

表1. 各種カラムによるTCP異性体の保持時間の比較

カラムの種類	移動相	標準品	保持時間 (min)		
			<i>o, o, o</i> -TCP	<i>m, m, m</i> -TCP	<i>p, p, p</i> -TCP
Inertsil Ph-3	65% CH ₃ CN/水	9.3	9.3	9.4	9.2
TSKgel Octyl-80Ts	55% CH ₃ CN/水	11.0	11.3	11.1	10.9
TSKgel ODS-80Ts	80% CH ₃ CN/水	10.7	11.5	10.5	10.7

カラムサイズ: 4.6 mm×250 mm, 流速: 1.0 mL/min, カラム温度: 50°C, 注入量: 20 μL

表2. 主な異性体の検出感度の比較

	標準品	<i>o, o, o</i> -TCP	<i>m, m, m</i> -TCP	<i>p, p, p</i> -TCP
ピーク面積	20,400 (1.00)	17,800 (0.87)	17,200 (0.85)	24,900 (1.22)
ピーク高さ	1,010 (1.00)	930 (0.91)	890 (0.88)	1,290 (1.27)

TCP: 10 ppm

表3. ポリ塩化ビニル製品からの抽出率

含有量 (ppm)	抽出率 (%)	
	アセトン-ヘキサン (3:7)	アセトニトリル
手袋 (1,000)	91.9	100.2
ラップフィルム (1,000)	82.3	97.3
シート1 31,000	81.9	89.3
シート2 61,000	82.5	88.7
シート3 88,000	82.6	89.8

手袋、ラップフィルム: 細切後、TCP アセトン溶液を添加

表4. 各種固相抽出カートリッジによるTCP、DEHP及びDINPの溶出率

カートリッジの種類	溶出溶媒 (CH ₃ CN : 水)	溶出率 (%)		
		TCP	DEHP	DINP
Sep Pak C18	1 : 1	5.5	0.0	0.0
	2 : 1	97.6	0.4	0.4
	7 : 3	94.3	4.4	0.5
OASIS HLB	1 : 1	64.7	6.6	0.0
	3 : 2	81.5	24.7	0.4
	2 : 1	95.3	61.2	31.6
GL-Pak PLS-2	7 : 3	79.4	3.3	1.4
	3 : 1	81.2	13.9	5.6
	4 : 1	90.7	40.0	16.7

表5. ポリ塩化ビニル製品を用いた添加試験でのTCPの回収率

	PVC パウダー	手袋	ラップ フィルム	玩具	容器	パイプ
回収率(%)	84.7	90.6	89.6	92.5	92.6	86.7
S. D.	3.9	0.1	3.7	5.0	1.3	7.9

表6. TCP含有ポリ塩化ビニル製品でのTCPの回収率

	シート1	シート2	シート3
含有量(ppm)	31,000	61,000	88,000
回収率(%)	82.0	84.8	82.0
S. D.	0.8	0.5	1.7

