厚生労働行政推進調査事業費補助金
（医薬品・医療機器等レギュラトリーサイエンス政策研究事業研究事業）
分担研究報告書

医薬品等に使用するタール色素の規格整備に関する研究

分担課題名
純度試験における金属類試験法の改正及び新規試験法設定に関する検討

研究分担者　久保田 領志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長

要旨

本研究では、タール色素省令における金属類試験法の実態及び課題を整理するとともに、マイクロ波分解-ICP-MS 法及び EDXRF 法の適用可能性について検討した。現行の金属類試験法においては、重金属試験法やヒ素試験法等の比色法では、視覚判定による主観性及び定量性に課題があり、また、原子吸光光度法ではケルダールフラスコによる加熱酸分解及び MIBK 抽出を伴う煩雑な前処理並びに単元素測定による効率性の面で課題があることが示された。これらの課題に対し、マイクロ波分解-ICP-MS 法は多元素同時分析が可能であり、高感度かつ定量的に各元素の含有実態を把握できることから、規格整備に向けた評価法として有用であると考えられた。実試料の分析においても、多くの元素が定量可能であり、限度値との比較では直接評価には留保が必要であるものの、鉄及び亜鉛を除く元素については限度値を大きく上回る状況にはないことが確認された。一方、EDXRF 法については、FP 法ではニッケルのみが検出され、検量線法ではコバルト、ニッケル及び鉛が検出されるなど、方法により検出性能に差が認められた。検量線法では定量下限値の改善が見られたものの、元素によっては限度値に対して十分な感度が得られず、適用可能性は元素ごとに異なることが示された。さらに、今回の試料では対象元素のバックグラウンド濃度が低かったことにより、EDXRF 法では多くの元素が定量下限値未満となり、評価が限定的であった可能性が示唆された。重金属試験法では、鉛としての総量評価を基本とする評価体系であるのに対し、ICP-MS 法及び EDXRF 法では個別元素の定量値が得られることから、両者の評価対象が異なる点が課題と考えられる。このため、個別元素の定量結果を現行の総量評価に対応させる必要があり、その一案として、各金属の呈色への寄与を係数化し、個別元素の定量値から現行法に対応する指標を算出する方法が考えられた。タール色素省令の金属類試験法の見直しに当たっては、各試験項目の評価体系を踏まえつつ機器分析法を導入することが重要であり、今後は重金属試験法の換算係数設定の妥当性、対象元素の選定、共存成分の影響及び定量下限値と限度値との関係について、実試料及び添加試料を用いた詳細な検討が必要と考えられた。

A. 研究目的

医薬品等に使用することができるタール色素を定める省令（タール色素省令）[1)]に収載される各タール色素の規格及び試験法については、長期間にわたり大きな見直しが行われておらず、例えば、純度試験における金属類試験法についても、現在の分析技術水準の観点から課題が指摘されている。現行の重金属試験法は比色法であり、試料中に混在する重金属、すなわち酸性下で硫化ナトリウム試液により呈色又は混濁若しくは沈殿を生ずる金属混在物の量の限度を試験する方法であり、その量は鉛の量として質量百万分率（ppm）で表される。この方法は、呈色する総金属量を把握することはできるものの、個別元素に対する選択性がなく、定量性にも乏しい。また、試験操作が煩雑であるという課題がある。ヒ素試験法についても、発生瓶法による比色法であることから、定量性に乏しく、前処理を含む操作が煩雑である。さらに、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及び鉛の試験法には原子吸光光度法が採用されているが、その前処理としてケルダールフラスコによる加熱酸分解を行い、最終的に 4-メチル-2-ペンタノン（メチルイソブチルケトン、以降 MIBK と記す）で抽出する方法が規定されている。これは、原子吸光光度法の感度を補うために溶媒抽出による濃縮を行う旧来の試験操作であるが、前処理が煩雑で誤差要因も多く、近年では ICP-MS 等の高感度かつ多元素同時分析が可能な分析法の普及により、その必要性は低下していることから、現在の分析技術水準に照らすと旧来的な方法といえる。このように、タール色素省令における金属類試験法には、選択性、定量性及び試験操作の簡便性の面で課題があることから、より適切で実効性の高い試験法への見直しが必要と考えられる。

本研究では、タール色素省令における金属類試験法について、現行法の実態及び問題点を整理するとともに、その代替法として、マイクロ波分解-ICP-MS 法及びエネルギー分散型蛍光 X 線分析法（EDXRF）の適用可能性を検討することを目的とした。

B. 研究方法

本研究で用いた市販のタール色素試料は、青色 6 種類、赤色 10 種類、褐色 1 種類、黄色 7 種類、黒色 1 種類、だいだい色 4 種類、緑色 4 種類及び紫色 2 種類の計 35 試料（表 1）とした。

【MW 分解-ICP-MS】

MW 分解-ICP-MS については、ヘリウムによるコリジョンリアクションセルを伴った ICP-MS によった。以下に、装置、試薬、試料溶液の調製及び定量の詳細を示す。

【装置】

・誘導結合プラズマ質量分析計（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、iCAP RQ ICP-MS）
・マイクロ波分解装置（CEM 社製、MARS6）

【試薬】

試薬

・硝酸（関東化学製、Ultrapur）
・フッ化水素酸:富士フィルム和光純薬製（超微量分析用）
・汎用混合標準液XSTC-622（SPEX社製）
・ベリリウム標準液（Be100ppm）（富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用）
・ロジウム標準液（Rh1000ppm）（富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用）
・テルル標準液（Te1000ppm）（富士フイルム和光純薬製、JCSS）
・イリジウム標準液（1000ppm）（Acros Organics 製、AAS 分析用）

調製試薬

・10%硝酸
硝酸（関東化学製、Ultrapur）を超純水で希釈し、販売されている硝酸（関東化学製、Ultrapur）を 100%とした濃度として調製した。
・検量線用混合標準液
汎用混合標準液 XSTC-622（SPEX 社製）を 10%硝酸で最大希釈倍率を 100 倍として希釈し、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及び 100 ng/L に調製した。
・内部標準液
富士フイルム和光純薬製のベリリウム標準液、テルル標準液、ロジウム標準液及び Acros Organics 製のイリジウム標準液を、それぞれ 5 µg/L、5 µg/L、0.005 µg/L 及び 0.005 µg/L となるよう 10%硝酸で調製した。

【マイクロ波加熱分解による試料溶液の調製及び定量】

マイクロ波酸分解条件は、試料 0.1 g に対し、硝酸 5 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を添加し、マイクロ波分解装置の加熱条件は 3 段階の加熱プログラム、1．室温から 200℃まで 25 分間で昇温、2．200℃で 20 分間維持、3．50℃まで冷却、とした。放冷後、分解液はポリエチレン瓶に移し、超純水で分解容器を洗いこみして 50 mL に定容した。

ICP-MS による測定対象元素は Co、Ni、As、Cd、Sb、Hg、Pb、Cr、Mn、Fe 及び Zn の 11 元素とし、内部標準元素として Rh、Te 及び Ir を用いて定量した。

検量線試料

検量線試料は、Hg が 100ppb、その他金属類が 10ppm の混合標準液を調製し、それを段階希釈して Hg で 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 及び 1ppb、その他金属類で 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及び 100ppb の標準液を調製した。各金属類全てで良好な直線性（R^2＝0.9961～0.9999）の検量線が得られた（図 1～6）。各元素の定量下限値は、それぞれ 0.005 µg/g（Co 及び Hg）、0.01 µg/g（Cd 及び Pb）、0.025 µg/g（Sb 及び Cr）、0.05 µg/g（As）、0.1 µg/g（Ni 及び Mn）、0.25 µg/g（Zn）及び 1 µg/g（Fe）であった。

【EDXRF】

EDXRF については、ファンダメンタルパラメータ法（FP 法）法及び標準液による検量線を用いた検量線法を用いた。以下に、EDXRF の装置、試薬、試料溶液の調製及び定量の詳細を示す。

【装置】

・エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（島

津製作所製、EDX-7000）

装置の分析条件

定量分析法：ファンダメンタルパラメータ法（FP 法）

・測定対象元素：11Na～92U
・検出器：SDD 半導体検出器
・X 線管球：Rh ターゲット
・管電圧：15kV (Na-S、Cl-V)、50kV (Cr-Co、Ni-Nb, As, Pb、Mo-Xe、Al-U)
・管電流：自動制御
・一次フィルタ：なし(Na-S、Al-U)、#2(Cl-V)、#3 (Cr-Co)、#4(Ni-Nb, As, Pb)、#1(Mo-Xe)
・雰囲気：大気測定
・積分時間：100 秒×2Ch (Na-S、Cl-V)
300 秒×3Ch (Cr-Co、Ni-Nb, As, Pb、Mo-Xe)

定量分析法：検量線法

・測定対象元素：Co、Ni、Hg、As、Pb、Cd 及び Sb
・検出器：SDD 半導体検出器
・分析線：CoKα、NiKα、HgLα、AsKα、PbLβ1、CdKα 及び SbKα
・X 線管球：Rh ターゲット
・管電圧：50 kV
・管電流：自動制御
・積分時間：1800 秒
・分析径：10 mmφ
・雰囲気：大気測定

試料の調製及び定量

EDXRF における試料の測定容器への充填は、FP 法及び検量線法ともに、ポリプロピレン製フィルムを底面に張った液体・粉体用ポリエチレン製容器に試料を必要な厚み（深さ）となる量を分取し、同じポリプロピレン製フィルムで封をして行った。

検量線試料

検量線法に用いる検量線試料は、Pb、As、Cd、Hg、Ni、Co 及び Sb の 7 元素について 50ppm の混合標準液を 10%硝酸溶液にて調整し、その後段階希釈して、0、5、10 及び 20ppm 混合標準液を調製した。また、As の検量線の補正用に Pb 単独の 5ppm の標準液も調製した。各金属類の検量線は全てで良好な直線性（R^2＝0.9997～1）の検量線が得られた（図 7～10）。

EDXRF の FP 法及び検量線法による対象元素の定量下限値は、各元素の理論標準偏差(1σ)に 10 を乗じて算出した(10σ)。その結果、FP 法の定量下限値は 2.97 μg/g～40.6 μg/g（Co）、0.990 μg/g～43.6 μg/g（Ni）、2.97 μg/g～210 μg/g（As）、2.97 μg/g～22.8 μg/g（Cd）、2.97 μg/g～18.8 μg/g（Sb）、2.70 μg/g～22.8 μg/g（Hg）及び 2.97 μg/g～7.92 μg/g（Pb）であった。検量線法の定量下限値は 0.560 μg/g～9.92 μg/g（Co）、0.334 μg/g～5.86 μg/g（Ni）、0.282 μg/g～1.98 μg/g（As）、0.862 μg/g～6.21 μg/g（Cd）、2.97 μg/g～4.95 μg/g（Sb）、0.177 μg/g～2.05 μg/g（Hg）及び 0.377 μg/g～1.97 μg/g（Pb）であった。

