

## 分担研究報告書

### 油症検診以外の油症患者の生体試料中のダイオキシン類実態調査

|       |       |                |             |
|-------|-------|----------------|-------------|
| 研究分担者 | 吉村健清  | 福岡県保健環境研究所     | 所長          |
|       | 長山淳哉  | 九州大学医学部保健学科    | 准教授         |
| 研究協力者 | 梶原淳睦  | 福岡県保健環境研究所     | 生活化学課 専門研究員 |
|       | 中川礼子  | 福岡県保健環境研究所     | 生活化学課 課長    |
|       | 平川博仙  | 福岡県保健環境研究所     | 生活化学課 専門研究員 |
|       | 堀 就英  | 福岡県保健環境研究所     | 生活化学課 研究員   |
|       | 飛石和大  | 福岡県保健環境研究所     | 計測技術課 研究員   |
|       | 安武大輔  | 福岡県保健環境研究所     | 計測技術課 主任技師  |
|       | 小野塚大介 | 福岡県保健環境研究所     | 情報管理課 主任技師  |
|       | 吉富秀亮  | 福岡県保健環境研究所     | 情報管理課 技師    |
|       | 戸高 尊  | 九州大学医学部        | 学術研究員       |
|       | 飯田隆雄  | (財)北九州生活科学センター | 理事長         |

**研究要旨** 油症検診以外の油症患者の生体試料中のダイオキシン類実態調査として、油症患者が出産したときに残された保存さい帯（へその緒）中のダイオキシン類濃度を測定した。へその緒中のダイオキシン類濃度の測定は過去の生体内のダイオキシン濃度の推定、次世代への影響の解析の基礎資料になると思われる。分析の結果、油症患者のへその緒中のダイオキシン濃度は一般人に比べ Total TEQ で約 8 倍高く、油症患者に特有に見られる 2,3,4,7,8-PeCDF 及び 1,2,3,4,7,8-HxCDF の高濃度汚染が認められた。また、出生年とダイオキシン濃度の関係を解析すると油症発生 13 年以内（1970-1981 年）に出生した児のへその緒中に高濃度のダイオキシン類が検出された。

#### A. 研究目的

ダイオキシン類は内分泌かく乱物質として知られており、ヒト体内、特に母体中に蓄積されたダイオキシン類の一部は胎盤を通し胎児に移行することからその影響に関心が持たれている。一方、1968 年に発生した油症事件はポリ塩化ビフェニール (PCB) 及びダイオキシン類による人体汚染事例であり、40 年を経過した現在も油症患者の体内には高濃度のダイオキシン類が残留している。2006 年に保存さい帯、すなわち“へその緒”中から PCB の

検出が報告され<sup>1)</sup>、油症患者の母親が出産したときに残されたへその緒中に高濃度の PCB が検出されたことが報告された<sup>2)</sup>。そこで油症患者、油症未認定者及び一般人の母親が出産したときに残されたへその緒中のダイオキシン類濃度を測定し報告した<sup>3)</sup>。今年度は油症認知患者及び未認定者のへその緒を追加して解析し、出産当時の母親および胎児の汚染レベルの解明のための基礎資料を得ることを目的とした。

## B. 研究方法

油症患者の母親 12 名から生まれた 18 名の子供(1948 年から 1995 年の出産)のへその緒、油症未認定の母親 3 名方生まれた 5 名の子供(1973 年から 2002 年の出産)及び対象として一般人の母親 10 名から生まれた 12 名の子供(1973 年から 1996 年の出産)のへその緒中のダイオキシン類(PCDDs 7 種、PCDFs 10 種、ノンオルソ Co-PCBs 4 種、モノオルソ Co-PCBs 8 種類)濃度を測定し、異性体ごとの濃度を明らかにした。

へその緒は乳鉢で磨り潰した後、内標準を添加し高速溶媒抽出器(ASE)でダイオキシン類を抽出した。さらに硫酸処理し、硝酸銀シリカゲルカラム及び活性炭カラムを直結して精製した。ダイオキシン画分を濃縮し、溶媒除去大量試料注入装置(SCLV)を装着した高分解能 GC/MS で測定した。

(倫理面への配慮)

検体の採取は、本人の同意が得られた者のみを対象とした。研究成果の発表に際しては統計的に処理された結果のみを使い、個人を特定できるような情報は存在しない。

## C. 結果及び考察

表 1 に油症患者と一般人のへその緒中ダイオキシン濃度を示した。今回測定した保存さい帯中の PCDDs、PCDFs、ノンオルソ Co-PCBs、モノオルソ Co-PCBs 及び Total TEQ(WH005)の平均値はそれぞれ油症患者のへその緒が 0.55、4.55、0.08、0.08 及び 5.26pg-TEQ/g であり、一般人のへその緒は 0.50、0.11、0.03、0.02 及び 0.66pg-TEQ/g であった。油症患者は一般人に比べ Total TEQ で約 8 倍高く、PCDFs 濃度は約 40 倍高いことが分かった。また、

図 1 に出産年とへその緒中のダイオキシン類の Total TEQ の関係を見ると油症発生から 13 年以内に生まれた児のへその緒にダイオキシン濃度が高い場合があることが明らかになった。さらに、一般人に比べ油症患者に特有に見られる 2,3,4,7,8-PeCDF 及び 1,2,3,4,7,8-HxCDF の高濃度汚染が認められた(図 2)

油症診断基準に用いられる 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度は油症患者のへその緒中の平均濃度は 10pg/g (ND~48pg/g)であるが、一般人のへその緒からは検出できなかった。油症患者の母親 12 名のうち、2002-2007 年の血液中ダイオキシン類濃度の判明している 6 名の母親の血液とへその緒中 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度を比較すると、母親の血液中 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度が高濃度の場合にへその緒中 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度も高いことが推察された。

## D. まとめ

過去の油症患者の生体内のダイオキシン濃度の推定、次世代への影響の解析の資料とするため油症患者のへその緒中のダイオキシン濃度を測定した。その結果、油症患者のへその緒中のダイオキシン濃度は一般人に比べ Total TEQ の平均値で約 8 倍高いが、油症事件発生後 13 年以内に生まれた児のへその緒にダイオキシン濃度が高い場合があることが明らかになった。油症患者に特有に見られる 2,3,4,7,8-PeCDF 及び 1,2,3,4,7,8-HxCDF の高濃度汚染が認められた。さらに母親の血液中 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度が高濃度の場合にへその緒中 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度も高いことが推察された。

