線状抽出型オープンによる弗素の微量測定とその応用

楠 本 昌 子*, 外 山 敏 夫*

THE MICRO ANALYSIS OF FLUORINE BY THE LINEAR WASH-OUT TYPE OVEN AND ITS APPLICATION

Masako KUSUMOTO† and Toshio TOYAMA†

A linear wash-out type oven was developed for micro determination of fluoride. The procedures are similar to the Weisz's ring oven technique but with higher sensitivity in detection and with more convenient operations. Organic substances were ashed with an oxygen combustion flask, and the fluoride was detected with alminium chromazrol S complex as the color reagent following the recovery from coexisting interferences by the diffusion method.

Concentration range from 0.08 to 4×10^5 ppm can be successfully quantitated with 90 per cent recovery, and the standard deviation relative to the expected amount of four repetitive measurements was less than 30 per cent.

The method was applied to the fluoride determination in rice crops harvested in localities within 10 kilometers from an alminium refinery firm in Japan.

Analytical results showed that the highest concent-

ration was found in bran powder as up to 122 ppm, up to 32 ppm in full grains, and 2.91 ppm as average in cleared grains which is higher than 1.20 ppm as average in the rationed rice grains cleared. Clear relations among fluoride concentration in crops and the distance of the harvested location from the alminium refinery discharging hydrogen fluoride were mentioned by the author with 16 rice samples surveyed in 2 years. Fluoride in cleared grain can easily be dissolved in water, and be vaporized and removed from grain on cooking. Average 240 μg of fluoride would be taken into human subject if 1500 g of the polluted rice was served in 3 meals a day, and yet the amount does not exceed the average intake of 180~240 μg among normal adults in rural districts of Japan from rice 3 times a day, daily intake from total diet being estimated as approximately 1.6 to 2.1 mg.

1. 緒 言

弗素化合物による衛生学的問題は、近年のアルミニウム工業の急速な発展にともなう工場排気弗化水素¹⁾の増量と、弗素系樹脂の多岐用途増加にともなう有機弗化物²⁾への人体暴露機会の増大に由来して将来一層深刻化すると予想される。環境汚染に対処するための第一歩は状況の定量把握であるが、従来弗化物定量法の検討は十分ではなかった。その主な原因は、工業界における弗素利用はようやく最近に至って活発となったため従来分析の必要性が稀薄であったこと、弗素化学自体研究開発途上にあり分析技術が未熟であることにあると思われる。現在最も一般的な定量法は、A. O. A. C. 標準法で灰

化分別処理した後、発色試薬 Alizarin complexone のランタニド塩を用いる吸光分析であろう。本法の難点は、蒸溜時液量増加による検液中弗素濃度低下と発色試薬の低 molecular absorbance に基づく低感度ならびに妨害元素の混入に基づく再現性の不足である。著者らは、Weisz^{3~11,25~26)}のリングオープンをも体とする線状抽出型オープンを考案し、分析量の微量化と測定操作の簡便化によって高感度かつ高精度な弗素の微量定量法の確立を試みた。測定法に関する基礎的検討を行なった後、応用例として某アルミニウム精錬工場周辺地域産米中弗化物濃度を測定し、工場排気弗化水素による農作物汚染状況を把握するとともに人体への経口的摂取量増加の可能性を検討した。

2. 方 法

(1)装置

装置を Fig. 1 に示した。主要部は2枚の石英板ホッ

*慶大医学部衛生学公衆衛生学教室

昭和45年11月24日受付

†Dept. of Preventive Medicine and Public Health, School of Medicine, Keio University.

Received for publication Nov. 24, 1970.

Fig. 1 Linear wash-out type oven apparatus.

トプレートで、一方の片側はニクロム線 ($0.55 \Omega/\text{cm}$) を装着した雲母板と接し、プレート表面温度を 120°C に保つ。プレートは架台上上下に調節可能である。沱紙短辺寄りに試料検体を滴下し風乾後他端をプレートに固定懸垂し、下端を石英製抽出槽中溶媒に浸漬する。検体中溶媒可溶成分は溶媒の沱紙面上方への浸透とともに拡散し、ホットプレート下端に達して溶媒の蒸発により微細線状に濃縮析出する。不溶性成分は検体滴下位置にとどまり、前者と分離する。含有共存元素の系統的分析には、数種の抽出剤の組合せにより各成分を逐次一定間隔に析出させ、一枚の沱紙上全成分をスペクトル状に呈色し検出する。Weisz の断続的抽出剤滴下に替えて溶媒の浸透による連続抽出としたため操作が簡便化し、またリング状析出を線状に替えたためデンストメトリーによる定量が可能となり検出感度が向上した。