C. 結果及び考察

現行の重金属試験法等の実態及び問題点整理

表 2 にタール色素省令における現行金属類試験法の整理を示す。表 2 の各項目

に示す通り、試験項目ごとに差異はあるものの、全体として定量性、判定の客観性及び操作性の面で課題があると考えられる。特に、重金属試験法、ヒ素試験法、亜鉛レーキ試験法及び鉄レーキ試験法は比色法を基本としており、視覚判定を伴うことから試験者による判定差が生じ得るほか、定量性を有しない方法であると整理できる。また、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及び鉛の試験法として採用されている原子吸光光度法については、ケルダールフラスコによる加熱酸分解及び MIBK 抽出を伴うため、前処理が煩雑であり、現在の分析技術水準に照らすと効率性の面でも課題がある。また、原子吸光光度法は単元素ごとの測定であることから、多元素同時分析による効率的な評価体系には必ずしも適合しない。

表 3 に表 2 に示した現行法の課題を踏まえ、各試験項目について想定される適用の方向性、代替法の候補及び期待される利点等を整理した。なお、重金属、亜鉛レーキ及び鉄レーキについては、現行の評価体系との連続性を考慮し、その枠組みを維持しつつ機器分析法へ移行する方向で検討している。表 3 から、これらの課題に対する代替法の候補として、マイクロ波分解-ICP-MS 法及び EDXRF 法（FP 法、検量線法）が適していると整理できる。これらの機器分析法の導入により、視覚判定の排除、定量性の向上及び判定の客観化が期待される（重金属試験法、ヒ素試験法、亜鉛レーキ試験法及び鉄レーキ試験法）。また、前処理の簡略化及び多元素同時分析による効率化も期待される（亜鉛、鉄、クロム、マンガン及び鉛の原子吸光光度法）。特に ICP-MS 法は、多元素同時分析が可能であり、複数の試験項目を効率的に評価できることから、原子吸光光度法に代わる方法として有用であり、マイクロ波分解による前処理法の導入により、煩雑な前処理の簡略化及び分析効率の向上が期待される。

重金属試験法については、他の試験項目とは異なり、酸性下で硫化ナトリウム試液により呈色、混濁又は沈殿を生ずる金属性混在物の総量を鉛として評価する体系となっている。このため、ICP-MS 法又は EDXRF 法による個別元素の直接定量へ単純に置き換えるのではなく、現行の評価体系を維持しつつ分析法のみを機器分析法へ移行するという方向性が重要と考えられた。その一案として、呈色する各金属について鉛との呈色強度比による係数を設定し、ICP-MS 法又は EDXRF 法により得られた各金属の定量値に当該係数を乗じて合算することにより、現行法の「鉛としての重金属量」に対応する指標を算出する方法を考えた。この方法が成立すれば、現行規格との連続性を保ちながら、視覚判定に由来する主観性及び定量性の問題を改善できる可能性がある。

亜鉛レーキ試験法及び鉄レーキ試験法についても、比色法から機器分析法（マイクロ波分解-ICP-MS 法又は EDXRF 法）への移行に際しては、現行法の評価対象を維持したまま、それぞれ亜鉛又は鉄を直接定量する方向で検討することが妥当と考えられた。これにより、現行の評価体系との整合を保ちつつ、視覚判定の排除、定量性の向上及び判定の客観化が期待される。

ヒ素については、ICP-MS 法により高感度かつ定量的な測定が可能になると考えられる一方、EDXRF 法については、感度及び試料マトリックスの影響を受ける可能性があることから、その適用性を個別に確認する必要がある。また、亜鉛、鉄、クロム、マンガン及び鉛については、現行法の評価対象を維持しつつ、煩雑な前処理を簡略化でき、多元素同時分析が可能なマイクロ波分解-ICP-MS 法又は EDXRF 法への移行を検討することが合理的と考えられた。

以上より、タール色素省令の現行金属類試験法の見直しに当たっては、単に旧来法を新しい分析機器へ置き換えるのではなく、各試験項目の評価体系を踏まえて適切な導入方針を整理することが重要であると考えられる。次項以降に示すとおり、実試料を用いたマイクロ波分解-ICP-MS 法及び EDXRF 法の適用性を検証するとともに、重金属試験法については、今後、係数設定の妥当性、対象元素の選定、共存成分の影響及び現行法との対応関係を詳細に検討する必要があると考えられた。

マイクロ波分解-ICP-MS による適用可能性の検討

マイクロ波分解-ICP-MS による各元素の定量値を表 4 に示す。ICP-MS 分析の結果、検出頻度はクロム及び鉄が 100％（35/35）で、次いでマンガン及びニッケルが 97％（34/35）、亜鉛が 86％（30/35）、ヒ素及び水銀が 60％（21/35）であり、これらの元素は 50％以上の試料で検出された。一方、50％未満であった元素は、鉛（46％、16/35）、コバルト（29％、10/35）、アンチモン（9％、3/35）及びカドミウム（3％、1/35）であった。検出濃度は各元素の中央値で 0.0122 μg/g（水銀）～33.8 μg/g（鉄）の範囲であった。中央値が最も高かった鉄では、検量線の上限を超える試料が認められたことから、一部試料ではより高濃度に存在する可能性が示唆された。なお、検量線上限を超えた試料については「＞50 μg/g」として取り扱い、中央値は検量線範囲内で定量可能であった値を用いて算出したため、上限超過試料を含む元素については高濃度側の分布を十分に反映していない可能性がある。各元素の試料別の検出状況を見ると、試料番号 SD-11 の青色 204 号で鉛（5.59 μg/g）及び水銀（0.165 μg/g）が、また、試料番号 SD-8 の紫色 201 号でニッケル（15.9 μg/g）及びクロム（47.3 μg/g）が、それぞれ最高濃度を示した。その他の元素については、鉄及び亜鉛では検量線上限を超える試料が認められたため最大値に関する評価は行わないが、試料番号 SD-31 の赤色 405 号でマンガン（9.21 μg/g）、試料番号 SD-29 の赤色 203 号でコバルト（0.164 μg/g）、試料番号 SD-23 の青色 404 号でアンチモン（0.227 μg/g）がそれぞれ最高濃度を示した。また、カドミウムは試料番号 SD-31 の赤色 405 号のみで検出された（0.0742 μg/g）。

ICP-MS により検出された定量値について、各タール色素試料のタール色素省令の各条における限度値と比較した（表５）に示す。各金属類の限度値規定のパターンは各色素によって異なり、①ヒ素（2 ppm）及び重金属（20 ppm）が 18 試料、

②ヒ素（2 ppm）、重金属（20 ppm）及び鉄（500 ppm）が 7 試料、③ヒ素（2 ppm）、重金属（20 ppm）及び亜鉛（200 ppm）が 6 試料、④ヒ素（2 ppm）、重金属（20 ppm）、クロム（50 ppm）及びマンガン（50 ppm）が 2 試料、⑤ヒ素（２ppm）、重金属（20 ppm）、亜鉛（200 ppm）及び鉄（200 ppm）と⑥ヒ素（2 ppm）及び鉛（20 ppm）がそれぞれ 1 試料であった。タール色素省令における各金属類の限度値は、各条規定の試験法によって得られる値を基準とした仕様規格であり、本研究におけるマイクロ波分解－ICP-MS 法の前処理条件は、当該試験法の前処理条件とは異なるため、そのまま比較することは必ずしも適切ではないが、参考として比較すると、検量線上限を超えた試料を含む元素である鉄及び亜鉛を除く 4 元素は、いずれも限度値を下回った。

マイクロ波分解-ICP-MS 法による定量値は、硝酸及びフッ化水素酸を用いた前処理により各元素の総含有量を評価可能である一方、現行法で得られる値が同等の評価能力を有しているかは明らかではないため、両者の単純比較は必ずしも適切ではないが、少なくともヒ素、鉛、クロム及びマンガンについては、今回測定した範囲では限度値を大きく上回る状況にはないと判断できる。以上より、マイクロ波分解-ICP-MS 法は、現行法と同一の評価値を直ちに与えるものではないが、各元素の含有実態を把握し、規格整備に向けた基礎的知見を得る上で有用な手法であると考えられる。一方、鉄及び亜鉛では検量線上限を超える試料が認められたことから、これらの元素については、一部試料で相対的に高濃度に存在する可能性が示唆され、今後、定量範囲を含めた測定条件の再検討が必要であると考えられる。また、重金属については、前項で整理したとおり、現行法が鉛としての総量評価を基本としているのに対し、マイクロ波分解－ICP-MS 法では個別元素の定量値が得られるため、今後、両者の対応関係を整理する必要がある。

EDXRF 法による適用可能性の検討

EDXRF 法（FP 法及び検量線法）によるタール色素試料中の金属類濃度と ICP-MS 法との比較を表 6 に示す。表 6 から、EDXRF 法による測定では、FP 法ではニッケルのみが検出され、その他の元素はすべて定量下限値未満であった。一方、検量線法ではコバルト、ニッケル及び鉛が検出され、FP 法と比較して検出可能な元素が増加するとともに、定量下限値も低下した。FP 法では、各元素の定量下限値が比較的高く、特にヒ素では最大 211 μg/g と限度値（2 ppm）を大きく上回る値であった。このことから、本試料に対しては規格評価への適用は困難であると考えられた。一方、検量線法では FP 法に比べて定量下限値が改善され、元素によっては限度値に対して十分低い値が得られた。特に鉛では、定量下限値が限度値（20 ppm）と比較して十分低い範囲にあり、限度値評価への適用可能性が示唆された。一方で、ヒ素については検量線法においても定量下限値が限度値に近い水準であり、試料や測定条件によっては十分な評価が困難となる可能性がある。このことから、EDXRF 法の適用可能性は元素ごとに異

なり、限度値と定量下限値との関係を踏まえた個別の検討が必要であると考えられる。

ICP-MS 法ではすべての元素について低い定量下限値で定量が可能であったのに対し、EDXRF 法では検出可能な元素が限定されることから、本法は ICP-MS 法の代替として一律に用いるのではなく、測定対象元素や要求される感度に応じて適用範囲を検討することが重要であると考えられる。

なお、今回用いた試料では対象元素のバックグラウンド濃度が低かったため、EDXRF 法では多くの元素が定量下限値未満となった可能性がある。このため、ICP-MS 法により確認された濃度範囲を踏まえ、今後は一定濃度の対象元素を添加した試料を用いて、定量下限値及び回収率を含めた各方法の適用可能性について検証を行う必要がある。

以上より、EDXRF 法は簡便な分析法として有用であるものの、規格試験法としての適用に当たっては、元素ごとの定量下限値と限度値との関係を十分に考慮する必要があると考えられた。

D. まとめ

本研究では、タール色素省令における金属類試験法の実態及び課題を整理するとともに、マイクロ波分解-ICP-MS 法及び EDXRF 法の適用可能性について検討を行った。

現行の金属類試験法は、比色法における視覚判定に起因する主観性及び定量性の欠如、並びに原子吸光光度法における煩雑な前処理及び単元素測定による効率性の課題を有することが明らかとなった。これらの課題に対し、マイクロ波分解-ICP-MS 法は多元素同時分析が可能であり、高感度かつ定量的に各元素の含有実態を把握できることから、規格整備に向けた基礎的評価法として有用であると考えられた。実試料の分析においても、多くの元素が定量可能であり、限度値との比較では直接評価には留保が必要であるものの、鉄及び亜鉛を除く元素については限度値を大きく上回る状況にはないことが確認された。