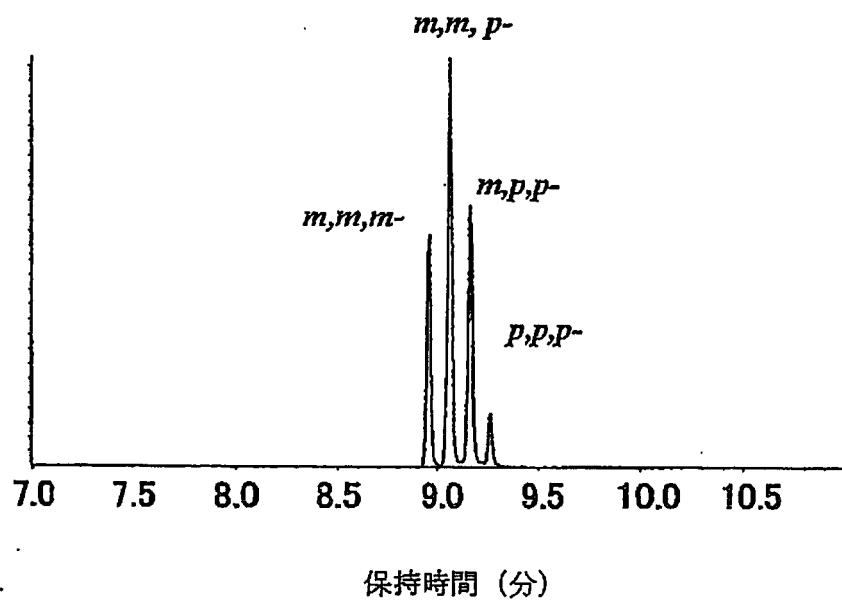


図1 クレゾールリン酸エステル（標準品）のGC/MS/トータルイオンクロマトグラム

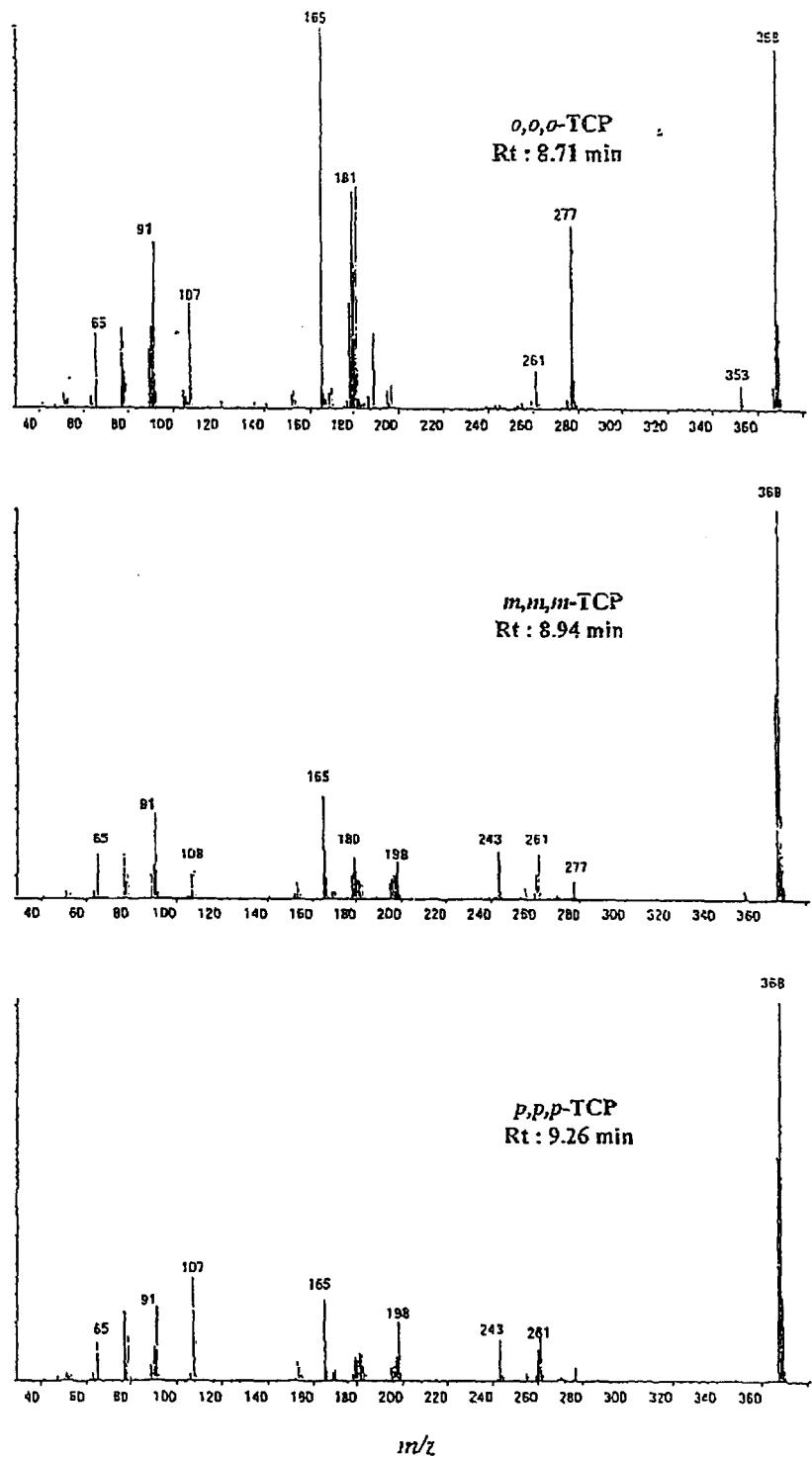


図2 *o, o, o-*、*m, m, m-*、*p, p, p*-クレゾールリン酸エステルの
保持時間及びマススペクトル

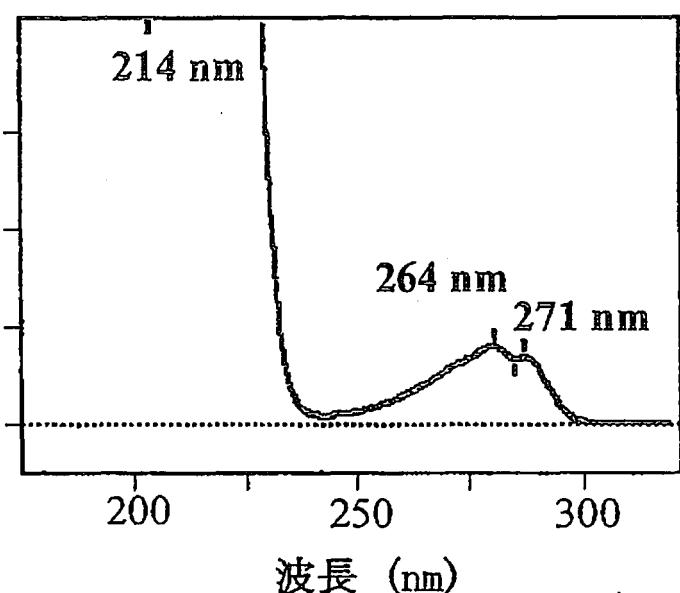


図3 クレゾールリン酸エステル標準品のUVスペクトル