(2)有機試料の前処理

一般的な処理法は、アルカリ金属塩等の固定剤を用いる乾式灰化¹⁶⁾であるが、加熱過程における妨害成分の混入が著しく、高感度分析のための予備処理としては適さない。本分析法では少量試料の灰化に適した酸素燃焼フラスコ^{17~21)}を使用した。精秤した有機試料約 0.3 g を白金バスケットに採り、フラスコ内を酸素で満たし、外部端子より白金コイルを点火して燃焼させる。ガス分子となり内壁に吸着した弗素を酢酸緩衝液 ($\text{pH } 3.4 \sim 3.5$) 1 ml に吸収し、微量拡散法^{17, 22~23)}で他成分より分離回収する。市販のポリエチレン製遠心管 (内寸 $18 \times 80 \text{ mm}$)

Fig. 2 Standard curve for the fluorine determination.

を利用して簡単な拡散びんを作製し使用した。拡散びんに吸収液を採り、過塩素酸過塩素酸銀溶液¹⁷⁾ 1 ml を加え、アルカリ溶液¹⁷⁾ 0.005 ml を塗布した沱紙小片を挿入し密栓して 65°C 20時間放置し、弗素を回収する。アルカリ塗布面を細分し石英製小試験管内で 0.5 ml イオン交換蒸溜水 (両性イオン交換後石英製蒸溜装置で蒸溜し比抵抗 $10^3 \text{ k}\Omega/\text{cm}$ 以上に調整) に溶出させ、中和後全量を 1 ml に調製し検液とする。

(3)aluminium chromazrol S 錯塩による検出定量

沱紙はイオン交換蒸溜水とともに石英ビーカー内で1時間煮沸し 100°C 以上で乾燥させ、脱弗素処理をほどこす。短辺沿いに端から 10 mm の位置に青色 aluminium chromazrol S 錯塩水溶液²⁴⁾ 0.01 ml を長さ 10 mm に塗布し風乾する。他端を小磁石により鋼板製ホルダーに固定しエタノール抽出剤で未反応の赤色 chromazrol S を抽出除去しておく。青色スポット部分に検体 $0.001 \sim 0.1 \text{ ml}$ を風乾しつつ滴下し完全に乾燥させた後一端を装置に固定し、エタノールを用いて弗素により遊離した赤色 chromazrol S を線状に抽出する。流動パラフィンで透明化した沱紙をデンストメトリーし弗素を定量する。より簡便な方法は、あらかじめ既知量の弗素量レベルに調整した標準系列と対比して未知弗素濃度を同定する半定量²⁵⁾である。分析操作手順を Tab. 1 に示した。

3. 成 績

吸光度定量における標準曲線は Fig. 2 の通りであっ

た．添加量 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}$ 以下の弗素量に対して直線性が得られ，一方検出可能最低量は $0.008 \mu\text{g}/\text{cm}$ であった．後値より測定可能な有機試料中最低弗素濃度を求めると，試料 1 g を数回に分けて灰化しこれを集めて調整した検体溶液全量を分析に供するとすれば， 0.08 ppm となる．また標準曲線上直線部分を測定領域と見なして分析可能な最高濃度を求めれば，原試料の秤量誤差を 1% 以内にとどめ得る秤量可能最低量は微量天秤の感度を 0.1 mg とすれば 10 mg であるから，これを灰化し調整した検液 1 ml 中ピペット採取可能な最低容量 0.001 ml を分析に供すると仮定して $4.0 \times 10^5 \text{ ppm}$ まで無稀尺で測定可能となる．

回収試験の成績を Tab. 2 に掲げた．回収方法は，弗化ナトリウム水溶液（弗素として $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ ）一定量を濾紙小片に塗布して弗素含有量 $0.0 \sim 100.0 \mu\text{g}$ の試料を作製し，分析して回収弗素量を求めた． $20 \mu\text{g}$ 以下の添加量に対して平均 90% 以上の回収成績が得られた．より高い添加量レベルに対しては，添加量の増加とともに減少する．同一濃度試料の反復測定値間のばらつきは，

Table 1 Analytical procedure of fluorine determination with linear wash-out type oven.

