

有機性廃棄物の水熱処理による石油代替エネルギーの開発 ～炭化処理した食品廃棄物中金属のICPによる測定～

田中 健、松澤一幸^{*1)}

Measurement of metals in the carbide of food wastes by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer

TANAKA Takeshi and MATSUZAWA Kazuyuki^{*1)}

Effects of alkali and alkaline earth metal on measurements of 16 elements by ICP have been investigated. The carbide of OKARA used as the sample contains alkali and alkaline earth metals with high density. It has been that alkali and alkaline earth metals each other, and also influenced other metal determinations. In addition, alkali and alkaline earth metal were removed by using the chelate solid phase extracting method for metal determination in the real sample. The result of the treatment showed 1.1 times with Cd, 0.92 times with Cu, 0.69 times with Ni, 1.1 times with Zn comparing without the treatment, respectively.

1. 緒言

環境省委託研究である地球温暖化対策技術開発事業の一環として、有機性廃棄物のエネルギー利用の研究が行われている。その中で、食品廃棄物を水蒸気加圧処理した液状炭化物の利用が検討されている。今回、おからを原料として作製された液状炭化物の乾燥試料に含まれる 16 金属の含有量を高周波誘導プラズマ発光法 (ICP) で分析した。

ICP 測定は多元素を一斉に測定でき、感度も良いので様々な試料中の金属測定^{1,2)}、一日摂取量調査^{3,4)}や金属含有量パターンからの産地の特定⁵⁾など幅広く応用されている方法である。

今回の炭化物試料は一般食品と比較して、酸による有機物分解が難しく、アルカル及びアルカリ土類金属を多く含むために、ICP 測定で金属元素によっては増感作用や減感作用を生じることも考えられる。

そこで、炭化物を分析する場合の前処理法、酸濃度や塩分の影響など測定値に影響を及ぼすと思われる問題点について検討した。

2. 調査方法

2.1 調査試料

実試料を分析する前の前処理法や塩分の影響を検討するために昨年度に作製したおから炭化物の乾燥試料を混合したものをを用いた。また、実試料は今年度に作製されおから加熱処理炭化物の乾燥試料 11 検体とスラリー化燃料 1 検体を用いた。

2.2 調査項目

Al (アルミニウム) As (ヒ素) Ca (カルシウム) Cd (カドミウム) Cr (クロム) Cu (銅) Fe (鉄) K (カリウム) Mg (マグネシウム) Mn (マンガン) Na (ナトリウム) Ni (ニッケル) P (リン) Pb (鉛) S (イオウ) Zn (亜鉛) の 16 種類の金属を測定した。

2.3 測定方法

ICP 装置には IRIS Intrepid ICAP (サーモエレクトロン株式会社製) を用いた。

測定は、Al、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Ni、P、Pb、S、Zn は、測定モード：アキシシャル、ポンプ回転数：130rpm、RF パワー：1150W、ネプライザー流量：0.60L/min、補助ガス：0.5L/min、測定回数：3 回の条件で行った。

測定波長()は Al(1671.081, 3082.15, 3092.71, 3961.52) Ca(1838.01, 1840.06, 3158.87, 3179.33, 3933.66) Cd(2144.38, 2265.02, 2288.02) Cr(2055.52, 2061.49, 2677.16, 2835.63, 2843.25) Cu (2247.00, 3247.54, 3273.96) Fe (2382.04, 2395.62, 2404.88, 2598.37, 2599.40) K (7664.91) Mg (2790.79, 2795.53, 2802.71, 2852.13) Mn(2576.10, 2593.73, 2605.69, 2794.82, 2798.27) Na(5889.95, 5895.92, 8183.26) Ni(2165.56, 2216.47, 2316.04, 3414.76) P(1774.99, 1782.87, 1859.43, 2136.18, 2149.14) Pb(2169.99, 2203.53, 2614.18) S (180.731, 1820.34) Zn (2025.48, 2062.00, 2138.56) とした。また、Al の 1671 、Mn の 2795、2798 、Pb の 2614.18

は感度が低く、今回の標準液の濃度での検討には不適であった。

Pb は超音波ネプライザーによる測定も行った。超音波ネ

*1) 食品・毛皮革技術チーム

ブライザーは U5000AT+型を用いた。他の条件は前述と同じである。

As は付属装置としてヒ化水素発生装置 HYD-10 を用いた。条件は、HYD-10 のキャリアー流量：0.6L/min、本体はポンプ回転数：0rpm、ネブライザー流量：0L/min とした以外は同じで、測定波長()は As(1890.42、1937.59、1972.62)とした。