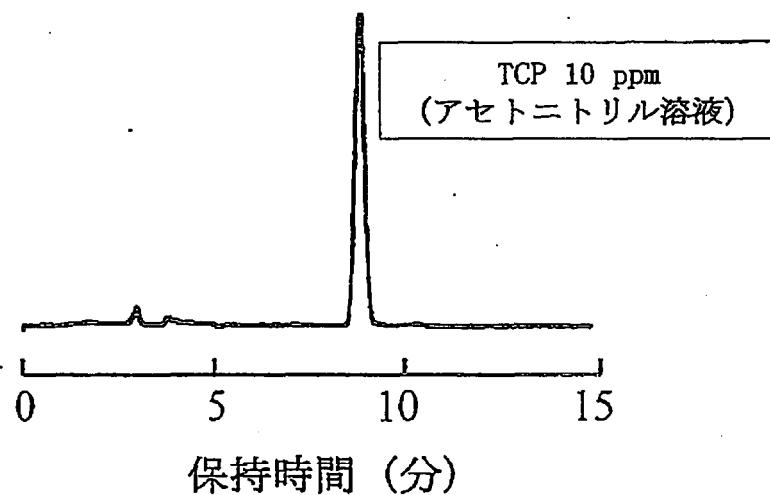


図4 Inertsil Ph-3カラムによるクレゾールリン酸エステル標準品のクロマトグラム

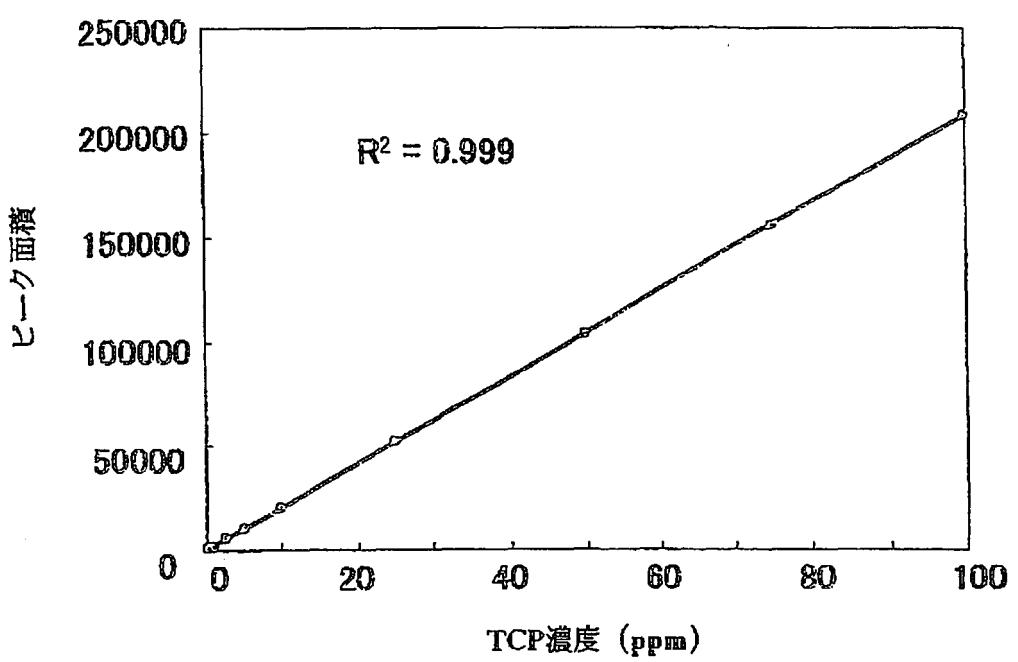


図5 クレゾールリン酸エステル標準品の検量線

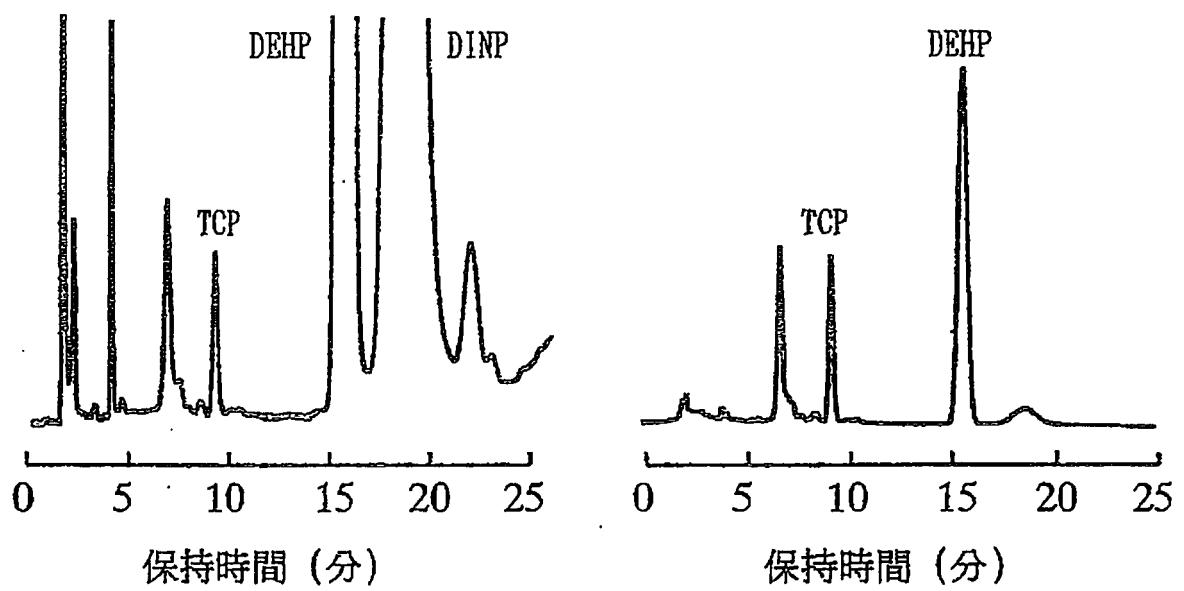


図6 固相抽出カートリッジによる可塑剤の除去効果

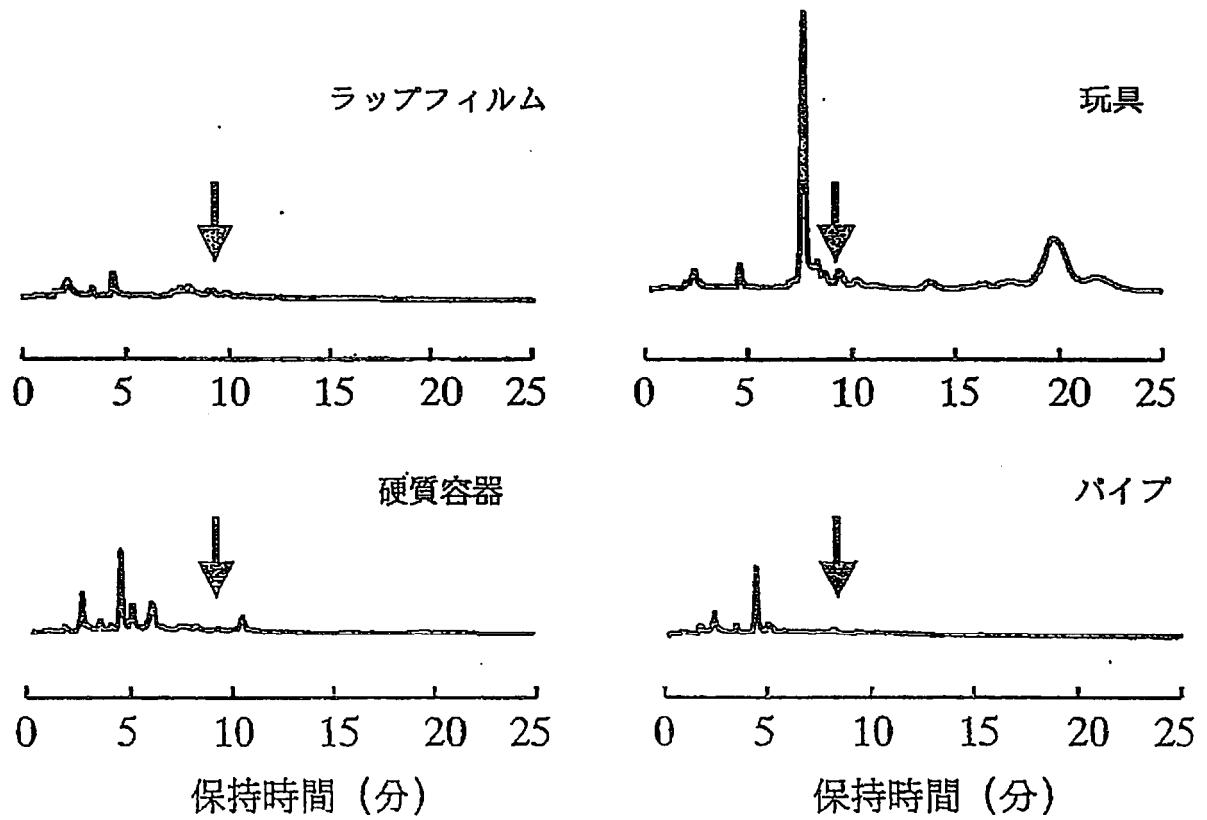


図7 各試料におけるHPLCクロマトグラム

<その2>合成樹脂カドミウムおよび鉛試験法の問題点とその改良

分担研究者 鎌田国広 東京都立衛生研究所

研究協力者 金子令子、船山恵市、羽石奈穂子 東京都立衛生研究所

A. 研究目的

食品衛生法では合成樹脂製の器具又は容器包装の一般規格材質試験（以下公定法と略す）において、材質中にカドミウムおよび鉛を100ppm以上含有してはならないとしている。当研究所の製品検査標準操作手順書（SOP）に従い市販のポリプロピレン製ストローを検査したところ、鉛200ppmを検出したが、公定法による検査では20ppmにすぎず違反とはならなかった。

