

血液中ポリ塩化クォーターフェニル(PCQ)測定における 真空採血管の影響について

古賀 浩光・馬場 強三

Effect of the Vacuum Blood Collection Tube in the Measurement of Polychlorinated Quaterphenyls(PCQs) in the Blood

Hiromitsu KOGA and Tsuyomi BABA

In this institute, with the food poisoning by polychlorinated biphenyls(PCBs) contaminated rice-oil which occurred in 1968, PCBs and PCQs in the blood of the victim have respectively been measured since 1973 and 1979.

This time, the vacuum blood collection tube had to be used, since the blood collection volume increases in the addition of inspection item. Then, the effect on blood PCBs and blood PCQs measured value was investigated on 6 kinds of vacuum blood collection tube. At the PCBs measured value, there was no effect of the vacuum blood collection tube. However, contents of vacuum blood collection tube which dissolved in the blood out affected the measured value of blood PCQs. Then, contents of this vacuum blood collection tube were investigated. As the results, terphenyl and 1,4-dicyclohexylbenzene were detected and the concentration was 200 μ g/g and 500 μ g/g of the each.. PCQs was formed, when there mixtures were chlorinated using antimony pentachloride. This compound was confirmed at GC/MS(Scan) and GC/MS(SIM), and it was equal to the component detected by PCQs measurement in the blood collected in the vacuum blood collection tube.

key word : vacuum blood collection tube , polychlorinated quaterphenyls , Yusho

キーワード：真空採血管、ポリ塩化クォーターフェニル、油症

はじめに

1968年、北部九州を中心に発生したポリ塩化ビフェニル(PCB)混入油による食中毒事件は、35年を経過した現在も、被害者の健康管理検診が続けられ、当所でも1973年から血中PCB、1979年からPCQ測定を続けている。血中PCB、PCQの測定において使用する器具については、溶出する妨害物の影響を避けるため、採血時にはガラス製の注射筒と試験管を使用してきた。

しかし、2002年から血中ダイオキシン類が検査項目に加わり、1人あたりの採血量が増加したため、真空採血管を採用せざるを得なくなったが、真空採血管には血清分離剤、血液凝固剤、抗凝固剤等が封入されているものがある。このことから、各種血清分離剤入りの採

血管が血中PCB、PCQ測定値に及ぼす影響について検討した。

試験方法

1 試料

当所で入手した6種の真空採血管(表1)を用いた。

表1 試験した真空採血管

番号	メーカー	採血管の材質	栓の材質	容量	封入薬品等	備考
1	A	ガラス	ゴム	10ml	ハリソナトリウム含浸不織布	
2	A	プラスチック	ゴム、アルミ箔	9ml	血清分離剤	
3	B	プラスチック	ゴム	9ml	凝固促進剤(管壁付着)	
4	B	プラスチック	ゴム	8ml	血清分離剤(淡黄色)	
5	B	プラスチック	ゴム	8ml	血清分離剤(白色)	
6	A	ガラス	ゴム	10ml		PCB・PCQ用

2 分析方法及び分析機器

(1) PCB 及び PCQ の測定は、図1の方法で行った。

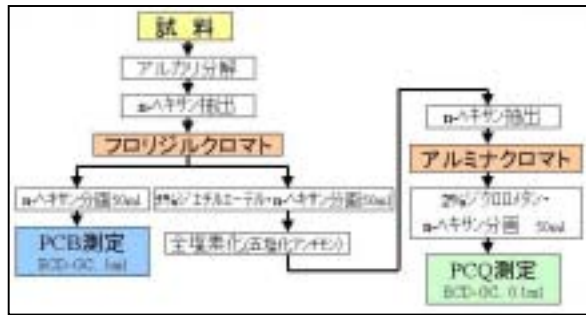


図1 血中 PCB・PCQ 分析法

(2) 分析機器

ECD-GC: 島津製作所 GC-14A

GC/MS: 島津製作所 QP-5050A

測定条件は表2～3のとおり。

なお、GC/MSによるPCQマススペクトルの測定は、島津製作所に測定をお願いした。

(機種: 島津製作所 GC-2010、測定条件: 表4)