一方、EDXRF 法については、FP 法ではニッケルのみが検出されたのに対し、検量線法ではコバルト、ニッケル及び鉛が検出されるなど、方法間で検出性能に差が認められた。検量線法では定量下限値の改善が見られたものの、元素によっては限度値に対して十分な感度が得られず、適用可能性は元素ごとに異なることが示された。なお、今回用いた試料では対象元素のバックグラウンド濃度が低かったことにより、EDXRF 法では多くの元素が定量下限値未満となり、評価が限定的であった可能性がある。このため、今後は一定濃度の対象元素を添加した試料を用いて、定量下限値、回収率及びマトリックスの影響を含めた適用可能性の検証を行う必要がある。

重金属については、現行法が鉛としての総量評価を基本とする体系であることから、個別元素の定量に基づく機器分析法へ単純に置き換えるのではなく、現行の評価体系との連続性を確保した導入方針の検討が重要である。その一案として、各金属の寄与を係数化し、個別元素の定

量値から現行法に対応する指標を算出する方法が考えられた。

以上より、タール色素省令における金属類試験法の見直しに当たっては、各試験項目の評価体系を踏まえつつ機器分析法を導入することが重要であり、今後は重金属試験法の換算係数設定の妥当性、対象元素の選定、共存成分の影響及び定量下限値と限度値との関係について、実試料及び添加試料を用いた詳細な検討が必要と考えられた。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E.2 学会発表

なし

F. 知的所有権の取得状況

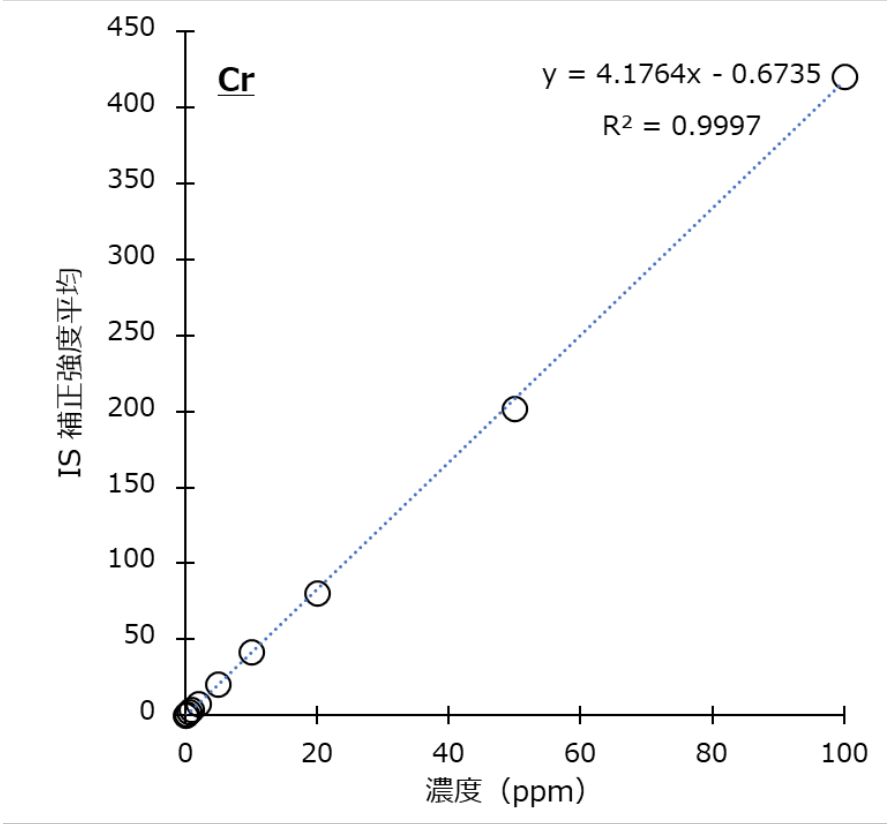
1. 特許取得
   なし
2. 実用新案登録
   なし
3. その他
   なし

G. 引用文献

1) 厚生労働省、医薬品等に使用することができるタール色素を定める省令（厚生省令第三十号、昭和四十一年八月三十一日）

表 1　測定対象タール色素の試料情報等

試料No.	試料名	別表の分類	組成式	限度値(ppm)							EDX測定が難しい元素（影響を及ぼしている元素）
				ヒ素	重金属	亜鉛	鉄	クロム	マンガン	鉛	
SD-1	黄色 4号	第一部	C16H9N4Na3O9S2	2	20	-	-	-	-	-	
SD-2	黄色 5号	第一部	C16H10N2Na2O7S2	2	20	-	-	-	-	-	
SD-3	黄色 205号	第二部	C32H26Cl2N6O4	2	20	-	-	-	-	-	
SD-4	だいだい色 205号	第二部	C16H11N2NaO4S	2	20	-	-	-	-	-	
SD-5	赤色 202号	第二部	C18H12CaN2O6S	2	20	-	-	-	-	-	
SD-6	赤色 204号	第二部	C34H24BaCl2N4O8S2	2	20	-	-	-	-	-	
SD-7	褐色 201号	第二部	C20H17N4NaO5S	2	20	-	-	-	-	-	
SD-8	紫色 201号	第二部	C21H15NO3	2	20	-	500	-	-	-	Co(Fe)
SD-9	緑色 201号	第二部	C28H20N2Na2O8S2	2	20	-	500	-	-	-	
SD-10	青色 201号	第二部	C16H10N2O2	2	20	-	500	-	-	-	Co(Fe)
SD-11	青色 204号	第二部	C28H12Cl2N2O4	2	20	-	500	-	-	-	Co(Fe)
SD-12	黒色 401号	第三部	C22H14N6Na2O9S2	2	20	-	-	-	-	-	
SD-13	黄色 201号	第二部	C20H12O5	2	20	200	-	-	-	-	
SD-14	黄色 401号	第三部	C17H16N4O4	2	20	-	-	-	-	-	
SD-15	だいだい色 201号	第二部	C20H10Br2O5	2	20	200	-	-	-	-	Cd(Br),Pb(Br),Hg(Br)
SD-16	だいだい色 403号	第三部	C17H14N2O	2	20	-	-	-	-	-	Co(Fe)
SD-17	赤色 201号	第二部	C18H12N2Na2O6S	2	20	-	-	-	-	-	
SD-18	赤色 401号	第三部	C34H24N2Na2O6S	2	20	200	-	-	-	-	
SD-19	赤色 404号	第三部	C24H18N4O4	2	20	-	-	-	-	-	
SD-20	紫色 401号	第三部	C21H14NNaO6S	2	20	-	500	-	-	-	
SD-21	緑色 204号	第二部	C16H7Na3O10S3	2	20	-	-	-	-	-	
SD-22	青色 205号	第二部	C37H42N4O9S3	2	20	-	-	50	50	-	
SD-23	青色 404号	第三部	C32H16CuN8	2	-	-	-	-	-	20	Co(Cu),Ni(Cu)
SD-24	黄色 202号の(1)	第二部	C20H10Na2O5	2	20	200	-	-	-	-	
SD-25	黄色 203号	第二部	C18H10NNaO5S	2	20	200	500	-	-	-	
SD-26	だいだい色 203号	第二部	C16H10N4O5	2	20	-	-	-	-	-	
SD-27	赤色 3号	第一部	C20H6I4Na2O5・H2O	2	20	200	-	-	-	-	Sb(I)
SD-28	赤色 104号の(1)	第一部	C20H2Br4Cl4Na2O5	2	20	200	-	-	-	-	Cd(Br),Pb(Br),Hg(Br)
SD-29	赤色 203号	第二部	C17H12ClN2NaO4S	2	20	-	-	-	-	-	
SD-30	赤色 221号	第二部	C17H13N3O3	2	20	-	-	-	-	-	
SD-31	赤色 405号	第三部	C18H11CaClN2O6S	2	20	-	-	-	-	-	
SD-32	緑色 202号	第二部	C28H22N2O2	2	20	-	500	-	-	-	
SD-33	緑色 401号	第三部	C30H15FeN3Na3O15S3	2	20	-	-	-	-	-	Co(Fe),Pb(Fe)
SD-34	青色 1号	第一部	C37H34N2Na2O9S3	2	20	-	-	50	50	-	
SD-35	青色 2号	第一部	C16H8N2Na2O8S2	2	20	-	500	-	-	-	



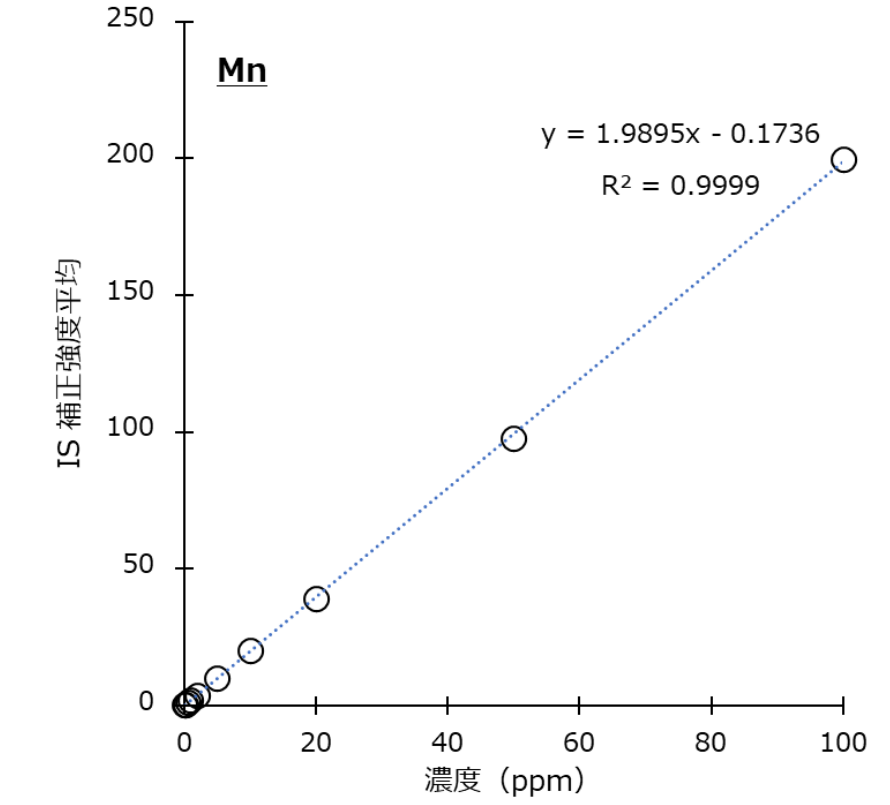
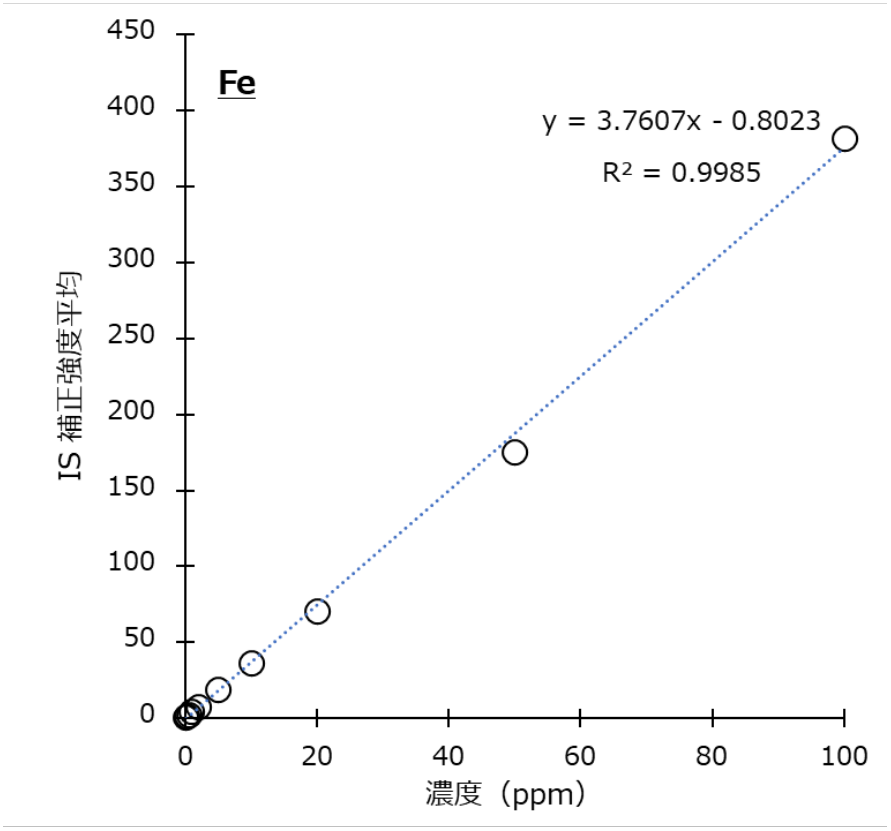


