衛生化学
EISEI KAGAKU
31(1) 24-31 (1985)

高速液体クロマトグラフィーによる土壌及び底質中の
多環芳香族炭化水素の簡易分析法

嵐谷奎一,^a 吉川正博,^b 児玉 泰^b
産業医科大学医療技術短期大学^a
産業医科大学医学部衛生学教室^b

A Simplified Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Soil
and Sediment by High Performance Liquid Chromatography

KEIICHI ARASHIDANI,^a MASAHIRO YOSHIKAWA^a
and YASUSHI KODAMA^b

Section of Occupational Hygiene, School of Medical Technology,
University of Occupational and Environmental Health,^a and
Department of Environmental Health, School of Medicine,
University of Occupational and Environmental Health,^b
1-1 Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu 807, Japan

(Received October 20, 1984)

A simple and rapid analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil and sediment by high performance liquid chromatography (HPLC) was investigated.

The following method was used for the analysis; soil and dried sediment samples were sieved through a screen (32 mesh) for removing large particles. PAHs in the soil and sediment samples were extracted with 4 ml of acetonitrile for 15 minutes by using a ultrasonic apparatus, and then PAHs in the supernatant was separated and determined by HPLC [guard column: (35 mm × 4.0 mm, i.d.) and analytical column (250 mm × 4.0 mm, i.d.) packed with LiChrosorb RP 18 (5 μm), mobile phase: acetonitrile-water (9:1, v/v), flow rate: 1.5 ml/min] with UV and fluorescence detectors.

This method was applied to the analysis of PAHs in soil and sediment and eleven PAHs were identified. Recovery rates of PAHs from soil and sediment were 101.0% and 99.1% for benzo(a)pyrene (BaP), 98.8% and 99.4% for perylene, and 102.5% and 98.2% for benzo(k)fluoranthene (BkF), respectively. An apparent correlation was found between particle size of soil and distribution rate of BaP and perylene. The BaP contents in soil decreased with increasing the depth from the surface. PAH contents in soils sampled at the road sides of Kitakyushu high way in March 1983 were ranged from 13.9 to 175 ppb for BaP, 11.7–171 ppb for BkF, 3.5–76.4 ppb for perylene and 20.8–273 ppb for benzo(ghi)-perylene. BaP contents in soils sampled from the road side in Orio area were 656–1630 ppb. PAH contents in sediment which were sampled in Onga river in October 1983 were ranged from 6.4 to 82.9 ppb for BaP, 2.8–38.3 ppb for BkF and 2.7–27.2 ppb for perylene. BaP contents in sediments obtained from the polluted area of Wakamatsu harbor were 1150 ppb and 12400 ppb.

In this method several kinds of PAHs in soil and sediment including carcinogenic BaP can be analysed easily.

Keywords—polynuclear aromatic hydrocarbon; soil; sediment; HPLC; determination

緒 言

工場排煙、自動車排ガス、廃棄物の焼却等によって、大気中に放出された粉じん中には発癌性のベンゾ(a)ピレン(BaP)やその他の多環芳香族炭化水素(PAH)が存在する。^{1,2)} これら放出された粉じんは地表に落下して

土壌を汚染し、また雨水等によって河川に流れ込んで水域汚染に関与する可能性がある。したがって、大気、土壌及び底質中のPAHの存在量を調べることは、環境汚染の程度を知る上においても、諸生物への影響を知る上においても重要であると考えられる。土壌及び底質中の

PAH 分析に関する報告⁹⁻¹⁶⁾は数多くあるが、最近急速に発達してきた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によって土壌及び底質中 PAH を分析した既報文献は極めて少ない。そこで、環境汚染物質の代表的な指標として注目されている BaP を含む数種の PAH を土壌及び底質より簡易に分析する方法について検討した。すなわち超音波抽出、HPLC を組み合わせた分析法を、土壌及び底質中の PAH の分析に適用し、満足すべき結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試薬及び分離カラム 抽出及び移動相試薬——アセトニトリル (液体クロマトグラフ用試薬、和光純薬)。

標準試薬——ベンゾ (*a*) ピレン (BaP), ペリレン, ビレン, ベンゾ (*ghi*) ペリレン (BghiP), コロネンは Aldrich Chemical 社製, ベンゾ (*k*) フルオランテン (BkF) は RK. Chemical 社製, その他の PAH は和光純薬社製をそれぞれ用いた。