2.4 試料液の調整

2.4.1 前処理検討用試料液

おからの水蒸気加圧処理した炭化物を乾燥させた試料を混合したものを 0.5g を 100ml 石英製ビーカーに取り、ホットプレート上で硝酸-過酸化水素水分解後、乾固し、残さは 1N 塩酸 5ml で加熱溶解後、水で 50ml とした。

2.4.2 実試料

試料 0.25g に硝酸 10ml を加えマイクロウェーブで有機物の大部分を分解後、石英ビーカーに移し、硝酸-過酸化水素分解を行った。液量が 1ml 以下になるまで加熱濃縮後、0.1N 塩酸で 25ml とした。Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn はそのまま、Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、P、S は 0.1N 塩酸で適宜、5～50 倍希釈し、ICP 測定した。また、Cd、Cu、Ni、Zn についてはキレート抽出剤による処理も追加した。

As は試料 0.1g に硝酸 10ml、硫酸 0.5ml を加え硫酸-硝酸分解後、硫酸ヒュームの生じるまで加熱し、冷却後、水で 25ml とした。

Pb は低濃度まで測定する必要があることから、0.5g を硝酸-過酸化水素分解後 10ml としたものを追加した。

3. 結果及び考察

3.1 有機物分解法の検討

試料の前処理である有機物分解には、乾式分解法と湿式分解法がある。乾式分解法は Na、K、Ca、Mg、Cu、Zn、Fe、P 等、多くの金属の測定が可能で、有機物の分解に酸を使用しないか、又はほとんど使用しないクリーンな方法である。しかし、比較的低温度でも揮散しやすい As のような金属も同時に処理するには不適で、揮散の恐れのない湿式分解法が安全である。

また、湿式分解法には、硝酸、硝酸-過塩素酸、硝酸-過塩素酸-硫酸、硝酸-過酸化水素等がある。しかし、ICP 分析する場合には粘性のある硫酸を用いると、標準液と測定試料液の液性を同じにする必要がある。また、S も同時に測定する場合には硫酸は使用できない。今回は As、S も測定するので湿式分解で硫酸を用いないで、乾燥炭化物 0.5g を分解するのに適した方法を検討した。ホットプレートを使用した硝酸-過塩素酸、硝酸-過酸化水素、王水分解法とマイクロウェーブを用いた硝酸分解法を検討した。

その結果、王水分解では、加熱による酸の蒸発が早いことと、粉末状の試料が表面に浮いて液化しにくいことがわかった。硝酸-過塩素酸分解法は有機物が多いと急激に過塩素酸と反応して爆発の危険があり、有機物の多い状態では高温で加熱することは危険である。一方、硝酸-過酸化水素法では 0.5g の試料を約 2 時間で処理することができ、難分解性の有機物も比較的短時間に処理することができた。

そして、硝酸を使用したマイクロウェーブ法は 0.5g の試料を約 10 分の加熱でほとんどの有機物分解が可能であった。分解時間を調節することで、ほぼ完全に分解が可能である。有機物分解が不完全であっても、短時間で有機物の大部分を分解しており、さらに分解操作を行うにしても後の操作が簡便であり、密閉容器を使用するので突沸などの試料の揮散もなく、酸の利用効率も良く、環境に優しい分解法であり、最も優れた方法といえる。従って、実試料の分析では試料量を 0.25g に硝酸 10ml を加えマイクロウェーブ法で大部分の有機物を分解後、定容時に酸濃度を 1N 以下に調整することから、濃縮操作と少量の硝酸と過酸化水素で有機物分解操作を行うことにした。なお、As はヒ化水素法で測定するため、測定時の酸濃度を標準液と同じにすることで塩などの影響はほとんど受けないことから以下の検討事項からは除いた。

3.2 ICP 測定時の酸の影響

3.2.1 酸濃度

一般的にアルカリ金属は原子吸光測定や ICP 測定する場合、測定溶液の酸濃度の影響を受けやすいといわれている。

そこで、0.005～3.0N の塩酸または硝酸標準液を製して、酸濃度の影響を調べた。なお、標準液の金属の濃度は Al：0.5、Ca：5、Cd：0.01、Cr：0.05、Cu：0.2、Fe：2、K：5、Mg：1、Mn：0.2、Ni：0.1、P：5、S：5、Zn：0.5ppm とした。測定値は酸濃度 0.1N の標準液を ICP 測定した場合の濃度を 1.0 とし、それ以外の酸濃度の測定値は 0.1N の測定値に対する相対濃度とした。