Table 2 Recovery of fluorine.

added (μg)	recovered (μg)	recovery ratios (%)	added (μg)	recovered (μg)	recovery ratios (%)	added (μg)	recovered (μg)	recovery ratios (%)
0.00	0.00		1.00	0.90	90.0	10.0	10.0	100.0
0.00	0.00		1.00	1.05	100.0	10.0	10.1	101.0
0.00	0.06		1.00	2.0	200.0	20.0	16.0	80.0
0.00	0.09		5.00	3.3	66.5	20.0	17.3	86.5
0.00	0.42		5.00	3.8	76.0	20.0	19.3	96.5
0.20	0.20	100.0	5.00	4.8	96.0	20.0	19.5	97.5
0.20	0.20	100.0	5.00	5.2	104.0	40.0	28.0	70.0
0.50	0.50	100.0	10.0	7.50	75.0	40.0	33.4	83.5
0.50	0.50	100.0	10.0	8.00	80.0	40.0	37.0	92.5
0.50	1.00	200.0	10.0	8.16	81.6	60.0	32.0	53.3
1.00	0.60	60.0	10.0	8.60	86.0	100.0	32.5	32.5

$20 \mu\text{g}$ 以下のレベルでは標準偏差の期待値に対する割合は反復数 4 のとき平均 30% であった．他種成分共存下における回収成績を Tab. 3 に示した．弗素含有量 $20.0 \mu\text{g}$ の濾紙小片に， NO_3 ， SO_4 ， Cl ， PO_4 イオンを含む酸あるいは Fe ， Cu ， Al の塩化物または硫酸塩の水溶液のうち一種を一定量滴下した試料を分析し，回収量を求めた．反復測定値間のばらつきを越えた偏差を示すものは，弗素と等モルないしそれ以上共存濃度比の SO_4 があり，10倍モル濃度以上で共存する比についても若干妨害が認められた． NO_3 および PO_4 については妨害は確

認されなかった．陽イオンについては，対陰イオンの影響を除くと著明な妨害はなかった．

4. アルミニウム精錬工場周辺地域産米中弗素濃度測定成績

1968年から翌年にかけて某アルミニウム精錬工場周辺地域一帯で収穫した産米を試料として弗素含有量を求めた．

各収穫地はアルミニウム精錬工場より 10 km 以内に点在する．対照試料として两年間に東京都新宿区，千葉県船

Table 3 Recoveries of fluorine on the existence of other ions.

fluorine added (μg)	coexisting element and quantity (μMol)		recovered as fluorine (μg)	recovery (%)
20.0	HNO_3	13.1	12.0	60.0
20.0	HNO_3	1.31	8.70	43.5
20.0	H_2SO_4	2.00	6.00	30.0
20.0	H_2SO_4	1.00	10.30	51.5
20.0	HCl	10.0	9.00	45.0
20.0	HCl	1.00	16.3	81.5
20.0	H_3PO_4	8.50	15.0	75.0
20.0	CuCl_2	10.0	10.7	53.5
20.0	CuSO_4	10.0	11.1	55.5
20.0	FeCl_2	10.0	12.0	60.0
20.0	AlCl_3	10.0	12.4	62.0
20.0	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	13.0	8.7	43.5

Fig. 3 Fluoride concentrations in rice grains. (1968)

橋市および埼玉県北足立郡の一般家庭に配給された精白米を用いた。

1968年対象試料は10収穫地から産出された玄米、糠および精白米であった。これらは aluminium chromazrol S 錯塩を呈色試薬とする線状抽出オープン法と ALC 吸光度法^{11-15,27)}とで重複測定し、両法の分析精度および感度の比較のための資料とした。ただし、前処理は ALC 法の制約上 A. O. A. C. 法¹⁶⁾に基づき、同一調整検液について両法で弗素検出を行なった。精白米は表面付着糠分の影響を除去するため、ガーゼ布で表面を研磨したものと水道水へ2、3分間浸漬後室温乾燥したものに分けて処理し測定に供した。試料はすべて揮発性弗化物の損失を防止するため米加熱乾燥せずデンケータに48時間放置し秤量後分析した。成績を Tab. 4 に示した。全試料を通じて弗素濃度は精白米、玄米、糠の順に高くな