HPLC 用カラム——ガードカラム (35 mm×4.0 mm, i. d.) と分離カラム (250 mm×4.0 mm, i. d.) に LiChrosorb RP 18. 粒径 5 μ m (E. Merck) をスラリーソルベント法により均一に充填した。

2. 装置 分離装置——日立 638 型高速液体クロマトグラフ。

検出器——UV モニター, 254 nm (日立製作所)。日立 650-10 LC 分光蛍光光度計。

抽出器——超音波発生装置 (超音波出力, 240 W, Smithkline)

3. PAH 標準液の調製 PAH 標準物質それぞれ 3—10 mg を正確に秤量後、アセトニトリル 10 ml に溶解して標準原液とし、実験目的に応じてそれらをアセトニトリルで希釈した。なお、土壌及び底質中からの PAH 回収率測定用標準液は標準原液をエーテル希釈して調製した。

4. PAH の抽出 比較的交通量の多い道路脇などより採取した土壌を 32 メッシュの篩にかけ、粗大ゴミや石などを除去した後、正確に 1 g を秤量して 100 ml 共栓付三角フラスコに入れた。これにアセトニトリル 4 ml を加え、超音波発生装置内に約 15 分間放置後、遠心沈殿処理 (3500 rpm) を行い、その上澄液を試料液とした。土壌粒径別及び深度別の実験においても同一操作を施した。また、遠賀川の河口及び主要な橋のたもと付近の川底より採取した底質については、傾斜方法により水を除去し、約 50℃ で 8 時間放置して水分を蒸発させた後、上記土壌と同様な操作により PAH を抽出し、試料液を調

製した。

5. 分離操作 4 で得られた試料液中の PAH を HPLC により分析した。すなわち、LiChrosorb RP 18 を充填したガードカラム (35 mm×4.0 mm, i. d.) と分析カラム (250 mm×4.0 mm, i. d.) を用い、移動相としてアセトニトリル-水 (9:1, v/v) を用いて、流速 1.5 ml/min で分離定量した。なお移動相は超音波発生装置内に約 10 分間放置して充分脱気後使用した。

6. 同定及び定量 HPLC による土壌及び底質抽出液中の PAH の同定は、分析目的ピークの保持時間及びピーク分取液の蛍光、励起両スペクトルを標準 PAH 溶液のそれらと比較することにより行った。PAH の定量は、高速液体クロマトグラフに付属のインテグレーターを用い、ピーク面積法により行った。

結果と考察

1. 注入容量と定量性及びガードカラムの効用

高速液体クロマトグラフに 0.1 μ g/ml の BaP アセトニトリル溶液を注入した場合の注入量とピーク面積との関係を Fig. 1 に示した。アセトニトリル溶液 200 μ l 以内の注入量では、応答する BaP 面積との間に直線性が得られた。

注入操作による変動は注入容量の増大と共に小さくなり、6 回の繰り返し操作による 1 μ l での変動係数は 2% 以下であった。

また、注入量 200 μ l の時のピークの半値幅も 1 μ l の

Fig. 1. Relationship between Injected Volume and Integrated Value

時のそれとほとんど差のない事を認めた。したがって、比較的多量の試料液を注入する事ができるため、注入操作が簡易で、注入誤差も低下し、低濃度でも濃縮することなく測定できる。また、抽出溶液は Clean-up 手段としての液相分配やカラムクロマトグラフィー等の操作を省いているため、一般に褐色を呈し、それを直接 HPLC で分析すると、着色成分のカラムへの析出、目詰まり等が起こり、保持時間や測定値に変動が現れ易くなるので、多試料分析には適さない。そこで、本法ではガードカラムを用いることによって、分析カラムの劣化を抑え、長時間に渡って BaP を含む PAH の分析を行うことができることを認めた。なお、抽出物を数十回注入することによりガードカラムの充填剤が褐色を呈したが、分析カラムの方は全くその影響がなかった。なお、200

回程度の注入でガードカラムを取り替えた。したがって、ガードカラムの目詰まりや汚染によって定量性の低下が認められた時にガードカラムだけを取り換えることによってその欠点を除くことができた。

