

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)及び高分解能ガス クロマトグラフィー/高分解能質量分析法 (HRGC/HRMS)による血中PCB異性体別分析

堀, 就英
福岡県保健環境研究所

飛石, 和大
福岡県保健環境研究所

芦塚, 由紀
福岡県保健環境研究所

中川, 礼子
福岡県保健環境研究所

他

<https://doi.org/10.15017/19284>

出版情報：福岡醫學雑誌. 96 (5), pp.220-226, 2005-05-25. 福岡医学会
バージョン：
権利関係：

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 及び高分解能 ガスクロマトグラフィー / 高分解能質量分析法 (HRGC / HRMS) による血中 PCB 異性体別分析

¹⁾ 福岡県保健環境研究所

²⁾ 財団法人 日本食品衛生協会

堀 就英¹⁾, 飛石和大¹⁾, 芦塚由紀¹⁾, 中川礼子¹⁾,
戸高 尊²⁾, 平川博仙¹⁾, 飯田隆雄¹⁾

Congener Specific Determination of PCBs in Human Blood using Gel Permeation Chromatography (GPC) and High Resolution Gas Chromatography / High Resolution Mass Spectrometry (HRGC / HRMS)

Tsuguhide HORI¹⁾, Kazuhiro TOBIISHI¹⁾, Yuki ASHIZUKA¹⁾, Reiko NAKAGAWA¹⁾,
Takashi TODAKA²⁾, Hironori HIRAKAWA¹⁾ and Takao IIDA¹⁾

¹⁾ *Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, Fukuoka 818-0135, Japan*

²⁾ *Japan Food Hygiene Association, Tokyo 050-0001, Japan*

Abstract We studied the progressive analytical method for polychlorinated biphenyls (PCBs) in blood samples collected from Yusho patients. This study established a systematic procedure for determining both “total concentration of PCBs and their profiles” and “concentrations of mono-*ortho* PCBs as dioxin-like compounds”, providing a significant index for diagnosis. The method we developed consists of a rapid clean-up using gel permeation chromatography (GPC) and sensitive identification with high resolution gas chromatography / high resolution mass spectrometry (HRGC / HRMS). This method provides identification of all of PCB congeners typically detected in human blood samples, especially it is worth noting that nine significant congeners on Yusho diagnosis (IUPAC # 105, # 114, # 118, # 123, # 153, # 156, # 157, # 167, # 189) were detected from a five-gram blood sample. Using the present method, we analyzed sixty-six individual blood samples collected during the annual Yusho inspection in the 2004, and could identified sixty-eight PCB isomers in all samples. As a result, ten patients were classified into pattern A, the typical Yusho pattern. The mean total PCB concentration of pattern A subjects was 2.95 ppb, while that of control subjects was 0.77 ppb, at whole blood basis respectively.

はじめに

油症検診において「血中 PCB の性状及び濃度の異常」は重要な診断所見である。「血中 PCB の性状」とは電子捕獲型検出器 (ECD) を備えたパックドカラム/ガスクロマトグラフ (GC) 測定で得られるガスクロマトグラムパターン (GC パターン) を、「血中 PCB 濃度」とはその測定結果から得られる PCB 濃度の総和を指す。油症患者血液の GC パターンの特徴は、DDE (農薬 DDT の代謝物) のピークから数えて 1 番目のピークが相対的に低く、5 番目のピークが相対的に高いことであり、

2 番目のピークを基準にそれぞれの比を取り健常者と比較する (統計上の離れ度合いを比較する) ことで、患者と健常者との違いを区別している。このようにして、血中 PCB の性状が健常者群と大きく異なる場合は「A」、健常者とは区別できない場合「C」、その中間は「B」または「BC」と分類される。近年、患者の血中 PCB 濃度は低下傾向にあり、健常者との明確な区別は困難になりつつある。したがって、血中 PCB の高精度かつ高感度な定量方法を確立することが望まれる。我々はそのための予備検討として、油症患者の血中 PCB のパターン分類におけるパックドカラム/ガスク

ロマトグラフ法と高分解能ガスクロマトグラフィー / 高分解能質量分析法 (HRGC/HRMS) 法の同等性を確認した³⁾。

一方、平成 16 年度から検診項目に「血中 PCDF 濃度」が追加され、血液中の PCDF とその類縁化合物の PCDD 及び coplanar PCB を含めたダイオキシン類を測定し、臨床症状との関連性を調べることになった。血液中ダイオキシン類の分析には通常 50 g 以上の血液を必要とするので受診者の大きな負担になること、また試験操作が煩雑でデータ確定に長期間を要する等の課題があった。そこで我々は血中ダイオキシン類分析の迅速化・精密化に関する技術的検討を行い、5 グラムという少量の血液からダイオキシン類 (8 種類の mono-ortho PCBs を含む) を迅速かつ高感度に検出する手法を開発し、全国の油症患者の血中ダイオキシン類濃度を測定した¹⁾²⁾。