り、米組織部位間に弗化物分布の著明な差が認められた。精白米の予備処理による測定値への影響を比較すると、研磨米は水洗米より高濃度であった。以上は、弗化物が表皮ないし胚芽部分に局在し基質に含有されるものも有機質との化学的結合性は堅固でなく、容易に水溶性を示す結合であることを示唆する。対照群と比較すると、工場周辺地域産出精白米は顕著に高濃度を示し、工場排出弗化水素による汚染を暗示するが、Fig. 3 に示す通り収穫地の工場からの距離に対する関係は明瞭でなかった。そこで1969年度対象試料については、分析精度の高い酸素フラスコ法灰化と微量拡散法の組合せで処理した検体を用いて線状抽出オープン法で検出定量した。試料は8収穫地からの精白米および糠であり、前者は脱糠処理として研磨、水洗のほか通常の炊事条件で炊いた飯を40°Cで60時間乾燥処理し各々分析に供した。Fig. 5 は

Table 4 Fluoride concentrations in rice crops (1968)

location	sample spot No.	solution No.	clear grains (ppm)		full grains (ppm)		bran powder (ppm)	
			polished	washed with aq.				
			ALC* OVN**	ALC OVN	ALC OVN		ALC OVN	
rice grains harvested from the areas surrounding the aluminium factory	1	1	1.1		15.4		121.4	
		2	11.6 1.6		28.3 15.5		84.5 102.8	
	2	1	5.5	3.8	13.8		32.6	
		2	1.4 2.5	4.0 2.6	19.4 11.4		86.8 96.4	
	3	1	14.3	10.8	19.7		56.1	
		2	17.3 16.3	7.0 4.1	14.5 14.5		58.0 98.1	
	4	1	6.9		17.8		39.7	
		2	4.5 3.7		14.8 19.9		46.0 39.2	
	5	1	4.0		17.8		68.0	
		2	2.0 8.7		11.2 15.1		58.0 40.4	
	6	1	7.1		5.2		78.0	
		2	5.8 12.6		3.9 14.9		91.6	
	7	1	5.9		13.6		70.2	
		2	11.8 7.3		31.4 29.7		94.0 77.6	
	8	1	7.3		14.5		58.5	
		2	10.7 10.5		29.9 26.2		26.3 —	
	9	1	6.1		14.1		15.3	
		2	2.8 2.7		23.2 20.1		95.3 81.4	
	10	1	10.8		8.8		85.7	
		2	13.1 15.4		10.8		64.0 58.5	
rationed grain	Chiba		3.9 1.4					
	Tokyo		1.9 1.3					
	Saitama		2.4 0.9					

*by the ALC method, **by the linear wash-out type oven method

乾燥中飯重量の減少の推移である。分析成績を Tab. 5 に示した。米組織間に著明な弗化物濃度差が認められ、糠は精白米に比して平均10倍高値を示した。精白米につき脱糠処理間を比較すると、研磨処理した試料は 1~6 ppm 以内に分散するのに対して水洗試料ではその約 1/2 に減少し、飯ではさらに平均1/4に減少する。米基質含有弗化物は水洗と蒸気によって大半が消失し、人体への摂取量は未処理精白米含有弗化物濃度からの推定値より著しく低いと考えられる。Fig. 5 は弗化物濃度を収穫地の工場からの距離に対してプロットした結果である。両

者間の関連性は明確であり、弗化水素排出源からの距離の増加とともに産米中弗化物濃度が減少することから、周辺地域農作物への排気ガス汚染は疑いを入れない。Fig. 6 および Fig. 7 は糠および研磨精白米に関する値のみ抽出したもので、一層明瞭に看取される。なお水洗精白米および飯についてはもはや距離との間の関連性は認められなかった。

5. 検 討

ALC法における回収曲線は Fig. 8 の通りであっ

Table 5 Fluoride concentrations in rice crops by the linear wash-out oven (1969)

sample spot No.	clear grains (ppm)			bran powder (ppm)
	polished	washed	boiled	
11	2.0	3.4	0.00	16.8
		2.7		10.7
				19.5
12	5.7	3.3	0.00	8.2
		0.5		10.6
				25.3
13	2.6	4.2	1.4	1.6
		0.00	1.1	8.5
14	1.9	0.60	0.30	7.1
		1.7	1.3	13.6
				10.5
15	4.6	3.3	0.43	51.6
		0.80	0.30	27.1
16	2.9	0.20	0.30	13.6
			0.48	11.7
17	2.7	4.0	0.00	23.7
	3.6	0.20	0.00	34.0
18	0.50	0.00	1.1	20.8
	2.6	3.2	0.55	7.2

た. 弗化ナトリウム水溶液一定量を試料として A. O. A. C. 法による灰化分別を行なった後 ALC 試薬で比色

Fig. 4 Weight loss of boiled rice on drying.