## E. 知的財産権の出願・登録状況

なし。

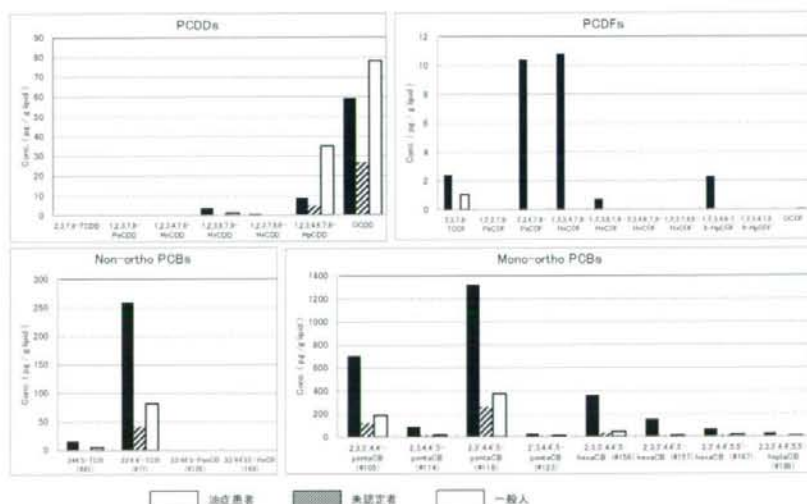
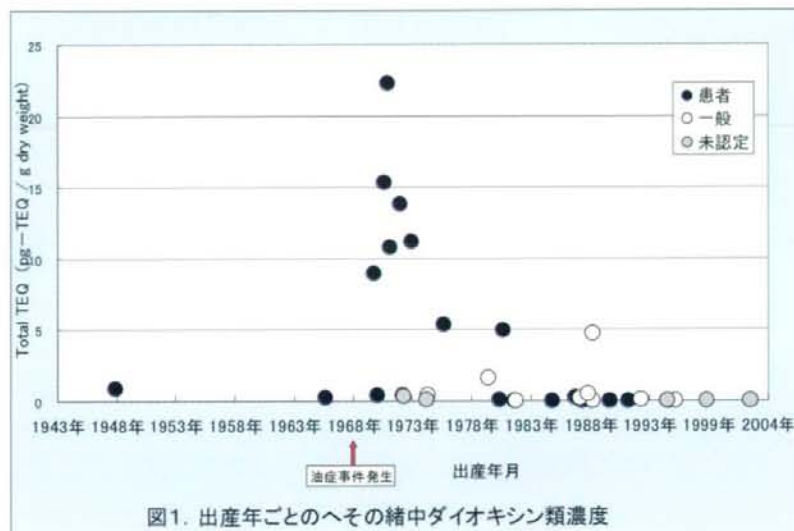
## F. 参考文献

1. T.Otake et.al: Retrospective *in utero* exposure assessment of PCBs using preserved nmbilical cords and its application to case-control comparison. Environmental Health and Preventive Medicine. 11, 65-68, (2006)
2. O.Aozasa et.al: PCB contamination assessment of yusho patients by using preserved human umbilical cord. Bull Environ Contam Toxicol. 81, 578-582, (2008)
3. J.Nagayama et.al: Evaluation on toxic contribution of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs determined in the preserved umbilical cord of Yusho patients. Organohalogen Compounds. 70, 410-413, (2008)

表1. 油症患者、未認定者及び一般人のへその緒中ダイオキシン類濃度

|                 | Yusho Patients (n=18) |      |      |      |      | Yusho Suspected Persons (n=5) |      |      |      |      | Normal Controls (n=15) |      |      |      |      |
|-----------------|-----------------------|------|------|------|------|-------------------------------|------|------|------|------|------------------------|------|------|------|------|
|                 | Mean                  | Med  | SD   | Min  | Max  | Mean                          | Med  | SD   | Min  | Max  | Mean                   | Med  | SD   | Min  | Max  |
| PCDDs           | 0.55                  | 0.12 | 0.91 | ND   | 3.41 | 0.06                          | ND   | 0.10 | ND   | 0.24 | 0.50                   | 0.09 | 1.33 | ND   | 4.71 |
| PCDFs           | 4.55                  | 0.02 | 6.26 | ND   | 20.4 | ND                            |      |      |      |      | 0.11                   | ND   | 0.37 | ND   | 1.27 |
| Non-ortho PCBs  | 0.08                  | 0.02 | 0.13 | ND   | 0.45 | 0.01                          | 0.01 | 0.01 | ND   | 0.03 | 0.03                   | ND   | 0.06 | ND   | 0.19 |
| Mono-ortho PCBs | 0.08                  | 0.05 | 0.10 | 0.01 | 0.36 | 0.01                          | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.03 | 0.02                   | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.09 |
| Total           | 5.26                  | 0.64 | 6.87 | 0.02 | 22.3 | 0.09                          | 0.03 | 0.13 | 0.01 | 0.31 | 0.66                   | 0.14 | 1.35 | 0.02 | 4.72 |

(pg-TEQ/g dry weight, TEQ: WHO2005)



## 分担研究報告書

### 保存さい帯（へその緒）を利用した油症被害者の PCB 汚染評価に関する研究

研究分担者 宮田 秀明 摂南大学薬学部 教授  
研究協力者 青笹 治 摂南大学薬学部 助教

**研究要旨** 油症被害者3名および一般健常者11名の女性が出産した時の保存さい帯（へその緒）28試料を対象として、PCB およびダイオキシン様 PCB (DL-PCB) を分析し、その分析値を基準にして、出産当時の油症被害者における両化合物による汚染評価を検討した。その結果、油症発症当時の1968～70年代においては油症被害者および一般健常者の汚染濃度は極めて高く、それ以降は経時的に減少する経年変化が認められた。しかし、両化合物の汚染濃度や組成は、油症被害者と一般健常者との間で有意的な差異は認められなかった。

#### A. 研究目的

1968年に我が国で起こったカネミ油症は、ポリ塩化ビフェニル (PCB) とその熱変成物質 (ポリ塩化ジベンゾフラン、ポリ塩化クワターフェニル) による人体汚染の代表的な事例であり、40年以上が経過した現在においても油症被害者における健康障害は解決されていない。これまでに油症被害者を対象に血液、母乳、毛髪、皮脂および脂肪組織など、多数の生体試料を用いて PCB や PCB 熱変成物質の人体汚染レベルが評価されている。しかし、油症被害者の保存さい帯（へその緒）を用いた調査、研究は皆無の状態である。保存さい帯は、女性が子供を出産した際に、さい帯の一部を切り取り、小さな木箱等の容器に入れて各家庭で保存されているものである。その保存さい帯に含まれる化学物質は、出産当時の母親の体内濃度を反映するもの推測され、出産当時の化学物質による人体汚染を評価する上で重要な生体試料であり、新規知見が得られる可能性が高い。