図１　ICP-MS における対象金属類の検量線①



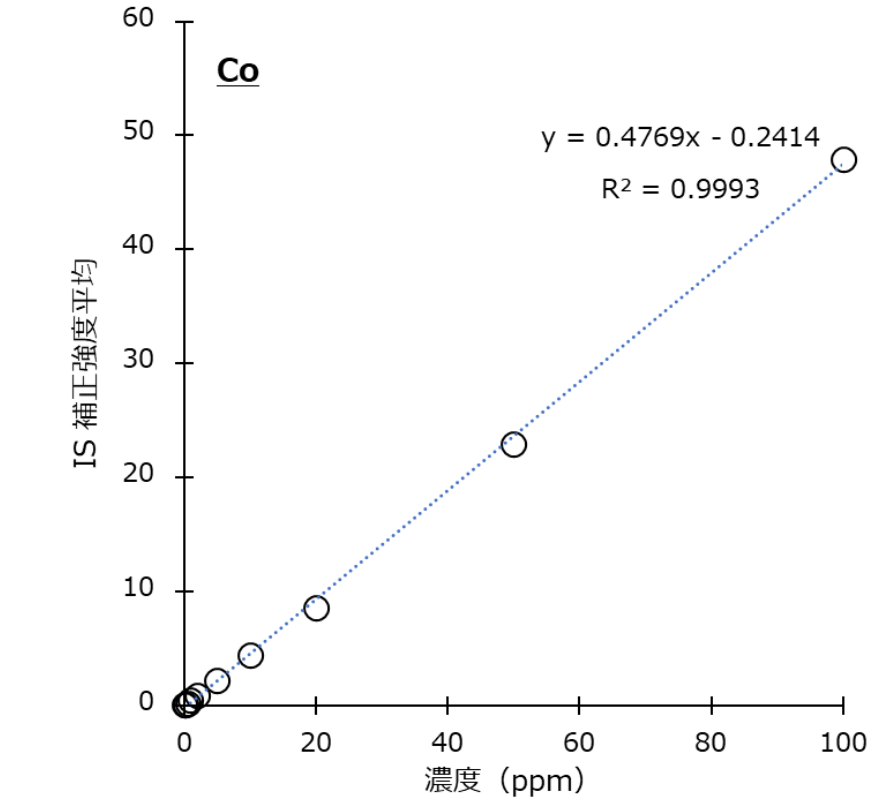
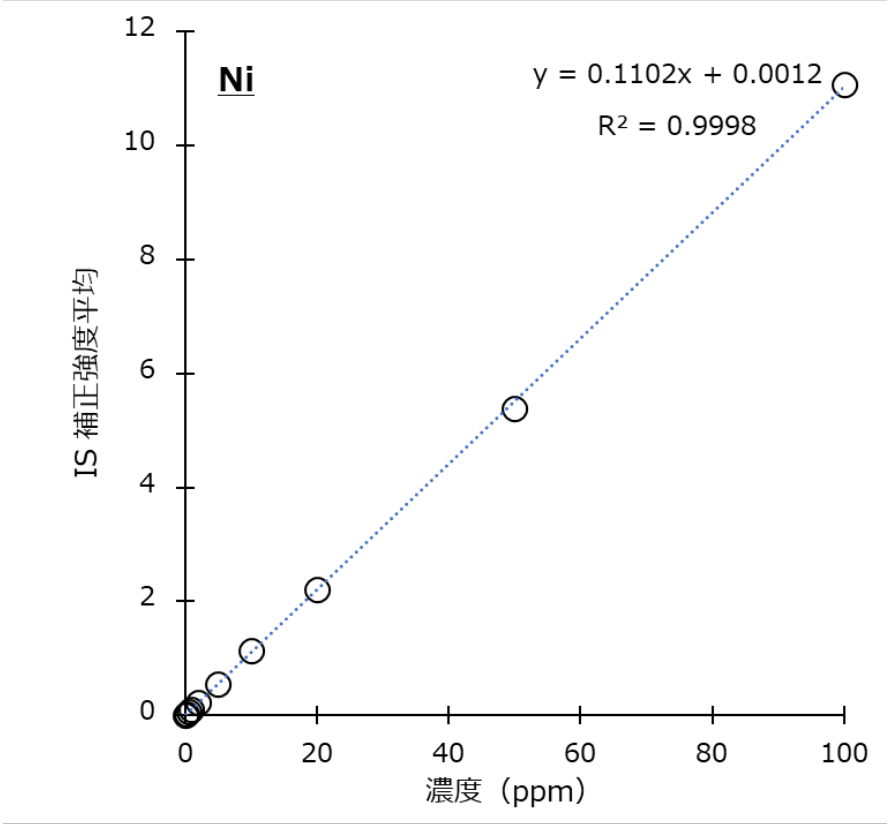


図２　ICP-MS における対象金属類の検量線②



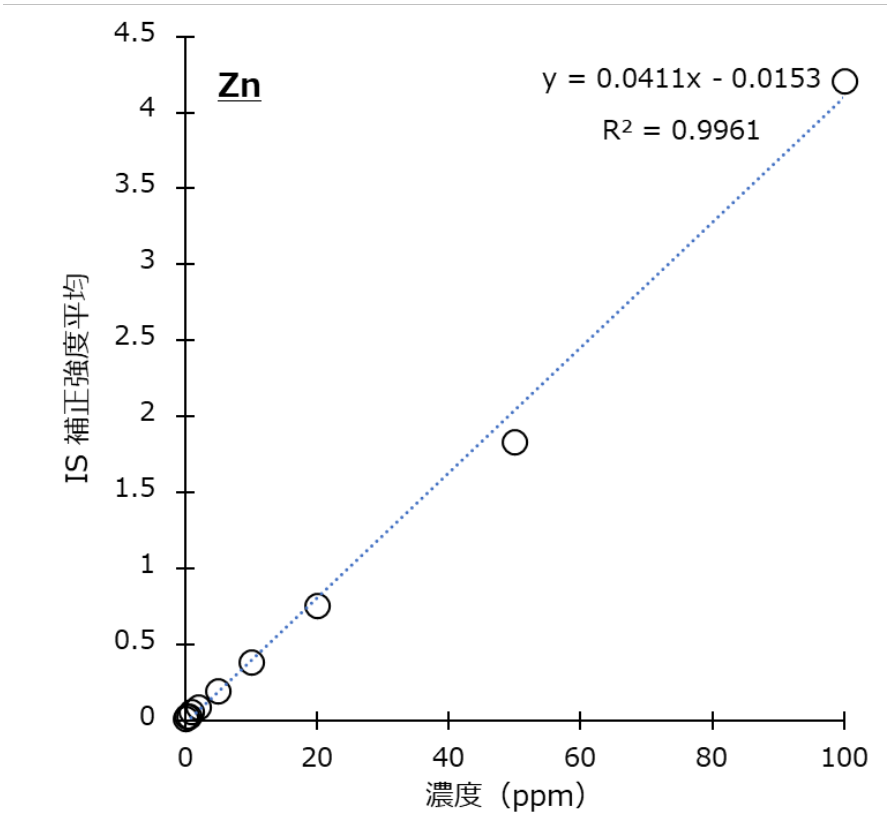
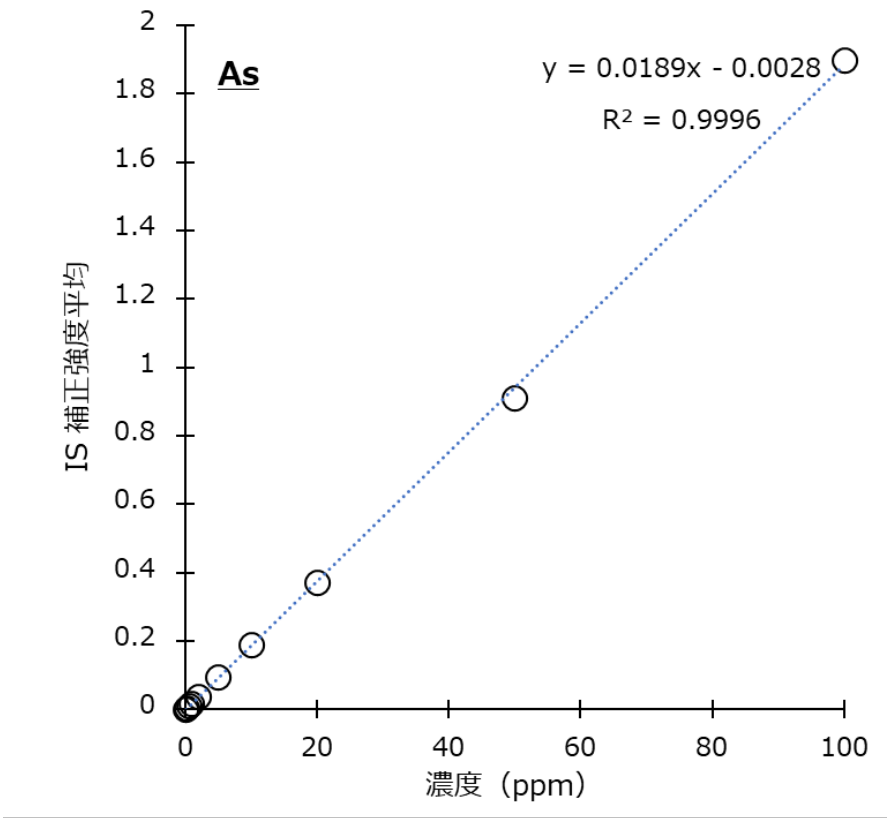