本研究では、これらの分析方法の効率性と分析値の精密性をさらに向上させるための検討を行った。すなわち「PCB 濃度と性状の分析」と「ダイオキシン類分析」を統合・一元化し、血液中の PCB を正確・精密に定量する方法の開発を試みた。ここに報告するのは (1) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による血液試料のクリーンアップ、(2) HRGC / HRMS による血中 PCB の異性体別微量分析、(3) 新しい系統分析法による平成 16 年度油症一斉検診血中 PCB 分析 (約 70 試料) の結果である。

実験方法

1. 分析試料

平成 16 年度に福岡県内の油症一斉検診を受診しインフォームドコンセントを得た 66 名について PCB 測定を実施した。66 名の内訳は認定患者 37 名、所見なし (OB) 19 名、初回受診者 (初回) 8 名及び観察者 2 名であった。対照血液として福岡県内に在住する一般成人 10 名から提供された血液を等量ずつ混合したものをを用いた。

2. 試薬

n-ヘキサン、アセトン、ジクロロメタンはダイオキシン分析用 (関東化学^株製) をを用いた。硝酸銀シリカゲルは和光純薬^株製のダイオキシン分析用を、無水硫酸ナトリウムは関東化学^株製の PCB・残留農薬分析用を用いた。活性炭 (ナカラ

イテスク^株製) はトルエンで 1 時間ずつ 3 回還流洗浄し、無水硫酸ナトリウムに対して 0.1 % (w/w) になるように混合して用いた。n-ノナン、PCDD / DF 及び PCB 標準品は Wellington Laboratories 社製を用いた。

3. 装置及び条件

GPC システムは GL サイエンス^株製を用いた。システム構成はオートサンプラー (MIDAS)、デガッシングユニット (DG660B)、送液ポンプ (PU 614-F)、UV デテクター (UV702)、フラクションコレクター (FC693) 及び汎用レコーダーである。GPC カラムは MSpak GF-310 4D (内径 4.6 mm、長さ 150 mm、昭和電工^株製) をを用いた。移動相はアセトンを用い、流速は 0.1 ml / min とした。

HRGC / HRMS には HP6890 ガスクロマトグラフ (Agilent 社製) / 質量分析計 AutoSpec Ultima (Micromass 社製) をを用いた。本研究ではヒト血液中に検出される 68 種類の PCB 同族体 (3~10 塩素化物) を分析対象とした。これらの測定条件を Table 1 及び 2 にまとめた。PCB 異性体の溶出順位は松村らの報告を参考に決定した⁴⁾。PCB の同定・定量には定量計算ソフトウェア OPUSquan (Micromass 社製) をを用いた。

4. 分析試料の調製

血液約 5 g を正確に量り取り、凍結乾燥を行って水分を除いた後、クリーンアップスパイクとして¹³C₁₂ラベル標識の 2,3,7,8 位塩素置換体 PCDD / DF 17 種類及び non-ortho coplanar PCB 4 種類 (IUPAC # 77, # 81, # 126 及び # 169) を各 50 pg、さらに PCB の 3~10 塩素置換体 21 種類 (IUPAC # 28, # 37, # 52, # 70, # 95, # 101, # 123, # 118, # 114, # 105, # 153, # 138, # 157, # 178, # 180, # 170, # 189, # 202, # 194, # 206 及び # 209) 各 500 pg を添加した。これを既報¹⁾²⁾ に従って高速溶媒抽出器により抽出し、得られた脂質を硫酸処理した後、硝酸銀シリカゲルカラム及び活性炭カラムで精製を行った。活性炭カラムの第 1 画分 (10% (v/v) ジクロロメタン / n-ヘキサン画分) を減圧濃縮した後、ガラス製マイクロバイアルに移し、クリーンベンチ内で室温常圧下に放置し濃縮乾固した。アセトン 100 μ l を加えてミキサーで攪拌し、残留物を溶解させ、GPC 精製用試料とした。GPC 注入に当たって

Table 1 Condition of HRGC/HRMS for congener specific determination of PCB

GC	HP-6890 (Agilent Technology)
MS	AutoSpec-Ultima (Micromass)
Column	HT8-PCB: 0.25mm×60m (Kanto Kagaku Co., Ltd.)
Oven temperature	130°C (1.0min)→20.0°C /min→220°C (0min)→3.0°C /min→280°C (0min)→20.0°C /min→300°C
Carrier gas	Constant flow, 1.3ml/min
Injection volume	1μl
Injector temperature	280°C
Interface temperature	280°C
Ion source temperature	280°C
Accelerating voltage	8kV
Resolution	≥10000