しかし、保存さい帯は、少量かつ脂肪含量が極めて少ないことから、汚染量が多い化

合物を対象とした分析の必要性が推測された。

そのため、本研究では、油症被害者である母親が出産した当時の保存さい帯について、油症原因物質中、濃度が高く、毒性の比較的強いダイオキシン様 PCB (DL-PCB) に焦点を絞り、その分析値を基準として、油症被害者における出産当時の DL-PCB による人体汚染評価を検討した。

#### B. 研究方法

##### 1. 保存さい帯試料

油症被害者 (3名, 試料提供者 A~C) および一般健常者 (11名, 試料提供者 D~N) の女性が出産した時の保存さい帯（へその緒）を試料とした (表1, 表2)。保存さい帯は、油症被害者支援センターから提供された。油症被害者の3名のうち、2名が油症認定者であり、残りの1名は油症未認定者であった。油症被害者の保存さい帯試料は、2名の油症認定者から提供された3試料と1名の油症未認定者からの3試料、合計6試料 (表1の試料 A-1~C-3) である。保存さい帯を提供した母親が子供

を出産した年代は、油症発生 10 年前の 1958 年から 1998 年までであった。

一方、一般健常者については、11 名の母親から提供された 22 試料の保存さい帯（表 2 の試料 D-1~N-2）を用いた。各保存さい帯の出産年代は、1962 年から 1997 年で、油症発生前後（1966 年~1970 年）の保存さい帯も 5 試料が含まれていた。

本研究で用いた試料に関しては、いずれも試料保存者から PCB 関連物質の調査・研究に利用する旨、およびその研究発表をする旨の承諾を得ている。また、本研究の範囲は、PCB 関連物質の汚染調査に限定したものであるため、特に倫理面的に問題になるものはない。

## 2. 分析方法

保存さい帯中の DL-PCB 分析法のフローシートを図 1 に示す。

保存さい帯試料は、アセトンで軽く表面を洗浄した後、約 0.3~0.6 g をステンレスバサミで細く切り取り、無水硫酸ナトリウム (1.0 g) とともに乳鉢で粉末化した。この粉末試料にクリーンアップスパイク用内標準物質 (12 種の  $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル化 DL-PCB、各 200 pg) を添加後、トルエン 100 mL を加え、5 時間、環流抽出を行った。還流抽出後、熱時ろ過し、冷後、トルエン抽出液は、濃縮し、硝酸銀・シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。硝酸銀・シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、1.0 g の 10%硝酸銀シケカゲルを充填したカラムを用い、20 mL の n-ヘキサンで DL-PCB を溶出させた。

次に、溶出液を濃縮した後、溶媒を完全に留去し、ノナン 10  $\mu\text{L}$  に溶解させた。この溶液にシリンジスパイク用内標準物質 ( $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3', 4', 5-TeCB (PCB #70)、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 3', 5, 5'-PeCB (PCB #111)、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 2', 3, 4, 4', 5-HxCB (PCB #138)、

$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 2', 3, 3', 5, 5', 6-HpCB (PCB #178)、各 200pg) を加え、液量 20  $\mu\text{L}$  としたものを試験溶液とした。この試験溶液の 1  $\mu\text{g}$  を高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) に注入し、電子衝撃型・選択イオンモニタリング法 (EI-SIM) により、12 種の DL-PCB を定量した。なお、HRGC/HRMS 分析条件は次の通りである。

機種 : Hewlett・Parkard 6890 ガスクロマトグラフ・JEOL JMS-700 質量分析計  
キャピラリーカラム : SEG 製 HT-8 で長さ 50 m、内径 0.22 mm、および膜厚 0.22  $\mu\text{m}$   
カラム温度 : 130 $^{\circ}\text{C}$  (1分)  $\rightarrow$  220 $^{\circ}\text{C}$  (20 $^{\circ}\text{C}$ /分)  $\rightarrow$  310 $^{\circ}\text{C}$  (5 $^{\circ}\text{C}$ /分、14分)  
注入口温度 : 200 $^{\circ}\text{C}$   
イオン化エネルギー : 42eV  
イオン化電流 : 600  $\mu\text{A}$   
キャリアーガス : He  
キャリアーガス流量 : 1 mL/分  
セパレータ温度 : 280 $^{\circ}\text{C}$   
イオン源温度 : 280 $^{\circ}\text{C}$   
分解能 : 10,000 検出法 : EI-SIM

## C. 結果および考察

表 3 は、油症認定者および油症未認定者の母親から提供された保存さい帯中の DL-PCB 異性体濃度を示している。油症認定者の 3 試料の保存さい帯試料から検出された 12 種の DL-PCB 異性体の合計濃度は、試料 1 g 当たりで算出すると 150~12,000 pg の範囲であった。母親 B から提供された保存さい帯 B-1 試料で、最も高い 12,000 pg の DL-PCB が検出された。しかし、もう一人の油症認定者の母親 A の保存さい帯試料 A-1 および A-2 では、それぞれ 350 pg、150 pg と低い濃度であった。また、油症未認定の母親から提供された 3 試料 (試料

C-1～C-3) では570～4,800 pg を示した。

表4および表5は、11人の一般健常者から提供された保存さい帯中のDL-PCB濃度を示す。その22試料から検出されたDL-PCBの濃度範囲は、100～23,000 pgであった。ただし、最も高濃度のDL-PCBが検出されたG-1試料の23,000 pgを除けば、濃度範囲は100～12,000 pgとなり、油症被害者の濃度範囲と類似した結果となった。なお、23,000 pgを示した試料については、再分析を行い、再度検討する予定である。

図2では、保存さい帯におけるDL-PCBの濃度範囲を油症被害者と一般健常者と比較した。油症被害者は油症認定者と油症疑いの被害者に分けた。

その結果、油症認定者の濃度範囲は、150～12,000 pgで、油症未認定者の範囲(570～4,800 pg)と比べると、最高濃度は高くなる傾向にある。しかし、一般健常者の濃度範囲は23,000 pgを示した1試料を除けば、100～12,000 pgであり、油症認定者の濃度範囲は、一般健常者にも認められるレベルであった。

