

(資料5) 平成元年度油症検診・血液中PCB及びPCQ検査結果

理化学課 衛生化学係

平成元年度福岡県油症一斉検診に分析班の一員として当試験所も参加し、血液中のPCB及びPCQ（ポリ塩化クオターフェニル）の分析を担当したのでその概要を報告する。

PCBは、各種塩化ビフェニールの混合物であることから、PCBのガスクロマトグラム（2%OV-1, KC 300-600等量混合）をみても26のピークがみられる。このため最終分析手段であるガスクロマトグラフによる測定法の相違、計算法等、数種の定量法がある。

- ・ピークパターン法
- ・数値化法
- ・十塩化ビフェニール法

油症検診において油症患者と健常人の血液中のPCBパターンを比較した結果、pp'-DDEピーク以後の1番目のPCBピークが小さく、5番目のPCBピークが大きいということから主ピークであるpp'-DDEから2番目のピークに対する各ピークの相対値で比較している。現在、福岡県では、ピークパターン法（KC 500:600=1:1）を用いピーク高さによる各ピークの相対値の比較や定量を行っている。しかし、前述したように数種の定量法があることから、他県では数値化法を用いているところがある。そこで互いのデータの比較が容易に出来るように本年度より次の項目についても結果を出すこととなった。

数値化法による

total PCB濃度 (ppb)

ピーク1 (ppb) (after pp'-DDE)

2 (ppb) (after pp'-DDE)

3 (ppb) (after pp'-DDE)

そこで、従来のピークパターン法と数値化法によるデータの比較を行った。また、本年度より当試験所ではPCQの分析にキャピラリーカラムを用いたのであわせて報告する。

1) 検査件数

平成元年度に当試験所で分析を担当した件数は以下の通りである。

PCBのみ	18件	}	計 20件
PCB及びPCQ	2件		

(精度管理用希釈血液1件を含む)

2) 分析法 (試料の前処理)

標本の方法 (油症患者及び健常人血液中のPCB, PCQ濃度, 全国油症班会議, 福岡, 1979) に準じて行った。

3) 測定機器及び測定条件

PCB

測定機器: 柳本 G-2800 (63Ni-ECD)

カラム; 2%-OV1 on Chromosorb W

AW-DMCS 80/100, 2.0m * 3.0mmid

温度; 210℃

データ処理装置; 島津 C-R 5A

PCQ

測定機器: HP 5890 (63Ni-ECD)

カラム; Quadrex Fused Silica Capillary Column Bonded MP65HT (OV-22相当)
25m * 0.25mmid 0.1µm Film Thickness

スプリットレス注入

温度;

80℃ RATE 270℃ RATE 330℃

| —————> | —————> |

5min 20℃/min 1min 5℃/min 50min

データ処理装置; HP 3396 A

表1. 対象血液分析結果

試料	PCB濃度 (ppb)	1/2%値*1	5/2%値*2
福岡県	1.5	25.8	10.8
福岡市	1.4	23.9	9.9
北九州市	1.2	23.3	8.3
平均(M)	1.4	24.3	9.7
標準偏差(σ)		8.0	2.2

*1: peak height ratio (%) of first peak to second peak after pp'-DDE

*2: peak height ratio (%) of 5th peak to second peak after pp'-DDE

4) 対象血液分析結果

PCB ピークパターンの判定基準を求めるために、健常人の血液（男5人、女5人の混合物）を福岡県、北九州市及び当市の3者間で交換して分析を実施したが、その結果は表1の通りである。

以上の結果より、PCBピークパターンの判定基準値は図1のとおりである。

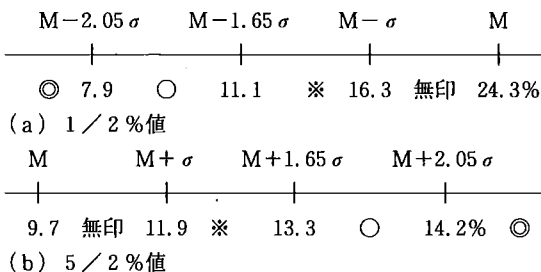


図1. PCB ピークパターン判定基準

5) PCB ピークパターンの判定

上記の判定基準値をもとに、各PCBピークパターンのタイプ別判定は表2のように行った。

表2. PCB ピークパターンのタイプ別判定基準表

タイプ	(1/2) + (5/2) の記号
A	◎+◎, ◎+○, ○+◎
B	◎+※, ○+○, ※+◎
B-C	無印+○, ○+無印, ○+※, ※+○, ※+※
C	無印+無印, 無印+※, ※+無印

6) 血液中 PCB の分析結果

表3に平成元年度の血液中 PCB 分析結果及び PCB ピークパターン別人数の内訳を示した。認定患者で

表3. PCB ピークパターン別人数の内訳及び PCB 濃度 (ppb) の範囲

タイプ	患者 (Max,Min)	経過観察者	未認定者
A	6人 (23.5, 3.1)		
B	3人 (4.5, 2.2)		
BC	0人		
C	10人 (3.6, 1.1)		

