

血液中PCB異性体分離分析におけるアルカリ分解温度の検討

堀, 就英
福岡県保健環境研究所

山本, 貴光
公益財団法人北九州生活科学センター

石黒, 靖尚
公益財団法人北九州生活科学センター

飯田, 隆雄
公益財団法人北九州生活科学センター

他

<https://doi.org/10.15017/26706>

出版情報：福岡醫學雑誌. 104 (4), pp.152-160, 2013-04-25. 福岡医学会
バージョン：
権利関係：

血液中 PCB 異性体分離分析におけるアルカリ分解温度の検討

¹⁾福岡県保健環境研究所

²⁾公益財団法人北九州生活科学センター

³⁾九州大学大学院医学研究院 皮膚科学分野

⁴⁾九州大学病院 油症ダイオキシン研究診療センター

堀 就英¹⁾, 山本 貴光²⁾, 石黒 靖尚²⁾, 飯田 隆雄²⁾, 梶原 淳睦¹⁾,
平田 輝昭¹⁾, 内 博史³⁾⁴⁾, 古江 増隆³⁾⁴⁾

Examination of Alkali Digestion Temperature in Isomer Specific Analysis of PCB in Whole Blood Sample

Tsuguhide Hori¹⁾, Takamitsu Yamamoto²⁾, Yasuhisa Ishiguro²⁾, Takao Iida²⁾,
Jumboku Kajiwara¹⁾, Teruaki Hirata¹⁾, Hiroshi Uchi³⁾⁴⁾ and Masataka Furue³⁾⁴⁾

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

²⁾*Kitakyushu Life Science Center, Kitakyushu, Japan*

³⁾*Department of Dermatology, Graduate School of Medical Sciences,
Kyushu University, Fukuoka, Japan*

⁴⁾*Research and Clinical Center for Yusho and Dioxin, Kyushu University Hospital, Fukuoka, Japan*

Abstract We compared concentrations of PCB congeners between conventional 80°C alkali digestion method and 30°C alkali digestion method using 22 individual blood samples collected during 2009 annual Yusho examinations. The mean concentration of tri-CB in 30 °C alkali digestion method was lower than that of conventional method. However, concentration of total PCBs, 2,3',4,4',5-pentaCB (PCB118), 2,2',4,4',5,5'-hexaCB (PCB153) and 2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB156), which were used as index for Yusho diagnosis, were equivalent between the methods. It was considered that the 30 °C alkali digestion method was available for blood PCB congener specific analysis in Yusho diagnosis.

Key words : Yusho · PCB · Blood · GC/MS

はじめに

全血試料中の PCB 定量分析では、量り取った血液を高濃度アルカリ条件下で加熱することで PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理し（アルカリ分解）、未分解の有機化合物をヘキサン抽出する方法が一般的である¹⁾²⁾。アルカリ分解操作は、試験管に秤量した血液にアルカリエタノール溶液を加えて 80°C 以上に保ち、数時間加熱する方法が用いられる。しかし本手法は反応中に還流冷却を必要とするため一度に処理可能な件数が限られること、操作が煩雑で還流中に突沸が起

こりやすく危険を伴うなどの課題があった。今回、試験方法の改良を目的として、低温条件下（30°C）で行うアルカリ分解方法（低温アルカリ分解法）を検討したので報告する。なお本文中の「血液中 PCB 濃度」は、血液中の主要な PCB 同族体の濃度を総和した「Total PCB 濃度」と同義である。

実験方法

1. 分析試料

2009 年度の福岡県油症一斉検診においてインフォームドコンセントを得て PCB を測定した受診者血液を検討対象とした。従来のアルカリ分解

温度（80℃）で血液中 PCB 濃度を測定した結果、比較的濃度が低かった受診者と濃度が高かった受診者 22 名（低濃度群と高濃度群各々 11 名）を選び、低温アルカリ分解法の試験対象とした。22 名の血液試料を別途量り取り、低温アルカリ分解法で抽出・測定し、従来のアルカリ分解条件で得られた測定結果と比較した。

2. 分析方法

試薬は既報³⁾と同様のものを使用した。10mL 容丸底スピッツ管に血液約 2 g を正確に量り取り、 ^{13}C でラベル化された PCB 内部標準物質（3～10 塩素化物 20 種類、ノナン溶液）を各化合物につき 200 pg 相当になるよう正確に添加した。次に 1.5N 水酸化カリウム/エタノール溶液 3 mL を加え、ボルテックスミキサーを用いてよく混合

した。

従来法では、スピッツ管上部に還流冷却管を取り付け、80℃に温度設定したアルミブロック恒温槽（東京理化器械製 MG-2200）中で約 1 時間加熱還流してアルカリ分解を行い、放冷後抽出した。低温アルカリ分解法においては、スピッツ管に栓をして前述のアルミブロック恒温槽に装着し 30℃で約 12 時間静置した。