公定法では灰化時硫酸を加えるため、試料材質中の金属が硫酸塩となり酸不溶の沈殿を生成する場合がある。硫酸鉛は難溶性塩のため沈殿物に吸着されやすいことから、当研究所のSOPでは多くの金属が水溶性の塩化物となり沈殿物が少なくなるような塩酸処理を加えている。今回このように試験法によって測定値に大きな差異が認められたのは、試料中に存在する金属が公定法における測定を妨害したためと推定された。そこでこの原因を解明し、さらに試験法を改良することを目的として本研究を実施した。

B. 研究方法

1. 試料

市販のポリプロピレン製ストロー4試料
(白地に縞模様の着色があるものは各色毎に1検体とした)

試料1：中国製3色(赤、青、緑)の3検体

試料2：タイ製4色(赤、青、緑、黄)の4

検体

試料3：日本製3色(赤、青、黄)の3検体

試料4：日本製着色が無く半透明の1検体

なお、試料2赤は違反品であって、市場から回収の措置がとられたものである。

2. 試薬

カドミウム、鉛、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、バリウム：各1000ppm標準液、和光純薬工業（株）

イオウ：1000ppm標準液、Spex製（USA）
硫酸、塩酸、硝酸：精密分析用、和光純薬工業（株）

カドミウムおよび鉛標準溶液：カドミウムおよび鉛標準液を0.1mol/L硝酸を用い、1ppm、10ppmおよび100ppmになるように希釈した。

3. 装置

原子吸光光度計：日立製作所（株）偏光ゼーマンZ-5300型

蛍光X線分析装置：理学電機工業（株）RIX3000型

ICP(誘導結合プラズマ)発光分光分析計
：日本ジャーレルアッシュ（株）IRISアドバンテージ

4. 試験溶液の調製法

公定法と塩酸処理を加えたSOP法による測定値の比較を行うため、それぞれの試験法に従い試験溶液を調製した。

1) 公定法

一般規格材質試験に記載の試験法に準じたが、操作の便宜上および市販試料が少ないことから、以下のように変更して試験を行った。

試料0.5gを耐熱性ガラスビーカーに採り、硫酸2ml（硫酸添加量は充填剤の多い試料では1g当たり3~5ml必要であるという報告²⁾がある）を加えて徐々に加熱し、大部分の硫酸分を蒸発させた後、ホットプレート上で乾固した。その後電気炉に入れ450°Cで灰化した。ビーカーの内容物を硫酸で潤して再び加熱し、ほとんど白色の灰分が得られるまでこの操作を繰り返し行った。この残留物に0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、鉛の試験溶液とした。更にこの試験溶液1mlを採り、0.1mol/L硝酸を加えて10mlとし、カドミウムの試験溶液とした。

2) 塩酸処理法

上記の公定法と同様の操作で灰化した後、塩酸(1→2)5mlを加えかき混ぜて、水浴上で蒸発乾固した。冷後0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、カドミウムおよび鉛の試験溶液とした後、公定法と同様に操作した。

5. 原子吸光分析

公定法および塩酸処理法により調製した試験溶液および標準溶液を原子吸光光度計を用いて測定し、定量を行った。

測定条件

波長：カドミウム228.8nm、鉛283.3nm、
バリウム233.5nm

検出限度：カドミウム1ppm、鉛10ppm
バリウム1ppm

6. 蛍光X線定性分析

径30mmの試料ホルダーにストローを切断して装着し、試料材質中に含まれる金属元素を蛍光X線定性分析法により測定した。

測定条件

X線管球：ロジウム

管電圧、管電流：50kV, 50mA

ピーク角度(2θ Scan)：

Pb-Lα 33.9°, Cr-Kα 69.3°

Ba-Kα 11.0°, Ca-Kα 113.1°

K-Kα 136.7°, Ti-Kα 86.1°

Zn-Kα 41.8°, S-Kα 110.8°

Cu-Kα 45.0°

7. ICP発光分光分析

原子吸光分析に供した試験溶液の一部及び標準溶液をICP発光分光分析計を用いて測定した。

測定条件

分析線波長：カドミウム228.802nm、
鉛220.353nm

検出限度：カドミウム0.1ppm、鉛1ppm

8. 各種金属類共存下の鉛およびカドミウム添加回収試験

各種金属標準液1mlに鉛およびカドミウム標準溶液(100ppm)を各1ml添加して、公定法および塩酸処理法により試験を行った。

9. 試料を用いた鉛およびカドミウムの添加回収試験

試料0.5gを採り鉛およびカドミウム標準溶液(100ppm)を各1ml添加して、公定法および塩酸処理法により試験を行った。

10. 試料材質中バリウム量の測定

試料0.5gを採り硫酸を加えず灰化した後、塩酸処理法と同様に操作した。

C. 研究結果および考察

食品衛生法では合成樹脂製の器具又は容器包装一般規格材質試験カドミウム及び鉛において、以下のように定めている。

「試料1gを白金製又は石英製の蒸発皿に採り、硫酸10滴を加えて徐々に加熱し、大部

分の硫酸分を蒸発させた後、直火上で乾固する。引き続き火力を強めながら、これを450°Cで加熱して灰化する。蒸発皿の内容物を硫酸で潤して再び加熱し、ほとんど白色の灰分が得られるまでこの操作を繰り返し行う。ポーラログラフ法を用いる場合にあっては、この残留物に電解液10mlを加え、時々かき混ぜて3時間放置し、試験溶液をする。原子吸光光度法を用いる場合にあっては、この残留物に0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、鉛の試験溶液とする。更にこの試験溶液1mlを採り、これに0.1mol/L硝酸を加えて10mlとし、カドミウムの試験溶液とする。これらの試験溶液について、ポーラログラフ法又は原子吸光光度法により、カドミウム及び鉛の試験を行うとき、これに適合しなければならない。」³⁾