以上のように、油症認定者のDL-PCBの濃度範囲は、油症未認定者よりも高濃度であるが、一般健常者とは同等となる傾向は、2006年の調査結果<sup>1)</sup>でも同様に認められており、今回の調査結果は、2006年の調査結果を支持するものであった。

しかし、現在までの分析試料数は少なく、結論づけるためには、さらに多くの試料の分析結果に基づいて判断する必要がある。

図3は、油症被害者(油症認定者と油症未認定者)および一般健常者の保存さい帯に含まれるDL-PCBの合計濃度について、出産年代ごとにプロットしたものである。

保存さい帯中に含まれるDL-PCBの総濃度は、1960年頃から上昇傾向を示し、油

症発生直後の1968年～1970年には10,000 pg/g以上の濃度で最も高くなり、その後は減少傾向に転じ、1990年頃には300 pg/g以下にまで低下する結果となっている。

また、油症認定者と一般健常者の濃度を比較した場合、油症発生直後の1968年～1970年に高濃度を示す傾向は、油症認定者だけでなく、一般健常者でも同様に認められた。また、油症認定者と一般健常者の濃度も近似したレベルであった。従って、油症発症直後の1968年～1970年には、一般健常者にも油症認定者と同等のレベルで母親の体内が高濃度に汚染されていた可能性が高いことが示唆された。この結果についても、2006年の調査結果<sup>1)</sup>と同様な傾向であった。

油症認定者の生体試料中のPCBは一般健常者と比べ特徴的な異性体組成を示すことが明らかにされている<sup>2)</sup>。具体的には、油症認定者は、一般健常者に比べて、2,3,3',4,4',5-HxCB(PCB#156)異性体が高く、2,3',4,4',5-PeCB(PCB#118)異性体が高いという特徴がある。従って、表6では、油症被害者(油症認定者と油症未認定者)および一般健常者について、2,2',4,4',5,5'-HxCB(PCB#153)異性体を基準にして、PCB#156異性体およびPCB#118異性体の面積比を算出し、比較した検討した。

その結果、油症認定者におけるPCB#118異性体の面積比(PCB#118/PCB#153比)は、1.8であり、一般健常者の面積比の1.6よりも、逆に高い比率となった。この傾向は、前回の調査結果<sup>1)</sup>でも同様であった。

従って、保存さい帯では、油症認定者の生体試料中に認められる特徴的な異性体組成を示す可能生は低いと判断された。さらに、表7において、最も高濃度を示した試料についてピーク面積比を比較検討し

たが、同様の結果となった。

図4～図6には、前回<sup>1)</sup>および今回の調査において、最高濃度を示した油症認定者および一般健常者の試料について、それぞれのHRGC/HRMS SIMクロマトグラムを示した。これらクロマトグラムを比べ、DL-PCB以外のPCB異性体について、油症認定者に特徴的な異性体の有無を検討した。しかしながら、クロマトグラムから読み取れる主要成分となる異性体は、油症認定者に特徴的な異性体は確認できなかった。

以上の結果から、今後、分析例を増やすとともに、さらに詳細な解析を行う必要がある。また、ポリ塩化クワターフェニル(PCQ)等を含めたPCB熱変成物についても検討することが重要である。

#### D. 結論

油症被害者3名および一般健常者11名の女性が出産した時の保存さい帯(へその緒)28試料を対象として、ダイオキシン様PCB(DL-PCB)を分析し、その分析値を基準にして、出産当時の油症被害者における両化合物による汚染評価を検討した。その結果、油症発症当時の1968～70年代においては油症被害者および一般健常者の汚染濃度は極めて高く、それ以降は経時的に減少する経年変化が認められた。しかし、両化合物の汚染濃度や組成は、油症被害者と一般健常者との間で有意的な差異は認められなかった。この傾向は、2006年に実施した油症被害者と一般健常者の保存さい帯試料(油症認定者:3試料、油症未認定者:8試料、一般健常者:15試料)の分析結果と同様であった。従って、今後、分析例を増やすとともに、さらに詳細な解析を行う必要がある。また、ポリ塩化クワターフェニル(PCQ)等を含めたPCB熱変成物についても検討することが重要で

ある。

#### E. 健康危険情報

特になし。

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

O. Aozasa, S. Ohta, T. Nakao, H. Miyata, H. Ishizawa, S. Sakashita, R. Satou, R. Mizuno: PCB Contamination Assessment of Yusho Patients by Using Preserved Human Umbilical Cord, Bull. of Environ. Contam. and Toxicol., 81, 578-582 (2008)

##### 2. 学会発表

なし

#### G. 引用試料

- 1) 青笹 治、太田壮一、中尾晃幸、宮田秀明、石澤春美、坂下 栄、佐藤麗子、水野玲子:カネミ油症患者における保存さい帯(へその緒)中のPCB濃度、環境ホルモン学会第9回研究発表会要旨集、70頁(東京)(2006)
- 2) 増田義人、吉村健清、梶原淳陸:油症発症より38年間の患者血液中PCBs、PCDFsの濃度変遷、福岡医誌、98, 182-195(2007)



表1 試料一覧（油症被害者）

| 試料提供者    | へその緒試料 | 新生児性別 | 出産年代 |
|----------|--------|-------|------|
| A 油症認定者  | A-1    | 女     | 1989 |
|          | A-2    | 男     | 1998 |
| B 油症認定者  | B-1    | 男     | 1968 |
| C 油症未認定者 | C-1    | 女     | 1958 |
|          | C-2    | 女     | 1959 |
|          | C-3    | 女     | 1962 |

表2 試料一覧（一般健常者）

| 試料提供者 | へその緒試料 | 出産年代 |
|-------|--------|------|
| D     | D-1    | 1962 |
| E     | E-1    | 1971 |
| F     | F-1    | 1977 |
|       | F-2    | 1974 |
| G     | G-1    | 1985 |
|       | G-2    | 1981 |
| H     | H-1    | 1987 |
| I     | I-1    | 1989 |
|       | I-2    | 1995 |
| J     | J-1    | 1967 |
|       | J-2    | 1969 |
|       | J-3    | 1972 |
| K     | K-1    | 1986 |
| L     | L-1    | 1993 |
|       | L-2    | 1981 |
|       | L-3    | 1983 |
|       | L-4    | 1974 |
|       | L-5    | 1995 |
|       | L-6    | 1977 |
| M     | M-1    | 1968 |
| N     | N-1    | 1968 |
|       | N-2    | 1995 |