アルカリ分解後の実験操作は、両方法で共通とした。すなわち分解後の血液試料にヘキサン 2 mL を加えて密栓し、ミキサーで攪拌して抽出した。試料を 2000 rpm で 5 分間遠心分離し、上層のヘキサン層を別のスピッツ管に分取し、この抽出操作を繰り返した。抽出液の濃縮や精製、測定試料の調製等の手順は、既報³⁾と同様であった。測定には、関東化学製の HT8-PCB キャピラリー

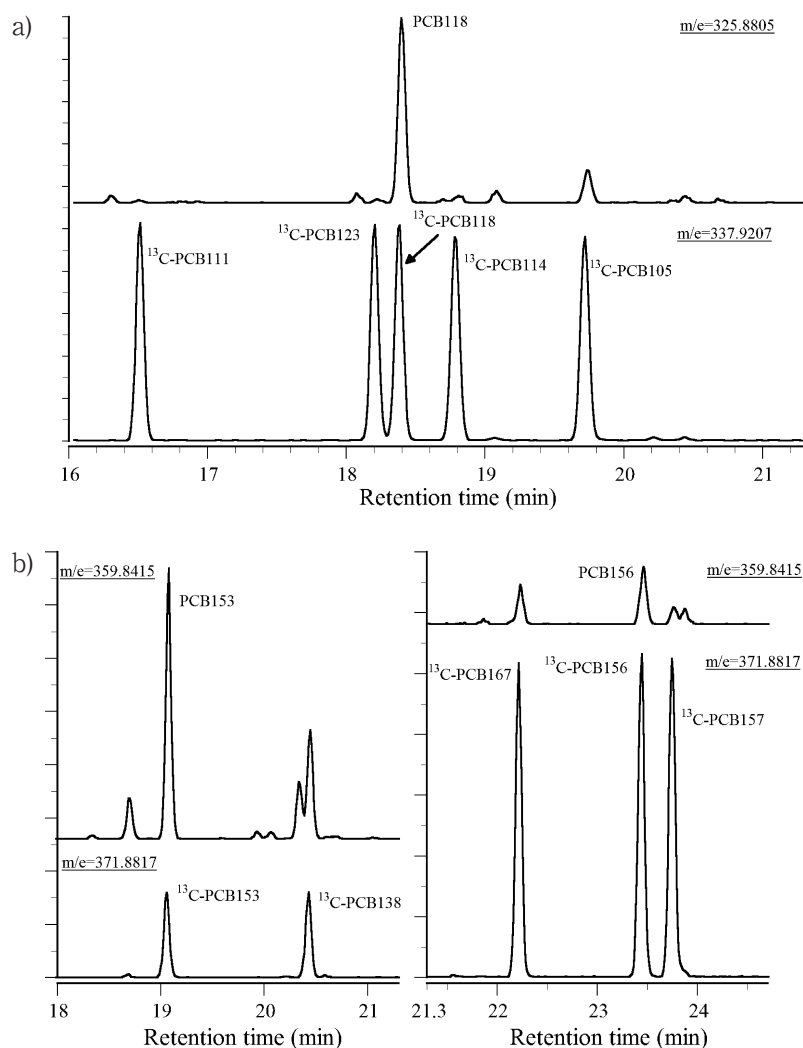


Fig. 1 HRGC/HRMS SIM chromatograms of a) pentaCBs and b) hexaCBs in extracts from blood sample under condition of 30℃ alkali digestion

Table 1 Recovery rates of ^{13}C -labeled PCB standards in this study

	Low PCB concentration group (n=11)						High PCB concentration group (n=11)					
	80°C			30°C			80°C			30°C		
	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean
^{13}C -244'TrCB (#28)	39	73	62	59	80	69	54	75	64	54	93	70
^{13}C -344'-TrCB (#37)	49	77	66	67	84	74	66	81	73	56	89	78
^{13}C -22'55'-TeCB (#52)	46	80	69	65	87	76	62	79	72	57	94	77
^{13}C -23'4'5'-TeCB (#70)	54	87	76	75	97	85	72	89	81	64	100	86
^{13}C -22'35'6'-PeCB (#95)	53	85	75	76	98	85	68	87	78	63	99	85
^{13}C -22'455'-PeCB (#101)	61	93	82	79	104	90	80	94	86	71	105	91
^{13}C -2'344'5'-PeCB (#123)	63	105	90	81	106	95	82	98	91	81	103	94
^{13}C -23'44'5'-PeCB (#118)	63	103	88	75	106	93	81	99	92	75	103	93
^{13}C -2344'5'-PeCB (#114)	62	104	90	74	109	92	80	102	93	74	100	91
^{13}C -233'44'-PeCB (#105)	61	104	88	77	105	93	82	100	92	78	101	93
^{13}C -22'44'55'-HxCB (#153)	63	106	89	72	112	93	81	104	94	72	102	91
^{13}C -22'344'5'-HxCB (#138)	63	106	90	75	112	94	82	103	94	79	102	93
^{13}C -233'44'5'-HxCB (#157)	63	106	92	88	114	104	87	106	97	96	117	103
^{13}C -22'33'55'6'-HpCB (#178)	60	104	87	73	112	90	82	105	93	77	97	88
^{13}C -22'344'55'-HpCB (#180)	63	105	89	84	112	100	86	102	94	94	112	102
^{13}C -22'33'44'5'-HpCB (#170)	66	110	92	87	127	111	91	107	99	101	120	108
^{13}C -233'44'55'-HpCB (#189)	63	108	90	79	117	102	87	105	97	93	115	99
^{13}C -22'33'44'55'-OxCB (#194)	64	120	90	71	109	96	82	107	96	86	106	92
^{13}C -22'33'44'55'6'-NoCB (#206)	49	90	70	68	114	94	70	88	79	78	105	89
^{13}C -22'33'44'55'66'-DeCB (#209)	24	58	41	63	98	81	40	59	50	71	93	78