表2 ECD-GC(GC14A)PCQ 測定条件

GC	島津製作所GC14A
検出器	ECD
カラム	パケットカラム 2.6mm×50cm
充填剤	2%SE-52 Uniport HP 60/80mesh
カラムオープン温度	295
注入口温度	300
検出器温度	320
窒素流量	40ml/分
注入量	5μ L

表3 GC/MS(QP-5050A)測定条件

GC/MS	島津製作所QP5050A
GC条件	カラム: DB-5MS(0.25mm ×30m)
	温度: 50 (1分)-20 /分-300 (3分)
	注入口温度: 250
	注入口圧力: 100kPa
MS条件	インターフェイス温度: 250
	検出器電圧: 1.25kV
	測定質量数: 50～500

表4 GC/MS(QP-2010)測定条件

GC/MS	島津製作所QP2010
GC条件	カラム: Rtx-1(0.25mm ×15m)
	温度: 120 (1分)-15 /分-350 (10分)
	注入口温度: 340
	注入法: スプリットレス、2μ L、1分後パージ
	キャリアガス: He線速度一定(83cm/秒)
MS条件	インターフェイス温度: 320
	イオン源温度: 250
	測定質量数: 600～950

結果

1 精製水による溶出試験

ヘキサン洗浄精製水 10mlを真空採血管に入れ、一夜放置後、精製水を検査した。PCB については、試験した採血管のすべてについて、PCB 測定を妨害するものはなかったが、試験した採血管の1種類からPCQ 様物質が検出された。(図2)

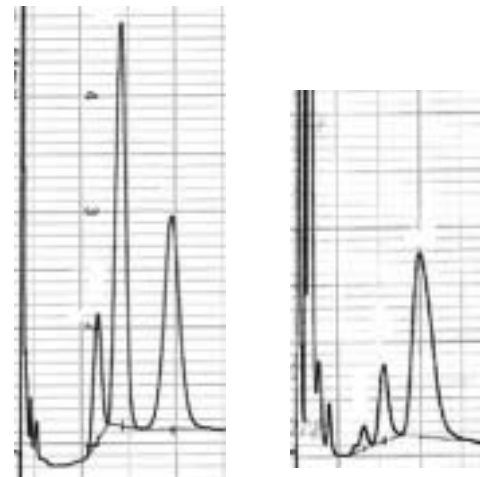


図2 検出された PCQ 様物質のチャート (ECD-GC)

2 血液による溶出試験

精製水で PCQ 様物質が溶出した真空採血管に血液 10ml を入れ、一夜放置後検査を行った。

その結果、精製水による溶出試験の結果と同様に PCQ 様物質が検出された(図3)。

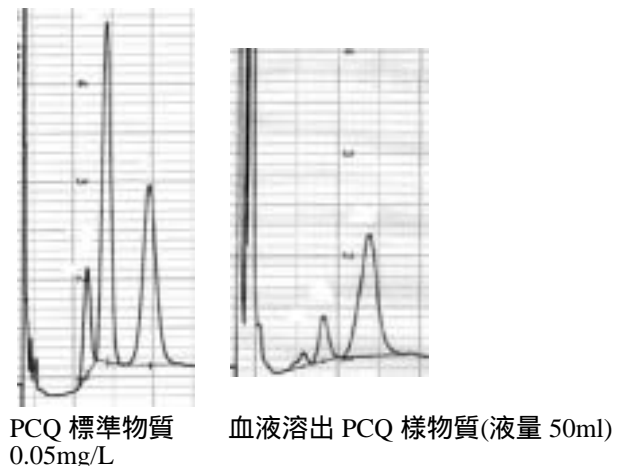


図3 血液溶出試験における PCQ 様物質のチャート (ECD-GC)

3 採血管内容物質の検索

GC/MS(SCAN)によって採血管内の血清分離剤の成分を検索した結果、PCQ 様物質を検出した採血管から、ターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンを検出した(図4~7)。検出した物質については、標準物質を購入し、GC/MS 上のリテンションタイムとマスフラグメントが一致することを確認した。また、他の採血管からはこれらの物質は検出されなかった。