2. HPLC による分離

著者ら¹⁷⁾が確立した大気浮遊粉じん中の PAH 分析法を土壌及び底質中の PAH 分析に適用した。BaP を励起波長 368 nm, 蛍光波長 406 nm によって測定したクロマトグラムと 254 nm の吸光法によって得られたクロマトグラムを Fig. 2 に示した。また、ピレンを励起波長 338 nm, 蛍光波長 390 nm によって測定したクロマトグラムと 254 nm の吸光法によって得られたクロマトグラムを Fig. 3 に示した。吸光法による測定では25程度のピークとして検出されているが、蛍光法によると、BaP^{*}及びピレンは他の成分の影響を受けることなく単一のピークとして検出されることが分かった。なお、BkF が混

Fig. 2. Chromatogram of the Extract from Soil
Column: LiChrosorb RP 18 (35 mm×4.0 mm, i.d. and 250 mm×4.0 mm, i.d.).
Mobile phase: acetonitrile-water (9:1, v/v).
Flow rate: 1.5 ml/min.
A: fluorescence detection (Ex. 368 nm, Em. 406 nm).
B: UV detection (254 nm).
1: benzo(*k*)fluoranthene, 2: benzo(*a*)pyrene, 3: benzo-*(ghi)*perylene.

Fig. 3. Chromatogram of the Extract from Soil
Obtained by Same Conditions as in Fig. 2

A: fluorescence detection (Ex. 338 nm, Em. 390 nm).
B: UV detection (254 nm), 4: pyrene.

入すると、BaP の定量に誤差を生じるが、Fig. 2 に示したごとく、本法ではクロマトグラム上で完全に分離しているため、その影響を考慮する必要はない。これ以外に、他成分の影響を受けることなく、単一なピークとして検出された PAH はペリレン、BkF, BghiP, コロネン、クリセンであった。

3. PAH の同定

HPLC による保持時間と分光蛍光法から BaP, BkF, BghiP, ペリレン, クリセン, フルオランテン, ピレン, コロネン, ベンゾ (b) フルオランテン, ベンゾ (a) アントラセン, ベンゾ (j) フルオランテンの11種を同定した。この同定の例として Fig. 4 に Fig. 2 のピーク 2, Fig. 5 に Fig. 2 のピーク 3, Fig. 6 に Fig. 3 のピーク 4 の場合を示す。Fig. 4 のピーク 2 の両スペクトルと BaP 標準液, Fig. 5 のピーク 2 の両スペクトルと BghiP 標準液, 及び Fig. 6 のピーク 3 の両スペクトルとピレン標準液はそれぞれよい一致を示した。

4. PAH の回収率

Table I と Table II に本法による土壌及び底質中の PAH の回収率測定結果を示した。試料 1 g に回収率測

Fig. 4. Fluorescence and Excitation Spectra of Benzo(a)pyrene (BaP) Fraction in Sample and Standard Solution

E: excitation, (Ex. —, Em. 430 nm), F: fluorescence, (Ex. 370 nm, Em. —).
—: BaP fraction, ---: BaP.

Fig. 5. Fluorescence and Excitation Spectra of Benzo(ghi)perylene (BghiP) Fraction in Sample and Standard Solution

E: excitation, (Ex. —, Em. 430 nm), F: fluorescence, (Ex. 301 nm, Em. —).
—: BghiP fraction, ---: BghiP.

Fig. 6. Fluorescence and Excitation Spectra of Pyrene Fraction in Sample and Standard Solution

E: excitation, (Ex. —, Em. 396 nm), F: fluorescence, (Ex. —, Em. —).
—: Pyrene fraction, ---: Pyrene.

TABLE I. Recovery of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Soil

Sample	No.	PAH added (A : ng)	Soil(1 g) (B : ng)	Soil (1 g)+A (C : ng)	A+B (ng)	Recovery $C/(A+B) \times 100$ (%)
BaP	1	200	136	332	336	98.8
	2	50	114	173	164	105.0
	3	1000	760	1680	1760	95.5
	4	500	688	1200	1188	101.0
	5	60	56	120	116	103.4
	6	60	60	124	120	103.3
	7	100	99	204	199	102.5
	8	100	71	173	171	101.2
	9	100	162	257	262	98.1
Mean						101.0 c. v. 3.09%
Perylene	1	20	32.5	54.8	52.5	104.4
	2	20	28.0	46.0	48.0	95.8
	3	100	200	306	300	102.0
	4	100	103	192	203	94.6
	5	10	13.8	22.4	23.8	94.1
	6	10	15.6	26.2	25.9	101.2
	7	50	76.4	123	126	97.6
	8	50	17.3	66.4	67.3	98.7
	9	50	49.9	101	99.9	101.1
Mean						98.8 c. v. 3.62%
BkF	1	115	171	288	286	100.7
	2	115	49.2	171	164	104.3
	3	115	93.6	214	209	102.4
Mean						102.5

BaP : benzo(a)pyrene, BkF : benzo(k)fluoranthene, c. v. : coefficient of variation.

