

- Environ Med 2001; 43: 809-823.
- 23) Quinn MM, Smith TJ, Youk AO, et al. Historical cohort study of US man-made vitreous fiber production workers: VIII. Exposure-specific job analysis. J Occup Environ Med 2001; 43: 824-834.
- 24) IARC. Monographs programme re-evaluate carcinogenic risks from airborne man-made vitreous fibres. Monographs Programme of the International Agency for Research on Cancer 2001.
- 25) <http://www.iarc.fr/pageroot/PRELEASES/pr137a.html>
- 26) ACGIH. Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Ed. Synthetic Vitreous Fibers: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati: 2001.
- 27) Morinaga K, Fujimoto I, Sakatani M, et al. Epidemiology of asbestos-related diseases in Japan. In: Gibbs GW, Dunnigan J, Kido M, Higashi T, eds. Health Risks from Exposure to Mineral Fibers: An International Perspective. North York (Ontario): Captus University Publications, 1993: 247-253.
- 28) 平成2年度 石綿代替品の製造に係わる労働衛生に関する調査研究委員会報告書. 中央労働災害防止協会労働衛生検査センター (所長 館 正知). 東京 (発行年記載無し)
- 29) Yano E, Karita K. Prevalence of respiratory abnormalities of workers in rock/slag wool producing industries in Japan. In: Chiyotani K, Hosoda Y, Aizawa Y. (Ed.) Advances in the Prevention of Occupational Respiratory Diseases. Tokyo: Elsevier, 1998: 337-341.
- 30) Yamaya M, Nakayama K, Hosoda M, Yanai M, Sasaki H. A rockwool fibre worker with lung fibrosis. Lancet 2000; 355(9216): 1723-1724.
- 31) Okano M, Kozuka T, Tanigaki T, Kitano Y, Yoshikawa K. Fiberglass dermatitis in Japan—Report of four cases—. J Dermatology 1987; 14: 590-593.
- 32) Konzen JL. Man-made vitreous fibers and health. In: Proceedings of the National Workshop on Substitutes for Asbestos. US Environmental Protection Agency. EPA 560/3-80-001, 1980: 329-342.

五酸化バナジウム



[CAS No. 1314-62-1]

許容濃度 0.05 mg/m^3 (V_2O_5 として)

1. 物理化学的性質, 用途

五酸化バナジウムは黄～錆色の不燃性の斜方晶系結晶で, 分子量 181.90, 比重 3.35, 融点 690°C , 沸点 (分解) $1,750^\circ\text{C}$, 水に微溶, 濃酸濃アルカリに可溶, アルコールに不溶である^{1, 2)}. バナジウム元素は周期表第V族の遷移元素のひとつであり, 原子価は 3, 4, 5 が一般的である. 五酸化バナジウムは, フェロバナジウムの製品原料, 硫酸製造触媒, 有機酸製造触媒顔料, フェライト材料, 電池材料, 蛍光体原料等として使われる. 産出量の多くが, 磁鉄鉱を製鉄した際に発生する副産スラグより生産されるもので, 南アフリカにおいて世界の約 50% を生産する. 更に重油燃料に 250 から 400 ppm 含まれ⁴⁾, 船, 精油所, 火力発電所等の燃焼物残渣中の五酸化バナジウムと三酸化バナジウムに曝露されうる⁵⁾. 国内使用量のうち, 燃料残渣より回収されたものが約 10% をしめる.

2. 体内動態/代謝

実験動物におけるバナジウムの吸収, 分布, 排泄は, ヒトと類似である⁶⁻⁸⁾. 経口曝露では主に上部消化管より吸収され, 吸収率は 1% 未満である. Rhoads ら⁷⁾ は, 雌の Fisher ラットに放射性アイソトープ ^{48}V で標識した五酸化バナジウムを経鼻吸入させ, ガンマカウンターで肺残存率を測定した結果, 50% が 18 分以内に消失し, 14 日目には 1% 強であった. 曝露後 8~14 日の ^{48}V 排泄量は, 糞便中より尿中が 2 倍多かった. 全身からの排泄 (半減期 11 時間と 5.1 日) と同様, 肺のクリアランスも二相性 (半減期 11 分と 18 日) を示した.