酸濃度が 0.005～3.0N の範囲では大部分の金属は、測定値の差が 10% 以内に収まった。しかし、酸濃度が高くなると塩酸、硝酸にかかわらず測定値は僅かであるが減少した。その典型的なパターンの一例である Zn の結果を Fig.1-1 に示した。

一方、同じ金属でも測定波長が変わると大きく影響を受けるものもあった。そこで 10% 以上の差が認められたものを Fig.1-2～1-4 に示した。塩酸では K(766nm)、Cr(2677nm)、Cr(2836nm)、硝酸では Cd、Cr、Pb、Zn の一部の波長と P、S への影響が比較的大きかった。しかし、ICP 測定溶液の酸濃度が 0.1N から 1N の範囲では塩酸、硝酸にかかわらず、差はほとんどなく、測定誤差範囲内であり、むしろ、前処理や長時間の ICP 測定における時間的な測定値の変動の方が大きく影響する可能性がある。従って、酸濃度の影響は、

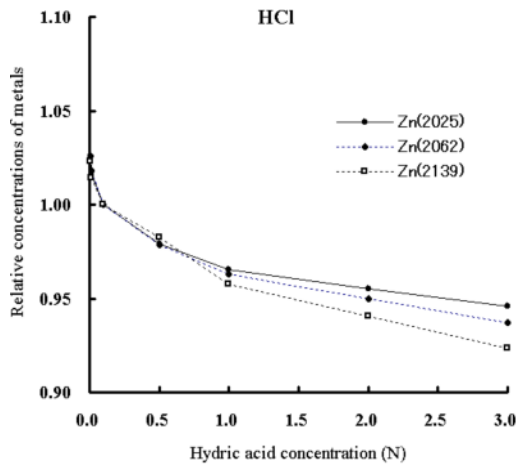


Fig.1-1 Effects of hydrochloric acid and concentration on measurement of Zn.

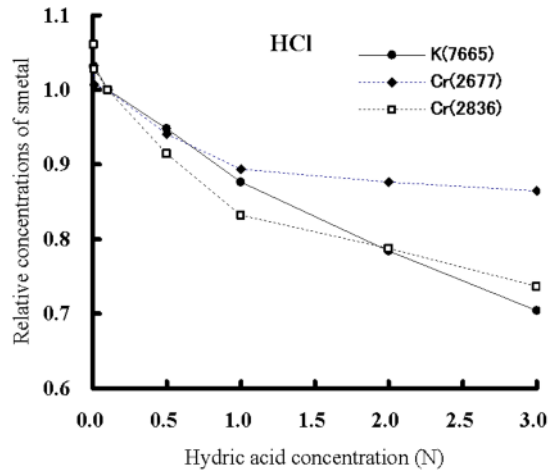


Fig.1-2 Effects of hydrochloric acid and concentration on measurements of K and Cr.

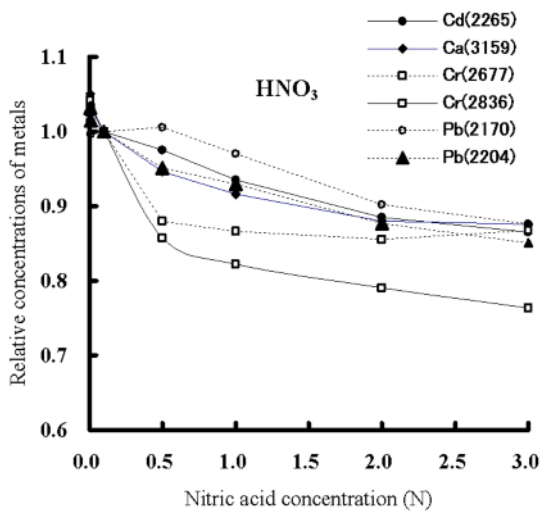


Fig.1-3 Effects of hydrochloric acid and concentration on measurements of Cd, Ca, Cr and Pb.

