



## クロスチェックによるカネミ油症ライスオイル中 PCDD, PCDF及びPCBの分析

姚 元<sup>1)</sup>・高菅 卓三<sup>2)</sup>・益永 茂樹<sup>1), 3)</sup>・中西 準子<sup>1), 4)</sup>

### Analysis of PCDDs, PCDFs and PCBs in Yusho Rice Oil by Cross-check

Yuan YAO<sup>1)</sup>, Takumi TAKASUGA<sup>2)</sup>, Shigeki MASUNAGA<sup>1), 3)</sup> and Junko NAKANISHI<sup>1), 4)</sup>

#### Synopsis

One bottle of Yusho rice oil was obtained from a Yusho family in Fukuoka Prefecture in 1998. The concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and biphenyls (PCBs) in the causal oil were analyzed with two different approaches for cross-checking and the obtained results agreed well. The individual concentrations of all the 17 2,3,7,8-substituted PCDD/F and 14 coplanar PCB (Co-PCB) congeners were elucidated for the first time. The PCDD, PCDF and PCB concentrations were found to be 0.60, 8.8 and 850 ppm, respectively. It was confirmed that PCDFs play a major role in the toxicity of Yusho oil. Based on our data, the smallest TEQ intake during the latent period was estimated to be 0.067 mg for Yusho patients. This value is approximately 60 % of that previously reported, thus suggesting a lower minimum threshold level for the development of the toxic symptoms of Yusho. This information will be useful in the human health risk assessment of PCDD/Fs and PCBs.

#### 1. はじめに

1968年に西日本一帯でカネミ油症事件が発生してすでに30年余が経過した。この事件は、北九州市にあるカネミ倉庫株式会社が製造した食用ライスオイル(米糠油)に油の脱臭工程で用いられていた熱媒体が混入したために起きた、被害届約14,000人、認定患者数1,867人(1993年5月まで)という大規模な食中毒であった。当初患者たちが

摂取したライスオイルからポリ塩化ビフェニル(PCB)製品であるカネクロール400(KC-400)が多量に検出されたことから、PCBが発症原因物質と考えられていた。しかし、その後の研究によって、原因ライスオイルからダイオキシン類化合物、すなわち、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(PCDD)及びコプラナーPCB(Co-PCB)が次々と検出され、カネミ

1) 科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業 〒332-0012 埼玉県川口本町4-1-8  
Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Corporation,  
4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

2) 島津テクノリサーチ 〒604-8436 京都市中京区西ノ京下合町1  
Shimadzu-Techno-Research Inc., 1 Shimoaicho, Nishinokyo, Nakagyo, Kyoto 604-8436, Japan

3) 横浜国立大学環境科学研究センター環境基礎工学研究室 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7  
Department of Environmental Engineering Science, Institute of Environmental Science and Technology,  
Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan

4) 横浜国立大学環境科学研究センター環境危機管理学研究室 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7  
Department of Environmental Risk Management, Institute of Environmental Science and Technology,  
Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan

(2000年11月1日受領)

油症はPCBそのものよりもダイオキシン類の中毒症であるという意見が大勢を占めるに至っている。現在、ダイオキシン類による環境汚染は大きな社会問題となっており、油症の発症に関する情報がダイオキシン類の健康リスク評価と管理を行う上で極めて重要視されている。しかしながら、原因ライスオイルについての詳細な分析データが非常に少ない。そこで、著者らは最新の分析技術を駆使し、原因ライスオイル中のダイオキシン類化合物を異性体別に分析することによって、各原因物質の毒性寄与や油症の最少発症量の解明を試みた。また、データの信頼性を確保するために、2つの実験室において異った分析方法を使用し、クロスチェックを行った。PCDD/F全異性体についての分析結果は別に報告するので (Yao et al., submitted), ここではダイオキシン様毒性に寄与したすべての2,3,7,8-塩素置換PCDD/F (2,3,7,8-PCDD/F) とCo-PCB異性体, PCDD/FとPCB同族体, そして一部その他の主要PCB異性体についての詳細な定量結果を紹介する。

## 2. 試料と方法

### 2.1 原因オイル試料

本研究に用いた油症ライスオイルは1998年に福岡県の油症患者である紙野柳蔵一家から提供されたもので、オイルの購入は1968年2月であった。このオイルにより、その家族全員がこの年3月に油症発病していた。その症状として、手足のしびれ、手足の痛み、目がかすみ、頭髪の変色、食欲不振、吹出物が顔から首、体、足の裏まででき、夏は冷覚に苦しめられ、腰部の痛み、筋肉痛、そして毎日の発熱、腹痛が挙げられている (坐り込みを続ける仲間たち, 1993)。事件当時のカネミ倉庫製のライスオイルには、2種類の容器、すなわち、缶入り (16.5kg) とビン入り (1.65kg) があつた。油症発生直後の疫学調査では、患者たちの家に残されていた缶が見つかったが、使用したビンがほとんど残っていなかった (ビンが空になると空ビンを店に渡し、新しいビン入りオイルを購入するため) (倉恒ら, 1969)。今回我々が入手した1本のビン入り油症オイルについて、その残されているカネミ商標ラベルから油の製造・出