図３　ICP-MS における対象金属類の検量線③



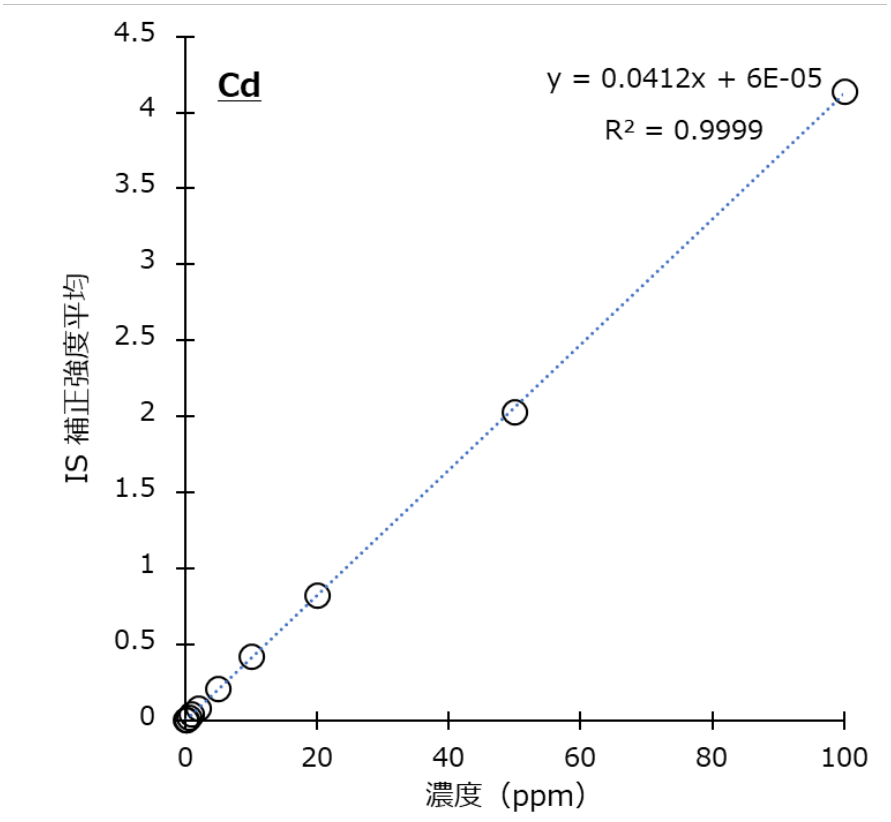
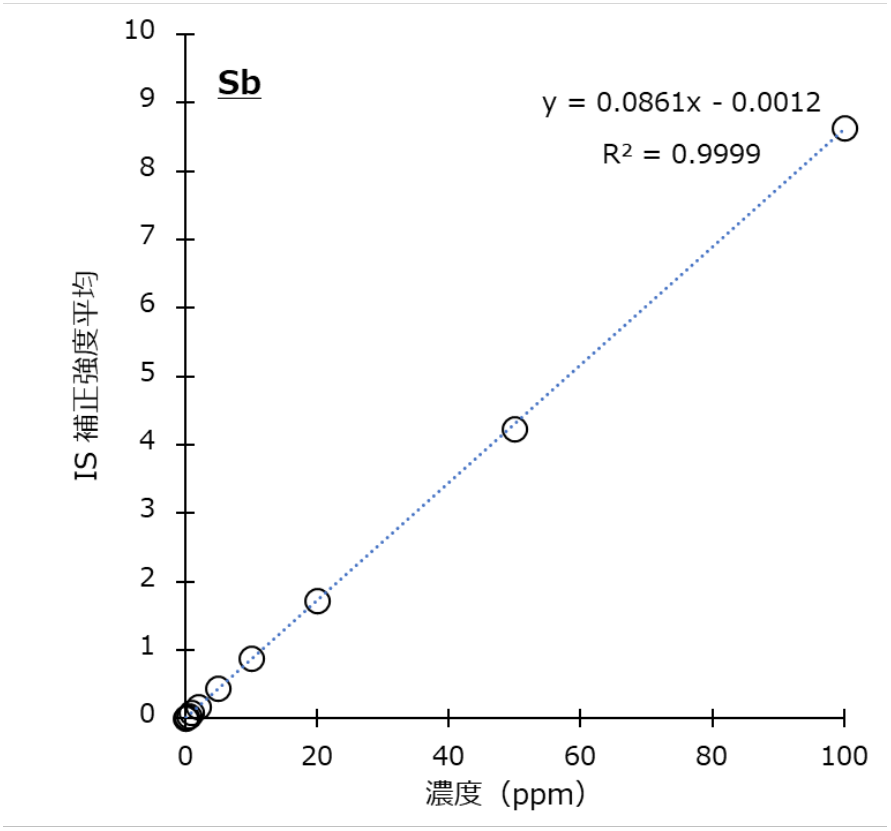


図４　ICP-MS における対象金属類の検量線④



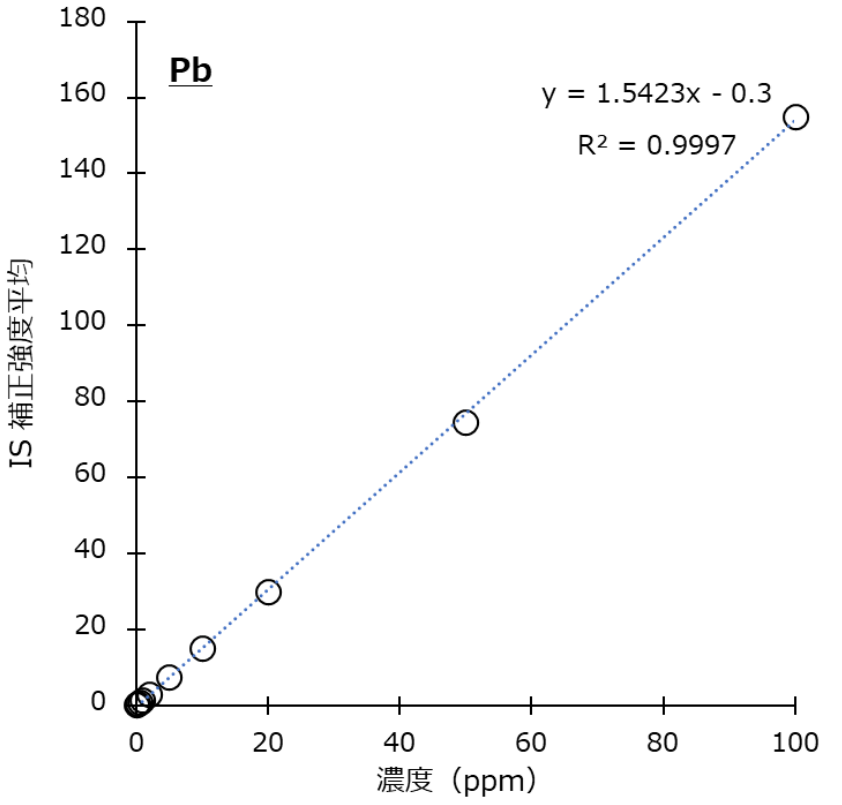


図５　ICP-MS における対象金属類の検量線⑤

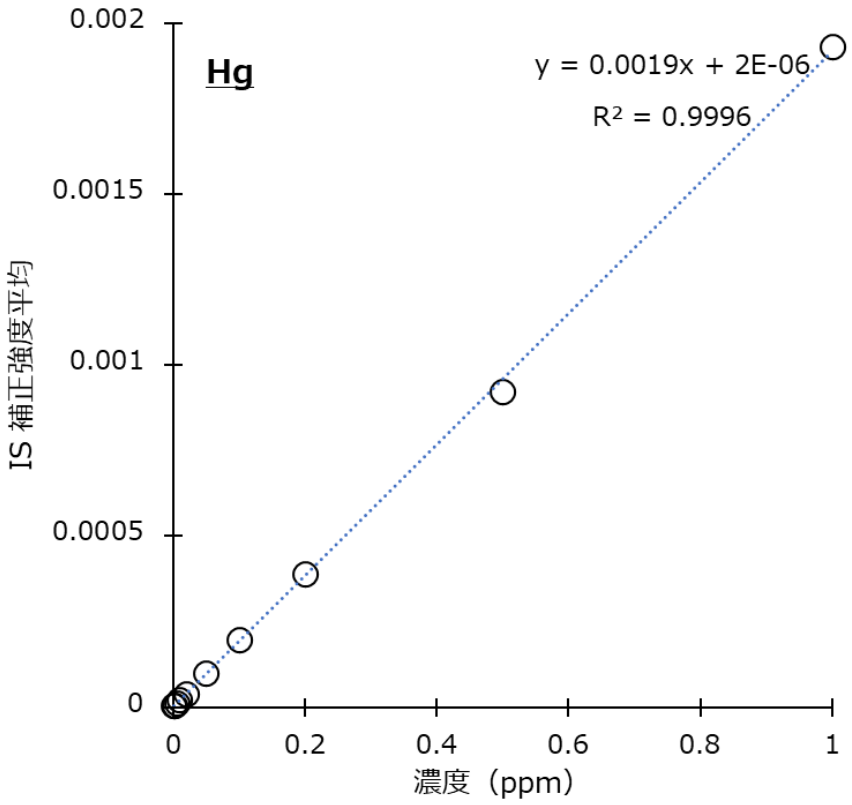
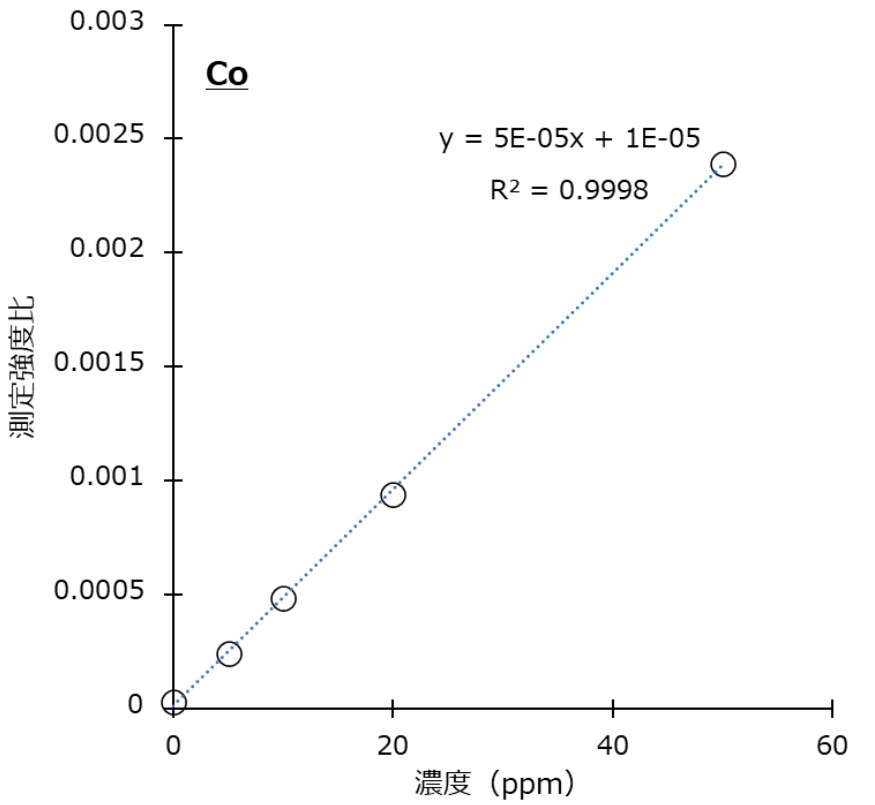