バナジウムは, ヒトの全身に広く分布する^{9, 10)}. 煙草は 1~8 ppm のバナジウムを含むので, 生体試料中の濃度を測定する際には喫煙の有無を考慮する必要がある⁹⁾. バナジウムの粉じんやフェームに曝露してない健康人の血清バナジウム濃度は, $0.016 \sim 0.939 \mu\text{g/l}$ であり¹¹⁻¹³⁾, 尿中濃度は $1 \sim 20 \mu\text{g/l}$ であった^{14, 15)}. バナジウムは血中では最初リン酸, 炭酸, クエン酸との結合物として存在するが時間と共にトランスフェリンと結合するようになる¹⁶⁾.

バナジウムは, 曝露後速やかに尿中・糞便中に排泄される^{4, 17)}. Glyseth ら¹⁸⁾ は, $0.01 \sim 1 \text{ mg/m}^3$ 以上のバナジウムに曝露している 11 名のフェロバナジウム炉の作業者の尿中・血中バナジウム平均濃度は $1.52 \mu\text{mol/m mol Cr} \cdot 35.7 \text{ n mol/l}$ で, バナジウムにほとんど曝露していないと考えられる 6 名の作業者の

0.36 $\mu\text{mol V/m mol Cr}$ ・20.2 n mol/l に比べて 4.2・1.8 倍高かったことを報告した。Kiviluoto^{12, 17)} は、五酸化バナジウムの平均曝露濃度が 0.28 mg/m^3 の曝露作業者の尿中と血清中バナジウムは相関 ($r = 0.81$) するが、比較的低曝露領域 (0.01 ~ 0.04 mg/m^3) では相関は無かったとしている。

3. 動物における研究

1) 急性毒性

マウスに対する経口 LD_{50} は、五酸化バナジウム 23 mg/kg 、三酸化バナジウム 130 mg/kg である^{1, 19)}。

Knecht²⁰⁾ は、16 匹の雄サルに五酸化バナジウム 0.6 \pm 0.4 mg/m^3 を 6 時間全身曝露したところ肺換気能の低下は見られなかった。1 週間後に再度 4.4 \pm 0.4 mg/m^3 を 6 時間全身曝露したところ、肺換気能の低下が見られた。末梢中枢とも気道の閉塞所見がみられ、最大呼気流量 (PEFR), 0.5 秒量 ($\text{FEV}_{0.5}$), 50% 強制呼気流量 (FEF_{50}) の何れも有意に低下した。気管支肺胞洗浄液検査では総細胞数と多核白血球の有意な増加が見られた。

Proescher²¹⁾ は、五酸化バナジウムを静注したウサギの肺に、白血球の浸潤と静脈の鬱血を見た。

2) 慢性毒性

Kowalska²²⁾ は、雄 Wistar ラットに、生後 105 日目まで 20, 40, 60 ppm のメタバナジウム酸ナトリウム (NaVO_3) を含んだ飲用水を与えたところ、肺の全コラーゲン量と可溶性のコラーゲン量が有意に減少したが、中毒症状は見られなかった。Schroeder²³⁾ は、Long-Evans ラットに 5 ppm のオキシ硫酸バナジウム ($\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を含んだ飲用水を与えたところ、対照群に比べて成長や腫瘍発生は変わりなかった。Steffen²⁴⁾ は、雄の Sprague-Dawley ラットにオルソバナジウム酸ナトリウム (Na_3VO_4) を 100, 200 ppm 含んだ飼料を 56 週間与えたところ、8 週目から収縮期血圧の上昇が見られた。56 週終了時には、バナジウム投与群では心体重比が上昇し、血清バナジウムは 0.12-0.27 $\mu\text{g/ml}$ であった。

3) 生殖発生毒性

Jandhyala と Hom²⁵⁾ は、彼らのレビューの中で、バナジウム欠乏症のラットは出生仔数が低下し新生仔死亡が増加したという文献を引用している。Domingo²⁶⁾ らは、メタバナジウム酸ナトリウム (NaVO_3) 0, 5, 10, 20 mg/kg/d を、Sprague-Dawley ラット雄交配 60 日前から、雌交配 14 日前から妊娠・授乳中を通じて、経口投与後それぞれの濃度毎に交配させたところ、受精能や妊娠能力には影響せず母体に対する毒性も無かったが、対照群と比較すると、仔の体重・体長は生後 21 日目まで雌雄とも有意に低く、生後 5, 10, 20 日目の脾、肝、腎重量は軽かった。また高投与量の母体から生まれた仔