TABLE II. Recovery of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from River Sediment

Sample	No.	PAH added (A ; ng)	Sediment (1 g) (B ; ng)	Sediment+A (1 g) (C ; ng)	A+B (ng)	Recovery $C/(A+B) \times 100$ (%)
BaP	1	51.0	82.9	129.5	133.9	96.7
	2	51.0	60.0	109.2	111.0	98.4
	3	51.0	75.6	129.5	126.6	102.3
Mean						99.1
BkF	1	58.0	38.3	94.0	96.3	97.6
	2	58.0	41.0	87.3	89.0	98.1
	3	58.0	47.2	84.3	85.2	98.9
Mean						98.2
Perylene	1	53.0	47.2	78.5	80.2	97.9
	2	53.0	8.6	68.5	69.6	98.4
	3	53.0	43.1	77.5	76.1	101.8
Mean						99.4

BaP : benzo(a)pyrene, BkF : benzo(k)fluoranthene.

定用の PAH 溶液一定量を添加吸着後、溶媒（エーテル）を揮発させた試料と無添加試料（1 g）をそれぞれ同時に本法で分析し、両試料から得られた測定値の差と添加量により回収率を求めた。実験は採取場所を異にする

9 試料の土壌と 3 試料の底質について行った。Table I に示すように、土壌中よりの PAH の回収率及び変動係数は BaP が 101.0%, 3.09%, ペリレンが 98.8%, 3.62 % であり、BkF の回収率は 102.5%, また Table II に

TABLE III. Distribution of Benzo(a)pyrene and Perylene in Various Sizes of Soil

	Particle size	Observed value of PAH (ng/g) Sampling location			
		A	B	C	D
Benzo(a)pyrene	14—32 mesh	—	16	148	28
	32—60 mesh	36	24	196	84
	60—100 mesh	52	96	276	308
	100—200 mesh	172	180	344	480
	smaller than 200 mesh	396	188	312	760
Perylene	14—32 mesh	—	3.2	6.4	2.4
	32—60 mesh	8.0	6.4	8.0	12.0
	60—100 mesh	11.2	13.6	6.4	32.0
	100—200 mesh	36.0	45.6	25.6	72.0
	smaller than 200 mesh	76.0	52.0	11.2	144.0

A, B, D: road side, C: station (main gate), Sampling date: november, 1981.

示すように底質中よりのそれは BaP が 99.1%, ペリレンが 99.4%, BkF が 98.2% であった。したがって、本法による PAH の回収率は良好であると判断された。

5. 土壌粒径と PAH 含量との関係

大気浮遊粉じんの粒径と PAH 濃度との間には明らかな相関のあることが知られている¹⁸⁻²¹⁾ 土壌においても同様な相関が認められるか否かを検討した。その結果 Table III に示すごとく、大気中の粉じん粒径と PAH 含量との関係と同様な傾向を認めた。すなわち、粒径の小さな土壌に多く含まれ、土壌粒径と BaP, 及びペリレン濃度との間には明らかな相関があり、32メッシュ以下の土壌に約90%以上含有されている。したがって、土壌試料中の PAH 測定では、土壌の粒径を一定にして行うことがよいと判断された。

6. 深度と PAH 含量との関係

土壌中 BaP の垂直分布について示したものが Fig. 7 である。試料の採取場所は、北九州市折尾と鹿児島県大隅である。3地点とも深度別 PAH 濃度は、表層付近で高く、深部になるほど急速に減少するという同一傾向を示した。この現象は PAH が水に不溶であるためと考えられる。

7. 北九州地区土壌中の PAH 測定への適用

北九州自動車道路路際で、1983年3月に採取した土壌中の PAH 測定結果を Table IV に、北九州地区数ヶ所で、1981年11月に採取した土壌中の BaP 測定結果を Table V にそれぞれ示した。Table V より、自動車等の汚染の影響を余り受けない産業医科大学構内では、60 ng/g 程度の BaP が検出されたのに対して、自動車交通量や人の往来が多い場所の土壌からは 478—1630 ng/g の高い値が得られた。これは、自動車、アスファルト、

Fig. 7. Relationship between Benzo(a)pyrene Concentration in Soil and Depth from the Surface

—●—: Orio, Kitakyushu, ---●---: Univ. Occup. & Environ. Health, —○—: Ōsumi, Kagoshima.