はサンプルロスが少なく大容量注入の可能な「 μ lピックアップ」モードを選択し、注入量は50 μ lに設定した。GPC精製後の試料にシリンジスパイクとして $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル標識の2,3,3',5,5'-PeCB (IUPAC # 111) 250 pgを添加し、全量を50 μ lとしてHRGC/HRMS測定試料とした。

結果と考察

1. GPC及びHRGC/HRMSによる血中PCB分析法の検討

PCBには1から10塩素化物の209種類の異性体が存在するが、人体試料から検出されるPCB異性体の数は約70種類である⁵⁾。血液抽出物の活性炭カラム第1画分(以下PCB画分)には、non-ortho coplanar PCBを除いた大部分のPCBが含まれるので、この画分を分析すれば血中PCBの性状を調べることができる。但し、この画分は機器分析上の妨害物(主として脂肪族炭化水素類

を含み、何らかの精製を追加して行う必要がある。既報では、共平面性物質に対して強い親和性を発揮する活性炭分散シリカゲルを用いて再度カラムクロマトグラフィーを行い、mono-ortho体8種類を分離し、測定している¹²⁾。しかし本研究ではmono-ortho体のみならず、大多数の非共平面性PCBを網羅する必要がある。この場合の追加精製法として一般的なものは、液/液分配法(アセトニトリル/ヘキサン分配⁶⁾やDMSO分配⁷⁾)であるが、これらは精製効果が高い反面、操作が煩雑で効率性が低い。一方、分子篩効果による精製法のGPCは食品中残留農薬分析等に適用例も多く^{8)~10)}、安定した回収率が望めるほか、関連機器のシステム構築によって自動的に多検体を連続処理することが可能で効率性の面からも有利と考えられ、条件検討を行うこととした。

まずPCB標準品(3から10塩素化物の混合物)をGPCに注入しその溶出挙動を調べた。その

Table 2 Selected ions on HRGC/HRMS analysis

Congener	Monitor ions (m/z)		
	Native compound		^{13}C -Labeled compound
	For quantitation	For identification	
TrCB	255.9613	257.9585	268.0016
TeCB	291.9195	289.9224	303.9597
PeCB	325.8805	327.8776	337.9207
HxCB	359.8415	361.8385	371.8817
HpCB	393.8025	395.7995	405.8428
OcCB	429.7606	427.7636	441.8008
NoCB	463.7217	461.7246	475.7619
DeCB	497.6827	499.6798	509.7229

結果、移動相の流速を 0.1 ml / min に設定した場合、PCB は注入後 22 分から溶出し始め、25 ～ 26 分付近で溶出量が最大になったあと減少に転じ、30 分までに溶出が終わった。PCB の塩素数による溶出パターンの違いはほとんど認められなかった。次に実際の血液試料から得られた PCB 画分を同条件で注入し溶出させた。その結果、妨害成分（マトリックス成分）の溶出は PCB よりも早く、注入開始から 21 分で始まり、22 ～ 23 分で最大となって、24 分には完了することがわかった。すなわち、22 分から 24 分付近でマトリックス成分と PCB の溶出が重なっていることになる。そこで、注入開始から 23 分までを捨て（ドレイン）、それ以降 30 分までを測定試料として回収すれば、PCB の回収率に大きな影響を与えずに大部分のマトリックス成分を分離除去でき、測定が可能になるものと考えられた。

この方法によって調製した血液試料を HT8-PCB キャピラリーカラムを装着した HRGC / HRMS で測定したところ、全設定質量数及び全走査時間におけるロックマスチャンネルに妨害ピークやベースラインの大きな変動は認められず、良好なクロマトグラムが得られた。特に油症診断上重要である 2,3',4,4',5-PeCB (IUPAC # 118, パックドカラム分析におけるピーク No.1 の主成分)、2,2',4,4',5,5'-HxCB (# 153, ピーク No.2 の主成分)及び 2,3,3',4,4',5-HxCB (# 156, ピーク No.5 の主成分)に相当するピークの形状や定量性また周辺ピークとの分離性のいずれも良好であった (Fig.1 及び 2)。また、全操作ブランクは定量値に影響を与えない範囲内であり、全操作回収率も 80 ～ 90% (5 塩化物ベース)と良好であった。

本分析方法の検出限界値を Table 3 に示す。HRGC / HRMS に標準品を注入して得られたクロマトグラムより異性体ごとにシグナル / ノイズ比 (S / N 比) = 3 に相当する量を求めた。「血液中のダイオキシン類測定暫定マニュアル」(平成 12 年, 厚生省)における目標検出下限値と比較して、本方法はこれを十分に満足しており、血液中のダイオキシン類測定と毒性評価にも適用が可能と考えられる。すなわち、PCB 画分を GPC 精製したのち HRGC/HRMS 測定により異性体別濃度を求め、そこで得られた 8 種類の mono-ortho co-