1. 試料測定結果

市販のストロー4試料11検体について公定法および塩酸処理法により試験溶液を調製した後、鉛およびカドミウムを測定し、結果を表1に示した。鉛が検出されたのは試料1緑、試料2赤、試料3赤であった。そのうち試料2赤および試料3赤は公定法と塩酸処理法の測定値が一致し、それぞれ140および70ppmであった。しかし試料1緑は塩酸処理法では200ppmであったが、公定法では20ppmであり、測定値に10倍の開きがあった。その他の試料8検体からは検出されなかつた。またカドミウムは4試料11検体全てで検出されなかつた。

2. 元素分析結果

試験法による大きな測定値の差異は、試料材質中に含まれる無機物質が公定法の測定を妨害することが原因であると考えられた。合成樹脂には着色剤の他、安定剤、充填剤などの無機物質を多量に含有するものがある。そこで蛍光X線定性分析により試

料中の金属元素を測定し、結果を表2に示した。1. 試料測定結果において鉛が検出された試料1緑、試料2赤および試料3赤に鉛が認められた。イオウ、カリウム、カルシウムは全ての試料、チタンは試料4を除く試料1~3の10検体に認められた。クロムは試料1緑、試料2赤および試料3赤に銅は青および緑の4検体、バリウムおよび亜鉛は試料1の3検体に認められた。

鉛とクロムの検出試料が一致することから鉛はクロム酸鉛として添加されたことが推定された。クロム酸鉛は黄色の顔料であり、試料1緑は青の顔料と共に緑色を出すため、試料2赤および試料3赤は赤色の色調を変えるために黄色顔料が用いられていると考えられた。

イオウ、カリウム、カルシウム化合物は安定剤や充填剤であり、チタン化合物は顔料や充填剤として添加される。銅は青色の顔料であり、青と緑の試料から検出された。

バリウム化合物は顔料や充填剤、亜鉛化合物は安定剤、充填剤、顔料として用いられる。バリウムと亜鉛は公定法の測定値が低かった試料1緑を含む試料1の3検体のみに認められたことから、これらの金属が鉛の測定に影響を及ぼしている可能性の高いことが推測された。

3. バリウムまたは亜鉛の影響

そこでバリウムと亜鉛の試験溶液調製に及ぼす影響を標準液を用いて検討した。バリウムおよび亜鉛標準液1ml(1000μg)に、鉛およびカドミウム100ppm標準溶液を各1ml(100μg)添加し、公定法および塩酸処理法により試験溶液を調製し回収率を求めた(表3)。

いずれの方法でも亜鉛添加では鉛、カドミウムの回収率は良好であった。しかしバリウム添加では公定法で鉛13%、カドミウ

ム90%、塩酸処理法で鉛65%、カドミウム100%であり、公定法において著しい鉛回収率の低下が認められた。

そこでバリウムの回収率に与える影響を検討するために、バリウム標準液を100～1000ppmの間で0.1mol/L硝酸溶液の5段階に希釈し各1ml (100～1000μg) を採り、鉛およびカドミウム100ppm0.1mol/L硝酸溶液を各1 ml (100 μg) 添加し、公定法および塩酸処理法により試験溶液を調製し、回収率を表4に示した。

公定法の回収率はバリウム100 μg添加で鉛は78%であったが、添加量が増加するに従い低下し、バリウム1000 μg添加ではわずか13%であった。また、カドミウムはバリウム添加量300 μg以下では100%であり、500 μg、1000 μgで97%、90%と若干低下したが大きな影響はみられなかった。

一方、塩酸処理法における鉛の回収率はバリウム300 μg以下では90%以上であり、500 μg、1000 μg添加で82%、65%と公定法よりはるかに良い回収率が得られた。しかし、バリウム1000 μg共存下での65%は、回収率としては十分とはいえないかった。一方、カドミウムは1000 μg添加まで100%回収された。

4. 他の金属類の影響

合成樹脂には着色剤の他、安定剤、充てん剤など無機物質を多量に含有するものがあるため、添加される可能性のある15種類の金属標準液各1ml(1000 μg)を添加し、鉛、カドミウムの回収率への影響を検討した。

結果は表5に示したように、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、イオウ、カリウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、銅添加では公定法、塩酸処理法とも鉛、カドミウム回収率に影響しなかった。またチタン、アルミニウム添加では公定法で鉛