GC/MS(SIM)によりこれらの物質の濃度を測定したところ、ターフェニルが約 200 $\mu\text{g/g}$ 、1,4-ジシクロヘキシルベンゼンが約 500 $\mu\text{g/g}$ であった。他の採血管も GC/MS(SIM)で検査したが、これらの物質は検出されなかった。また、すべての採血管でクオターフェニルは検出されなかった。

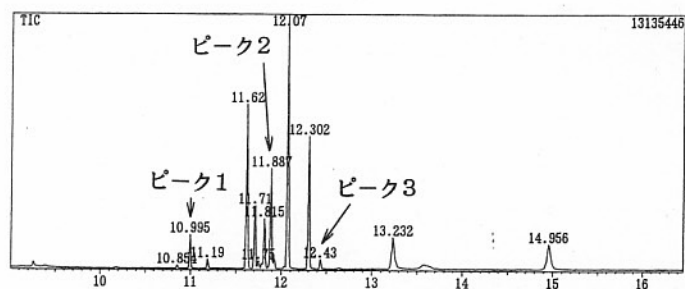
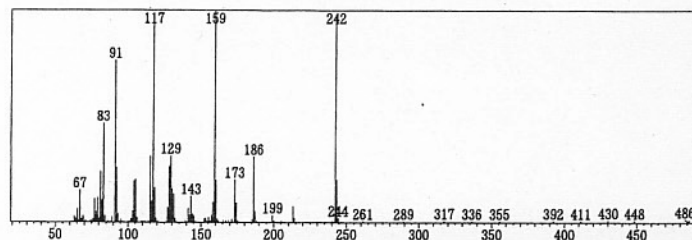


図4 血清分離剤の GC/MS(SCAN)チャート (TIC)



データ2 NIST107.LIB
 エンリ番号 : 47581 CAS番号 : 84-15-1 分子量 : 230
 分子式 : $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$
 化合物名 : o-Terphenyl \$\$\$\$ 1,1':2',1''-Terphenyl \$\$\$\$ 1,1'-Biphenyl, 2-phenyl- \$\$\$\$

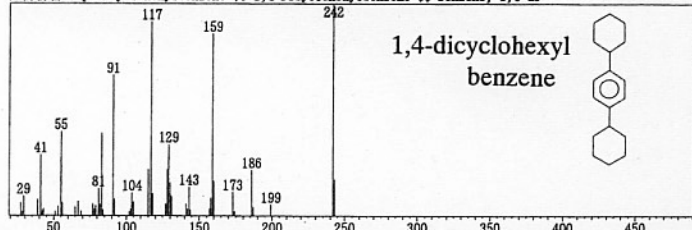
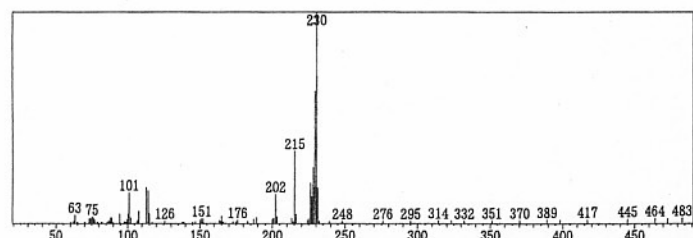


図6 ピーク2のライブラリ検索結果



データ2 NIST107.LIB
 エンリ番号 : 47579 CAS番号 : 92-06-8 分子量 : 230
 分子式 : $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$
 化合物名 : m-Terphenyl \$\$\$\$ 1,1':3',1''-Terphenyl \$\$\$\$ m-Diphenylbenzene \$\$\$\$ m-Trip

