

## Point

残留性有機汚染物質(POPs)の一つであるポリ塩化ビフェニル(PCBs)は、生体に対する毒性が高く、人体にも蓄積されており、血液などからも検出されます。血液などのヒト生体試料の分析においては、より少ない試料量で分析することが求められています。日本人の血液中から比較的多く検出されるPCBsは、209種ある異性体のうち10数種類の異性体が確認されております。このことに着目した、新たな簡易分析法開発への試みを紹介いたします。

## ヒト血液中のPCBs異性体組成 – 簡易分析法の開発 –

環境創造研究所 環境リスク研究センター 環境化学部 佐才 秀平

※本報告は、主に東北大学から受注したPCBs分析業務のデータを元に作成しました。

### はじめに

PCBsは、置換塩素の数、位置によって、合計209種の異性体が存在します。日本では、1975年に製造及び輸入が原則禁止されるまで、変圧器やコンデンサといった電気機器の絶縁油、塗料の溶剤など、幅広い分野に用いられました。現在、環境中だけでなく、人体にも蓄積されていることがわかっており、人への影響を評価するために、血液などの生体試料中のPCBs濃度を把握することは、重要であるといえます。

当社では、東北大学大学院医学系研究科から委託を受け血液中PCBsを数多く分析してきました。これらの分析では、検出される全ての異性体を定量し、総PCBs濃度を算出するというものでした。しかし、血液中から検出されるPCBsのうち、総PCBs濃度に対する組成比が大きい異性体は、10数種類です<sup>注1)</sup>。従来の分析方法では、特定の異性体だけを定量するという場合でも、全ての異性体を分析するときと前処理・測定方法に違いは無く、必ずしも必要ではない作業やデータもあるため、効率的ではありません。そこで、より簡素化した分析方法の開発が必要です。

### PCBs異性体組成

総PCBs濃度に対して比較的組成比が大きい16種の異性体に注目し(図1)、東北大学大学院医学研究科佐藤教授グループと共に、過去の血液中PCBsの分析結果を調べたところ、16異性体の合計濃度は、総PCBs濃度の約8割を占め、総PCBs濃度と16異性体の合計濃度の間に良好な相関関係があることがわかりました(図2)。

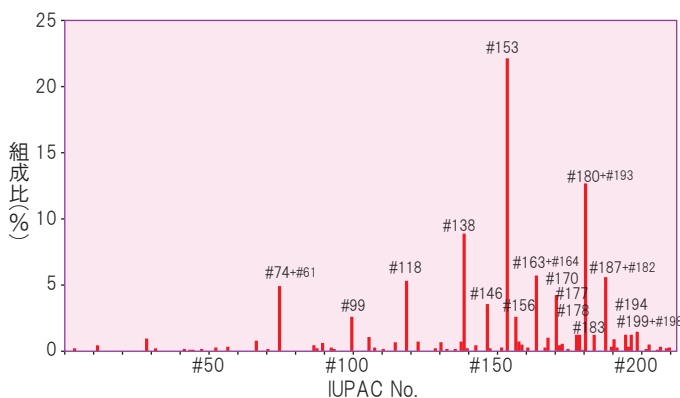


図1 血液中のPCBs全異性体組成(例)

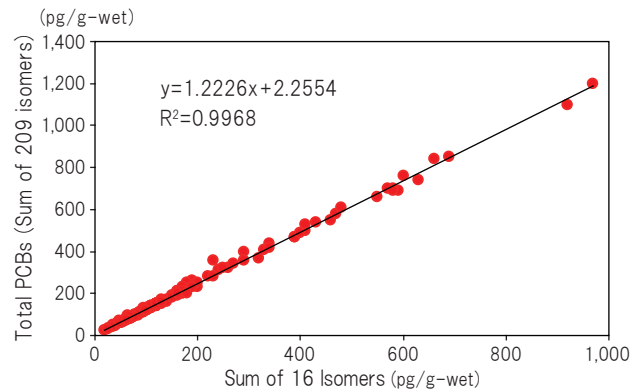


図2 16異性体合計濃度と総PCBs濃度の関係

試料中の総PCBs濃度を算出するには、検出される全ての異性体を定量する必要があります。この関係式を用いると、16異性体だけを定量することで、精度はやや落ちますが、総PCBs濃度を推定することが可能といえます。このことに着目した簡易分析法を検討しました。

### 簡易分析法に向けて

#### (1)現状の課題

血液の採血量は、試料提供者の負担を減らすために、より少なくすることが望ましいといえます。

当社の血液中PCBs分析では、総PCBs濃度を評価するうえで血液試料5mL程度が必要ですが、これより試料量が少なくなれば、定量できる異性体も少なくなり、総PCBs濃度を評価するには、不十分であるといえます。そこで、総PCBs濃度に対して比較的組成比の大きな16異性体の分析結果を用いた推定値であれば、たとえ試料量が少なくても総PCBs濃度を評価できる可能性が大いにあります。

#### (2)試料の前処理

試料量が少ないということは、試料に含まれる夾雑物も少ないということになります。抽出やクリーンアップという前処理作業で使用するガラス器具を小さくすることによって、使用する有機溶剤を減らし、従来の分析法(従来法)を簡略化した簡易前処理法(簡易法)を検討しました(写真1, 2)。