タバコ、路上廃棄物及び降下煤じん由来するものと考えられる。Table IV に示すごとく、北九州自動車道路では、BaP 含量は 13.9—175 ng/g であり、Table V と比べて比較的低値であった。このことは、自動車台数、自動車の走行状態の違いなどから来るものなのか、その理由については明らかではなく、今後詳しい調査を

TABLE IV. Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Contents in Soil Sampled at the Road Sides of Kitakyushu High Way (March, 1983)

Sample sites		PAH (ng/g)			
		BaP	BkF	Perylene	BghiP
Kurosaki interchange	1	98.9	171	76.4	273
Kurosaki interchange	2	41.2	24.4	19.0	43.0
Babayame		175	111	46.7	139
Sue		45.6	40.0	11.3	69.5
Kurate parking area		71.4	49.2	17.3	88.8
Tachibanayama		13.9	11.7	3.5	20.8
Koga		18.6	16.4	4.7	34.8
Koga bus station		15.0	13.1	4.1	24.8
Dazaifu interchange		42.8	30.7	11.0	57.9

BaP: benzo(a)pyrene, BkF: benzo(k)fluoranthene, BghiP: benzo(ghi)perylene.

TABLE V. Benzo(a)pyrene Contents in Soils

Sample sites		Sampling date	Benzo(a)pyrene (ng/g)
Univ. Occup. & Environ. Health	1	November, 1981	56.0
	2	November, 1981	60.0
Parking area	1	November, 1981	136
	2	November, 1981	114
Orio road side	1	November, 1981	760
	2	November, 1981	688
	3	November, 1981	656
Honjō road side		November, 1981	1630
Tagawa station		November, 1981	1270
Tagawa road side		November, 1981	478

TABLE VI. Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Contents in Sediments Sampled from Onga River (October, 1983)

Sample sites		BaP (ng/g)	BkF (ng/g)	Perylene (ng/g)
Wakamatsu region	1	16.4	7.0	7.5
	2	6.4	3.7	2.7
Nakama region	1	32.3	17.0	18.1
	2	82.9	38.3	27.2
Nōgata region	1	17.4	31.0	18.6
	2	60.0	11.9	8.7
Tagawa region	1	75.6	27.2	23.1
	2	15.5	2.8	4.5

BaP: benzo(a)pyrene, BkF: benzo(k)fluoranthene.

TABLE VII. Benzo(a)pyrene and Perylene Contents in Sediments (November, 1981)

Sample sites	Benzo(a)pyrene (ng/g)	Perylene (ng/g)
Egawa	215	76.7
Honjin-bridge	208	79.0
Kōyō	12400	3060
Fujinoki	1150	370

取した底質中の PAH 測定値を Table VI に、北九州市八幡西区の一般排水の影響を受ける地点、廃棄物で埋立てを行った地点、洞海湾の内側の地点で採取したヘドロ中の PAH 測定値を Table VII に示した。なお、遠賀川の採取地点は、いずれも水の流れがあり、透明度も高い場所であった。測定値は、BaP>BkF>ペリレンの順で BaP は 6.4—82.9 ng/g, BkF は 2.8—38.3 ng/g, ペリレン 2.7—27.2 ng/g であり、汚染の高くない一般の土壌中の PAH 含量と同等程度であった。遠賀川

行う必要があると考えられる。

8. 底質中の PAH 含量

遠賀川の若松、直方、中間、田川の各地点を選び、採

沿には、工場所群が余りなく、その影響を受けていないことも比較的低い値の理由であると考えられる。Table VII にヘドロ中の BaP とペリレン含量を示してあるが、廃棄物で埋立てられた向洋、洞海湾の内側の 藤ノ木では、BaP は 1150—12400 ng/g と一般家庭排水による江川及び本城でのヘドロに比べ 5—50 倍高濃度を示した。

結 語

土壌及び底質の有害物質による汚染の状況を把握することは、環境科学の面では重要である。このためには、広範囲に渡る地域から定期的に採取した試料中の有害物質の分析が必要となってくるが、これに対応するための分析方法としては簡易かつ迅速で精度の高い方法が要求される。そこで本研究では、強い発癌性を有する BaP などを中心に代表的な数種の PAH に注目して、土壌及び底質からの検出を試み、超音波抽出、HPLC よりなる簡易分析法を確立した。この方法の特徴は次のように要約できる。