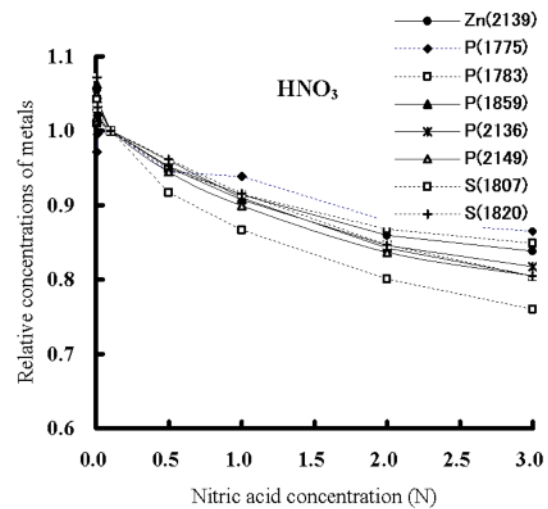


Fig.1-4 Effects of hydrochloric acid and concentration on measurements of Zn, P and S.

Fig.1 Effects of hydrochloric acid and nitric acid concentration on measurements of various metals.

標準液の酸濃度を、測定試料液の酸濃度に近くすること、無理なら 1N 以下の濃度にするることによって、比較的酸濃度の影響を受けやすいアルカリ金属についても測定誤差を少なくすることが可能である。

3.2.2 酸の種類

ICP 測定時の試料液に用いた酸の種類によって測定値が変化するかどうかを調べた。標準液を塩酸と硝酸で作製して測定値を比較したところ、酸濃度が 1N の場合、塩酸で作製した標準液は硝酸の場合と比較すると Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb で 5% 未満と酸による測定値の差はほとんどなかった。Cd、Zn、S、P では塩酸溶液の方が高く、Cd で 5~7%、Zn で 7~10%、S で 12~13%、P で 8~13% 高値であった。Na、K では塩酸溶液で低く、Na で約 9%、K で 15% 低値であった。従って、K、Na、P、S、Zn では標準液と測定試料液の酸の種類は同じであることが望ましいが他の金属ではほとんど変わらないことがわかった。

また、実試料では Fe、Mg、Na は有機物分解した試験溶液を 5 倍、Al、Ca、K、P、S は 50 倍希釈後 ICP 測定することから酸の影響はほとんどなくなること、Al、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn では硝酸 0.5N、塩酸 0.1N の混合液は 0.1N 塩酸と比較して、Zn で若干低値であるものの、他の金属は 5% 以内と誤差範囲内であったこと、試料の前処理では、有機物の分解後、酸濃度を一定にするため、乾固後、1N 塩酸で加熱溶解し、0.1N 塩酸溶液としていたが、場合によっては 1N 塩酸で完全に溶解しない金属もあったので、乾固せず、濃縮して硝酸が残っている状態で 0.1N 塩酸で定容、希釈して試験溶液とした。

3.3 測定時の塩の影響

今回検討した乾燥炭化物の金属濃度(mg/kg)は Al : 50、As : 1 未満、Ca : 7,000、Cd : 1.2、Cu : 20、Fe : 160、K : 4,500、Mg : 4,500、Mn : 14、Na : 200、Ni : 10、P : 6,000、Pb : 2.5 未満、Zn : 70、S : 1,400 である。実試料は 0.25g

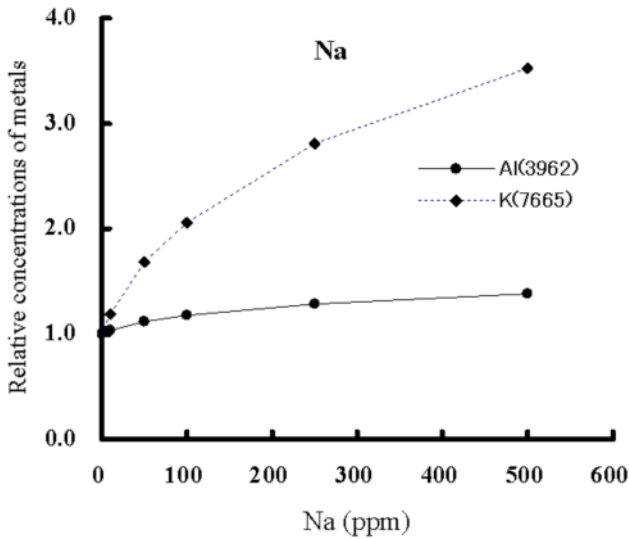


Fig.2-1 Effects of Na concentration on measurement of K and Al.