回収率95%、94%と若干低かったが塩酸処理法で100%に改善された。カドミウム回収率はアルミニウム添加で97%と若干低かったが塩酸処理法で改善された。ケイ素添加では公定法で鉛回収率77%、塩酸処理法で97%と、多少の影響が示唆されたが、カドミウム回収率には影響しなかった。また回収率低下のみられたチタン、アルミニウム、ケイ素、バリウムでは、試験溶液に白色沈殿が認められ（表5）、これが回収率に影響を与えていていると考えられた。また試料2赤および試料3赤に含有されていたイオウ、カリウム、カルシウム、チタンは、いずれの回収率にもほとんど影響のないものであった。

5. 市販ストローを用いた鉛、カドミウムの添加回収試験

市販のストロー4試料10検体に鉛、カドミウムを各100 μg添加したときの、公定法および塩酸処理法による回収率を表6に示した。

バリウムが含有されている試料1の3検体は公定法では鉛の回収率は9～18%と全て低かったが、塩酸処理法では80～89%と大きく改善された。一方、カドミウム回収率は両試験法ともほぼ100%であり、影響を受けなかった。バリウムが含有されていない試料2、3および4の7検体の鉛およびカドミウム回収率もすべてほぼ100%であり両試験法とも影響はなかった。

また試料4にバリウム1000 μg添加したときの回収率は、公定法では鉛9%、カドミウム94%、塩酸処理法では鉛50%、カドミウム100%であり、鉛の回収率は標準溶液のみの添加試験より若干低かった。

6. 市販ストロー材質中バリウム量の測定

バリウムの含有が確認された試料1の3検

体のバリウム量測定を試みた。バリウムは硫酸を加えて灰化すると酸不溶性の硫酸バリウムとなるため¹⁾、硫酸を加えずに灰化して測定を行った。しかし試験溶液に白色沈殿物が多量に存在し測定値は3検体とも30ppm前後と低かった。そこで白色沈殿物を蛍光X線定性分析により測定した結果、バリウム、イオウ、およびチタンが検出された。このことから、沈殿物は硫酸バリウムと酸化チタンと推測された。硫酸バリウムは難溶性のため、酸溶液に一部しか溶解せず測定値が低かったと考えられる。

以上より、バリウムは硫酸バリウムとして試料1に添加されていたと推定されるが、硫酸バリウムは極めて難溶解性で湿式法など他の灰化法によても測定することはできず、試料1材質中のバリウム含有量を求めるることはできなかった。しかし表6における試料1の鉛およびカドミウム添加回収率と表4におけるバリウム共存下の添加回収率の比較により、試料1のバリウム量は500 μg /0.5gすなわち1000ppm程度であると推定される。硫酸バリウムは業界自主基準で使用できる添加剤として収載されており、合成樹脂にはしばしば充てん剤や色材として添加される⁵⁾。

7. 塩酸処理法における塩酸添加量の検討

表4に示すように塩酸処理法において鉛の回収率は、バリウムの共存量が500 μg 以下では80%以上と良好であるが1000 μg では65%と若干低く、大幅に改善されているが必ずしも良好とはいえないかった。そこでバリウム1000 μg 共存下の塩酸添加量が鉛回収率に及ぼす影響の検討を行い、結果を表7に示した。塩酸処理法では塩酸を2倍に希釈して加えていたが、希釈せずに添加量を増加させたところ、10ml以上の添加で80%

以上の良好な回収率が得られた。

8. バリウム共存下の鉛回収率低下の原因

試験法により鉛の測定値に大きな差異あった市販ストローはバリウムが含有されていた。また、試験溶液中に沈殿物が認められるものに鉛およびカドミウム回収率の低下が認められ、特にバリウム共存下で大きな影響が認められた。このことから硫酸バリウム沈殿物への鉛の吸着が測定値を大幅に低下させたものと推察された。

硫酸バリウムと硫酸鉛は結晶構造が同形であり、バリウムと鉛のイオン半径はほぼ同程度であるため、硫酸鉛は硫酸バリウムの結晶格子の内部に入りイオン交換が起こる。このため硫酸バリウムの結晶中に鉛が分散された固溶体が生成され、不溶化することが知られている^{1,6)}。

一方、塩酸処理法では良好な回収率が得られたが、これは塩酸が結晶中に入り、吸着された鉛が塩化鉛になることにより、溶解性が上がるとともに、結晶構造が変化するため硫酸バリウムから遊離すると考えられる。以上より、公定法は、試料中に金属元素が共存していても、ほとんどの金属元素はカドミウムおよび鉛回収率に影響を及ぼさないが、バリウムが共存している場合には、著しく鉛回収率が低下するが、簡便な塩酸処理を追加することにより、大幅に回収率が上がることが判明した。

9. ICP発光分光分析法と原子吸光光度法による測定値の比較

ICP発光分光分析法は鉛とカドミウムを同時に測定できる利点があり、近年、試験機関への普及は著しい。そこで、本試験法による試験溶液について、ICP発光分光分析法と原子吸光光度法による鉛とカドミウムの測定値を比較し、表8に示した。試料は表6の塩酸処理を行ったものを使用した。

その結果、ICP発光分光分析法では、分析線波長鉛220.353nm、カドミウム228.802nmにおける測定値が、原子吸光光度法によるものといずれの試料においてもよく一致していた。