Aタイプの人には PCB 濃度が最大 23.5 ppb, 最小 3.1 ppb, 平均 10.1 ppb であり、健常人の血液中 PCB 濃度 1.4 ppb と比較すると 2~3 倍高い値の人、10 倍以上高い値の人と個人差がみられた。タイプBの認定患者は、最大 4.5 ppb, 最小 2.2 ppb であり、健常人の 2 倍程度であった。タイプCの認定患者は最大 3.6 ppb, 最少 1.1 ppb で健常人の血液中 PCB 濃度と同程度であった。

7) 数値化法による判定

数値化法（各ピークの絶対濃度）による対象血液の分析結果を表4に、PCB ピークパターンの判定基準値を図2に示した。

表4. 数値化法による対象血液分析結果

試料	PCB濃度 (ppb)	1/2%値*1	5/2%値*2
福岡県	0.96	38.5	30.8
福岡市	0.84	33.3	25.0
北九州市	0.73	35.0	25.0
平均(M)	0.84	35.6	26.9
標準偏差(σ)		11.7	6.2

*1 : peak conc. ratio (%) of first peak to second peak after pp'-DDE

*2 : peak conc. ratio (%) of 5th peak to second peak after pp'DDE

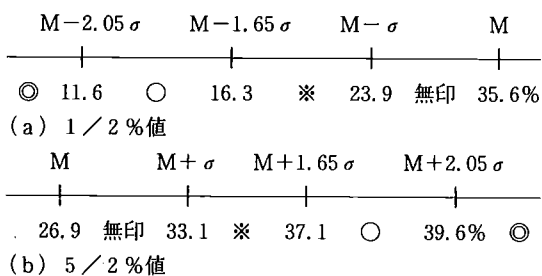


図2. 数値化法による PCB ピークパターン判定基準

8) ピークパターン法と数値化法の比較

ピークパターン法と数値化法の分析結果を表5に示した。それぞれの方法によるピークパターンの判定に相違はなかった。PCBの濃度は、数値化法がピークパターン法の55%~65%の値であった。

表-5 ピークパターン法と数値化法の分析結果

連番	区分	ピークパターン法				数 値 化 法											
		P C B 濃度 (ppb)		ピーク比 (%)		C B 濃度 (ppb)								ピーク比 (%)			
		1 / 2	5 / 2	判定	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	Σ C B	1 / 2	5 / 2	判定	
1	患	2.2	15.9※	19.0◎	B	0.07	0.34	0.19	0.15	0.17	0.31	0.10	0.09	1.42	20.6※	50.0◎	B
2	患	4.5	34.3	14.3◎	B	0.32	0.70	0.45	0.29	0.34	0.38	0.11	0.15	2.74	45.7	48.6◎	B
3	患	1.1	16.0※	14.0	C	0.03	0.15	0.09	0.06	0.04	0.16	0.03	0.05	0.61	20.0※	26.7	C
4	患	5.4	6.5◎	24.2◎	A	0.08	0.73	0.60	0.27	0.58	0.69	0.20	0.17	3.32	11.0◎	79.5◎	A
5	患	2.2	40.0	8.0	C	0.15	0.28	0.16	0.10	0.08	0.35	0.03	0.08	1.23	53.6	28.6	C
6	患	1.5	34.0	1.9	C	0.09	0.17	0.10	0.10	0.01	0.26	0.03	0.05	0.81	52.9	5.9	C
7	患	1.9	52.8	11.1	C	0.18	0.25	0.13	0.11	0.09	0.19	0.07	0.08	1.10	72.0	36.0※	C
8	患	2.2	26.8	11.3	C	0.11	0.31	0.17	0.13	0.09	0.22	0.04	0.07	1.14	35.5	29.0	C
9	患	3.0	18.3	19.7◎	B	0.10	0.46	0.33	0.16	0.23	0.25	0.09	0.10	1.72	21.7※	50.0◎	B
10	患	19.4	3.8◎	58.8◎	A	0.06	2.32	2.91	0.50	4.08	1.59	0.94	0.27	12.67	2.6◎	176 ◎	A
11	患	1.5	21.7	6.5	C	0.06	0.21	0.09	0.10	0.04	0.21	0.03	0.08	0.82	28.6	19.0	C
12	患	2.6	40.0	10.0	C	0.20	0.37	0.21	0.14	0.11	0.24	0.05	0.07	1.39	54.1	29.7	C
13	患	2.9	30.2	9.5	C	0.18	0.45	0.24	0.18	0.12	0.25	0.06	0.09	1.57	40.0	26.7	C
14	患	3.1	9.7○	33.9◎	A	0.05	0.41	0.28	0.15	0.47	0.42	0.07	0.08	1.93	12.2○	115 ◎	A
15	患	3.6	23.3	6.8	C	0.17	0.57	0.32	0.24	0.10	0.33	0.10	0.11	1.94	29.8	17.5	C
16	患	5.2	6.2◎	33.0◎	A	0.05	0.72	0.54	0.26	0.78	0.62	0.26	0.17	3.40	6.9◎	108 ◎	A
17	患	4.1	5.0◎	51.3◎	A	0.04	0.53	0.48	0.10	0.70	0.37	0.21	0.09	2.52	7.5◎	132 ◎	A
18	患	1.5	20.4	5.6	C	0.07	0.25	0.12	0.10	0.04	0.15	0.04	0.07	0.84	28.0	16.0	C
19	患	23.5	2.6◎	59.2◎	A	0.10	2.67	3.07	0.57	4.24	1.97	0.98	0.53	14.13	3.7◎	159 ◎	A
20	希釈	0.8	12.5※	25.0◎	B	0.02	0.09	0.08	0.03	0.06	0.14	0.02	0.06	0.50	22.2※	66.7◎	B