ほど、臓器重量が軽い傾向が見られた。

4) 発がん性

五酸化バナジウムを飲水曝露させたラットの長期間観察では、バナジウムは成長や腫瘍発生に影響しなかった²³⁾。

NTP は、雌雄の Fisher 344/N ラットと B6C3F1 マウスを用いて 90% 以上は粒径 1 μm 未満の五酸化バナジウム 0, 1, 2, 4 mg/m^3 を 1 日 6 時間、週 5 日間、104 週間曝露した。雄雌マウスでは細気管支/肺胞がんが濃度依存的に有意に増加したが、雌雄ラットでは発がんの証拠は明確ではなかった²⁷⁾。

4. ヒトにおける研究

アメリカでは 1911 年²⁸⁾、英国では 1946 年⁵⁾ にバナジウム粉じん曝露により、急性気管支炎、気管支痙攣、持続性の咳、眼および鼻腔粘膜の刺激症状、喘鳴、ラ音、水泡音、緑舌がみられると報告されているが、塵肺症や肺気腫のような不可逆的な肺障害は見られなかった。

Vintinner²⁹⁾ は、バナジウム鉱石採掘作業者を、高濃度曝露群 (0.77 ~ 58.8 mg/m^3)、低濃度曝露群 (0.01 ~ 2.12 mg/m^3)、対照群 (0.000-0.006 mg/m^3) に分類して調査した結果、高濃度曝露群では咳・呼吸困難等の呼吸器症状や動悸が低濃度曝露群より多くみられたと報告している。

McTurk³⁰⁾ は、ガーゼマスクを装着して五酸化バナジウム 99 mg/m^3 に月に 1 ~ 2 度曝露するタンカーのボイラー清掃作業員では、急性中毒症状は無かったが、6 ~ 24 時間後に続発症状として咳・呼吸困難・緑舌がみられ 2, 3 日続いたと報告した。

Sjoberg^{31, 32)} は、2 ~ 85 mg/m^3 のバナジウムに曝露するボイラー清掃作業員の呼吸器刺激症状、慢性の気管支炎の報告をし、肺気腫の危険性があると述べている。Sjoberg³³⁾ は、最大バナジウム濃度 12 mg/m^3 のバナジウム精錬所作業者では、呼吸器刺激症状、咽頭痛、咳、喘鳴は軽かったと報告している。

Williams³⁴⁾ は、17.2 ~ 58.6 mg/m^3 のバナジウムに曝露するボイラー清掃作業員 8 名に緑舌や呼吸器刺激症状の発生を報告している。

Levy⁴⁾ は、五酸化バナジウムフェームとして 0.05 ~ 5.3 mg/m^3 に曝露している 55 名のボイラー清掃作業員の自覚症状調査の結果、痰を伴った咳、咽頭痛、労作時呼吸困難などが 70% に見られた。

Kiviluoto³⁵⁾ は、五酸化バナジウム 0.1 ~ 3.9 mg/m^3 に曝露している 63 名の男性作業員と年齢をマッチさせた対照者 63 名を比較し、胸部 X 線写真、努力性肺活量、1 秒量に差はないが、喘鳴が有意に多いと報告している。

Tebroek と Machle³⁶⁾ は、五酸化バナジウム濃度が約 1.5 mg/m^3 のイットリウム・オイロピウム・バナジウム曝露作業員の 30% に結膜炎、気管支炎、皮膚炎が見ら

れたと報告した。

Lewis ら³⁷⁾ は、曝露濃度 $0.1 \sim 0.9 \text{ mg/m}^3$ のバナジウム粉砕作業員 24 人と、年齢・社会経済的状態をマッチさせた対照群 45 人と比較した。尿中バナジウム濃度は曝露群で $46.7 \pm 31.2 \mu\text{g/l}$ 、対照群で $11.6 \pm 6.2 \mu\text{g/l}$ であり、曝露作業員の 62% に目・鼻・喉・呼吸器系の刺激症状が見られ、20.8% に喘鳴・ラ音の聴取が、37.5% に緑舌が見られ、対照群より有意に多かった。