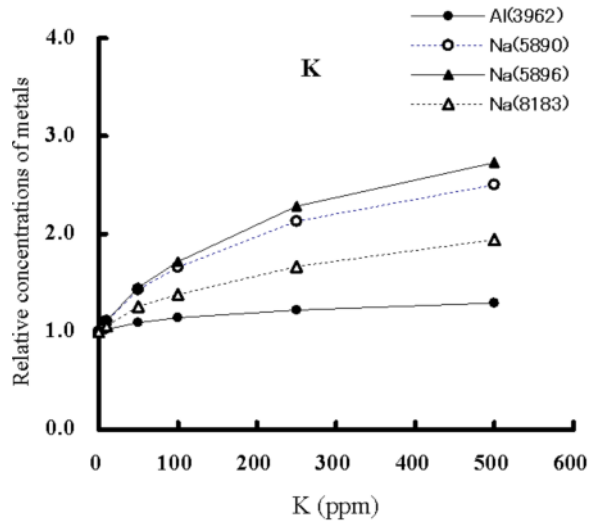


Fig.2-2 Effects of K concentration on measurement of K and Na.

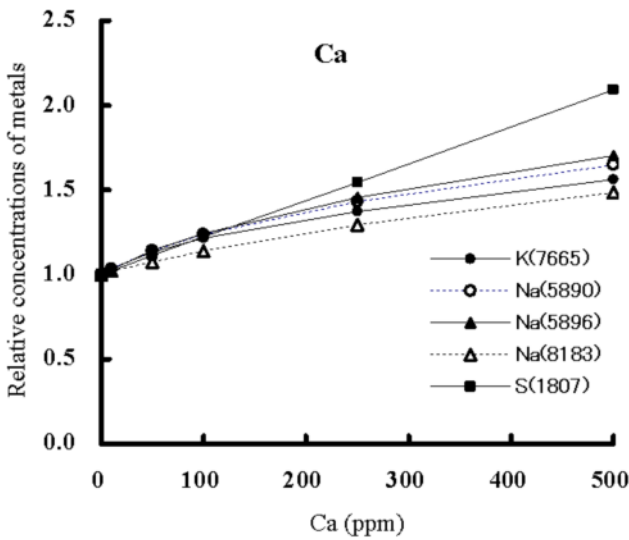


Fig.2-3 Effects of K concentration on measurement of K and Na.

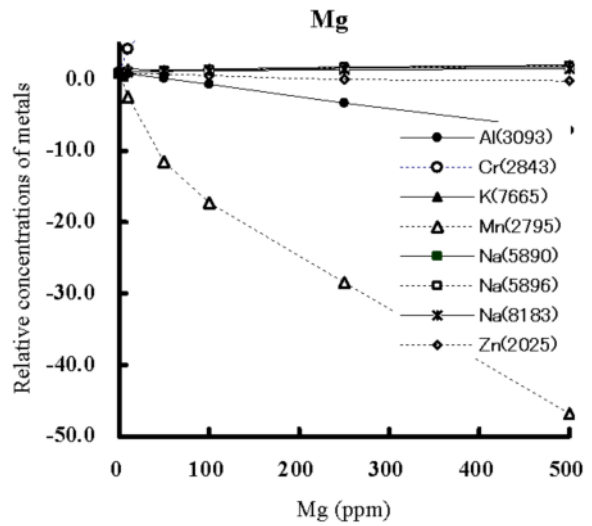


Fig.2-4 Effects of Mg concentration on measurement of Al, Cr, K, Mn, Na and Zn.

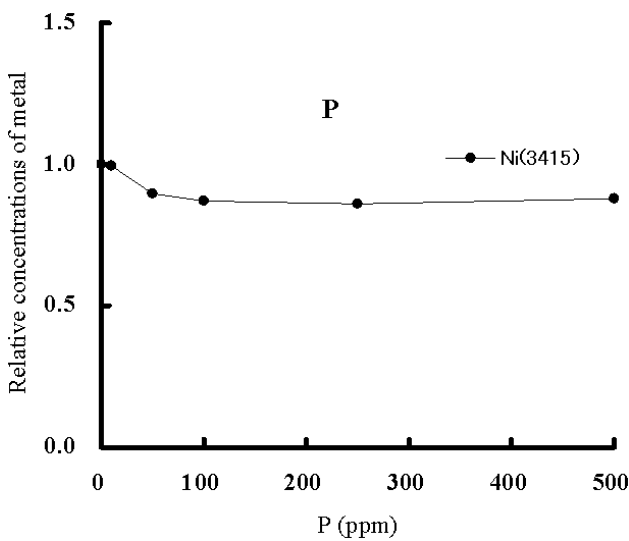


Fig.2-5 Effects of P concentration on measurement of Ni.