カラム⁴⁾ (内径 0.25mm, 長さ 60 m) を装着した高分解能ガスクロマトグラフ・高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS, Agilent 7890A/AutoSpec Premier) を用い, PCB 同族体 68 種類 (3~10 塩素化物) を測定対象化合物とした. 機器分析条件は既報³⁾と同様であった.

結果と考察

低温アルカリ分解法で調製した測定試料を HRGC/HRMS に注入して得たクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示す. ここでは, 「血中 PCB パターン」の判定に用いられる指標異性体である 2, 3', 4, 4', 5-pentaCB (PCB118, ピーク 1 に相当), 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexaCB (PCB153, ピーク 2 に相当) 及び 2, 3, 3', 4, 4', 5-hexaCB (PCB156, ピーク 5 に相当) 付近のクロマトグラムを示した. 3~10 塩素化物の測定クロマトグラム上に, 精製が不十分な場合に出現する夾雑ピークやベースラインの著しい変動等は認められなかった. アルカリ分解の温度条件を 30°C に変更した場合も, 血液由来成分による妨害の無い良好なクロマトグラムが

得られることが分かった.

Table 1 に本実験における PCB 内部標準物質の添加回収率を示した. 従来法及び低温アルカリ分解法ともに 4~9 塩素化物の平均回収率は 70~110% の良好な回収率を示した. 3 塩素化物では, 回収率が低下する傾向が両手法で認められた. PCB 低塩素化物は濃縮工程で揮散しやすく, 一部が損失したためと考えられる. 従来法 (80°C) における 10 塩素化物の回収率は, 低濃度群, 高濃度群ともに平均回収率で 40~50% と総じて低い傾向を示したが, 低温アルカリ分解法では平均で 80% 程度に改善した. アルカリ分解の温度が低くなり, 高塩素化物の脱塩素化反応が抑制されたためと考えられる. 従来法で認められた 10 塩素化物の分解の影響は, 定量対象のネイティブ体と内標準物質の ^{13}C ラベル体に対して同等であり, 本化合物の定量精度が著しく損なわれることはないと考えられる. また, 血液中の 10 塩素化物濃度の Total PCB 濃度に占める割合は低く, 全体の 0.5% に満たない⁵⁾⁶⁾. 仮にアルカリ分解の影響で 10 塩素化物の定量値が変動しても, 油

Table 2 Concentrations of dominant PCB congener in the eleven blood samples (low concentration group, 80°C alkali digestion)