Kiviluoto ら^{12, 17, 38)} は、バナジウム濃度が $0.2 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$ の平均曝露期間が 11 年の 63 名の焼却炉、修理、研究室のバナジウム曝露作業員から無作為に 12 名を選び、年齢と喫煙歴をマッチさせた対照者 24 名から無作為に 12 名の鼻粘膜生検を行ったところ、鼻粘膜固有層の炎症反応、毛細血管の拡張と充血、鼻粘膜の好中球数増加などバナジウムの慢性刺激による炎症性変化があったが、好酸球に有意な差はなく、血清 IgA, IgD, IgG, IgE, IgM は意味ある変化を示さなかった。また雇用期間と組織学的変化との間には相関は無かった。

Woodin 等は、作業中は曝露濃度が $50 \mu\text{g/m}^3$ を超えるバナジウムに曝露するボイラー作業員は一般の作業員に比べて呼吸器症状は強いが³⁹⁾、作業前 $1.2 \mu\text{g/m}^3$ で作業中 $8.9 \mu\text{g/m}^3$ の低曝露領域の作業場では呼吸機能障害は起こらないと報告した⁴⁰⁾。

わが国でもバナジウム取り扱い作業員において、高い曝露があったヒトでは 9/19 に緑舌がみられ、気管支炎は 4/19 に発生していたのが、環境改善により平均曝露濃度が $10 \sim 64.3 \mu\text{g/m}^3$ の職場に新たについたヒトでは緑舌も気管支炎も発生していない^{41, 42)}。Kawai⁴³⁾ らは、 0.126 mg/m^3 のバナジウムに約 15 分作業したバナジウム取り扱い作業員は咳、緑舌や尿中バナジウムの上昇があったが、血中バナジウムは検出されず尿中バナジウムの方がマーカーとして優れていた。

Zenz と Berg⁴⁴⁾ は、2 人のボランティアに誤って 0.5 mg/m^3 の代わりに 1 mg/m^3 の五酸化バナジウムを 8 時間曝露させたところ、5 時間後から咳が出始め 7 時間後には持続性となり 8 日間続いた。肺機能、血液検査は正常で好酸球増加も無かった。3 週間後、2 人は再度誤って高濃度（濃度の記載はない）の五酸化バナジウムに 5 分間再曝露し実験は中断した。16 時間後に重篤な咳と痰及び喘鳴が出現した。イソプレテロールを吸入したが、咳は 1 週間続いた。肺機能検査は正常で好酸球増加は見られなかった。次に五酸化バナジウムに曝露したことがない 2 人のボランティアに 0.1 mg/m^3 のバナジウムを 8 時間吸入したところ、24 時間後に咳と粘液の増加が見られたが、4 日後に消失した。この結果、 0.5 mg/m^3 の許容濃度の勧告の改訂が必要と結論づけた。

5. 気道感作性・刺激性

バナジウムの感作性に関しては、示唆する報告⁴⁴⁻⁴⁸⁾ も多いが否定的な報告^{35, 38, 49, 50)} もある。そのメカニズムはアレルギー性とは決定できない。

Zenz ら⁴⁵⁾ は、以前に軽度のバナジウムに曝露した者が再度、再々度低い濃度のバナジウムを吸入すると、症状が徐々にひどくなる傾向があると報告している。

Musk と Tees⁴⁸⁾ は、五酸化バナジウム精錬所 4 名の作業員の詳細な記録を記している（濃度の記載はない）。うち 3 名はバナジウムに典型的な緑舌と急性か慢性のバナジウム曝露により肺の実質の障害を伴わない気道の閉塞障害、ヒスタミンに対する気管の過敏反応を来していた。これら作業員の喘息は、同じくバナジウムに曝露しているとされているアルミニウム製造の作業員の喘息⁵¹⁾ と似ていた。

Irsigler GB ら⁴⁶⁾ は、バナジウムを生産工場労働者で、五酸化バナジウム吸入による気道過敏性の亢進と気管支喘息を報告した。気道過敏性を示した 12 名のうち 6 名の五酸化バナジウム曝露濃度は 1.53 mg/m^3 と高かった。