表3 油症被害者の保存さい帯中の DL-PCB 濃度 (pg/g)

| DL-PCB |                         | 油症認定者 |     |       |     | 油症未認定者 |      |  |
|--------|-------------------------|-------|-----|-------|-----|--------|------|--|
|        |                         | A-1   | A-2 | B-1   | C-1 | C-2    | C-3  |  |
| TeCB   | 3,4,4',5'-(#81)         | 1.5   | -   | 17    | -   | 35     | 4.1  |  |
|        | 3,3',4,4'-(#77)         | 14    | 3.1 | 140   | 69  | 570    | 80   |  |
| PeCB   | 2,3,4,4',5'-(#123)      | 2.9   | 1.9 | 270   | 3.8 | 61     | 8.3  |  |
|        | 2,3',4,4',5'-(#118)     | 190   | 59  | 5400  | 290 | 2300   | 510  |  |
|        | 2,3,4,4',5'-(#114)      | 15    | 3.7 | 460   | 18  | 110    | 23   |  |
|        | 2,3,3',4,4'-(#105)      | 63    | 29  | 3500  | 150 | 1300   | 270  |  |
| HxCB   | 3,3',4,4',5'-(#126)     | -     | -   | 58    | -   | 11     | -    |  |
|        | 2,3',4,4',5,5'-(#167)   | 15    | 8.5 | 400   | 11  | 100    | 29   |  |
|        | 2,3,3',4,4',5'-(#156)   | 27    | 31  | 1000  | 21  | 250    | 70   |  |
|        | 2,3,3',4,4',5'-(#157)   | 15    | 16  | 320   | 8.9 | 78     | 23   |  |
| HpCB   | 3,3',4,4',5,5'-(#169)   | -     | -   | 24    | -   | -      | -    |  |
|        | 2,3,3',4,4',5,5'-(#189) | 4.6   | -   | 110   | -   | 13     | -    |  |
| 合計濃度   |                         | 350   | 150 | 12000 | 570 | 4800   | 1000 |  |

- : 不検出

表4 一般健康常者の保存さい帯中の DL-PCB 濃度 (pg/g)

| DL-PCB | D-1  | E-1  | F-1   | F-2 | G-1 | G-2 | H-1 | I-1 | I-2 | J-1   | J-2  |
|--------|------|------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|------|
| TeCB   | #81  | 480  | 3.6   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 47    | 13   |
|        | #77  | 4600 | 51    | 22  | 32  | -   | 27  | 20  | 13  | 820   | 260  |
| PeCB   | #123 | 400  | 7.0   | 5.4 | 5.0 | 7.4 | 2.3 | -   | 1.6 | 130   | 37   |
|        | #118 | 9300 | 420   | 320 | 300 | 330 | 140 | 170 | 85  | 6600  | 2100 |
|        | #114 | 650  | 22    | 21  | 7.7 | 230 | 8.8 | 11  | 6.5 | 340   | 100  |
|        | #105 | 6000 | 170   | 120 | 110 | 180 | 56  | 55  | 30  | 2600  | 800  |
|        | #126 | -    | 43    | -   | -   | 4.4 | -   | -   | -   | 26    | 7.3  |
| HxCB   | #167 | 310  | 20    | 25  | 17  | 18  | 14  | 13  | 4.1 | 360   | 82   |
|        | #156 | 79   | 830   | 51  | 50  | 37  | 39  | 21  | 13  | 830   | 180  |
|        | #157 | 33   | 220   | 19  | 12  | 15  | 16  | 8.2 | 4.6 | 260   | 50   |
|        | #169 | -    | -     | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 3.3   | 17   |
| HpCB   | #189 | 43   | -     | -   | -   | 4.6 | -   | -   | -   | 24    | -    |
| 合計濃度   |      | 870  | 23000 | 760 | 580 | 530 | 310 | 300 | 160 | 12000 | 3700 |

- : 不検出

表5 一般健康者の保存さい帯中のDL-PCB濃度 (pg/g)

| DL-PCB | J-3  | K-1  | L-1 | L-2 | L-3 | L-4 | L-5 | L-6 | M-1  | N-1 | N-2 |
|--------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| TeCB   | #81  | -    | 2.5 | -   | 1.7 | 1.6 | -   | -   | 42   | 1.9 | 2.0 |
|        | #77  | 14   | 27  | 18  | 18  | 6.4 | 15  | 150 | 110  | 21  | 18  |
|        | #123 | -    | 4.3 | 2.2 | 3.3 | 1.1 | -   | 5.4 | 47   | 7.6 | 2.1 |
| PeCB   | #118 | 170  | 230 | 150 | 170 | 47  | 73  | 310 | 1600 | 310 | 64  |
|        | #114 | 72   | 8.5 | 17  | 9.4 | 2.9 | 6.7 | 16  | 180  | 21  | 7.0 |
|        | #105 | 760  | 61  | 74  | 66  | 20  | 39  | 190 | 550  | 120 | 35  |
|        | #126 | 13   | -   | -   | -   | 2.5 | -   | -   | -    | -   | -   |
| HxCB   | #167 | 120  | 19  | 36  | 6.4 | 3.8 | 4.3 | 14  | 160  | 15  | 3.7 |
|        | #156 | 230  | 47  | 96  | 23  | 14  | 12  | 30  | 210  | 45  | 8.7 |
|        | #157 | 120  | 13  | 22  | 7.1 | 2.8 | 7.5 | 19  | 99   | 14  | 5.4 |
|        | #169 | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -   | -   |
| HpCB   | #189 | 21   | -   | 22  | -   | -   | -   | -   | 18   | -   | -   |
| 合計濃度   |      | 3400 | 330 | 540 | 280 | 310 | 160 | 730 | 3000 | 560 | 150 |

- : 不検出

表6 油症被害者と一般健常者における PCB#118/PCB#153 と PCB#156/PCB#153 のピーク面積比の比較

今回の調査結果

| ピーク面積比              | 油症被害者 (n=6)      |                  | 一般健常者 (n=22)     |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|
|                     | 油症認定者 (n=3)      | 油症未認定者 (n=3)     |                  |
| PCB#118/PCB#153     | 1.8 (0.44~4.2)   | 2.4 (0.20~2.8)   | 1.6 (0.17~4.2)   |
| PCB#156/PCB#153     | 0.25 (0.09~0.51) | 0.17 (0.10~0.23) | 0.15 (0.04~0.23) |
| Total DL-PCB (pg/g) | 4200 (150~12000) | 2100 (570~4800)  | 2400 (100~23000) |