Congener	Blood sample No.											Mean
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
244'-TrCB(#28)	2.6	3.5	2.7	3.7	3.3	2.4	1.4	3.0	2.7	2.9	5.2	3.0
244'5'-TeCB(#74)	12	7.9	6.1	7.1	15	4.1	7.2	5.8	8.8	8.1	24	10
23'44'-TeCB(#66)	1.9	2.6	2.5	1.8	2.8	1.0	0.71	2.5	2.3	1.7	5.1	2.2
22'455'-PeCB(#101)	1.4	1.0	2.8	2.6	1.8	1.8	0.66	3.0	1.1	1.5	3.5	1.9
22'44'5'-PeCB(#99)	10	8.0	14	12	14	7.2	7.5	15	13	9.0	23	12
23'44'5'-PeCB(#118)	19	18	16	10	28	8.5	8.5	12	19	14	36	17
2344'5'-PeCB(#114)	1.1	0.85	0.65	0.73	1.4	0.54	1.5	0.45	0.90	1.6	3.0	1.2
233'44'-PeCB(#105)	4.1	3.3	4.3	2.5	5.3	1.8	1.4	3.3	4.3	2.8	7.9	3.7
22'355'6'-HxCB(#151)	1.0	0.80	1.8	1.1	1.3	1.5	0.66	2.0	0.85	0.95	2.9	1.3
22'34'55'-HxCB(#146)	16	10	12	14	19	13	18	12	15	21	32	17
22'44'55'-HxCB(#153)	100	67	77	85	130	74	120	74	100	100	200	100
22'344'5'-HxCB(#137)	2.5	1.9	2.4	2.8	3.3	3.0	4.8	1.9	3.1	5.4	6.5	3.4
22'33'45'-HxCB(#130)	2.8	1.4	2.3	2.7	2.8	2.9	2.4	2.0	1.7	5.0	5.5	2.8
233'4'5'6'-HxCB(#164)	23	15	14	19	25	18	27	13	18	38	46	23
22'344'5'-HxCB(#138)	48	29	42	40	56	38	47	32	42	46	86	46
23'44'55'-HxCB(#167)	3.5	2.9	1.8	1.5	4.3	1.6	2.2	1.6	3.6	3.1	6.3	2.9
233'44'5'-HxCB(#156)	8.3	5.3	4.5	7.6	8.4	13	23	4.0	11	59	20	15
233'44'5'-HxCB(#157)	2.0	1.4	1.1	1.9	2.2	2.8	6.0	1.1	2.7	15	4.6	3.7
22'33'55'6'-HpCB(#178)	6.5	4.6	4.1	5.8	9.4	5.6	8.7	4.3	7.9	8.3	16	7.4
22'344'56'-HpCB(#182)	28	19	20	24	47	24	33	20	31	25	65	31
22'344'5'6'-HpCB(#183)	5.8	3.5	5.4	4.7	9.0	5.2	5.2	4.6	6.0	4.6	12	6.0
22'33'4'56'-HpCB(#177)	6.1	3.3	5.1	6.0	9.2	6.8	5.8	5.5	6.9	5.9	14	6.7
22'33'455'-HpCB(#172)	3.5	2.0	1.8	2.7	5.0	3.3	5.3	1.6	3.9	7.6	7.9	4.0
22'344'55'-HpCB(#180)	76	43	34	52	100	64	100	31	81	130	145	78
22'33'44'5'-HpCB(#170)	23	13	11	16	26	20	30	11	24	57	45	25
233'44'55'-HpCB(#189)	1.3	0.85	0.55	1.0	1.6	2.5	3.3	0.80	2.0	11	2.7	2.5
22'33'55'66'-OxCB(#202)	2.2	1.8	1.6	2.5	4.6	2.1	3.5	1.6	4.3	3.7	6.8	3.2
22'33'4'55'6'-/22'33'455'6'-OxCBs(#201/198)	5.1	3.9	2.7	4.3	9.1	4.9	7.7	2.8	8.4	10	13	6.5
22'344'55'6'-OxCB(#203)	4.2	3.7	2.4	4.0	9.1	4.6	7.4	2.7	7.5	11	14	6.4
22'33'44'56'-OxCB(#195)	2.0	1.2	1.1	1.5	3.4	1.9	2.4	1.2	2.4	3.8	4.4	2.3
22'33'44'55'-OxCB(#194)	10	7.4	4.3	7.9	18	11	16	4.7	15	25	24	13
22'33'455'66'-NoCB(#208)	0.80	0.65	0.55	0.78	1.0	0.74	1.1	0.60	1.4	1.7	2.1	1.0
22'33'44'55'6'-NoCB(#206)	2.0	2.3	1.4	1.6	3.7	2.3	2.6	1.4	3.5	5.2	5.1	2.8
22'33'44'55'66'-DeCB(#209)	1.6	1.5	1.3	1.8	1.9	1.4	1.8	1.3	1.9	3.4	3.4	1.9
Total TrCBs	2.7	3.9	2.9	4.0	3.7	2.9	1.6	3.4	3.1	3.2	5.2	3.3
Total TeCBs	16	13	12	14	20	7.8	9.1	12	14	12	33	15
Total PeCBs	38	34	44	33	55	23	21	39	42	33	82	40
Total HxCBs	210	140	160	180	250	170	250	150	200	300	410	220
Total HpCBs	150	89	83	110	210	130	190	80	160	250	310	160
Total OxCBs	24	18	13	21	46	25	37	14	39	55	64	32
Total NoCBs	2.8	3.3	2.4	2.8	5.2	3.4	4.2	2.3	5.6	7.5	8.0	4.3
Total PCBs	450	300	320	370	600	370	520	300	470	660	920	480

Table 3 Concentrations of dominant PCB congener in the eleven blood samples (low concentration group, 30°C alkali digestion)