定量した. 空白試験に対して平均 $150 \mu\text{g}$ 以上の, また各添加量水準に対して一定比率の過剰回収が認められるほか, 反復測定値間のばらつきはレンジ値として期待値の約50%に達している. 過剰回収の原因²⁸⁾としては, 灰化時加熱炉内壁材料から輝散した妨害元素の試料への吸着, 水蒸気蒸溜時の温度変動に基づく含有妨害元素の溜分への溜出, ならびに分析器具や試薬からの汚染が考えられる. 過剰回収は空白試験によって防御可能であるが, 検出感度低下を招来し現に $200 \mu\text{g}$ 以下の弗素含有量は検出不能である. 一方測定値の分散については, これを減少させる手段は反復測定以外に見当たらない. 1968年度産米測定値の収穫地に関する関連性が顕著に得られなかった主因は測定前処理に帰せられよう.

斎藤³⁰⁾は健康成人男子の食餌²⁹⁾からの1日弗素摂取量を春期 2.1 mg , 夏期 1.52 mg , 秋期 1.65 mg と報告

Fig. 5 Fluoride concentrations in rice grains. (1969)

Fig. 6 Fluoride concentrations in bran powders. (1969)

Fig. 7 Fluoride concentrations in polished clear rice grains. (1969)

している。これらの主な摂取経路は飲水とお茶であり、主食からは春期 240 μg 、夏期 180 μg 、秋期 250 μg であった。ただし、主食はすべて米飯（内地米・外米・人造米および麦の一定比率混合米を炊いたもの）で、その弗素濃度は乾燥重量に対して 0.12 ppm であった。著者らの飯中弗素濃度平均値 0.48 ppm を基に、これを Fig. 4 の成績から非乾燥重量対濃度に変換し 1 日飯量 1500 g と仮定して、この地域の産米を常食した場合の摂取量を算出すると、約 240 μg となる。この値は斎藤の報告した主食からの摂取量を越えるものでなく、総摂取量 1.52 ~ 2.10 mg に比較しても、工場周辺地域産米を常食する原因のみで過剰の弗素を摂取するとは言えない。

6. 総 括

従来の A. O. A. C. 前処理にもとづく ALC 吸光度

Fig. 8 Recovery of fluorine ALC method.

法より精度感度ともに優れた弗素の微量分析法を確立した。装置として線状抽出型オープンを考案した。有機試料の前処理には酸素燃焼フラスコ灰化と微量拡散法による共存成分からの分離が適している。検出試薬としては aluminium chromazrol S 錯塩を用いて、0.08 ~ 4×10^5 ppm の範囲の分析が可能である。検出弗素量 20 μg 以下に対して平均 90% 以上の回収率が得られ、同一試料について 4 回反復測定した場合のばらつきを標準偏差の期待値に対する割合で表わせれば平均 30% であった。応用例として某アルミニウム精錬工場周辺地域産米中弗化物濃度測定を行なった。米中弗化物は表皮または胚芽部位に大部分が局在し、基質に含有されるものも水洗や加熱など通常の炊事過程で大半が消失する。精白米、玄米および糠中弗化物濃度は、産出地の工場からの距離が小さい程高くなり、精白米については一般家庭向け配給米平均値 1.20 ppm に比して平均 2.91 ppm と高いことから、この地域への工場排出弗化水素汚染は明らかである。しかし、地域産米を常食する原因のみで成人の 1 日弗素摂取量が増加するとは言えない。

文 献

- 1) 角田文男, 羽田美樹子: 弗化物による大気汚染の植物に及ぼす影響, 産業衛生工学, 59: 2, 1967.
- 2) 岡村多重子: 弗素樹脂の熱分解素性に関する研究, 産業医学, 12: 109, 1970.
- 3) H. Weisz: Microanalysis by the ring oven technique, Pergamon Press, London, 1961.
- 4) H. Weisz: Ein Beitrag zur Ringofenmethode, Mikrochim. Acta (Wien), 830, 1962.
- 5) H. Weisz und L. J. Ottendorfer: Semiquantitative