2006年の調査結果

| ピーク面積比              | 油症被害者 (n=11)      |                 | 一般健常者 (n=8)      |
|---------------------|-------------------|-----------------|------------------|
|                     | 油症認定者 (n=3)       | 油症未認定者 (n=8)    |                  |
| PCB#118/PCB#153     | 8.0 (4.5~12)      | 3.9 (1.1~5.9)   | 2.1 (0.98~4.4)   |
| PCB#156/PCB#153     | 0.29 (0.21~0.36)  | 0.21(0.06~0.40) | 0.10 (0.06~0.20) |
| Total DL-PCB (pg/g) | 6500 (2000~11000) | 560 (130~1400)  | 3900 (680~12000) |

表7 高濃度汚染の油症被害者と一般健常者における PCB#118/PCB#153 と PCB#156/PCB#153 のピーク面積比の比較

今回の調査結果

| 面積比                 | 油症被害者       |              | E-1 (一般健常者) |
|---------------------|-------------|--------------|-------------|
|                     | B-1 (油症認定者) | C-2 (油症未認定者) |             |
| PCB#118/PCB#153     | 4.2         | 2.8          | 4.2         |
| PCB#156/PCB#153     | 0.51        | 0.23         | 0.23        |
| Total DL-PCB (pg/g) | 12,000      | 4800         | 23,000      |

2006年の調査結果

| 面積比                 | 油症被害者       |              | ⑩-1 (一般健常者) |
|---------------------|-------------|--------------|-------------|
|                     | ①-1 (油症認定者) | ②-1 (油症未認定者) |             |
| PCB#118/PCB#153     | 4.5         | 4.6          | 3.8         |
| PCB#156/PCB#153     | 0.21        | 0.40         | 0.20        |
| Total DL-PCB (pg/g) | 11,000      | 1,400        | 12,000      |

保存さい帯 (へその緒、0.3~0.6 g)

表面洗浄 (アセトン)

細切 (0.1 g)

無水硫酸ナトリウム (1.0 g)

乳鉢で粉末化

粉碎した保存臍帯

クリンアツプ用無い標準物質添加 (<sup>13</sup>C-DL-PCB 各200 pg)

還流抽出 (トルエン、5時間)、濃縮、ヘキサンに転溶

抽出液

硝酸銀シリカゲル (1 g) カラム

溶出: ヘキサン、20 mL

精製液

濃縮、ノナン10 μLに転溶

シリンジスパイク用内標準物質添加 (<sup>13</sup>C-TeCB (#70)、<sup>13</sup>C-PeCB (#111)、

<sup>13</sup>C-HxCB (#138)、<sup>13</sup>C-HpCB (#178)、各200 pg)

最終液 (20 μL)

HRGC/HRMS EI-SIM測定 (分解能:10,000)