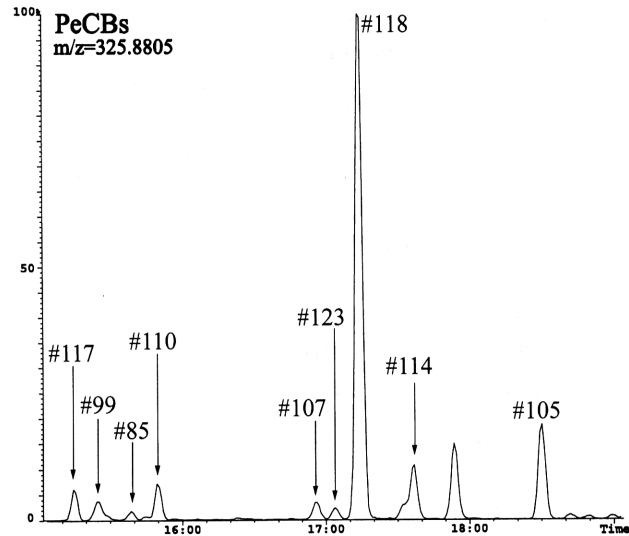


Fig. 1 HRGC / HRMS chromatogram of extract from blood of a typical Yusho patient (PeCB)

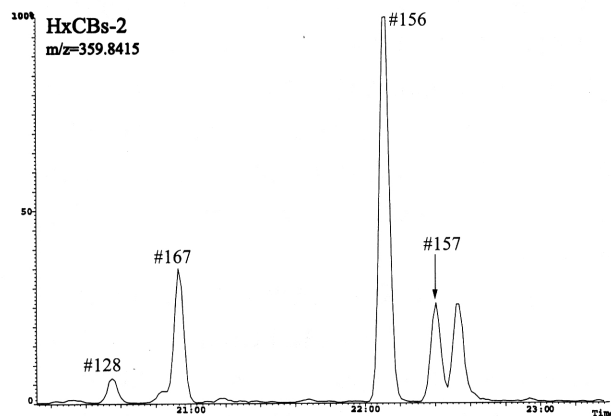
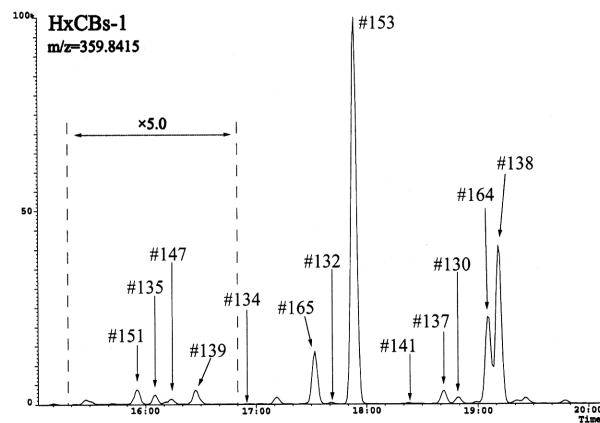


Fig. 2 HRGC / HRMS chromatograms of extract from blood of a typical Yusho patient (HxCB)

Table 3 Limit of detection for each PCB congener

Congeners	LODs (pg/g whole basis)	
	Evaluated	Demanded
TrCB	0.0006	-
TeCB	0.0003	-
PeCB	0.0004 - 0.0007	0.03
HxCB	0.0009 - 0.0013	0.03
HpCB	0.0007 - 0.0022	0.03
OcCB	0.0010	-
NoCB	0.0009	-
DeCB	0.0008	-

planar PCB の定量値をダイオキシン類の毒性濃度計算へ取り込むことが可能である。

2. 平成 16 年度油症一斉検診受診者の血中 PCB 分析とパターン解析結果

受診者 66 名の PCB 分析結果をもとにパターン解析を実施した。結果の内訳は以下の通りであった。認定患者 37 名のうち 10 名は A パターンに、7 名が B パターンに、5 名が BC パターンに、15 名が C パターンに分類された。OB 15 名は全て C パターンとなった。初回 8 名のうち 1 名は B パターンに、残りの 7 名は C パターンに分類された。観察者は 1 名が B パターン、もう 1 名は C パターンに分類された。結果として A パターンに分類された 10 名と BC パターンに分類された 5 名は全て認定患者であった。