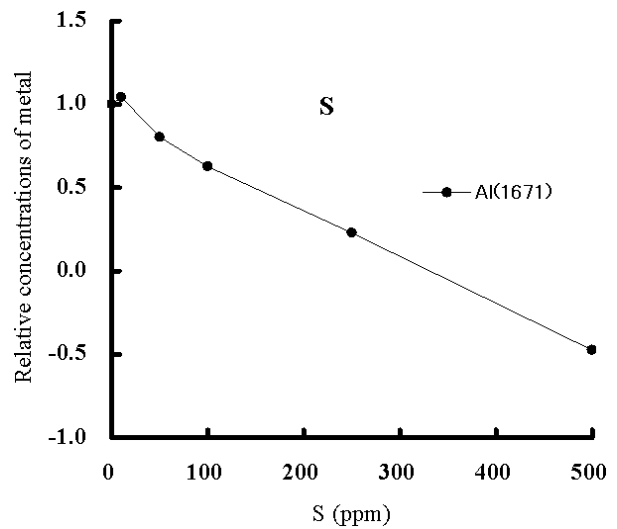


Fig.2-6 Effects of P concentration on measurement of Al.

Fig.2 Effects of Na, K, Ca, Mg, P and S concentrations on measurement of various metals.

を酸分解後 25ml とするので、測定溶液中の金属濃度はこの 1/100 となる。Ca、K、Mg、S、P はさらに希釈後測定するが、Pb、Cd などの微量金属は感度の面から、希釈せずに測定を行う。しかし今回用いた試料は、K、Ca、Mg、P、S を高濃度を含むため、微量金属の測定値に影響を及ぼす可能性がある。そこで、Na、K、Ca、Mg、P (リン酸態) 及び S (硫酸態) の影響を調べた。方法は、3.2 の標準液と同じ金属濃度で Na、K、Ca、Mg、P、S の濃度を 0~500ppm まで変化させたものを作製し ICP 測定した。

(1) Na の影響

Na 濃度を 0~500ppm の範囲で変化させて ICP 測定時の影響を調べた。Na 濃度が 0ppm の時の測定濃度を 1 とした相対濃度で示した。試料溶液中の調査対象金属濃度は試料を 100 倍希釈していることから、Na の測定時の濃度は 100ppm 以下となると考えられる。そこで、Na 濃度 100ppm で測定値が 10% を超えて増減するのは Al(1671、3962)、K(7665)のみであった。Al の 1671 はオートピーク調整がうまくいかず、感度が十分にとれていないことが考えられたので、今回は参考値とした。また、100ppm で 10% を超えて増減したものを Fig.2-1 に示した。

(2) K の影響

Na 同様に K 濃度を 0~500ppm の範囲で変化させた。K 濃度が 100ppm の時に 10% を超えて増感したのは Al と Na で、Al(1671)は 1.13 倍、Al(3962)は 1.18 倍、Na(5890)は 1.66 倍、Na(5896)は 1.72 倍、Na(8183)は 1.38 倍と Na はいずれの波長でも高い値を示した(Fig.2-2)。このことから、Na の測定では K 濃度の影響が少ない、低濃度領域で測定することが必要である。

(3) Ca の影響

Ca 濃度を 0~500ppm の範囲で変化させた。Ca 濃度が 100ppm の時に 10% を超えた増感したのは K、Na、S で K(7665)は 1.21 倍、Na(5890)と Na(5896)は 1.24 倍、Na(8183)は 1.14 倍と Na はいずれの波長でも高い値を示した(Fig.2-3)。

(4) Mg の影響

Mg では増感のみではなく減感したものもあった。濃度が 100ppm の時に 10% を超えた増減したのは Al、Cr、K、Mn、Na、Zn で Al(3093)は 0.7 倍、Cr(2843)は 12.4 倍、K(7665)は 1.44 倍、Mn(2795)は 17 倍、Na(5890)は 1.34 倍、Na(5896)は 1.38 倍、Na(8183)は 1.22 倍、Zn(2025)は 0.53 倍であった。Na はいずれの波長でも高い値を示した(Fig.2-4)。従って、Na、K は Na と K の相互間のみでなく Ca、Mg の影響も大きく受けることがわかる。

(5) P の影響

P では 100ppm の時に 10% を超えて減感したのは Ni(3415)のみで 0.87 倍であった(Fig.2-5)。P の濃度が 100ppm 程度では、今回の調査対象金属は影響を受けないことがわかった。