図1 へその緒中のPCB分析法のフローシート

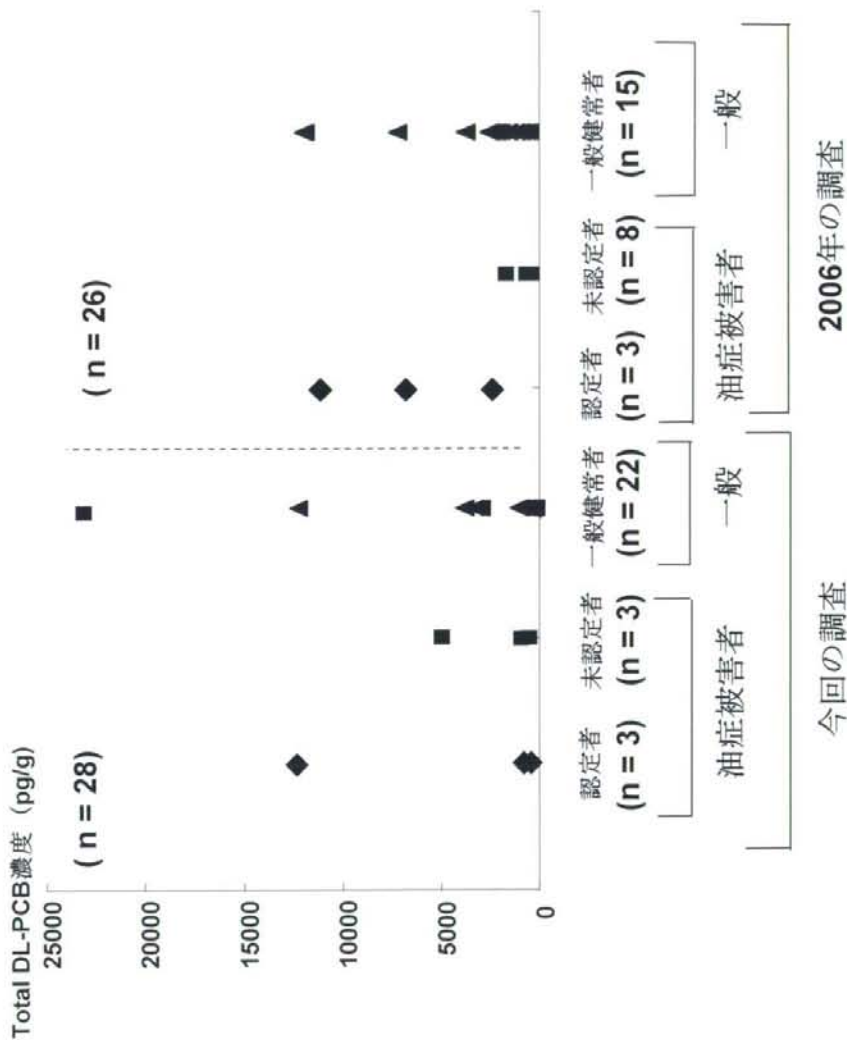


図 2 油症被害者と一般健康者における Total DL-PCB 濃度の比較



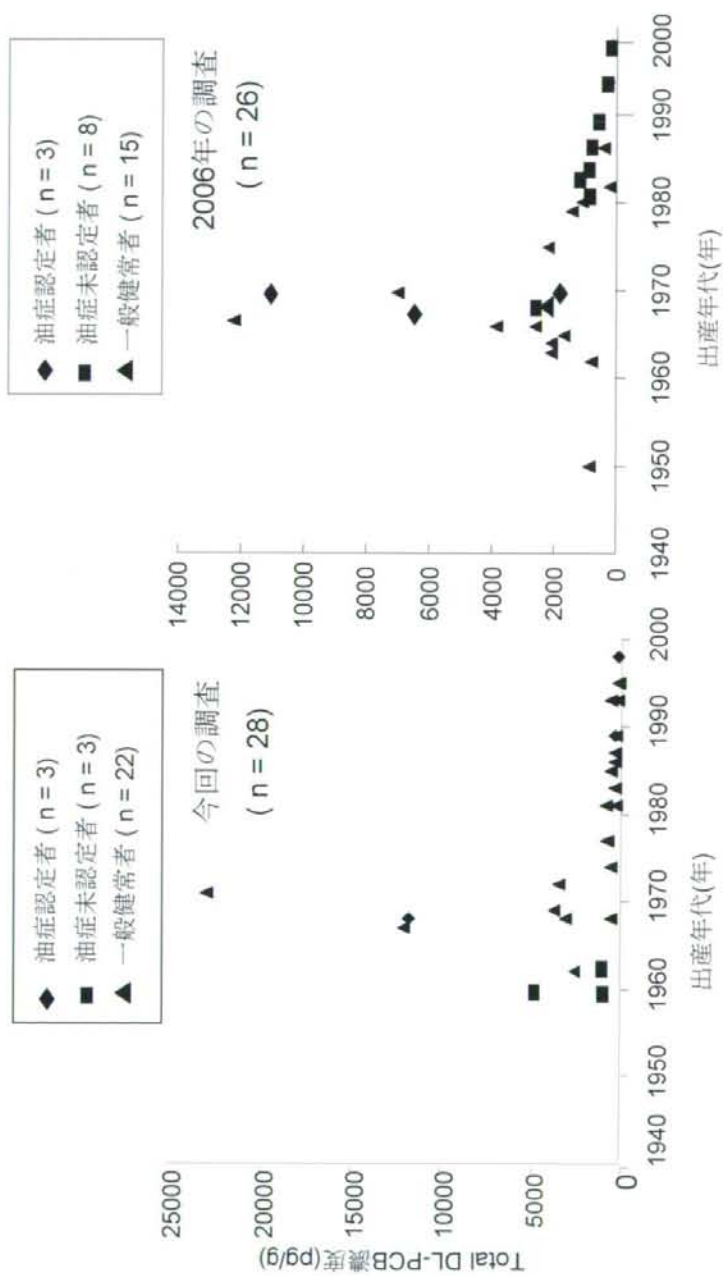


図3 油症患者と一般健康者の保存さい帯中のTotal DL-PCB濃度の比較

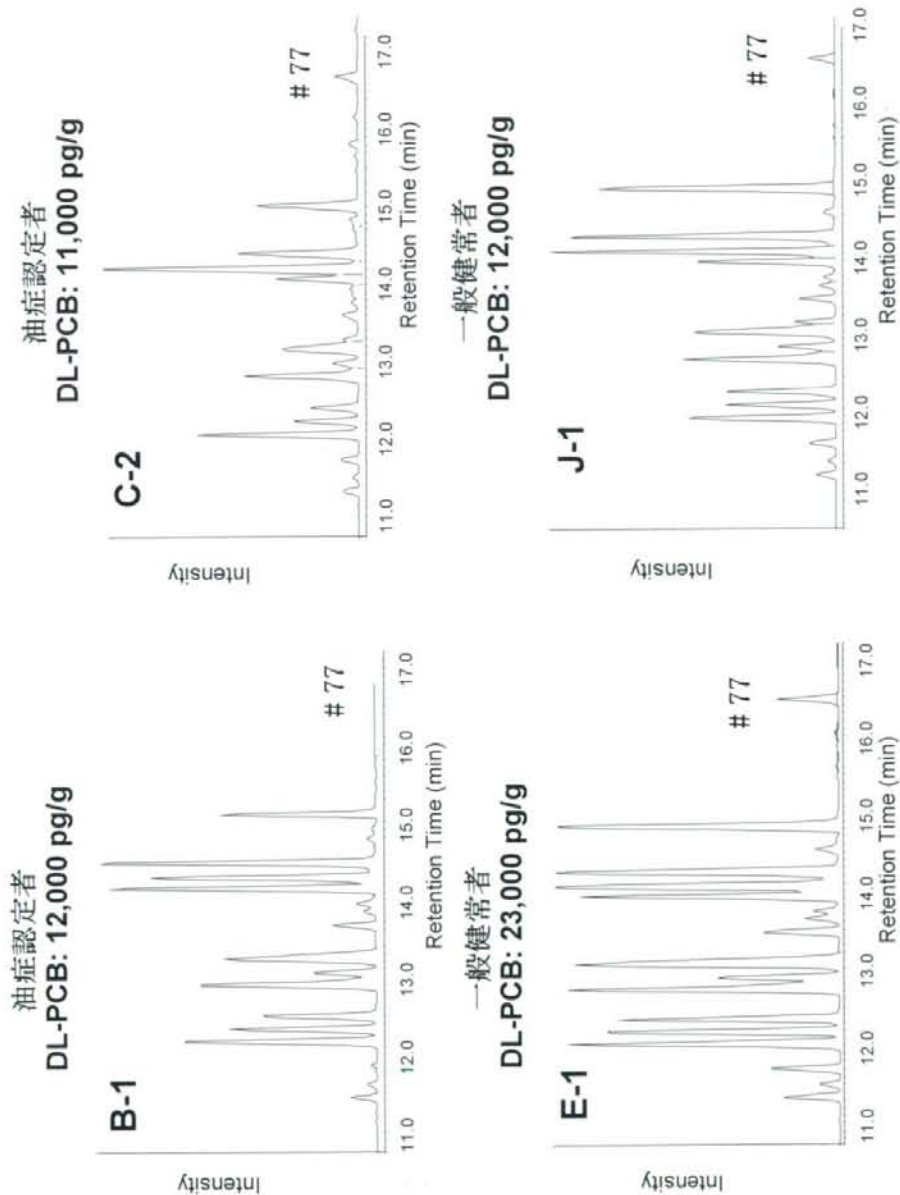


図4 高濃度被験者におけるへそその緒中のTeCBのHRGC/HRMS SIMクロマトグラム

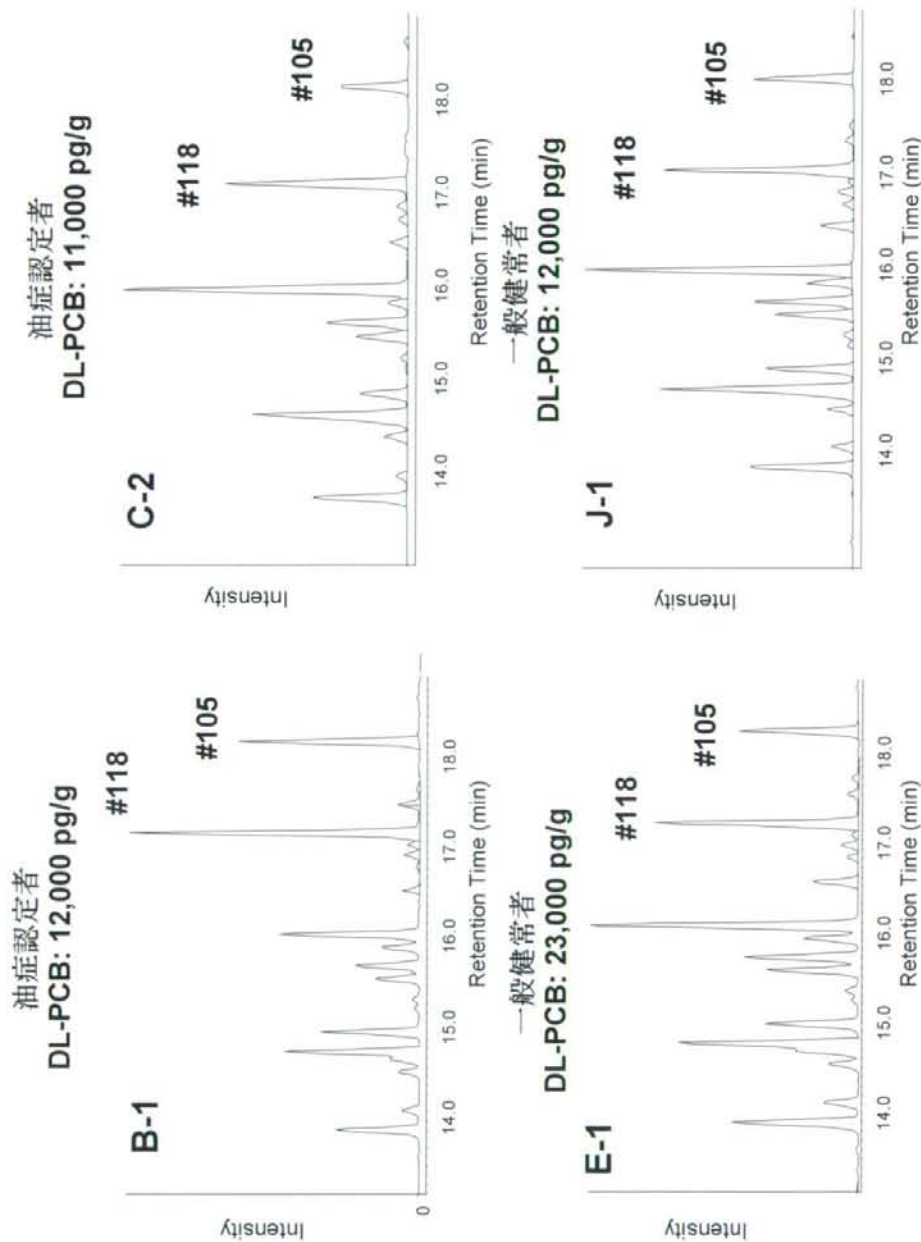
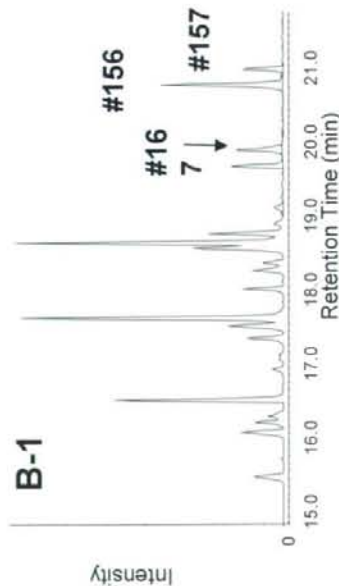