総 PCB 濃度 (全血重量あたり) は A パターン (10 名) で 1.01~5.79 ppb (平均 2.95 ppb), B パターン (9 名) では 0.53~2.58 ppb (平均 1.31 ppb), BC パターン (5 名) で 0.12~1.14 ppb (平均 0.64 ppb), C パターン (42 名) で 0.06~2.48 ppb (平均 0.95 ppb) の範囲であった。一方、コントロール群の総 PCB 濃度は 0.77 ppb であった。受診者 66 名のうち総 PCB 濃度の最高値は 5.79 ppb であり、これはコントロール群に対して 7.5 倍高い値であった。

認定患者 37 名に関する結果を Table 4 にまとめた。B パターン (7 名) の総 PCB 濃度は 0.61~2.58 ppb (平均 1.41 ppb), C パターン (15 名) では 0.13~2.48 ppb (平均 1.11 ppb) の範囲であった。1998 年度に三村らは四重極型 GC/MS を用いて油症患者 13 名の血液及び 2 名の母乳試料について PCB 異性体別分析を行い、血液からは 49

種の PCB 異性体を検出、定量している⁵⁾。今回の分析における A パターン 10 名の平均濃度 (2.95 ppb) は、このときの油症患者の平均総 PCB 濃度 4.97 ppb に比べてやや低くなっている。

油症検診受診者 66 名の血液を分析した結果、全ての受診者について PCB 同族体 68 種類 (うち 4 成分はクロマトグラム上で未分離) を検出・定量することができた。これに「血中ダイオキシン類分析」の結果から得られる 4 種類の non-ortho 体を加えると異性体数は計 72 種類となる。今回、一般健常者は PCB 体内残留量が患者よりも少なく、異性体によっては検出が困難と考えられたが、結果として 68 種の異性体を検出した。この結果は、本分析法が油症患者のみならずバックグラウンド群を対象とした調査にも適用可能であることを示唆している。

総 括

高分解能ガスクロマトグラフィー/高分解能質量分析法 (HRGC/HRMS) を用い、血液中の PCB を異性体別に迅速同定するための試料の精製方法としてゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) の条件検討を行った。「血中ダイオキシン類分析」における活性炭カラム第 1 画分 (PCB 画分) を GPC 精製して測定した結果、良好なクロマトグラムが得られ、68 種類の PCB 異性体を分別定量することが可能であった。

本分析法は血中ダイオキシン類の毒性評価に必要な 8 種類の mono-ortho coplanar PCB の迅速分析方法として有効である。従来、血中ダイオキシン類測定における PCB 画分の精製には煩雑で長時間の手作業を余儀なくされていたが、本分析法では 1 試料あたり約 30 分という短時間で、多検体を自動的に連続精製することができる。

本法を用いて 2004 年度油症検診を受診した 66 名の血液を分析したところ、10 名が A パターンに分類された。総 PCB 濃度の最高値は 5.79 ppb であり、これはコントロール群に対して 7.5 倍高い値であった。

謝 辞

本研究は 2004 年度厚生労働科学研究費補助金 (生活安全研究事業) に負うものである。ここに記して謝意を表します。

Table 4 Summary of determination of PCBs in blood of thirty-seven Yusho patients on the 2004 annual inspection (pg / g whole blood basis)*