(6) S の影響

S では 100ppm の時に 10% を超えて減感したのは Al(1671)のみで 0.63 倍であった(Fig.2-6)。従って、S、P は感度が不十分な波長など一部を除いての測定値に影響しない。Ca、Mg は一部の波長で増減効果が認められ、金属によっては波長を選択する必要がある。また、アルカリ金属はアルカリ金属相互間、アルカリ土類金属の影響を大きく受けるので、これらの金属測定では、なるべく影響の少ない低濃度まで希釈して測定する必要がある。

3.4 キレート固相抽出剤によるアルカリ及びアルカリ土類金属の除去による効果

アルカリ及びアルカリ土類金属が他の金属測定への影響を調べるために、アルカリ及びアルカリ土類金属をキレート固相抽出剤で処理、除去し、その効果を調べた。

3.4.1 添加回収実験

試料 0.5g を酸分解後、0.1N 塩酸で 50ml とし、その 20ml に Al5.0、Cd0.1、Cr0.5、Cu2.0、Fe10、Mn2.0、Ni1.0、Pb0.5、Zn2.0ppm となるように加え、次いで、1.1M 酢酸アンモニウム 2ml を加え、希アンモニア水で pH5.6 とした溶液を、あらかじめ、アセトン 5ml、3N 硝酸 10ml、水 20ml、0.1M 酢酸アンモニウム 10ml で洗浄したノビアスキレート固相抽出剤に通し、水 20ml で固相を洗浄し、アルカリ及びアルカリ土類金属、P、S などの夾雑物を除去した。さらに、3N 硝酸 3.5ml で金属を石英ピーカー溶出させ、ホットプレートで加熱、濃縮し乾固後、残さを 1N 塩酸 2ml で加熱溶解した。水で全量を 20ml とし、0.1N 塩酸溶液とし、キレート固相抽出剤処理による回収率を調べた (Table1)。Cr、Mn は完全には固相抽出剤に保持されず、回収率は悪かった。その他の金属ではほぼ満足した回収率を得られたが、Al、Zn では 90% 程度の回収率にとどまった。

Table 1 Recovery of 9 elements from colume treatment.

Element (λ)	n	Measuremen volume			Recovery	
		Non added Mean \pm σ (ppm)	Added volume (ppm)	Added Mean \pm σ (ppm)	Mean \pm σ (%)	σ
Al(3082)	5	1.584 \pm 0.046	5.0	6.02 \pm 0.138	88.8 \pm 2.8	
Cd(2288)	5	0.004 \pm 0.000	0.1	0.10 \pm 0.001	99.1 \pm 0.6	
Cr(2835)	5	0.264 \pm 0.020	0.5	0.59 \pm 0.046	64.4 \pm 9.3	
Cu(3273)	5	0.697 \pm 0.008	2.0	2.62 \pm 0.023	96.3 \pm 1.1	
Fe(2599)	5	5.682 \pm 0.422	10.0	15.03 \pm 0.550	93.4 \pm 5.5	
Mn(2605)	5	0.583 \pm 0.047	2.0	0.96 \pm 0.334	18.9 \pm 16.7	
Ni(2316)	5	0.497 \pm 0.005	1.0	1.47 \pm 0.014	97.0 \pm 1.4	
Pb(2203)	5	0.023 \pm 0.007	0.5	0.49 \pm 0.005	94.3 \pm 1.0	
Zn(2138)	5	2.198 \pm 0.032	2.0	3.90 \pm 0.021	88.8 \pm 1.0	

*Added volumes were for the test solutions

3.4.2 溶解する酸濃度

固相抽出剤処理で 3N 硝酸 3.5ml で石英ピーカーに金属を溶出させた後、濃縮乾固後、1N 塩酸 2ml で加熱溶解するが、乾固後、1N 塩酸 2ml では残さが完全には溶解せず、

Fe の回収率が低下した場合もあった。1N 塩酸では多量に Al、Cr などの重金属類が含まれている場合は溶解が不完全な虞がある。溶解率の低下は測定値に大きく影響することから注意が必要である。従って、溶解時には濃い酸で溶解し、メスアップして酸濃度を 1N 以下にするのが安全である。実試料では硝酸による分解後、乾固させずに 1ml 以下まで濃縮後、0.1N 塩酸でメスアップすることにした。