Congener	Blood sample No.											Mean
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
244'-TrCB(#28)	2.0	2.3	2.0	3.4	3.4	1.5	1.1	3.1	2.3	3.0	4.3	2.6
244'5'-TeCB(#74)	11	7.2	5.6	7.0	14	3.9	7.4	5.6	8.5	7.7	22	9.0
23'44'-TeCB(#66)	2.0	2.5	2.2	1.6	2.6	0.85	0.75	2.5	2.5	1.8	4.5	2.1
22'455'-PeCB(#101)	1.1	1.0	2.4	2.8	1.9	1.8	0.65	3.1	1.2	1.6	3.1	1.9
22'44'5'-PeCB(#99)	8.8	8.1	13	12	13	7.7	7.8	16	13	8.4	19	12
23'44'5'-PeCB(#118)	18	18	15	10	26	7.9	8.2	12	19	14	33	16
2344'5'-PeCB(#114)	1.1	0.79	0.59	0.85	1.3	0.50	1.3	0.45	1.4	1.6	2.4	1.1
233'44'-PeCB(#105)	3.8	3.5	3.9	2.3	5.4	2.1	1.6	3.3	3.9	2.6	6.9	3.6
22'355'6'-HxCB(#151)	1.0	0.74	1.7	1.1	1.3	1.5	0.75	2.0	1.1	0.90	2.8	1.3
22'34'55'-HxCB(#146)	15	10	11	14	17	12	20	12	16	20	30	16
22'44'55'-HxCB(#153)	95	67	70	82	120	73	120	73	99	100	180	98
22'344'5'-HxCB(#137)	2.5	1.8	2.0	2.6	2.8	2.5	4.7	1.8	2.9	5.1	5.6	3.1
22'33'45'-HxCB(#130)	2.7	1.1	1.9	2.9	2.7	2.7	2.5	1.7	1.9	4.8	4.6	2.7
233'4'5'6'-HxCB(#164)	21	13	13	18	23	16	26	13	19	34	41	22
22'344'5'-HxCB(#138)	40	28	37	37	48	31	43	34	40	40	74	41
23'44'55'-HxCB(#167)	3.2	2.5	1.6	1.5	3.6	1.4	2.2	1.4	3.1	2.6	5.3	2.6
233'44'5'-HxCB(#156)	7.8	5.1	4.2	7.0	8.4	12	22	3.8	10	56	16	14
233'44'5'-HxCB(#157)	1.8	1.2	0.9	1.6	2.2	3.1	5.7	0.9	2.6	15	3.6	3.5
22'33'55'6'-HpCB(#178)	6.2	4.6	4.0	6.0	9.1	5.5	8.3	4.1	7.5	7.5	15	7.0
22'344'56'-HpCB(#182)	25	18	18	22	45	26	32	21	30	25	56	29
22'344'5'6'-HpCB(#183)	5.6	3.5	4.9	4.8	9.2	5.2	5.6	4.8	6.4	4.6	12	6.0
22'33'4'56'-HpCB(#177)	6.0	3.2	4.3	5.9	7.6	5.7	5.9	4.6	4.4	5.8	12	5.9
22'33'455'-HpCB(#172)	3.6	2.1	1.7	2.6	4.6	3.3	5.1	1.6	3.8	7.3	6.0	3.8
22'344'55'-HpCB(#180)	75	44	33	52	96	61	100	33	82	120	130	75
22'33'44'5'-HpCB(#170)	23	12	10	17	24	21	31	10	21	48	38	23
233'44'55'-HpCB(#189)	1.2	0.74	0.44	1.0	1.6	2.3	3.6	0.74	2.4	10	2.3	2.4
22'33'55'66'-OcCB(#202)	2.2	2.1	1.6	2.2	4.3	2.6	3.8	1.7	3.5	3.5	5.7	3.0
22'33'4'55'6'-/22'33'455'6'-OcCBs(#201/198)	5.6	4.5	2.9	4.6	10	6.0	9.4	3.0	9.0	8.9	14	7.0
22'344'55'6'-OcCB(#203)	5.8	4.3	2.8	4.7	12	7.1	10	3.1	8.8	11	14	7.5
22'33'44'56'-OcCB(#195)	2.4	1.6	1.2	1.7	3.9	2.4	2.5	1.1	2.7	4.1	4.2	2.5
22'33'44'55'-OcCB(#194)	10	7.5	4.0	7.9	17	12	16	4.7	15	24	23	13
22'33'455'66'-NoCB(#208)	0.85	0.79	0.59	0.90	1.0	1.1	1.4	0.69	1.4	1.9	2.1	1.2
22'33'44'55'6'-NoCB(#206)	2.2	2.0	1.3	1.6	3.7	2.5	2.9	1.3	3.1	5.5	5.0	2.8
22'33'44'55'66'-DeCB(#209)	1.4	1.8	1.5	2.3	2.5	1.9	2.3	1.4	2.4	3.0	3.1	2.1
Total TrCBs	2.0	2.3	2.3	3.5	3.4	1.5	1.2	3.1	2.3	3.0	4.3	2.6
Total TeCBs	15	11	11	13	19	7.1	9.4	12	13	12	30	14
Total PeCBs	36	34	41	33	54	23	21	40	42	32	71	39
Total HxCBs	190	130	150	170	230	160	250	150	200	280	360	210
Total HpCBs	150	90	80	110	200	130	190	80	160	230	270	150
Total OcCBs	26	20	13	22	48	31	42	14	40	53	62	34
Total NoCBs	3.4	3.1	2.4	3.0	5.4	4.0	4.7	2.4	5.3	8.0	7.8	4.5
Total PCBs	420	290	300	360	570	360	520	300	460	620	850	460