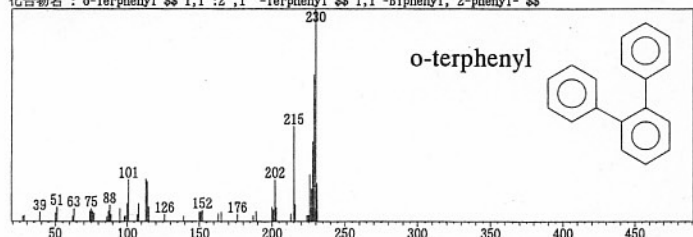


図5 ピーク1のライブラリ検索結果

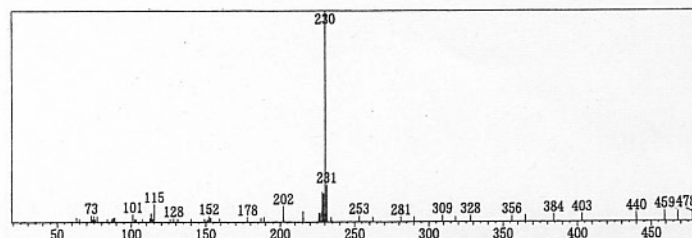


図7 ピーク3のライブラリ検索結果

4 標準物質による PCQ 様物質生成の確認

市販されているターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンの標準品を購入し、各物質を単独で塩素化後 ECD-GC で測定したが、PCQ 様物質のピークはみられなかった。しかし、各物質を混合・塩素化し、ECD-GC で測定したところ、PCQ 様物質と同様のピークがみられた(図7)。

5 PCQ 様物質の同定

下記の①～③を島津製作所で GC/MS(SCAN、測定条件表 4)で測定してもらったところ、3検体とも同様のマススペクトルが確認された。

- ①4-クオーターフェニル(標準品)を塩素化したもの(図8)
- ②ターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼン(標準品)を混合・塩素化したもの(図9)
- ③血液溶出試験で検出した PCQ 様物質(図10)

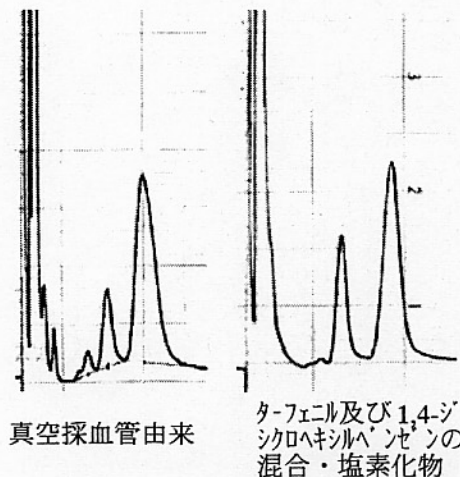


図7 標準の混合・塩素化により生成した PCQ 様物質のチャート (ECD-GC)

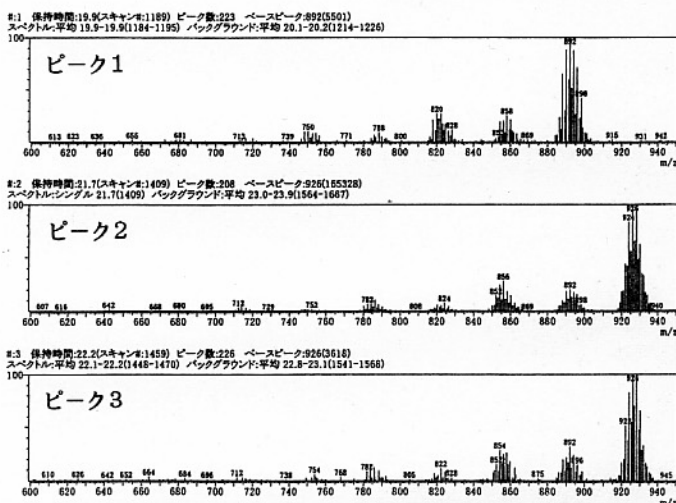
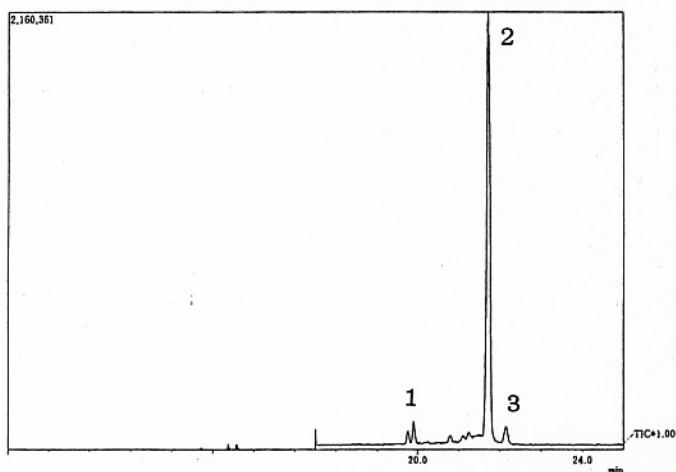