No.	Compounds	Yusho patients (n=37)												Normal control**
		Pattern A (n=10)			Pattern B (n=7)			Pattern BC (n=5)			Pattern C (n=15)			
		Mean	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	
1	245-TrCB(#29)	0.11	0.06	0.22	0.11	0.07	0.18	0.09	0.05	0.11	0.10	0.02	0.14	0.04
2	244'-TrCB(#28)	4.35	2.75	6.02	6.29	2.91	14.87	3.24	2.22	4.75	8.61	4.35	19.19	5.38
3	344'-TrCB(#37)	0.92	0.02	2.94	2.38	0.02	7.77	0.88	0.02	2.50	0.51	0.02	2.21	0.34
4	22'55'-TeCB(#52)	5.47	2.63	12.51	4.38	2.18	7.41	2.81	1.47	3.57	4.09	2.58	6.57	2.97
5	22'45'-TeCB(#49)	1.29	0.79	2.71	1.03	0.64	1.79	0.77	0.46	0.96	1.03	0.78	1.35	0.83
6	22'44'-TeCB(#47)	2.21	1.76	3.16	2.17	1.32	4.69	1.59	1.03	1.87	2.23	1.52	3.87	1.55
7	22'35'-TeCB(#44)	1.66	1.23	2.46	1.44	0.97	2.15	1.25	0.67	1.79	1.57	1.19	2.22	1.31
8	23'46'-TeCB(#71)	0.80	0.36	1.46	0.65	0.16	1.21	0.24	0.02	0.51	0.81	0.53	1.15	0.71
9	23'45'-TeCB(#63)	0.27	0.05	0.41	0.30	0.22	0.67	0.12	0.06	0.26	0.40	0.11	0.85	0.29
10	244'5'-TeCB(#74)	23.93	5.87	47.69	21.02	5.14	37.78	13.23	0.02	25.92	53.05	2.19	165.30	27.38
11	23'45'-TeCB(#70)	0.93	0.58	1.52	0.82	0.52	1.66	0.83	0.53	1.35	1.09	0.66	1.52	0.70
12	23'44'-TeCB(#66)	3.24	1.17	6.06	5.85	2.54	17.61	1.73	1.11	2.53	6.52	1.89	13.44	5.48
13	233'4'-/2344'-TeCBs(#56/60)	2.25	0.55	4.04	1.72	0.96	4.56	0.81	0.36	1.02	2.45	0.69	4.75	1.79
14	22'35'6'-PeCB(#95)	3.42	2.06	6.45	2.99	1.65	6.92	1.71	1.00	2.31	2.65	1.62	4.08	1.97
15	22'35'5'-PeCB(#92)	2.58	0.60	7.27	2.02	1.29	4.56	0.75	0.33	1.32	2.14	0.65	5.82	2.07
16	22'45'5'-PeCB(#101)	8.09	2.08	16.98	5.60	3.34	14.78	2.00	1.10	3.00	4.88	1.73	10.19	5.42
17	22'44'5'-PeCB(#99)	98.45	26.37	257.60	32.18	14.72	71.05	18.42	2.43	35.82	29.73	5.65	60.59	22.99
18	23'45'6'-PeCB(#117)	11.71	1.05	28.31	2.05	1.13	3.22	0.96	0.42	1.96	2.47	0.43	6.18	1.52
19	22'34'5'-PeCB(#87)	3.88	1.20	6.70	1.82	0.69	4.64	1.14	0.60	1.70	1.74	0.68	3.44	1.48
20	22'34'4'-PeCB(#85)	0.58	0.35	1.13	0.56	0.22	1.78	0.24	0.11	0.45	0.47	0.24	0.82	0.52
21	233'4'6'-PeCB(#110)	1.24	0.86	2.38	1.38	0.58	3.46	0.82	0.54	1.19	1.12	0.56	1.79	1.17
22	23'45'-PeCB(#107)	1.52	0.38	2.95	1.96	1.15	4.73	0.53	0.20	0.92	2.54	0.38	5.31	1.80
23	2'344'5'-PeCB(#123)	0.51	0.06	1.16	0.64	0.22	1.69	0.21	0.02	0.40	1.15	0.19	2.65	0.73
24	23'44'5'-PeCB(#118)	33.82	9.38	77.93	37.27	19.06	91.49	15.37	1.88	27.62	59.13	7.86	127.31	40.30
25	23'44'5'-PeCB(#114)	10.30	1.70	22.51	3.85	0.91	6.69	1.80	0.02	3.57	4.47	0.17	12.06	3.12
26	233'44'-PeCB(#105)	7.54	2.43	17.13	8.99	5.08	23.79	3.44	0.60	5.79	12.48	2.28	25.56	9.58
27	22'35'5'6'-HxCB(#151)	5.04	0.97	21.43	3.34	1.62	9.12	1.30	0.41	2.41	3.57	0.77	11.32	3.24
28	22'33'5'6'-HxCB(#135)	1.62	0.65	5.11	1.47	0.78	3.81	0.54	0.20	0.99	1.18	0.34	2.31	1.08
29	22'34'5'6'-HxCB(#147)	2.65	0.48	4.92	1.32	0.77	2.99	0.56	0.26	1.11	1.34	0.31	2.97	1.34
30	22'34'4'6'-HxCB(#139)	3.64	1.75	7.78	3.11	1.32	11.43	1.05	0.49	1.53	2.01	0.61	3.66	2.05
31	22'33'5'6'-HxCB(#134)	0.15	0.02	0.40	0.15	0.02	0.43	0.09	0.02	0.18	0.14	0.02	0.26	0.14
32	233'5'5'6'-HxCB(#165)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	2.17	0.02	23.83	0.02
33	22'34'5'5'-HxCB(#146)	101.06	31.28	192.37	46.04	20.26	83.42	20.90	3.49	39.79	37.61	3.14	91.17	26.14
34	22'34'4'6'-HxCB(#132)	1.43	0.69	3.59	1.02	0.34	3.06	0.37	0.17	0.81	0.71	0.07	1.38	0.91
35	22'44'5'5'-HxCB(#153)	515.00	186.66	899.57	270.68	104.38	520.15	135.65	18.22	252.30	223.53	20.93	517.51	159.73
36	22'34'5'5'-HxCB(#141)	0.85	0.31	2.41	0.93	0.34	3.33	0.31	0.15	0.44	0.81	0.25	1.51	0.97
37	22'34'4'5'-HxCB(#137)	48.59	13.68	117.25	11.53	4.55	21.76	4.70	0.46	9.04	7.09	0.78	15.33	5.65
38	22'33'4'5'-HxCB(#130)	34.33	4.96	81.02	7.99	4.70	12.53	3.28	0.77	6.93	6.70	0.89	14.49	5.24