Pistelli R ら⁵²⁾ は、火力発電所のボイラー清掃作業員に気道過敏性の亢進が見られたことを報告した（濃度不明）。臨床的には、バナジウムに高濃度曝露時の喘息症状の発生が記載されている⁵³⁾。

In vitro の実験では、Kitani ら⁴⁷⁾ は過酸化水素存在下にバナジウムにより、IgE を介する経路とは独立に、アレルギー性炎症局所で見られるのと似たような、ラジカルの関与を経て肥満細胞が活性化され、ヒスタミンを分泌することを見出した。

一方、Kiviluoto ら^{35, 38, 49)} の報告では、呼吸器系にバナジウムによる慢性刺激による局所炎症の変化を示すのみで、バナジウム作業員の呼吸器系に何ら免疫学的変化は無かったと報告し、Woodin ら^{39, 40, 50)} は、ボイラーの清掃の作業員の呼吸器症状は鼻洗浄液中の IL-8 や鼻中、肺中のバナジウムや PM_{10} と関連があること、また ECP (eosinophilic cation protein) を測定しどの作業員にも上昇がみられなかったため、炎症反応にはアレルギーは関与していないとしている。

6. 諸外国の勧告値

ACGIH は、上部呼吸器系の刺激症状、肺疾患を最小限に抑えるため、五酸化バナジウムの TLV-TWA 0.05 mg/m^3 、発がん分類 A4 (ヒトに対して発がん性があるとは分類できない) を勧告している。NIOSH は、15 分の天井値として 0.05 mg/m^3 、IDLH 35 mg/m^3 、OSHA は、五酸化バナジウム吸入性粉じんとして天井値 0.5 mg/m^3 、五酸化バナジウムフュームとして天井値 0.1 mg/m^3 を勧告している。オーストラリアでは、吸入性粉じんとフュームとして 0.05 mg/m^3 、ドイツでは吸入性エアロゾルとして 0.05 mg/m^3 、30 分間短期曝露

レベル 0.25 mg/m^3 が勧告されている。スエーデンでは、15 分間の総粉じんの天井値 0.2 mg/m^3 (V として)、吸入性粉じん 0.05 mg/m^3 、イギリスでは総粉じんとしてバナジウム 0.5 mg/m^3 、吸入性フェーム・粉じんとして 0.05 mg/m^3 が勧告されている。

7. 提案

五酸化バナジウムに職業的に曝露すると、呼吸器系症状などが生じる。Zenz ら⁴⁴⁾ のボランティア吸入曝露実験のデータ等から、呼吸器症状を低く抑えることが期待でき、平均曝露濃度が $10\text{--}64.3 \mu\text{g/m}^3$ の職場に新たに付いたヒトでは緑舌も気管支炎も発生していないことから^{41, 42)}、許容濃度として 0.05 mg/m^3 (五酸化バナジウムとして) を提案する。