No.1~8 ; after pp'-DDE No.1=2, 4, 5, 3', 4' -pentachlorobiphenyl 相当 ND : PCB 0.01ppb未満
 No.2=2, 4, 5, 2', 4', 5' -hexachlorobiphenyl 相当 PCQ 0.02ppb以下
 No.5=2, 3, 4, 5, 3', 4' -hexachlorobiphenyl相当

9) 血液中 PCQ の分析結果

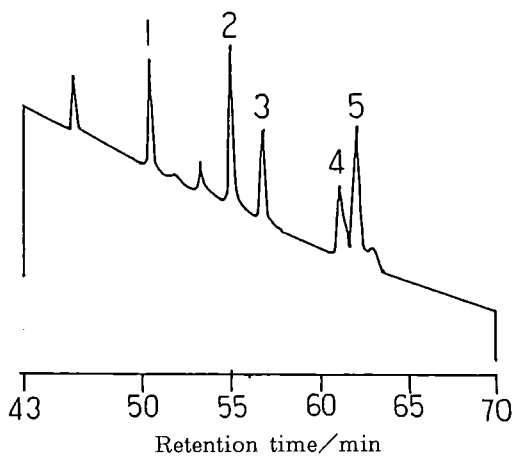
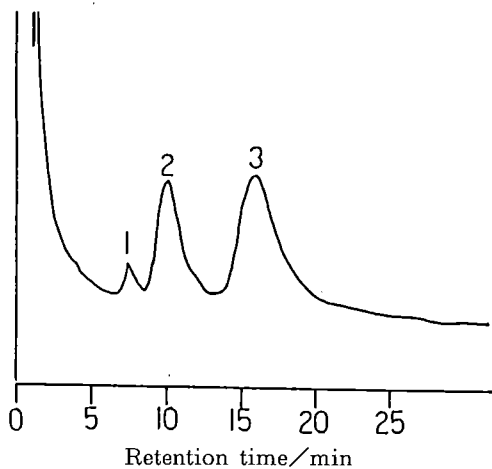
本年度の PCQ の分析件数は、患者 1 名及び精度管理用希釈血液 1 件の計 2 件であった。患者の分析結果は 6.9 ppb であった。希釈血液 (PCQ 6.9 ppb の患者の 50 倍希釈) の分析結果は、0.13 ppb であった。患者及び希釈血液の 2 件は、精度管理を目的として福岡県及び北九州市でも同時に分析を実施したが、3 者間で分析結果はよく一致した。

10) キャピラリーカラムによる PCQ の分析について

昨年度まではバックドカラム (1.5% - SE52) を使用していたがピークがブロードなこと、異性体の分離に難があること等の理由により、本年度より理論段数が高く、分離能に優れたキャピラリーカラムを用いることとした。

バックドカラムとキャピラリーカラムのそれぞれのクロマトグラムを図-3 に示した。PCQ の完全塩素化合物 (ODCQ) は、6 種の異性体がある。バックドカラムを用いるとそのいくつかは重なり 3 本のピークでしか分離できない。そこでキャピラリーカラムを用いると 5 本のピークとして分離できた。今回の検体を用いて定量値を比較したが以下に示すとおり良く一致した。

	患者 (ppb)	希釈血液 (ppb)
バックドカラム	7.2	0.18
キャピラリーカラム	6.9	0.13



カラム : 1.5% SE-52 Chromosorb W AW-D
MCS 60/80 0.45m×2.5mm I D

カラム温度 : 300°C

Peak 1 ; 2,2'-ODCQ,

Peak 2 ; 2,3'-ODCQ+2,4'-ODCQ,

Peak 3 ; 3,3'-ODCQ+3,4'-ODCQ+4,4'-
ODCQ

カラム ; methyl 65% phenyl silicone (eq. to O
V-22 : 25m×0.25mm I D, film thicknes
s 0.1μm : Quadrex Co.)

Peak 1 ; 2,2'-ODCQ,

Peak 2 ; 2,3'-ODCQ,

Peak 3 ; 2,4'-ODCQ

Peak 4 ; 4,4'-ODCQ+3,3'-ODCQ,

Peak 5 ; 3,4'-ODCQ

図-3 PCQのガスクロマトグラム