図8 4-クオーターフェニルの塩素化物の GC/MS チャート (TIC クロマトとマススペクトル)

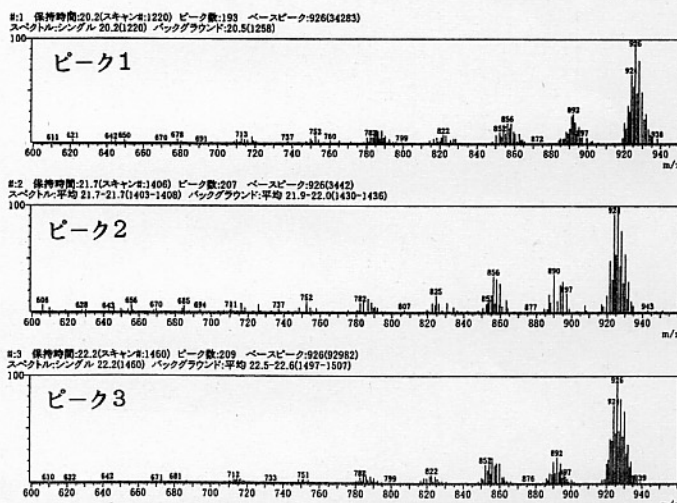
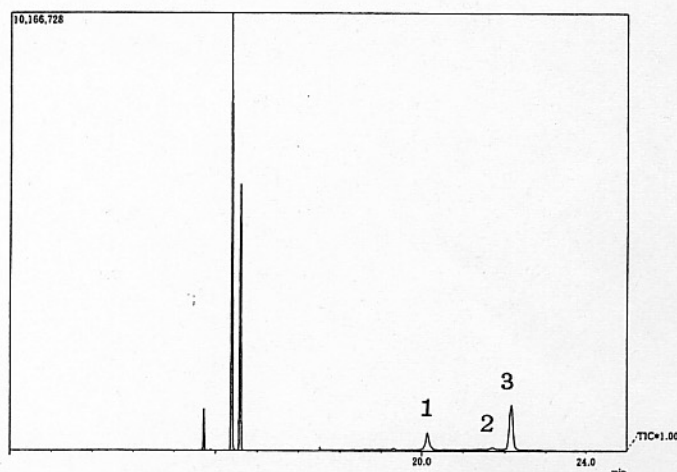


図9 ターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンの混合・塩素化物の GC/MS チャート (TIC クロマトとマススペクトル)

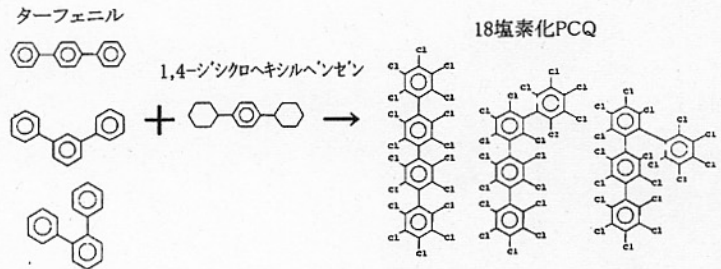
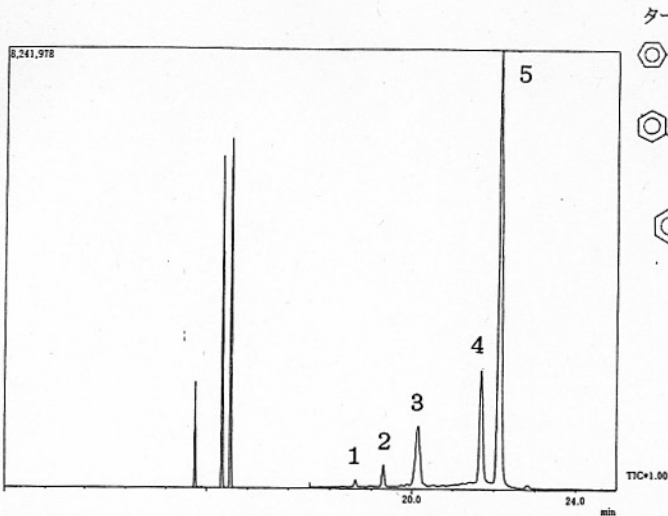


