-CHO（総コレステロール量）では明らかな変化はなかったため、T-GLYの減少は合成の阻害よりも体重減少による二次的なものと思われる。

GOT、GPTおよびLDHは表8に示すように、雄の2,000ppm群で試験期間中、明らかに上昇した。これらの酵素の上昇は、通常、肝臓の実質障害時に上昇することから、雄の2,000ppm群には肝臓の障害のあることが示唆された。なお、血清中の無機質であるCa（カルシウム）、P（リン）、Na（ナトリウム）、K（カリウム）、Cl（塩素）濃度には銅投与による影響は認められなかった。

(5) 病理学的検査

病理学的検査では、臓器重量ではとくに変化を認めなかったが、光学顕微鏡検査により、肝臓の単細胞壊死が6および12カ目の雄2,000ppm群に認められた。腎臓や他の臓器には銅によると思われる変化は認められなかった。

なお、上述の単細胞壊死は薬物反応として、しばしば認められる所見である

表8 ラット血清

観察時期	性別	G O T				
		対 照	70ppm	220ppm	670ppm	2,000ppm
4 週 目	雄	78 ±17	78 ± 7	85 ±12	85 ± 9	708** ±249
	雌	84 ±12	78 ±18	89 ±11	105* ±13	163** ± 71
3 カ 月 目	雄	72 ± 7	72 ± 7	84 ±21	166** ±46	590** ±184
	雌	86 ±13	93 ±23	77 ± 4	89 ±11	272* ±131
6 カ 月 目	雄	70 ±11	83* ± 8	100 ±39	153** ±79	339** ±116
	雌	128 ±39	123 ±58	105 ±26	69** ±18	163 ± 77
12 カ 月 目	雄	115 ±23	111 ±32	108 ±17	118 ±44	225** ± 72
	雌	171 ±51	148 ±50	153 ±71	132 ±60	120* ± 25

有意差あり * : $p < 0.05$ ** : $p < 0.01$

が、薬物の投与を中止するとすみやかに消失⁷⁾することにより、可逆性の変化と考えられる。

(6) 銅の蓄積と必須金属（鉄，亜鉛）への影響

血液中の銅濃度は雄雌ともに塩基性炭酸銅投与によって変動がみられなかった。また、鉄濃度にもほとんど変動がみられなかった。

肝臓，脾臓中の鉄，亜鉛濃度でも大きな影響はみられなかったが、銅は雄の670ppm群以上、また、雌の2,000ppm群で肝臓中の蓄積量に有意の増加が認められたことより、肝臓中に銅が蓄積する閾値は670ppm 近辺にあることが考えられる。

(7) まとめ

2,000ppm 群で軽度ではあるが、肝臓に障害を認めたこと、肝臓中の銅蓄積の閾値が670ppm 近辺にあることにより、塩基性炭酸銅の無作用量は220~670ppm の間にあることが推察される。なお、この閾値はマウスでの閾値（400~1,000 ppmの間）とほぼ一致した。

V 体内分布

調理器具から食品に銅化合物が移行する場合、緑青（塩基性炭酸銅）は溶解度が小さいので、そのままの形で、金属光沢を有する銅器からは銅イオンの形で移行することが考えられる。そこで塩基性炭酸銅はアラビアゴムに懸濁させ、硫酸

緑青（塩基性炭酸銅）の毒性

の 酵 素 活 性 値

G P T					L D H				
対 照	70 ppm	220 ppm	670 ppm	2,000 ppm	対 照	70 ppm	220 ppm	670 ppm	2,000 ppm
27 ± 5	31 ± 6	30 ± 9	29 ± 5	305** ±131	959 ±356	887 ±344	960 ±394	1,015 ±528	2,332** ±541
27 ± 5	26 ± 7	27 ± 2	26 ± 4	81** ±33	836 ±211	708 ±279	1,441** ±338	1,355** ±227	693 ±312
35 ± 5	36 ± 5	42* ± 3	82** ±23	320** ±110	333 ±119	393 ±297	570 ±322	686 ±438	1,669** ±442
39 ±11	35 ± 8	32 ± 6	28 ± 5	122* ±76	735 ±254	841 ±446	702 ±294	1,028 ±200	1,219** ±186
39 ± 8	47 ± 5	63 ±24	84** ±24	221** ±76	297 ±107	325 ±180	272 ±114	514 ±408	648* ±304
62 ±20	46 ±26	46 ±11	29** ± 6	63 ±12	337 ±143	495 ±194	433 ±192	443 ±277	704 ±478
62 ±17	56 ± 9	56 ±12	64 ±25	135* ±66	864 ±253	838 ±397	900 ±293	942 ±401	1,401** ±295
81 ±35	61 ±21	58 ±24	43* ±16	46* ± 9	1,205 ±521	1,517 ±532	948 ±286	1,258 ±452	1,361 ±342