- Autoradiographie mit Hilfe des Ringofens, III. Expositions gerät mit kontinuierlicher Prehbewegung, Mikrochim. Acta. (Wien), 818, 1962.
- 6) P. W. West : The identification and detn. of air-borne particulates by means of the ring oven technique, J. A. P. C. A., 16(11), 601, 1966.
 - 7) H. Scherz, E. Bancher und K. Kaindl : Über eine Kombination der Dünnschicht chromatographie mit der Ringofenmethode nach Weisz, Mikrochim. Acta 255, 1965.
 - 8) P. W. West, A. J. Lacer and Cimerman : Contributions to the ring oven technique, *ibid*, 1165, 1962.
 - 9) H. Weisz and C. Tellmann : Ein Beitrag zum Problem der Vervielfachung in der Mikroanalyses, *ibid*, 258, 1965.
 - 10) P. W. West and C. Cimerman : Microdetermination of selenium with 3, 3'-diaminobenzidine by the ring oven technique and its application to air pollution studies, Anal. Chem. 36(10) : 2013, 1964.
 - 11) M. A. Leonard and T. S. West : Chelating reagents of 1, 2-dihydroxyanthraquinon-3-yl-methylamine-NN-diacetic acid with metal cation in aqueous media, J. Chem. Soc., 4477, 1960.
 - 12) A. D. Wilson and J. R. Cooke : The detection of nanogram amounts of fluoride ion, Analyst, 91, 135, 1966.
 - 13) R. Belcher, M. A. Leonard and T. S. West : A new spot test for the detection of fluoride ion, Talanta, 2 : 92, 1959.
 - 14) A. H. Meyling and J. Meyling : Zirconium Alizarin method for determining fluoride in natural water, Analyst, 88 : 84, 1963.
 - 15) R. Belcher, M. A. Leonard and T. S. West : Submicro-methods for the analysis of organic compounds, Part x. Determination of fluoride, J. Chem. Soc., 3577, 1959.
 - 16) Official Method of Analysis of fluoride, A. O. A. C., 311, 17th Ed., 1960.
 - 17) A. G. Cumpton and B. D. Dinman : A modified diffusion method for the determination of urinary fluoride, Am. Ind. Hyg. J., 461, 1965.
 - 18) R. H. Wada, J. M. Ross, and H. M. Benedict : A method for the detection and isolation of trace of organic fluorine compounds in plants, J. Chromatography, 14 : 37, 1964.
 - 19) W. Schöniger : Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen und Schwafel in organische Verbindungen, Mikrochim. Acta, 869, 1956.
 - 20) W. Schöniger : Ein mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organische Substanzen, *ibid*, 123, 1955.
 - 21) 太田茂輝 : 改良型燃焼フラスコを用いる有機ハロゲンおよびイオウの微量定量, Japan Analyst, 15 : 689, 1965.
 - 22) R. J. Rowley and G. H. Farrah : Diffusion method for determination of urinary fluoride, Am. Ind. Hyg. J., 314, 1962.
 - 23) R. J. Hall : The spectrophoto determination of sub-microgram amounts of fluorine in biological specimens, Analyst, 88 : 73, 1963.
 - 24) B. J. Macnulty and L. D. Woollard : The determination of microgram quantities of fluoride, V. The use of the aluminium-chromazol S complex, Analytica Chimica Acta, 14 : 452, 1956.
 - 25) 楠本昌子, 外山敏夫 : 溶媒抽出リングオープン法による空气中金属元素の系統的微量迅速分析, 産業医学, 11 : 385, 1956.
 - 26) 楠本昌子, 外山敏夫, 百溪 浩 : カスケードセントリベタ (Hauman and Sherwood) による大気中浮遊粉じんの粒度分布測定とその応用, 医学のあゆみ, 65(11) : 604, 1968.
 - 27) アルフッソンによる弗素の定量法, ドータイトニュースレター, 14(4) : 1966.
 - 28) 飯塚新一 : 弗素に関する衛生学的研究, 第1編弗素の定量法に関する研究, 日衛誌 (Japan J. Hyg.), 18(6) : 35, 1964.
 - 29) 松浦新之助, 国分保英, 脇元作郎, 鮫島 梯, 渡辺昌介 : 食品中の弗素含有量 (第1報) 植物性食品中の弗素, 栄養と食糧, 8(2) : 52, 1955.
 - 30) 斎藤博業 : 日本人成人男子の日常摂取する食餌の弗素含有量に関する研究, 防衛衛生, 7(8) : 13, 1960.