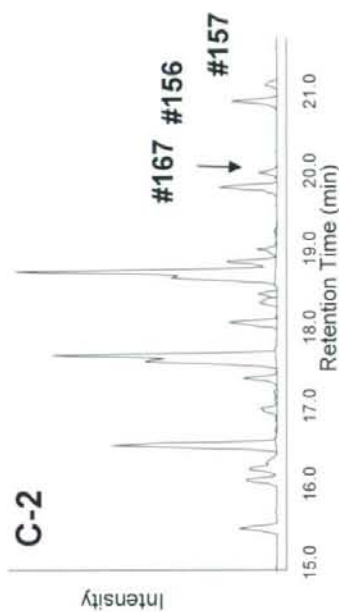


図5 高濃度被験者におけるへその緒中のPeCBのHRGC/HRMS SIMクロマトグラム

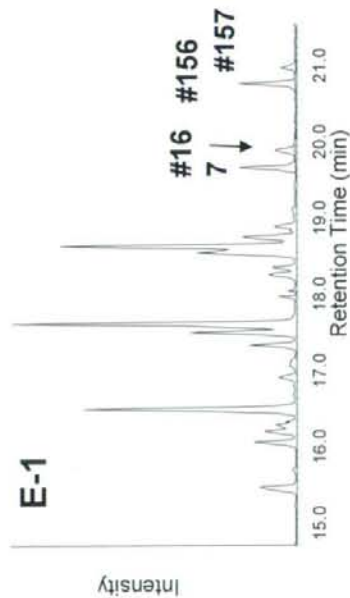
油症認定者  
DL-PCB: 12,000 pg/g



油症認定者  
DL-PCB: 11,000 pg/g



一般健常者  
DL-PCB: 23,000 pg/g



一般健常者  
DL-PCB: 12,000 pg/g

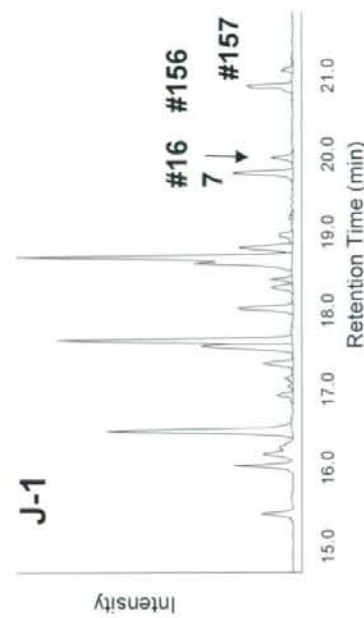


図6 高濃度被験者におけるその緒中のHxCBのHRGC/HRMS SIMクロマトグラム