文 献

- 1) 後藤 稔, 池田正之, 原 一郎, 編. 産業中毒便覧 (増補版). 東京: 医歯薬出版, 1986: 383-384.
- 2) The Merk Index 12th ed. Budavari S ed. Merk Co Inc NJ 1996: 1692.
- 3) 下中邦彦 (編). 世界大百科事典 25, 10. 東京: 平凡社, 1981.
- 4) Levy BS, Hoffman L, Gottsegen S. Boilermakers' bronchitis. J Occup Med 1984; 26: 567-570.
- 5) Wyers H. Some toxic effects of vanadium pentoxide. Br J Ind Med 1946; 3: 177-182.
- 6) Talvitie NA, Wagner WD. Studies in vanadium toxicology. Distribution and excretion of vanadium in animals. AMA Arch Ind Hyg Occup Med 1954; 9: 414-422.
- 7) Rhoads K, Sanders CL. Lung clearance, translocation and acute toxicity of arsenic, beryllium, cadmium, cobalt, lead, selenium, vanadium and ytterbium oxides following deposition in rat lung. Environ Res 1985; 36: 359-378.
- 8) Patterson BW, Hansard SL, Ammerman CB, et al. Kinetic model of whole-body vanadium metabolism. Studies in sheep. Am J Physiol 1986; 251: R325-R332.
- 9) Byrne AR, Kosta L. Vanadium in foods and in human body fluids and tissues. Sci Total Environ 1978; 10: 17-30.
- 10) Martin DM, Chasteen ND. Vanadium. Meth Enzymol 1988; 158: 402-421.
- 11) Sjoberg SG. Vanadium pentoxide dust. A clinical and experimental investigation on its effects after inhalation. Acta Med Scand 1950; 138(Suppl 238): 1-188.
- 12) Kiviluoto M, Pyy L, Pakarinen A. Serum and urinary vanadium of vanadium-exposed workers. Scand J Work Environ Health 1979; 5: 362-367.
- 13) Cornelis R, Versieck J, Mess L, et al. The ultra-trace element vanadium in human serum. Biol Trace Element Res 1981; 3: 257-262.
- 14) Perry Jr JM, Pery EF. Normal concentrations of some trace metals in human urine. Changes produced by ethylenediamine tetra-acetate. J Clin Invest 1959; 38: 1452-1463.
- 15) 渡辺 弘, 村山ヒサ子, 山岡茂夫. バナジウム取扱作業者に関する臨床的知見. 産業医学 1966; 8: 385-389.
- 16) Sabbioni E, Marafante E. Metabolic patterns of vanadium in the rat. Bioinorg Chem 1978; 9: 389-407.
- 17) Kiviluoto M, Pyy L, Pakarinen A. Serum and urinary vanadium of workers processing vanadium pentoxide. Int Arch Occup Environ Health 1981; 48: 251-256.
- 18) Glyseth B, Leira HL, Steinnes E, et al. Vanadium in the blood and urine of workers in a ferroalloy plant. Scand J Work Environ Health 1979; 5: 188-194.
- 19) Roshchin IV, Il'Nittskaya AV, Lufsenkoo LA, et al. Effect on organism of vanadium trioxide. Gig Tr Prof Zabol 1964; 28: 25-27.
- 20) Knecht EA, Moorman WJ, Clark JC, Lynch DW, Lewis TR. Pulmonary effects of acute vanadium pentoxide inhalation in monkeys. Am Rev Respir Dis 1985; 132: 1181-1185.
- 21) Proesher F, Seil HA, Stillians AW. A contribution to the action of vanadium with particular reference to syphilis with a clinical contribution. Am J Syphilis 1917; 1: 347-405.
- 22) Kowalska M. Changes in rat lung collagen after life-time treatment with vanadium. Toxicol Lett 1989; 47: 185-190.
- 23) Schroeder HA, Michener M, Nason AP. Ziconinum, nobium, antimony, vanadium and lead in rats. Life term studies. J Nutr 1970; 100: 59-68.
- 24) Steffen RP, Pamnani MB, Clough DL, et al. Effect of prolonged dietary administration of vanadate on blood pressure in the rat. Hypertension 1981; 3(suppl): I-173-I-178.
- 25) Jandhyala BS, Hom GL. Physiological and pharmacological properties of vanadium. Life Sci 1986; 39: 819-824.
- 26) Domingo JL, Paternain JL, Llobet JM, et al. Effects of vanadium on reproduction, gestation, parturition and lactation in rats upon oral administration. Life Sci 1986; 39: 819-824.
- 27) NTP toxicology and carcinogenesis studies of vanadium pentoxide (CAS No.1314-62-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation). Natl Toxicol Program Tech Rep Ser 2002; 507: 1-343.
- 28) Dutton WF. Vanadiumism. JAMA 1911; 56: 1648.
- 29) Vintinner FJ, Vallenar R, Carlin CE et al. Study of the health of workers employed in mining and processing of vanadium ore. AMA Arch Ind Health Occup Med 1955; 12: 635-642.
- 30) McTurk LC, Hirs CHW, Eckhardt RE. Health hazards of vanadium-containing residual oil ash. Ind Med Surg 1956; 25: 29-36.
- 31) Sjoberg SG. Vanadium bronchitis from cleaning oil-fired boilers. AMA Arch Ind Health 1955; 11: 505-512.
- 32) Sjoberg SG. Vanadium dust, chronic bronchitis and possible risk of emphysema. A follow-up investigation of workers at a vanadium factory. Acta Med Scand 1956; 154: 381-386.
- 33) Sjoberg SG. Health hazards in the production and handling of vanadium pentoxide. Arch Ind Hyg Occup Med 1951; 3: 631-646.
- 34) Williams N. Vanadium poisoning from cleaning oil-fired