銅は生理食塩水に溶かし、それぞれ0.5mmol/2ml/kg体重の用量で、雄ラットに1日1回、2日、5日および11日間強制経口投与し、肝臓、腎臓、脾臓および血液中の銅濃度を測定した。

硫酸銅より塩基性炭酸銅のほうが臓器中に多くの銅が蓄積した。また、両化合物とも肝臓、腎臓、脾臓、とくに肝臓のメタロチオネイン画分中の亜鉛濃度を増加させた。しかし、鉄代謝にはほとんど影響がみられなかった。

雄マウスに銅として4~60mg/kgに相当する硫酸銅を1回皮下注射し、24, 48, 72時間目に屠殺し、肝臓および腎臓中の銅含量を測定した。

銅として20mg/kg以下の投与では一時

的に肝臓での銅含量が増加するが、1~2日で急速に排泄される。ちなみに、10mg/kg 1回投与時の肝臓での銅の生物学的半減期は、1.25日である。しかし、20mg/kg以上の投与では逆に経時的に増加がみられたので、肝臓での処理能に限界があることを示すものとも考えられる。

なお、肝臓の上清の各分画の銅含量を測定したところ、メタロチオネイン分画が銅の動き、貯留に大きな役割を果たしていることが判明した。

VI 必須金属としての銅

銅はヒトにとって必須金属の一つであり、WHO⁸⁾は一日必要量として乳幼児

では80 μ g/kg/日, 小人では40 μ g/kg/日, 成人では30 μ g/kg/日の銅を摂取することを勧告している。日本人は毎日銅を0.78~2.54mg/kg⁹⁾ (平均1.60mg) 摂取しているとされ, 必要量を十分摂取しているものと思われる。しかし, 近年, 乳児用調製粉乳の加工技術が高度化してきたため, 原料ミルク中に存在する必要微量元素が脱塩等の加工工程で逸失, 乳し児の必要量¹⁰⁾を満たせなくなっているとも言われている。銅欠乏状態の未熟児の一部には臨床症状として, 発育遅延, 骨のX線写真上の変化, 貧血, 多核白血球の減少, 筋緊張低下などがあらわれるので, このような症状の治療や予防のために乳児用調整粉乳への銅塩(グルコン酸銅, 硫酸銅)の強化添加が昭和58年8月に許可された。その使用量は標準調乳濃度において銅として0.6mg/L以下である。

VII おわりに

試験の結果は銅化合物の毒性は水や人

工腸液に対する溶解度の高いものほど毒性が強く, したがって緑青の主成分である塩基性炭酸銅は溶解度が小さいことより, 毒性は銅化合物の中で比較的弱いことが判明した。

また, 銅製の調理用品は熱の伝導性が優れており, 熱がまんべんなく行き渡ることにより鍋等に多用されているので, 調理後はすみやかに他の容器に移しかえ, 傷をつけないように洗ったのちに, 乾いた布でふき取ることにより, 長期間の使用にたえ, 緑青の生成を防ぐことができるのであるから, 正しい使用法を身につけ清潔に保管することが大切であろう。不幸にして生じた場合には緑青の量を家庭において測定することは不可能であり, また, どんな物質にも無害なものは存在せず, 量を増せばなんらかの毒性が生ずることを考慮すると, 食物を廃棄し, 緑青の部分を磨き砂を使用して, スポンジタワシで洗い落とししたのちに, 前記の方法で処理してから使用することが肝要である。

文 献

- 1) 和田忠朝: 銅の衛生学的研究, 7, 社団法人日本銅センター (1982)
- 2) G. Zbinden, M. Fluy - Roversi: Archives of Toxicology, 47, 77 (1981)
- 3) R. J. Lewis, R. L. Tatken: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, National Institute for Occupational Safety and Health, Ohio (1980)
- 4) W. S. Spector, edn.: Handbook of Toxicology, I., National Academy of Sciences, National Research Council., (1956)
- 5) 海外技術資料研究所: 主要化学品1万3千種毒性データ特別調査レポート (1973)
- 6) 佐々木清司: 食品衛生学雑誌 12, 520 (1971)
- 7) 榎本眞ほか: 実験動物の病理組織, ソフトサイエンス社, 326 (1980)
- 8) WHO: WHO Technical Report Series No. 532 (1973)
- 9) 山県 登: 微量元素, 183, 産業図書 (1977)
- 10) 仲本典正ほか: 食品衛生研究, 33, 831 (1983)