Table 4 Concentrations of dominant PCB congener in the eleven blood samples (high concentration group, 80°C alkali digestion)

Congener	Blood sample No.											Mean
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
244'-TrCB(#28)	4.2	10	23	12	8.3	20	5.6	13	8.8	3.3	17	11
244'5'-TeCB(#74)	29	51	95	130	110	170	70	220	92	56	150	110
23'44'-TeCB(#66)	4.1	21	28	9.3	8.7	19	8.2	17	11	2.6	20	13
22'455'-PeCB(#101)	3.0	3.1	12	4.0	7.7	7.4	5.1	3.9	4.4	5.9	12	6.2
22'44'5'-PeCB(#99)	79	80	69	50	65	90	96	190	78	35	150	89
23'44'5'-PeCB(#118)	43	130	180	140	110	180	120	330	140	53	510	170
2344'5'-PeCB(#114)	7.8	13	9.5	11	11	11	24	17	7.4	5.9	31	13
233'44'-PeCB(#105)	8.9	28	41	20	22	42	22	59	26	7.7	84	33
22'355'6'-HxCB(#151)	2.8	2.5	6.8	2.2	7.5	4.3	5.2	3.3	4.9	2.9	6.7	4.5
22'34'55'-HxCB(#146)	140	100	110	110	97	86	150	150	120	93	180	120
22'44'55'-HxCB(#153)	800	800	590	620	530	530	910	1400	900	450	1000	780
22'344'5'-HxCB(#137)	40	29	16	16	19	17	48	40	17	11	69	29
22'33'45'-HxCB(#130)	20	8.5	19	17	17	16	24	16	13	15	55	20
233'4'5'6'-HxCB(#164)	210	150	140	160	140	130	240	250	170	130	310	190
22'344'5'-HxCB(#138)	380	350	240	210	250	280	490	820	360	150	680	380
23'44'55'-HxCB(#167)	10	24	23	22	16	20	40	57	26	16	69	29
233'44'5'-HxCB(#156)	190	110	46	52	53	43	240	100	46	40	200	100
233'44'5'-HxCB(#157)	50	28	11	13	13	9.6	67	25	10.5	9.9	44	25
22'33'55'6'-HpCB(#178)	64	62	44	51	36	33	62	63	58	40	34	50
22'344'56'-HpCB(#182)	270	260	210	220	150	160	260	260	300	170	150	220
22'344'5'6'-HpCB(#183)	53	60	35	34	28	33	57	91	70	23	36	47
22'33'4'56'-HpCB(#177)	55	34	49	45	37	42	59	51	55	38	55	47
22'33'455'-HpCB(#172)	38	33	19	22	17	16	42	39	27	18	23	27
22'344'55'-HpCB(#180)	640	610	420	470	320	310	810	900	670	390	380	540
22'33'44'5'-HpCB(#170)	240	190	110	130	100	90	280	260	170	98	160	170
233'44'55'-HpCB(#189)	28	17	5.8	7.0	5.3	4.8	33	12	7.0	6.1	8.6	12
22'33'55'66'-OcCB(#202)	24	25	17	18	12	12	22	23	18	16	13	18
22'33'4'55'6'-/22'33'455'6'-OcCBs(#201/198)	52	54	36	38	26	24	55	52	44	33	26	40
22'344'55'6'-OcCB(#203)	56	56	33	34	24	27	55	55	39	26	21	39
22'33'44'56'-OcCB(#195)	21	22	12	13	9.8	10	25	21	20	8.7	7.8	15
22'33'44'55'-OcCB(#194)	100	100	57	64	47	43	110	100	78	60	37	73
22'33'455'66'-NoCB(#208)	5.9	6.5	4.8	4.6	4.1	2.8	6.3	7.8	3.0	3.2	3.2	4.7
22'33'44'55'6'-NoCB(#206)	16	17	11	11	9.8	8.6	21	21	10	7.2	5.5	13
22'33'44'55'66'-DeCB(#209)	6.5	8.9	7.7	7.6	7.0	5.5	8.8	11	4.2	4.8	3.8	6.9
Total TrCBs	4.2	10	23	13	8.6	21	5.8	13	9.1	3.8	18	12
Total TeCBs	36	77	140	140	120	200	88	240	110	64	190	130
Total PeCBs	150	270	340	240	230	350	290	620	270	120	830	340
Total HxCBs	1900	1600	1200	1200	1200	1100	2200	2900	1700	930	2700	1700
Total HpCBs	1400	1300	900	990	710	690	1600	1700	1400	790	850	1100
Total OcCBs	260	270	160	170	120	120	280	260	210	150	110	190
Total NoCBs	25	27	18	17	16	13	30	32	15	12	10	19
Total PCBs	3700	3600	2800	2800	2400	2500	4500	5700	3700	2000	4700	3500

Table 5 Concentrations of dominant PCB congener in the eleven blood samples (high concentration group, 30°C alkali digestion)