図６　ICP-MS における対象金属類の検量線⑥



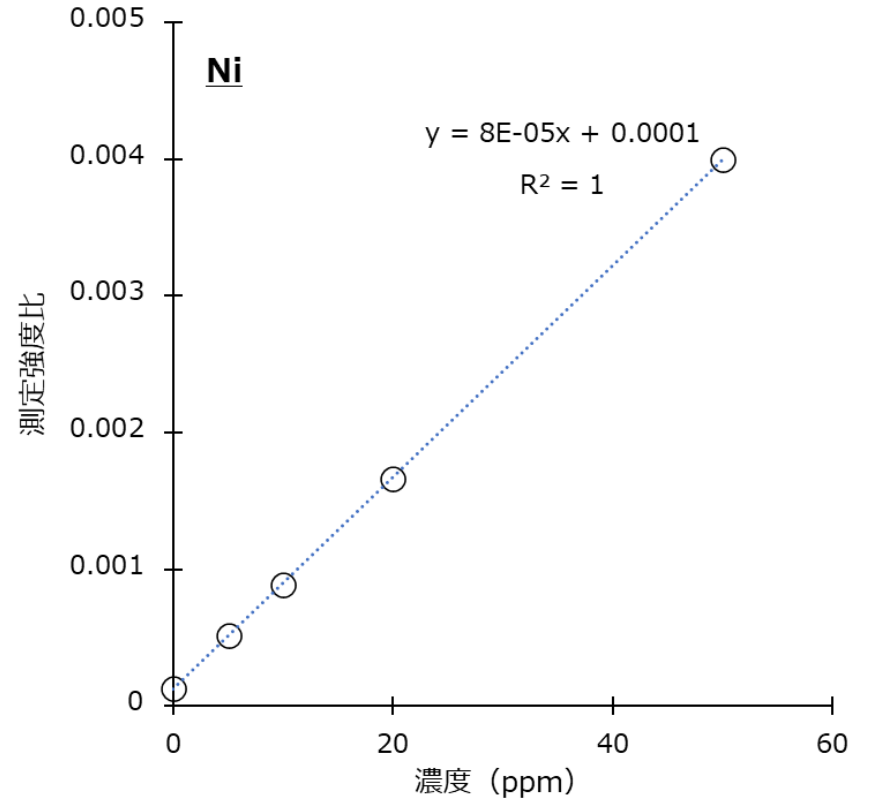
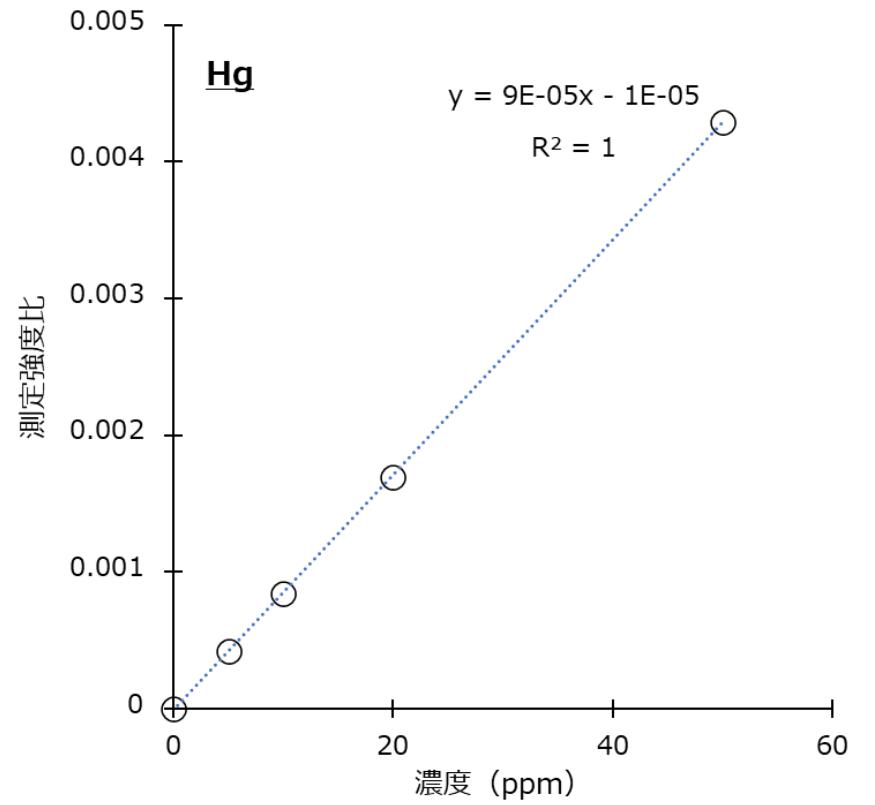


図 7　EDXRF の検量線法における対象金属類の検量線①



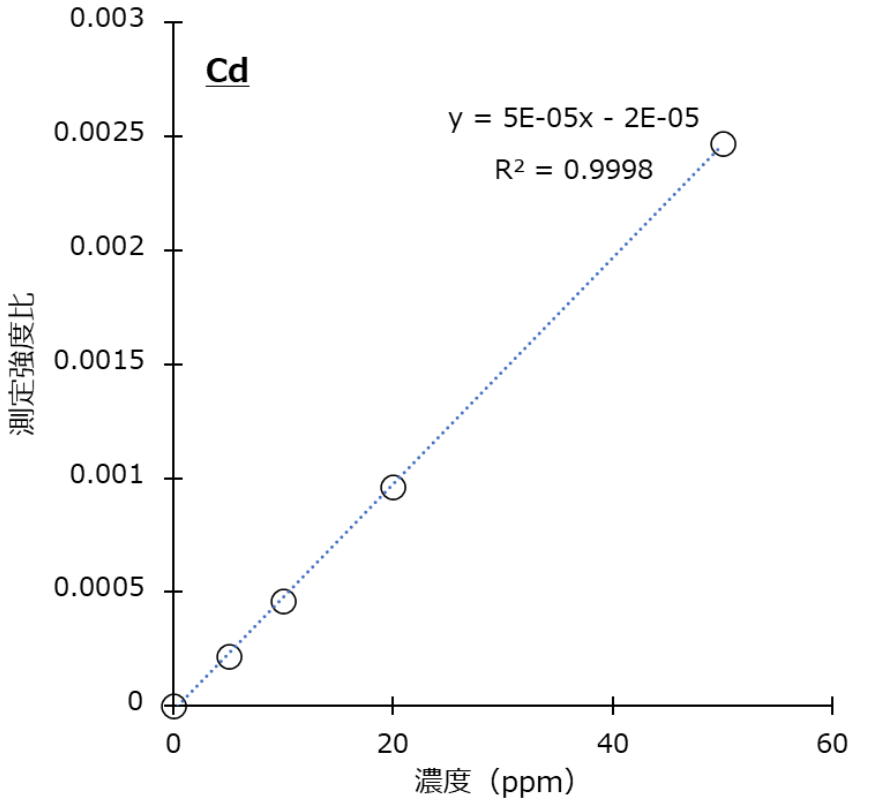
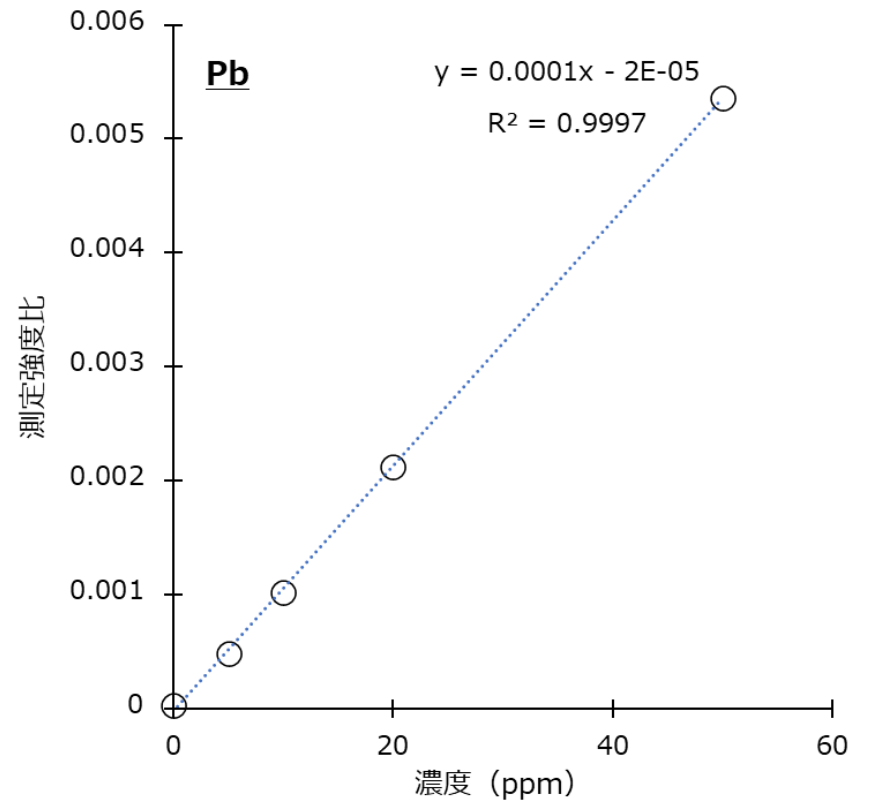