図11 ターフェニルと1,4-ジシクロヘキシルベンゼンの反応による主な生成物

考察

今回、各種真空採血管の血中 PCB、PCQ 測定値に及ぼす影響を調査したところ、PCB 測定で妨害は見られなかったが、PCQ 測定で PCQ 様物質を生成するものがあった。

妨害物質の溶出がみられた真空採血管の血清分離剤について原因物質の検索を行ったところ、ターフェニル及び 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンを検出した。塩素化による試験では、これらの物質は単独では 18 塩素化 PCQ とはならないが、混合した条件で塩素化すると 18 塩素化 PCQ を生成することがわかった。

これらのことから、五塩化アンチモンによる塩素化の際、血清分離剤から血液中に溶出した3つのベンゼン環を持つターフェニルと、1つのベンゼン環を持つ1,4-ジシクロヘキシルベンゼンが、縮合及び塩素付加反応を起こし、4つのベンゼン環を持つ 18 塩素化 PCQ が生成していると考えられる(図11)。

今回の試験結果から、血中 PCQ 測定用に用いる真空採血管については、使用前にブランクテストを行い、妨害物質の溶出がないことを確認した上で使用することが重要である。

参考文献

- 1) 馬場強三,他:血液中の PCQ について,長崎県衛生公害研究所報,20,78-82(1979)

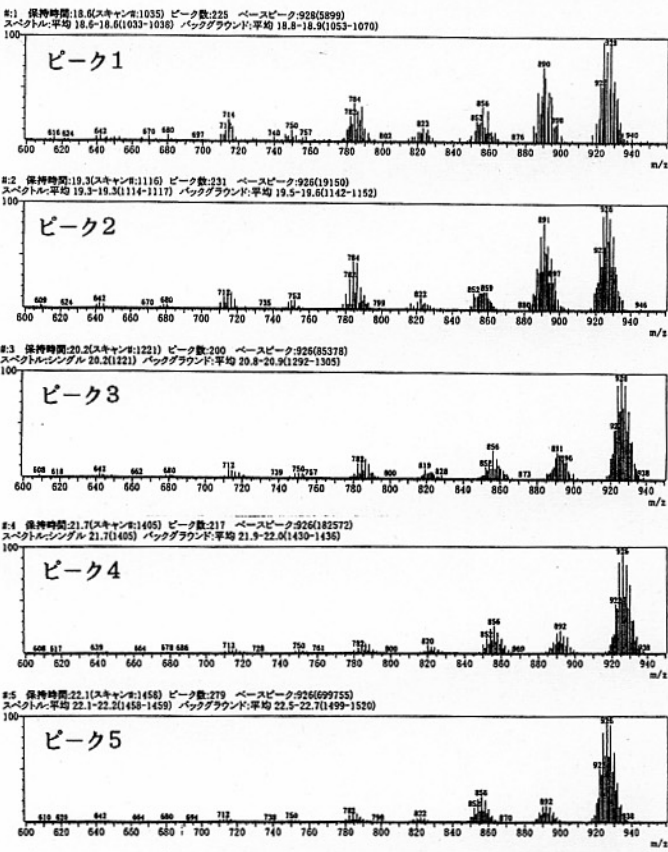


図10 血液溶出試験における GCMS チャート (TICクロマトとマススペクトル)