Congener	Blood sample No.											Mean
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
244'-TrCB(#28)	4.2	10	20	10	6.0	19	5.1	13	10	2.3	16	10
244'5'-TeCB(#74)	29	50	94	120	94	160	71	200	91	51	150	100
23'44'-TeCB(#66)	4.0	21	28	8.5	8.0	18	7.5	16	11	2.1	18	13
22'455'-PeCB(#101)	3.2	2.9	12	3.8	7.1	7.1	4.7	3.4	4.5	5.8	12	6.0
22'44'5'-PeCB(#99)	82	82	68	49	58	82	96	180	79	33	150	87
23'44'5'-PeCB(#118)	42	120	180	130	97	160	120	300	140	50	520	170
2344'5'-PeCB(#114)	6.6	11	9.2	10	9.3	9.3	24	16	6.6	5.5	29	12
233'44'-PeCB(#105)	8.4	27	41	19	19	39	22	59	25	7.0	83	32
22'355'6'-HxCB(#151)	2.8	2.8	7.3	2.3	7.9	4.4	5.8	3.5	4.6	2.8	7.5	4.7
22'34'55'-HxCB(#146)	140	100	110	120	94	85	160	140	110	83	180	120
22'44'55'-HxCB(#153)	800	790	580	600	490	510	890	1400	890	430	1000	770
22'344'5'-HxCB(#137)	36	26	15	14	16	16	43	34	15	10	68	27
22'33'45'-HxCB(#130)	19	7	17	15	15	16	22	15	12	13	52	18
233'4'5'6'-HxCB(#164)	190	130	130	140	120	110	220	220	160	110	310	170
22'344'5'-HxCB(#138)	330	310	220	190	200	240	420	720	330	130	670	340
23'44'55'-HxCB(#167)	9.3	23	24	22	16	16	34	50	24	13	62	27
233'44'5'-HxCB(#156)	190	110	43	48	46	37	210	99	43	36	180	95
233'44'5'-HxCB(#157)	48	25	10	11	11	8.5	61	22	9.4	8.0	41	23
22'33'55'6'-HpCB(#178)	62	62	43	48	33	32	62	63	55	39	34	48
22'344'56'-HpCB(#182)	280	260	200	210	150	160	270	270	310	170	150	220
22'344'5'6'-HpCB(#183)	53	61	36	33	27	34	64	91	71	21	38	48
22'33'4'56'-HpCB(#177)	47	28	41	35	31	33	53	44	46	31	42	39
22'33'455'-HpCB(#172)	35	31	18	20	15	14	39	35	27	16	21	24
22'344'55'-HpCB(#180)	620	590	400	440	290	280	770	850	650	370	370	510
22'33'44'5'-HpCB(#170)	220	180	100	120	85	80	260	250	170	91	150	160
233'44'55'-HpCB(#189)	28	17	5.9	5.8	4.9	3.7	30	12	7.0	5.4	7.9	12
22'33'55'66'-OcCB(#202)	24	26	16	18	13	12	22	24	22	18	11	19
22'33'4'55'6'-/22'33'455'6'-OcCBs(#201/198)	54	58	40	41	28	26	68	55	54	35	25	44
22'344'55'6'-OcCB(#203)	64	62	38	42	25	27	67	60	55	32	23	45
22'33'44'56'-OcCB(#195)	25	23	13	13	9.0	11	27	22	22	8.7	8.4	16
22'33'44'55'-OcCB(#194)	98	99	58	63	42	40	110	92	73	54	38	70
22'33'455'66'-NoCB(#208)	6.1	6.4	5.3	5.1	4.0	3.4	7.3	7.8	3.5	3.8	3.1	5.1
22'33'44'55'6'-NoCB(#206)	15	16	10	10	8.8	8.5	20	19	11	7.9	6.8	12
22'33'44'55'66'-DeCB(#209)	6.9	13	7.7	8.0	6.9	5.7	9.1	13	5.4	5.0	3.6	7.6
Total TrCBs	4.3	10	20	9.8	6.2	19	5.1	13	10	2.4	16	10
Total TeCBs	37	77	140	140	108	190	83	230	107	59	190	120
Total PeCBs	150	260	340	230	210	320	280	580	270	110	830	330
Total HxCBs	1800	1500	1200	1200	1000	1100	2100	2700	1600	850	2600	1600
Total HpCBs	1400	1200	850	900	640	640	1600	1600	1300	740	820	1100
Total OcCBs	270	270	170	180	120	120	310	260	230	150	110	200
Total NoCBs	24	26	18	17	14	14	31	31	16	13	11	20
Total PCBs	3600	3400	2700	2700	2100	2400	4300	5500	3600	1900	4600	3400

Table 6 PCB concentration ratio of 30°C alkali digestion experiment to 80°C alkali digestion experiment in both of low and high concentration group