図８　EDXRF の検量線法における対象金属類の検量線②



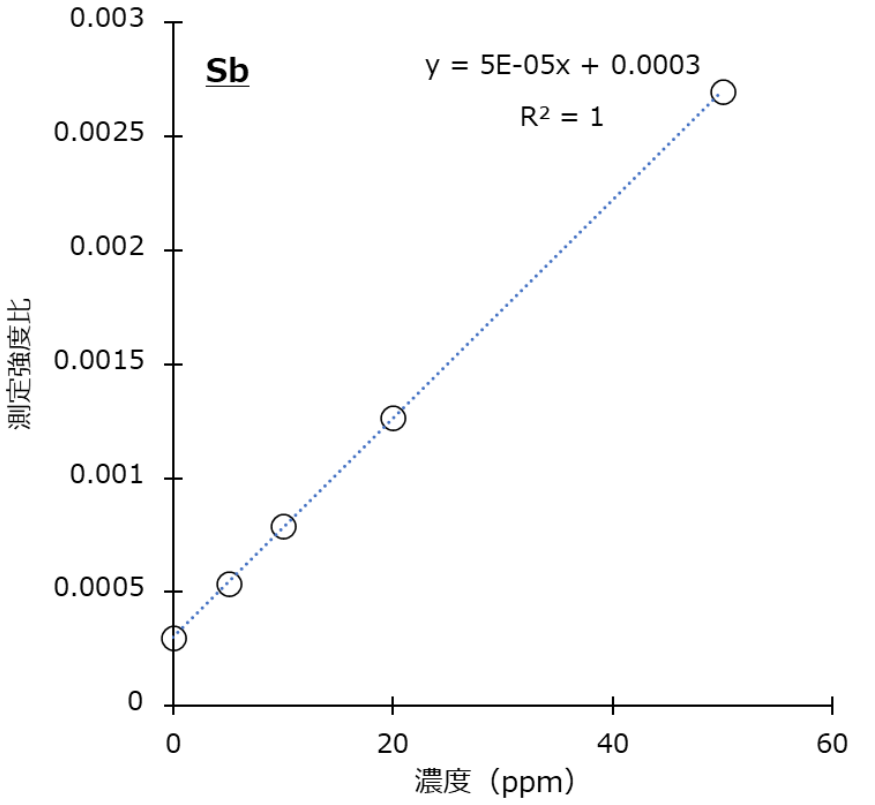


図９　EDXRF の検量線法における対象金属類の検量線③

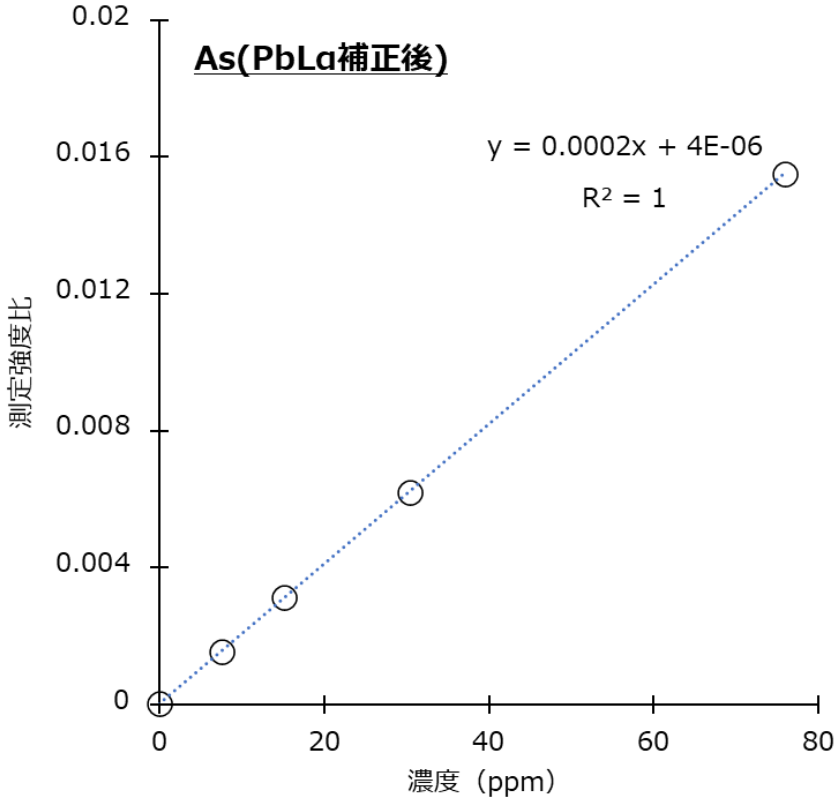


図１０　EDXRF の検量線法における対象金属類の検量線④

表 2　タール色素省令における現行金属類試験法の整理

試験項目	現行法	原理	評価対象	結果の表示	前処理操作概要
重金属	重金属試験法	比色法	酸性下で硫化ナトリウム試液により呈色又は混濁若しくは沈殿を生ずる金属性混在物	試料溶液の呈する色は、比較液（鉛）の呈する色より濃くないことを確認する。この場合において、試料溶液中に混在する重金属の量は、鉛の量として20ppm以下である。	呈色比較のための調製操作
その他の重金属（レーキ）	レーキ試験法（重金属試験法）	比色法	酸性下で硫化ナトリウム試液により呈色又は混濁若しくは沈殿を生ずる金属性混在物	試料溶液の色は、比較液（鉛）の色より濃くない場合は、試料溶液中に混在するその他重金属の量は、20ppm以下である。	呈色比較のための調製操作
ヒ素	ヒ素試験法	比色法（発生瓶法による）	ヒ素	標準色より濃くないことが確認できた場合、混在するヒ素の量は、三酸化二ヒ素（As2O3）の量として2ppm以下である。	発生瓶法に伴う操作
亜鉛	原子吸光光度法	原子吸光光度法	亜鉛	試料溶液及び比較液について、フレーム方式により被検元素の分析線波長で吸光度を測定し、試料溶液の吸光度が比較液の吸光度より大きくないときには、試料溶液中に含まれる被検元素の量は、規格における規格値よりも小さい	ケルダールフラスコによる加熱酸分解及び4-メチル-2-ペンタノン抽出
亜鉛（レーキ）	レーキ試験法（重金属試験法）	比色法	亜鉛	試料溶液の混濁は、比較液（亜鉛）の混濁より濃くない場合は、試料溶液中に混在する亜鉛の量は、500ppm以下である。	呈色比較のための調製操作
鉄	原子吸光光度法	原子吸光光度法	鉄	試料溶液及び比較液について、フレーム方式により被検元素の分析線波長で吸光度を測定し、試料溶液の吸光度が比較液の吸光度より大きくないときには、試料溶液中に含まれる被検元素の量は、規格における規格値よりも小さい	ケルダールフラスコによる加熱酸分解及び4-メチル-2-ペンタノン抽出
鉄（レーキ）	レーキ試験法（重金属試験法）	比色法	鉄	試料溶液の色が、比較液（鉄）の色より濃くない場合は、試料溶液中に混在する鉄の量は、500ppm以下である。	呈色比較のための調製操作
クロム	原子吸光光度法	原子吸光光度法	クロム	試料溶液及び比較液について、フレーム方式により被検元素の分析線波長で吸光度を測定し、試料溶液の吸光度が比較液の吸光度より大きくないときには、試料溶液中に含まれる被検元素の量は、規格における規格値よりも小さい	ケルダールフラスコによる加熱酸分解及び4-メチル-2-ペンタノン抽出
マンガン	原子吸光光度法	原子吸光光度法	マンガン	試料溶液及び比較液について、フレーム方式により被検元素の分析線波長で吸光度を測定し、試料溶液の吸光度が比較液の吸光度より大きくないときには、試料溶液中に含まれる被検元素の量は、規格における規格値よりも小さい	ケルダールフラスコによる加熱酸分解及び4-メチル-2-ペンタノン抽出
鉛	原子吸光光度法	原子吸光光度法	鉛	試料溶液及び比較液について、フレーム方式により被検元素の分析線波長で吸光度を測定し、試料溶液の吸光度が比較液の吸光度より大きくないときには、試料溶液中に含まれる被検元素の量は、規格における規格値よりも小さい	ケルダールフラスコによる加熱酸分解及び4-メチル-2-ペンタノン抽出

表 3　タール色素省令における現行金属類試験法の代替法候補、適用の方向性及び期待される利点等

試験項目	現行法の評価対象	適用の方向性	代替法の候補	期待される利点	備考
重金属	酸性下で硫化ナトリウム試液により呈色、混濁又は沈殿を生ずる金属混在物の総量を鉛として評価	現行の評価体系を維持しつつ分析法を機器分析法へ移行する方向で検討する。 具体的には、呈色する各金属について鉛との呈色強度比から係数を設定し、ICP-MS又はEDXRFにより得られた各金属の定量値に当該係数を乗じて合算することにより、鉛としての重金属量に対応する指標を算出する方法を検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	視覚判定の排除、定量性の向上、判定の客観化及び多元素同時評価の可能性	係数設定の妥当性、対象元素の選定、共存成分の影響、現行法との対応関係の検証が必要である。
その他の重金属（レーキ）	酸性下で硫化ナトリウム試液により呈色、混濁又は沈殿を生ずる金属混在物の総量を鉛として評価	現行の評価体系を維持しつつ分析法を機器分析法へ移行する方向で検討する。 具体的には、呈色する各金属について鉛との呈色強度比から係数を設定し、ICP-MS又はEDXRFにより得られた各金属の定量値に当該係数を乗じて合算することにより、鉛としての重金属量に対応する指標を算出する方法を検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	視覚判定の排除、定量性の向上、判定の客観化及び多元素同時評価の可能性	係数設定の妥当性、対象元素の選定、共存成分の影響、現行法との対応関係の検証が必要である。
ヒ素	ヒ素を発生瓶法による比色法で評価	現行法の評価対象を維持しつつ、煩雑な前処理を簡略化でき、多元素同時分析が可能な機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	ヒ素の定量的評価が可能となり、試験の客観性及び再現性の向上が期待される。	EDXRFについては、感度及び試料マトリックスの影響の観点から適用性を確認する必要がある。
亜鉛	亜鉛を原子吸光光度法で評価	現行法の評価対象を維持しつつ、煩雑な前処理を簡略化でき、多元素同時分析が可能な機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	前処理の簡略化、定量性の向上、測定効率の改善	-
亜鉛（レーキ）	亜鉛標準液との比較により亜鉛として評価	現行の評価体系を維持しつつ、機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	視覚判定の排除、定量性の向上及び判定の客観化	現行法の評価対象を維持したまま、亜鉛の直接定量へ移行することを想定している。
鉄	鉄を原子吸光光度法で評価	現行法の評価対象を維持しつつ、煩雑な前処理を簡略化でき、多元素同時分析が可能な機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	定量性の向上、前処理の簡略化、多元素同時分析による効率化	-
鉄（レーキ）	鉄標準液との比較により鉄として評価	現行の評価体系を維持しつつ、機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	視覚判定の排除、定量性の向上及び判定の客観化	現行法の評価対象を維持したまま、鉄の直接定量へ移行することを想定している。
クロム	クロムを原子吸光光度法で評価	現行法の評価対象を維持しつつ、煩雑な前処理を簡略化でき、多元素同時分析が可能な機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	前処理の簡略化、定量性の向上、測定効率の改善	-
マンガン	マンガンを原子吸光光度法で評価	現行法の評価対象を維持しつつ、煩雑な前処理を簡略化でき、多元素同時分析が可能な機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	前処理の負担軽減、定量性の向上、測定効率の改善	-
鉛	鉛を原子吸光光度法で評価	現行法の評価対象を維持しつつ、煩雑な前処理を簡略化でき、多元素同時分析が可能な機器分析法へ移行する方向で検討する。	マイクロ波分解－ICP-MS、EDXRF（FP法、検量線法）	高感度化、定量性の向上、前処理の簡略化	-