D. 考察

食品衛生法の鉛の材質試験の解説によると、この試験は、安価な鉛化合物が添加剤として使用されることが多い一般製品用の材料が食品用へ誤用されることを防ぐ見地から設定されている^{2,3)}。100ppm以下では着色剤や安定剤としての効果が認められないことから、監視効率を考慮して100ppmという有害物質にしては高い限度を設けてあり、100ppm以下であれば入れてもよいということではなく本質的に食品用途のプラスチックには鉛化合物を使用してはならないことが趣旨であるとされている⁹⁻¹²⁾。

製品中に規格値の100ppmを超える鉛を含有しているにもかかわらず、公定法ではバリウムの共存により測定が妨害され検出値が低くなるということは適当ではない。そのため、試験法を改良し、いつも正しい含有量が検出できるようにする必要がある。

また、公定法には試料の灰化時に「ほとんど白色の灰分が得られるまで」硫酸を加えて加熱する操作を繰り返すように記載されているが、これまでの経験から有色の金属化合物が含まれている場合には十分に灰化しても白色とはならない場合がある。そこで、この部分については「十分に灰化するまで」と記載するのが適当と考えられる。

さらに、この合成樹脂の一般規格におけるカドミウム及び鉛試験法では金属の測定を原子吸光法またはポーラログラフ法により測定することとなっている。しかしポーラログラフ法は有害物質である水銀を多量

に使用することから、現在ほとんどの試験検査機関で使用しておらず、また指定機関の設置要件からも削除された。原子吸光光度計は広く普及しており、ポーラログラフ法と同等またはそれ以上の感度を有している。また、器具又は容器包装の陶磁器、ゴム、金属缶のカドミウム、鉛の公定試験法は原子吸光のみで測定することとなっている。そこで、本試験法のポーラログラフ法の併記を削除すべきである。

一方、ICP発光分光分析法は、多元素を同時測定できる有用さから、近年導入する試験検査機関が増えており、本試験法においても、鉛とカドミウムを同時に測定できる利点がある。そこで、ICP発光分光分析法と原子吸光光度法による鉛とカドミウムの測定値を比較したところ、両者はよく一致し、ICP発光分光分析法は原子吸光光度法と同等の測定精度を有することが確認できた。そのため、合成樹脂一般規格のカドミウムおよび鉛試験法にICP発光分光分析法による測定を併記することが望まれる。

E. 結論

食品添加物等の規格基準・合成樹脂一般規格のカドミウムおよび鉛の材質試験において、試料中にバリウムが存在していると、鉛は試験溶液調製時に生成した硫酸バリウムに吸着され、著しく測定値が低下することが判明した。しかし灰化後塩酸を加えて処理を行うことにより、鉛回収率の大幅な改善が認められた。このことから鉛含有量を正確に測定するため、現在の試験法に塩酸処理法を加える必要がある。

また試料の灰化時、有色の金属化合物が含まれている場合は十分に灰化しても白色とはならない場合があるため、「ほとんど白色の灰分が得られるまで」よりも「十分

に灰化するまで」という記載が適当である。

また、測定装置については、有害金属である水銀を使用するポーラログラフ法を削除し、原子吸光光度法とともに、鉛とカドミウムを同時に測定できるICP発光分光分析法を併記することが望まれる。

以上の結果から、以下に試験法の改正案を示す。

「試料1gを白金製又は石英製の蒸発皿に採り、硫酸4mlを加えて徐々に加熱し、大部分の硫酸分を蒸発させた後、直火上で乾固する。引き続き火力を強めながらこれを450℃で加熱して灰化する。蒸発皿の内容物を硫酸で潤して再び加熱し、十分に灰化するまでこの操作を繰り返し行う。この残留物に塩酸10mlを加えかき混ぜて、水浴上で蒸発乾固する。冷後0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、鉛の試験溶液とする。更にこの試験溶液1mlを採り、これに0.1mol/L硝酸を加えて10mlとし、カドミウムの試験溶液とする。これらの試験溶液について、原子吸光光度法またはICP発光分光分析法により、カドミウム及び鉛の試験を行うとき、各100ppm以下でなければならない。」

F. 文献

- 1) 日本化学会編：実験化学講座（続）
2 分離と精製、175～177 (1967)
- 2) 辰濃隆：食品衛生研究、28、75～82 (1978)

- 3) 厚生省生活衛生局監修：平成14年版
食品衛生小六法、1190 (2001)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解
2000、587 (2000)
- 5) ポリオレフィン等衛生協議会：ポリ
オレフィン等合成樹脂製食品容器包
装に関する自主基準第3版改訂版、
43 (1997)
- 6) 鎌田仁：分析化学－1、254～255
(1968)
- 7) 辰濃隆：食品衛生研究、23、951
～971 (1973)
- 8) 厚生省環境衛生局食品化学課：食
用プラスチック衛生学、88～90
(1980)
- 9) 入村和子：食品衛生研究、29、647
～669 (1978)
- 10) 日本薬学会：衛生試験法・注解
2000、378 (2000)
- 11) 厚生省生活衛生局：食品衛生検査
指針、577～578 (1994)
- 12) 食品包装法規研究会：食品包装と
衛生規格、262 (1989)

G. 健康危険情報

なし

H. 研究発表

なし