3.5 実試料への応用

実試料は 0.25g を湿式分解の後、25ml にメスアップするために 100 倍希釈となる。しかし、昨年度の調査によれば 100 倍希釈でも、最も濃度の高い試料で Na 4.5ppm、K 62ppm、Ca 110ppm、Mg 23ppm、P 79ppm 程度となる。Na 以外は他の金属測定に影響する濃度レベルである。そこで、12 検体の実試料に固相抽出剤処理したところ非処理のものに比較して Cd で平均 1.11 倍、Cu で 0.924 倍、Ni で 0.69 倍、Zn で 1.12 倍の値を示した。Ni では測定時の溶液中濃度が 0.1ppm 未満のものが多く、低濃度であるため、マトリックスの影響が大きかったためと推測した。しかし、他の金属は固相抽出剤処理すると、Al では試料中濃度が高かったためか完全には吸着せず、Cr、Fe、Mn についても適用は不可であった。従って、固相抽出剤処理は手間をかける割にメリットは少なかった。また、Pb では定量下限値が 0.25mg/kg と低く、固相抽出剤処理の過程で、汚染が起こり、ブランク値が高く、適用不可になる場合もあった。Pb は、なるべく処理過程を少なくして、ブランク値を下げるのが大切である。その点、マイクロウェーブ処理は、処理後、濃縮、メスアップ、測定と操作過程が少なく、汚染の少ない方法と言える。今回は、As は別に前処理したが、試料 0.25g を前処理後、25ml にメスアップし Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb の測定にはそのまま、1ml は適宜希釈して K、Ca などの測定に、5ml は硫酸 0.5ml を加えて As 用に用い、必要に応じて 10ml を固相抽出剤処理すると効率的である。Pb の感度がとれない場合には試料 0.5g を分解後、10ml とし超音波ネブライザーで測定すると定量下限値は約 25 倍低くなる。また、試料が均一に採取できるのならば 0.1g をマイクロウェーブ処理後 10ml としても十分測定可能であった。

4. 結言

おから炭化物の金属を ICP 測定する場合の酸濃度、塩分濃度、固相抽出剤処理について検討した。

その結果 ICP 測定時の以下の点が明らかになった。

1. ICP 測定時に酸の濃度が高くなると塩酸、硝酸にかかわらず測定値は僅かであるが減少する。しかし、大部分の金属は、0.005 ~ 3.0N の範囲では測定値の差は 10% 以内であり、0.1N から 1N の範囲では塩酸、硝酸にかかわらず

K、P、S 以外は測定誤差範囲内であった。

2. 硝酸又は塩酸を用いた場合の標準液の測定値を比較すると酸濃度が 1N の場合 Cd で 5 ~ 7%、Zn で 7 ~ 10%、S で 12 ~ 13%、P で 8 ~ 13% 塩酸溶液の方が高値であった。逆に、Na で約 9%、K で 15% 低値であった。しかし、実試料では Cd 以外は試験溶液をさらに希釈後 ICP 測定することから酸の影響を考慮する必要はなかった。
3. 塩分の影響は Na、K のアルカリ金属は相互に、またアルカル土類金属の影響を受けるので、なるべく影響の少ない低濃度まで希釈して測定する必要があった。S、P は感度が不十分な波長など一部を除いて測定値に影響しなかった。Ca、Mg は一部の波長で増減効果が認められ、金属によっては波長を選択するする必要があった。
4. 固相抽出剤処理は、Cd、Cu、Ni、Zn については有効であったが、Al、Cr、Fe、Mn には使用できず、その使用可能範囲は狭く、測定差もあまりないことから、手間がかかる割には、有効性は少なかった。Cd、Cu、Ni、Zn などの微量金属の測定には固相抽出剤処理の代わりに測定数は増えるが標準添加法でマトリックス補正するのとも一方法と考えられる。

本研究は環境省委託研究、有機性廃棄物のエネルギー利用の一環として行った。

参考文献

- 1) Mahalingam, T. R., Vijayalakshmi, S., Prabhu, R. K., et al., Biol. trace Elem. Res., 57(3), 223-238(1997)
- 2) Oshima, H., Ueno, E., Saito, I., Matsumoto, H., Shokuhin Eiseigaku Zasshi, 45(5), 270-276(2004)
- 3) Noel, L., Leblance, J. C., Guerin, T., Food Addit. Contam., 20(1), 44-56(2003)
- 4) Hattori, H., Ashida, A., Ito, C., Yoshida, M., J. Nutr. Sci. Vitaminol (Tokyo), 50(6), 404-409(2004)
- 5) Terrab, A., Hernanz, D., Heredia, F. J., J. Agric. Food Chem. 52(11), 3441-3445(2004)