表４　　マイクロ波分解-ICP-MSによるタール色素試料中の金属類濃度

試料番号	試料名	濃度（μg/g）										
		Co	Ni	As	Cd	Sb	Hg	Pb	Cr	Mn	Fe	Zn
SD-1	黄色 4号	ND	0.430	0.0751	ND	ND	ND	ND	19.0	0.300	＞50	0.858
SD-2	黄色 5号	ND	0.283	ND	ND	ND	ND	0.0599	8.23	2.01	＞50	1.54
SD-3	黄色 205号	ND	0.0871	ND	ND	ND	0.00714	ND	4.95	0.124	34.2	ND
SD-4	だいだい色 205号	ND	0.297	0.0519	ND	ND	ND	ND	17.9	ND	＞50	ND
SD-5	赤色 202号	0.0633	1.41	0.0543	ND	ND	0.00602	0.130	20.4	0.298	＞50	4.16
SD-6	赤色 204号	ND	2.11	ND	ND	ND	0.0390	0.923	12.9	1.24	＞50	9.77
SD-7	褐色 201号	ND	0.121	ND	ND	ND	ND	ND	2.95	0.0838	19.4	1.15
SD-8	紫色 201号	0.0537	15.9	0.0515	ND	ND	0.0683	0.0608	47.3	1.85	＞50	1.22
SD-9	緑色 201号	ND	0.180	ND	ND	ND	ND	0.0508	8.29	0.203	41.5	ND
SD-10	青色 201号	0.102	0.774	ND	ND	ND	0.00822	0.299	10.9	4.83	＞50	6.40
SD-11	青色 204号	0.114	0.456	0.509	ND	ND	0.165	5.59	14.9	2.16	＞50	1.15
SD-12	黒色 401号	ND	0.623	ND	ND	ND	0.0111	ND	7.90	0.0877	33.8	0.321
SD-13	黄色 201号	ND	0.266	ND	ND	ND	ND	0.0613	14.9	0.131	＞50	＞50
SD-14	黄色 401号	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.61	0.0790	13.2	ND
SD-15	だいだい色 201号	0.133	5.75	ND	ND	ND	0.0171	ND	20.5	1.37	＞50	0.599
SD-16	だいだい色 403号	0.0558	3.21	ND	ND	ND	ND	0.989	4.08	5.04	＞50	12.2
SD-17	赤色 201号	ND	0.230	ND	ND	ND	0.00565	ND	8.98	0.201	＞50	7.41
SD-18	赤色 401号	ND	0.381	0.144	ND	ND	ND	ND	9.06	0.206	＞50	＞50
SD-19	赤色 404号	ND	0.550	0.0549	ND	ND	0.0870	0.342	2.85	2.88	＞50	3.54
SD-20	紫色 401号	ND	1.01	ND	ND	ND	ND	ND	3.43	3.12	＞50	1.52
SD-21	緑色 204号	ND	0.301	ND	ND	ND	0.00541	ND	2.85	0.098	18.7	0.252
SD-22	青色 205号	ND	0.687	0.382	ND	0.0500	0.00976	ND	3.79	0.536	44.2	＞50
SD-23	青色 404号	0.109	8.46	0.105	ND	0.227	ND	0.385	5.56	0.320	＞50	2.29
SD-24	黄色 202号の(1)	ND	1.08	0.134	ND	ND	ND	0.438	15.2	0.445	＞50	45.4
SD-25	黄色 203号	ND	3.42	0.125	ND	ND	0.0145	ND	12.2	0.782	＞50	0.588
SD-26	だいだい色 203号	ND	0.198	0.104	ND	ND	ND	ND	10.4	0.230	＞50	0.807
SD-27	赤色 3号	ND	0.909	0.168	ND	ND	0.0122	ND	13.3	0.259	＞50	38.3
SD-28	赤色 104号の(1)	ND	0.815	0.137	ND	ND	0.0231	ND	17.4	0.803	＞50	4.16
SD-29	赤色 203号	0.164	0.448	0.129	ND	ND	ND	0.0876	12.6	0.714	＞50	13.0
SD-30	赤色 221号	0.112	1.60	0.145	ND	ND	0.0190	0.114	14.1	5.62	＞50	0.882
SD-31	赤色 405号	ND	0.931	0.145	0.0742	0.0583	0.0392	0.218	10.8	9.21	＞50	27.7
SD-32	緑色 202号	ND	1.38	0.152	ND	ND	0.00592	ND	18.8	1.03	＞50	1.62
SD-33	緑色 401号	0.0853	6.149	0.139	ND	ND	0.0326	0.0649	13.1	0.373	＞50	0.383
SD-34	青色 1号	ND	0.474	0.124	ND	ND	0.0112	ND	22.3	0.224	＞50	ND
SD-35	青色 2号	ND	0.450	0.140	ND	ND	0.00582	ND	17.6	0.505	＞50	0.340
最大値 (μg/g)		0.164	15.9	0.509	—	0.227	0.165	5.59	47.3	9.21	44.2	45.4
中央値 (μg/g)		0.106	0.655	0.134	0.0742	0.0583	0.0122	0.174	12.2	0.475	33.8	1.54
最小値 (μg/g)		0.0537	0.0871	0.0515	—	0.0500	0.00541	0.0508	1.61	0.0790	13.2	0.252
検出数 (*n*)		10	34	21	1	3	21	16	35	34	35	30
検出頻度(%)		29	97	60	3	9	60	46	100	97	100	86
定量下限値 (LOQ) (μg/g)		0.005	0.1	0.05	0.01	0.025	0.005	0.01	0.025	0.1	1	0.25

表５　　マイクロ波分解-ICP-MSによるタール色素試料中の金属類濃度と各条規定の限度値の比較

試料番号	試料名	濃度（μg/g）						
		As	Pb	Cr	Mn	Fe	Zn	限度値（ppm）
SD-1	黄色 4号	0.0751	ND	19.0	0.300	＞50	0.858	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-2	黄色 5号	ND	0.0599	8.23	2.01	＞50	1.54	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-3	黄色 205号	ND	ND	4.95	0.124	34.2	ND	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-4	だいだい色 205号	0.0519	ND	17.9	ND	＞50	ND	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-5	赤色 202号	0.0543	0.130	20.4	0.298	＞50	4.16	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-6	赤色 204号	ND	0.923	12.9	1.24	＞50	9.77	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-7	褐色 201号	ND	ND	2.95	0.0838	19.4	1.15	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-8	紫色 201号	0.0515	0.0608	47.3	1.85	＞50	1.22	②ヒ素（2）、重金属（20）、鉄（500）
SD-9	緑色 201号	ND	0.0508	8.29	0.203	41.5	ND	②ヒ素（2）、重金属（20）、鉄（500）
SD-10	青色 201号	ND	0.299	10.9	4.83	＞50	6.40	②ヒ素（2）、重金属（20）、鉄（500）
SD-11	青色 204号	0.509	5.59	14.9	2.16	＞50	1.15	②ヒ素（2）、重金属（20）、鉄（500）
SD-12	黒色 401号	ND	ND	7.90	0.0877	33.8	0.321	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-13	黄色 201号	ND	0.0613	14.9	0.131	＞50	＞50	③ヒ素（2）、重金属（20）、亜鉛（200）
SD-14	黄色 401号	ND	ND	1.61	0.0790	13.2	ND	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-15	だいだい色 201号	ND	ND	20.5	1.37	＞50	0.599	③ヒ素（2）、重金属（20）、亜鉛（200）
SD-16	だいだい色 403号	ND	0.989	4.08	5.04	＞50	12.2	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-17	赤色 201号	ND	ND	8.98	0.201	＞50	7.41	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-18	赤色 401号	0.144	ND	9.06	0.206	＞50	＞50	③ヒ素（2）、重金属（20）、亜鉛（200）
SD-19	赤色 404号	0.0549	0.342	2.85	2.88	＞50	3.54	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-20	紫色 401号	ND	ND	3.43	3.12	＞50	1.52	②ヒ素（2）、重金属（20）、鉄（500）
SD-21	緑色 204号	ND	ND	2.85	0.098	18.7	0.252	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-22	青色 205号	0.382	ND	3.79	0.536	44.2	＞50	④ヒ素（2）、重金属（20）、クロム（50）、マンガン（50）
SD-23	青色 404号	0.105	0.385	5.56	0.320	＞50	2.29	⑥ヒ素（2）、鉛（20）
SD-24	黄色 202号の(1)	0.134	0.438	15.2	0.445	＞50	45.4	③ヒ素（2）、重金属（20）、亜鉛（200）
SD-25	黄色 203号	0.125	ND	12.2	0.782	＞50	0.588	⑤ヒ素（2）、重金属（20）、亜鉛（200）、鉄（200）
SD-26	だいだい色 203号	0.104	ND	10.4	0.230	＞50	0.807	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-27	赤色 3号	0.168	ND	13.3	0.259	＞50	38.3	③ヒ素（2）、重金属（20）、亜鉛（200）
SD-28	赤色 104号の(1)	0.137	ND	17.4	0.803	＞50	4.16	③ヒ素（2）、重金属（20）、亜鉛（200）
SD-29	赤色 203号	0.129	0.0876	12.6	0.714	＞50	13.0	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-30	赤色 221号	0.145	0.114	14.1	5.62	＞50	0.882	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-31	赤色 405号	0.145	0.218	10.8	9.21	＞50	27.7	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-32	緑色 202号	0.152	ND	18.8	1.03	＞50	1.62	②ヒ素（2）、重金属（20）、鉄（500）
SD-33	緑色 401号	0.139	0.0649	13.1	0.373	＞50	0.383	①ヒ素（2）、重金属（20）
SD-34	青色 1号	0.124	ND	22.3	0.224	＞50	ND	④ヒ素（2）、重金属（20）、クロム（50）、マンガン（50）
SD-35	青色 2号	0.140	ND	17.6	0.505	＞50	0.340	②ヒ素（2）、重金属（20）、鉄（500）
最大値 (μg/g)		0.509	5.59	47.3	9.21	44.2	45.4	
中央値 (μg/g)		0.134	0.174	12.2	0.475	33.8	1.54	
最小値 (μg/g)		0.0515	0.0508	1.61	0.0790	13.2	0.252	
検出数 (*n*)		21	16	35	34	35	30	
検出頻度(%)		60	46	100	97	100	86	
定量下限値 (LOQ)（μg/g）		0.05	0.01	0.025	0.1	1	0.25	

表6　EDXRF法によるタール色素試料中の金属類濃度とICP-MS法との比較

元素	EDXRF・FP法			EDXRF・検量線法			ICP-MS	
	検出試料数 (n)	定量値の中央値及び範囲 (μg/g)	定量下限値範囲 (μg/g)	検出試料数 (n)	定量値の中央値 (範囲、μg/g)	定量下限値範囲 (μg/g)	定量値の中央値及び範囲 (μg/g)	定量下限値 (μg/g)
Co	0/35	-	2.97～40.6	5/35	1.48（1.09～4.07）	0.560～9.91	0.106（0.0537～0.164）	0.005
Ni	15/35	4.70（3.10～17.0）	0.990～43.6	9/35	1.85（0.548～16.3）	0.334～5.86	0.655（0.0871～15.9）	0.1
As	0/35	-	2.97～211	0/35	-	0.282～1.98	0.134（0.0515～0.509）	0.05
Cd	0/35	-	2.97～22.8	0/35	-	0.862～6.21	0.0742	0.01
Sb	0/35	-	2.97～18.8	0/35	-	2.97～4.95	0.0583（0.0500～0.227）	0.025
Hg	0/35	-	2.70～22.8	0/35	-	0.177～2.05	0.0122（0.00541～0.165）	0.005
Pb	0/35	-	2.97～7.92	9/35	0.541（0.446～2.76）	0.377～1.97	0.174（0.0507～5.59）	0.01