39	23'34'5'6'-HxCB(#164)	149.45	44.46	295.63	61.36	27.71	97.53	26.31	4.89	45.00	51.62	5.12	116.64	29.64
40	22'34'4'5'-HxCB(#138)	355.61	108.82	810.19	122.77	54.16	251.80	64.59	7.02	121.78	99.30	13.41	196.15	75.60
41	22'33'44'-HxCB(#128)	2.21	0.77	4.89	2.25	1.03	6.52	0.85	0.22	1.49	1.95	0.81	3.94	2.53
42	23'44'5'5'-HxCB(#167)	9.53	2.10	17.94	7.04	2.45	11.25	3.54	0.41	6.40	8.50	0.61	19.62	5.95
43	23'34'4'5'-HxCB(#156)	251.85	67.23	611.07	53.92	27.89	89.26	14.83	1.75	27.10	20.21	1.70	48.82	14.89
44	233'44'5'-HxCB(#157)	69.76	17.77	163.48	14.03	7.15	23.98	3.93	0.45	7.17	5.10	0.32	12.14	3.68
45	22'33'5'6'6'-HpCB(#179)	0.79	0.35	2.53	0.72	0.32	2.26	0.28	0.18	0.46	0.54	0.02	1.19	0.57
46	22'33'5'5'6'-HpCB(#178)	26.17	10.65	49.69	19.28	6.30	39.05	9.49	1.20	16.61	15.29	0.89	37.64	11.14
47	22'344'5'6'-HpCB(#182)	120.32	56.92	226.93	87.72	39.37	177.74	46.56	9.50	79.45	75.09	6.04	174.91	47.09
48	22'344'5'6'-HpCB(#183)	36.64	16.69	67.76	18.61	9.14	35.63	11.14	1.92	22.26	15.65	2.06	34.35	10.19
49	22'344'5'6'-HpCB(#181)	3.48	0.88	9.06	0.50	0.24	0.97	0.19	0.04	0.48	0.19	0.02	0.35	0.12
50	22'33'4'5'6'-HpCB(#177)	35.85	12.53	61.65	17.37	8.96	34.63	8.52	2.07	16.59	15.51	2.11	32.38	12.36
51	22'33'4'5'5'-HpCB(#172)	30.37	10.60	65.34	13.41	5.37	24.07	5.39	0.68	10.02	7.92	0.66	16.89	6.55
52	22'344'5'5'-HpCB(#180)	433.22	164.34	803.70	249.63	88.06	527.22	106.45	17.01	192.73	153.92	10.54	369.46	114.49
53	233'44'5'6'-HpCB(#191)	12.82	3.76	30.93	3.48	1.61	5.49	1.37	0.21	2.97	1.84	0.11	3.83	1.33
54	22'33'44'5'-HpCB(#170)	195.14	65.36	427.42	77.15	33.12	127.88	29.68	3.90	53.71	41.12	2.37	100.34	33.54
55	233'44'5'5'-HpCB(#189)	32.47	10.41	73.56	8.96	5.62	14.19	2.06	0.43	3.55	2.46	0.14	5.75	1.94
56	22'33'5'5'6'6'-OoCB(#202)	7.95	3.78	17.91	7.84	2.17	17.16	3.58	0.42	7.04	13.51	0.17	54.73	4.61
57	22'33'4'5'6'6'-OoCB(#200)	1.56	0.49	3.27	1.16	0.44	3.21	0.68	0.11	1.54	2.17	0.10	9.25	0.92
58	22'33'4'5'5'6'-/22'33'4'5'5'6'-OoCBs(#201/198)	54.84	25.43	91.90	44.88	15.60	95.34	19.74	3.39	36.30	24.36	0.50	68.66	14.83
59	22'344'5'5'6'-OoCB(#203)	59.89	23.82	115.84	34.75	14.03	63.66	14.67	2.80	27.79	19.81	0.46	49.70	6.27
60	22'33'44'5'6'-OoCB(#195)	17.97	6.21	36.36	8.20	3.90	14.92	3.51	0.62	6.65	4.89	0.50	12.01	3.27
61	22'33'44'5'5'-OoCB(#194)	65.84	29.03	121.93	41.05	18.84	87.02	16.09	3.80	27.62	22.13	0.99	50.80	15.89
62	233'44'5'5'6'-OoCB(#205)	3.45	1.14	6.89	1.36	0.99	2.44	0.58	0.20	0.94	0.80	0.15	1.75	0.50
63	22'33'4'5'5'6'6'-NoCB(#208)	4.06	1.95	6.38	2.70	1.26	5.78	1.19	0.55	2.16	1.98	0.08	4.36	0.71
64	22'33'44'5'6'6'-NoCB(#207)	2.18	1.01	4.05	1.29	0.75	2.90	0.55	0.25	0.97	0.89	0.13	1.71	0.38
65	22'33'44'5'5'6'-NoCB(#206)	13.33	5.47	24.22	7.65	4.73	15.05	3.17	1.14	5.78	4.72	0.19	10.51	1.45
66	22'33'44'5'5'6'6'-DeCB(#209)	4.82	2.84	8.45	4.50	2.50	11.11	2.07	1.02	3.56	3.47	0.24	6.96	0.06
	Total TrCBs	5.39	2.87	9.03	8.78	3.99	16.04	4.21	2.89	6.11	9.22	4.89	19.63	5.77
	Total TeCBs	42.05	16.42	61.08	39.39	22.79	78.55	23.39	10.60	38.33	73.26	18.46	191.61	43.03
	Total PeCBs	183.63	48.81	359.88	101.30	55.13	236.71	47.38	11.25	85.91	124.99	24.79	253.44	92.69
	Total HxCBs	1552.79	482.62	3197.14	608.97	261.29	1152.38	282.79	39.90	522.70	473.57	51.26	1045.54	338.76
	Total HpCBs	927.26	352.51	1742.86	496.84	200.30	962.64	221.14	37.23	396.21	329.52	25.18	774.43	239.31
	Total OoCBs	211.51	89.90	385.81	139.25	56.03	278.53	58.87	11.34	107.42	87.66	2.96	197.99	46.29
	Total NoCBs	19.57	8.67	34.65	11.65	6.74	23.73	4.91	1.94	8.92	7.59	0.40	16.57	2.54
	Total PCBs	2947.01	1006.33	5792.52	1410.68	608.78	2583.23	644.75	116.18	1142.30	1109.28	128.97	2480.72	768.45