- boilers. *Br J Ind Med* 1952; 9: 50-55.
- 35) Kiviluoto M. Observations on the lungs of vanadium workers. *Br J Ind Med* 1980; 37: 363-366.
- 36) Tebrock HE, Machle W. Exposure to europium-activated yttrium orthovanadate: a cathodoluminescent phosphor. *J Occup Med* 1968; 10: 692-696.
- 37) Lewis CE, Rochester NY. The biological effects of vanadium. The signs and symptoms of occupational vanadium exposure. *AMA Arch Ind Health* 1959; 19: 497-503.
- 38) Kiviluoto M, Rasanen O, Rinne A et al. Intracellular immunoglobulins in plasma cells of nasal biopsies taken from vanadium-exposed workers. A retrospective case-control study by the peroxidase-antiperoxidase (PAP) method. *Anat Anat Anz (Jena)* 1981; 149: 446-450.
- 39) Woodin MA, Liu Y, Neuberger D, Hauser R, Smith TJ, Christiani DC. Acute respiratory symptoms in workers exposed to vanadium-rich fuel-oil ash. *Am J Ind Med* 2000; 37: 353-363.
- 40) Woodin MA, Liu Y, Hauser R, Smith TJ, Christiani DC. Pulmonary function in workers exposed to low levels of fuel-oil ash. *J Occup Environ Med* 1999; 41: 973-980.
- 41) 白谷三郎, 西山邦隆, 佐藤郁雄, 松浦喜美夫, 沢田幸正, 川畑武裕, 細川可興. 某バナジウム工場従業員の特殊健康診断成績. *産業医学* 1979; 21: 21-28.
- 42) 白谷三郎, 西山邦隆, 佐藤郁雄, 松浦喜美夫, 沢田幸正, 細川可興, 和泉四郎. 某バナジウム精錬工場の環境調査. *産業医学* 1979; 21: 11-20.
- 43) Kawai T, Seiji K, Watanabe T, Nakatsuka H, Ikeda M. Urinary vanadium as a biological indicator of exposure to vanadium. *Int Arch Occup Environ Health* 1989; 61: 283-287.
- 44) Zenz C, Berg BA. Human responses to controlled vanadium pentoxide exposure. *Arch Environ Health* 1967; 14: 709-712.
- 45) Zenz C, Bartlett JP, Thiede WH. Acute vanadium pentoxide intoxication. *Arch Environ Health* 1962; 5: 542-546.
- 46) Irsigler GB, Visser PJ, Spangenberg PAL. Asthma and chemical bronchitis in vanadium plant workers. *Am J Ind Med* 1999; 35: 366-374.
- 47) Kitani S, Silva NRD, Morita Y, Teshima R. Global environmental pollutant substance vanadium activates mast cells and basophils at the late phase in the presence of hydrogen peroxide. *Environ Toxicol Pharmacol* 1998; 6: 1-12.
- 48) Musk AW, Tees JG. Asthma caused by occupational exposure to vanadium compounds. *Med J Aust* 1982; 1: 183-184.
- 49) Kiviluoto M, Pyy L, Pakarinen A. Clinical laboratory results of vanadium-exposed workers. *Arch Environ Health* 1981; 36: 109-113.
- 50) Woodin MA, Hauser R, Liu Y, et al. Molecular markers of acute upper airway inflammation in workers exposed to fuel-oil ash. *Am J Respir Crit Care Med* 1998; 158: 182-187.
- 51) Midttun O. Bronchial asthma in the aluminium industry. *Acta Allergo* 1960; 15: 208-221.
- 52) Pistelli R, Pupp N, Forastiere F, Agabiti N, Corbo GM, Tidei F, Perucci CA. Increase of nonspecific bronchial reactivity after occupational exposure to vanadium. *Med Lav* 1991; 82: 270-275.
- 53) Barceloux DG. Vanadium. *Clin Toxicol* 1999; 37: 265-278.