1. 土壌及び底質中の PAH をアセトニトリルを用い、超音波作用によって効率よく抽出できた。
2. ガードカラムを用いることによって Clean-up 操作を省略化することができた。なお、抽出液の注入をくり返すとガードカラムの充填剤の先端がしだいに褐色となってくるが、本カラムすなわち分析カラムには全く影

響がないことを認めた。したがって、必要に応じてガードカラムのみを取り換えることによって、精度の高い PAH 測定が継続できた。

3. 逆相型の HPLC を用いているため、BaP の測定に影響を与える BkF とは完全に分離し、かつ蛍光検出器を用いる分光蛍光光度法によって検出するため、感度が高く、混在が予想される他の PAH の妨害を除き精度及び、感度の高い測定を可能にした。また、BaP の他にピレン、BghiP、BkF、コロネン、ペリレン、クリセンが測定できることを見出した。

4. 土壌の粒径と BaP 含量との関係は、大気浮遊粉じんの場合と同様に粒径が小さくなるに従って、BaP 含量は増すことを見出した。

5. 土壌に含まれる BaP、BkF、BghiP の垂直分布は、下層にいく程減少し、多くは表層面に存在する。

6. 高速道路での BaP は 13.9—175 ppb で、一般道路上の BaP 478—1632 ppb より低値を示した。

7. 底質中の BaP は 6.4—82.9 ppb、汚染の著しいヘドロ中の BaP は 1150 ppb、12400 ppb と高濃度であることを認めた。

以上の事より、本分析法は土壌及び底質中からの PAH のルーチン分析に有用な一手法と考えられる。

引 用 文 献

- 1) E. Sawicki, *Arch. Environ. Health*, **14**, 46 (1967).
- 2) 松下秀鶴, 江角凱夫, 山田都夫, *分析化学*, **19**, 951 (1970).
- 3) M. Blumer, *Science*, **134**, 474 (1961).
- 4) J. Von Borneff, R. Fischer, *Arch. Hyg.*, **146**, 430 (1962).
- 5) J. Von Borneff, H. Kunte, *Arch. Hyg.*, **147**, 401 (1963).
- 6) L.M. Shabad, Y.L. Cohan, A.P. Illnitsky, A. Ya. Khesina, N.P. Shcherbak, G.A. Smirnov, *J. Natl. Cancer Inst.*, **47**, 1179 (1971).
- 7) G. Grimmer, J. Jacob, A. Hildebrandt, *Z. Krebsforsch.*, **78**, 65 (1972).
- 8) M. Blumer, W.W. Youngdlood, *Science*, **188**, 53 (1975).
- 9) Y. Kawakami, H. Nishimura, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **32**, 175 (1976).
- 10) 松下秀鶴, 嵐谷奎一, 小谷野道子, *大気汚染研究*, **11**, 352 (1977).
- 11) 富田 勲, 斉藤慎一, 中村清治, 村山佳寿子, *衛生化学*, **23**, 200 (1977).
- 12) 沼田 一, *衛生化学*, **24**, 327 (1978).
- 13) 関本善則, 石井信一, 岩手大学工学部研究報告, **33**, 95 (1980).
- 14) 森 康明, 内藤昭治, 松下秀鶴, *衛生化学*, **26**, 294 (1980).
- 15) 松下秀鶴, 加藤幸彦, 久松由東, *大気汚染学会誌*, **15**, 36 (1980).
- 16) 関本善則, *安全工学*, **21**, 85 (1982).
- 17) 嵐谷奎一, 吉川正博, 児玉 泰, *産業医科大学雑誌*, **3**, 403 (1981).
- 18) 富田絹子, *大気汚染研究*, **10**, 742 (1976).
- 19) G. Broddin, L. Van Vaecck, M. Van Cauwenberghe, *Atoms. Environ.*, **11**, 1061 (1977).
- 20) 広野富雄, 松下秀鶴, 嵐谷奎一, 朝来野国彦, 大平俊男, *大気汚染研究*, **12**, 209 (1977).
- 21) 松下秀鶴, 林 久緒, 永田正信, 大塚富士雄, *大気汚染研究*, **10**, 742 (1980).