Congener	Concentration ratio of 30°C digestion to 80°C digestion					
	Low PCB			High PCB		
	concentration group (n=11)			concentration group (n=11)		
	min	max	mean	min	max	mean
23'44'5-PeCB (#118)	0.90	1.02	0.96	0.89	1.02	1.00
22'44'55'-HxCB (#153)	0.90	1.00	0.98	0.92	1.00	0.99
233'44'5-HxCB (#156)	0.82	1.00	0.93	0.85	1.00	0.95
Total TrCBs	0.52	0.94	0.79	0.62	1.12	0.86
Total TeCBs	0.90	1.04	0.93	0.90	1.01	0.92
Total PeCBs	0.87	1.02	0.96	0.91	1.00	0.97
Total HxCBs	0.88	1.00	0.96	0.83	1.00	0.94
Total HpCBs	0.87	1.01	0.94	0.90	1.00	1.00
Total OcCBs	0.96	1.22	1.05	1.00	1.11	1.05
Total NoCBs	0.95	1.18	1.04	0.92	1.10	1.01
Total PCBs	0.92	1.00	0.96	0.88	0.98	0.97

症診断項目である血液中 PCB 濃度に与える影響は極めて小さいと考えられる。

血液中 PCB の定量結果を Table 2～5 に示した。Table 2 は、従来法で血液中 PCB 濃度が 1 ppb 未満の比較的低濃度を示した血液試料 11 例 (No. 1～11) の分析結果である。Table 3 は、この低濃度 11 例の血液を別途量り取り、低温アルカリ分解法で再分析した結果である。同様に Table 4 は、従来法で血液中 PCB 濃度が 2 ppb 以上の高濃度を示した 11 例 (No. 12～22) の分析結果を、Table 5 は同じ試料を低温アルカリ分解法で分析した結果を示す。表には、定量対象の PCB68 種異性体のうち、全被験者で全血重量あたり 1 pg/g 以上の濃度を示した 34 種の主要異性体の濃度を記載した。結果として、異なるアルカリ分解温度で分析を行った場合の各 PCB 同族体 (3～10 塩素化物) の検出傾向は、低濃度と高濃度の両群で一致し、6 塩素化体の濃度が最も高かった。

両手法間の定量値の一致性を確認するため Table 2～5 の結果をもとに、従来法 (80°C) で得られた濃度値に対する低温アルカリ分解法 (30°C) 濃度値の比を算出した (Table 6)。低濃度群、高濃度群ともに、低温アルカリ分解法では従来法に比べて 3 塩素化物の定量値がやや低くなり、抽出効率の低下が認められた。しかし 3 塩素化物の未抽出量は、油症診断項目の Total PCBs 濃度に与える影響としては小さく、Total PCBs 濃度比は、低濃度群で平均 0.96 (範囲 0.92～1.00)、

高濃度群では 0.97 (範囲 0.88～0.98) であった。また、同じく油症診断項目である「血中 PCB パターン」の判定に用いられる指標異性体の PCB118, PCB153 及び PCB156 の各濃度は、低濃度群、高濃度群ともに両手法間でよく一致していた。

総 括

低温アルカリ分解法を用いて血中 PCB の異性体分離分析を行った。油症診断の指標となる Total PCBs 濃度、2,3',4,4',5-pentaCB (PCB118) 濃度、2,2',4,4',5,5'-hexaCB (PCB153) 濃度及び 2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB156) 濃度は、血液中の濃度の高低にかかわらず、従来法を用いた場合とほぼ同等であった。低温アルカリ分解法は、油症検診受診者の血液中の PCB 測定に適用可能と考えられた。近年、油症検診の受診者数が増大する傾向にあり、従来法に比べて分析操作の効率性に優れる本法は有用と考えられる。

謝 辞

本研究は厚生労働科学研究費補助金 (食品の安全確保推進研究事業) に負うものである。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 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.
- 2) 久保記久子, 赤木浩一, 畑野和広：GC/MS/MSによる血液中のポリ塩化ビフェニルの分析, 福岡市保健環境研究所報 31：95-98, 2005.
 - 3) 堀就英, 安武大輔, 芦塚由紀, 高橋浩司, 梶原淳睦, 平田輝昭, 内博史, 古江増隆：福岡県油症検診（2007-2010 年度）受診者における血液中 PCB 濃度と傾向, 福岡医誌 102：134-139, 2011.
 - 4) 松村千里, 鶴川正寛, 中野武, 江崎達哉, 大橋眞：キャピラリーカラム（HT8-PCB）による PCB 全異性体の溶出順位, 環境化学 12：855-865, 2002.
 - 5) 堀就英, 飛石和大, 芦塚由紀, 中川礼子, 戸高尊, 平川博仙, 飯田隆雄：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/高分解能質量分析計（HRGC/HRMS）による血中 PCB 異性体別分析, 福岡医誌 96：220-226, 2005.
 - 6) 堀就英, 安武大輔, 戸高尊, 平川博仙, 井上英, 梶原淳睦, 中川礼子, 芦塚由紀, 飯田隆雄, 吉村健清：福岡県油症検診（2006 年度）受診者における血液 PCB 濃度と性状, 福岡医誌 98：176-181, 2007.

(Received for publication March 26, 2013)