* Concentrations of four kinds of non-ortho coplanar PCB (IUPAC#77, #81, #126 and #169) are excluded in this summary.

**Determined from blood mixture of ten adults living in Fukuoka.

文 献

- 1) 飯田隆雄, 戸高 尊, 平川博仙, 飛石和大, 松枝隆彦, 堀 就英, 中川礼子: 油症患者血中ダイオキシン類レベルの追跡調査(2001年). 福岡医誌 94: 126-135, 2003.
- 2) Todaka T, Hirakawa H, Tobiishi K and Iida T: New protocol of dioxins analysis in human blood. *Fukuoka Acta Med.* 94: 148-157, 2003.
- 3) 中川礼子, 芦塚由紀, 堀 就英, 平川博仙, 飛石和大, 飯田隆雄: 血中 PCB パターン判定における従来法と異性体分析法の同等性について. 福岡医誌 94: 144-147, 2003.
- 4) 松村千里, 鶴川正寛, 中野 武, 江崎達也, 大橋 眞: キャピラリーカラム (HT8-PCB) による PCB 全 209 異性体の溶出順位. *環境化学* 12: 855-862, 2002.
- 5) 三村敬介, 田村水穂, 原口浩一, 増田義人: 油症患者母乳及び血液中の全 PCB 異性体の分析. 福岡医誌 90: 202-209, 1999.
- 6) Ashizuka Y, Hori T, Takenaka S, Tobiishi K, Nakagawa R and Iida T: Improvement of the methods for analyzing mono-ortho PCBs in food. *Organohalogen Compounds* 50: 146-149, 2001.
- 7) 松本 司, 竹井秀夫, 下田義則, 矢野泰正, 今村光徳: 四重極型 GC / MS による PCB の分析方法の検討 (その 2). 広島市衛生研究所年報 22: 73-78, 2003.
- 8) 残留農薬多成分分析法開発検討委員会: 残留農薬多成分分析法の開発について. *食品衛生研究* 45: 31-49, 1995.
- 9) Holstege D M, Scharberg D L, Tor E R, Hart L C and Galey F D: A rapid multiresidue screen for organophosphorus, organochlorine, and N-methyl carbamate insecticides in plant and animal tissues. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 77: 1263-1274, 1994.
- 10) 剣持堅志, 吉岡敏行, 西島倫子, 難波順子, 武 志保: GPC (Gel Permeation Chromatography) の微量化学物質 (PCB, PCN 等) 分析への応用. 第 11 回環境化学討論会講演要旨集 pp 164-165, 2002.
(受付 2005-4-5)