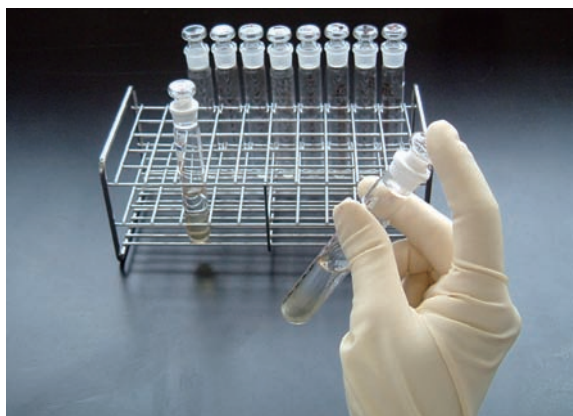


写真1 試験管での抽出作業



写真2 クリーンアップ作業

### (3)高分解能GC/MS測定

PCBsの各異性体を個別に定量するには、高分解能GC/MSによる測定が不可欠です。測定対象を試料量が少なくても定量できると思われる16異性体に絞り、1回の測定で定量できるように、高分解能GC/MSの測定条件を設定しました。これにより、従来の209種の異性体を測定する際に必要であった作業などを全て行う必要はなく、16異性体だけを簡易に測定することができるようになりました(図3)。

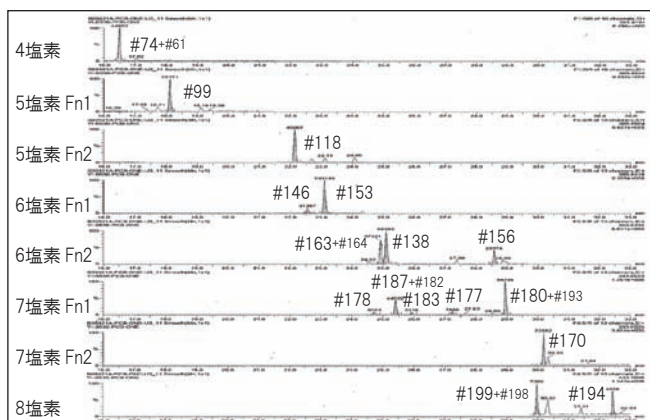


図3 16異性体測定のカロマトグラム

## 簡易分析法の検証

過去に従来法で分析した血液試料(血清・全血)と同じ試料約1mLを用いて、簡易法を検証しました。

16異性体に関して、従来法と簡易法の分析結果に大きな差がありませんでした(表1)。このことから、簡易法でも、従来法と同等の分析結果を得ることができることがわかりました。従来の方法では、試料約10mLを使用しています。

全血試料については、図2の関係式を用いて、16異性体の合計濃度から総PCBs濃度の推定値を算出しました(表1最下段)。従来法による総PCBs濃度と推定値を比較したところ、大きな差は無く、近似した値であり、16異性体の合計濃度を求めることにより、総PCBs濃度を推定することが可能となりました。これによって、簡易分析法の確立に一歩近づきました。

表1 簡易法検証結果

PCBs	血清試料		全血試料	
	簡易法 (pg/g-wet)	従来法 (pg/g-wet)	簡易法 (pg/g-wet)	従来法 (pg/g-wet)
2,4,4',5-TeCB (#74+#61)	3.9	2.6	13	16
2,2',4,4',5-PeCB (#99)	2.5	3.2	14	14
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	4.2	4.7	31	30
2,2',3,4,4',5'-HxCB (#138)	1000	1000	59	56
2,2',3,4',5,5'-HxCB (#146)	11	10	16	17
2,2',4,4',5,5'-HxCB (#153)	1400	1300	130	140
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.6	0.65	9.4	12
2,3,3',4',5,6-HxCB (#163+#164)	0	0	28	26
2,2',3,3',4,4',5-HpCB (#170)	0.8	0.85	23	22
2,2',3,3',4',5,6-HpCB (#177)	0.5	0.40	7.1	5.7
2,2',3,3',5,5',6-HpCB (#178)	0.1	0.26	6.9	5.9
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180+#193)	610	580	78	76
2,2',3,4,4',5',6-HpCB (#183)	0.7	0.96	10	8.6
2,2',3,4',5,5',6-HpCB (#187+#182)	3.5	3.6	37	31
2,2',3,3',4,4',5,5'-OxCB (#194)	0.8	1.1	11	9.3
2,2',3,3',4,5,5',6'-OxCB (#199+#198)	0.1	0.11	9.9	12
<b>16 Isomer PCBs</b>	<b>3000</b>	<b>2900</b>	<b>490</b>	<b>480</b>
<b>Total PCBs</b>	<b>—</b>	<b>—</b>	<b>610</b>	<b>580</b>

## 今後の課題

血液試料について、16異性体の測定で、およその総PCBs濃度を推定することが可能となる簡易法を開発することができました。この簡易法は、16異性体に関しては、従来法と比較して大差の無い分析結果を得ることができ、大幅に作業時間を短縮することができるようになりました。試料の前処理については、まだまだ改良の余地がありますので、さらに検討していきたいと思っております。可能であれば、血液試料だけでなく、試料量の確保が難しい他のヒト生体試料にも適用し、また、分析業務が増加している他のPOPs物質にも応用したいと考えています。今後も改良を加え、研究開発に取り組んでまいります。

注1)「増崎ら,第12回環境化学討論会講演要旨集,42-43(2003)」「Sato et al.,30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants(DIOXIN2010), No.1622(2010)」