検体番号	020
検体名	カネミライスオイル
検査依頼月日	昭和43年10月22日
検査依頼者	福岡県油症対策本部検索班 福岡県衛生部 環境衛生課長松浦

Fig.1. Label 1 on the bottle of Yusho rice oil.

小倉 4		
検 察 庁		
昭和 瓶第 1210	年 号	
差出 人		符号
九大教授 (紙野柳蔵検体) 牧角三郎	加藤三之輔 ほか	一九三
* 小倉警察署 受理番号		第 190 号
福岡県添田保健所長 長野五郎		

Fig.2. Label 2 on the bottle of Yusho rice oil.

荷日は確認できなかったものの、後に貼られたラベルからこのオイルが事件後福岡県油症対策本部検索班で検査を受けていることが分かる (Figs. 1-2)。このビン入りライスオイルは保存期間が長いと、入手した時点ですでに2層、すなわち、上澄みと沈殿物に分れていた。上澄みと沈殿物を分離して重量を測ったところ、それぞれ701gと14.98gであった。

### 2.2 分析方法

本研究では、クロスチェックのため、横浜国立大学と島津テクノリサーチがそれぞれ独自の分析方法 (1と2) を用い、上記の2つのライスオイル試料 (上澄みと沈殿物) を分析した。分析方法1 (Yao et al., submitted) の操作流れ及び測定条件をFig. 3及びTable 1, 分析方法2 (高菅ら, 1992; 高菅ら, 1995) の操作流れ及び測定条件をFig. 4及びTable 2に示した。ライスオイル中のダイオキシン類濃度については上澄みと沈殿物の分析値の加重平均で表した。毒性等価量 (TEQ) の計算には世界保健機関 (WHO) が提唱した人/哺乳類に関する毒性等価係数 (TEF) を使用した (Van den Berg et al., 1998)。なお、横浜国立大学では、ライスオイルの上澄みと沈殿物試料についてそれぞれ2回分析を行った。

## 3. 結果と考察

ほぼすべての四～八塩化PCDD/F異性体と130以上のPCB異性体が原因オイルから検出された (Yao et al., 2000)。2,3,7,8-PCDD/FとCo-PCB異性体,

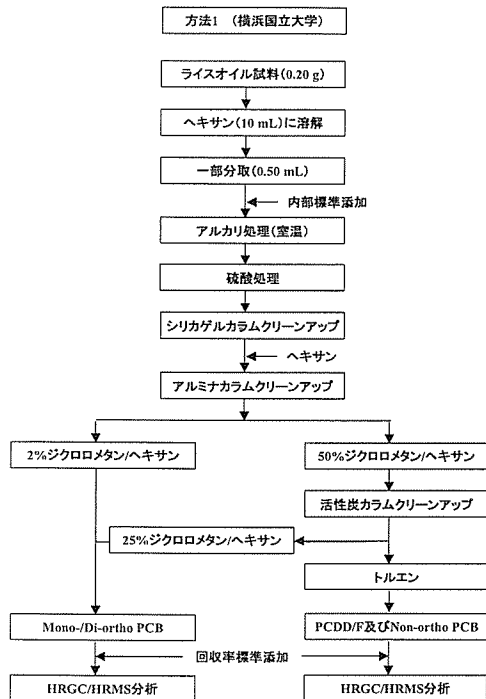


Fig.3. Flow scheme of approach 1.

PCDD/FとPCB同族体，そして一部その他の主要PCB異性体についての分析結果をTable 3-4に示す。分析方法1による2回の分析では良い再現性が得られ，また，クロスチェックにおいても両分析方法による分析結果が一致した。オイルの上澄みと沈殿物中のダイオキシン類濃度に顕著な違いは見られなかった。

PCDD及びPCDFの総濃度は，それぞれ0.60ppm及び8.8ppmであった。そのうち，Penta-CDFがPCDD/F総濃度に最も寄与し，39%を占めている。Tetra-CDF及びHexa-CDFがPenta-CDFに続き，それぞれ27%及び22%を占めている。一方，PCDD/F総濃度に対するPCDDの寄与は僅か6%であった。PCB総濃度は850ppmであった。そのうち，Tetra-CBが最もPCB総濃度に寄与し（42%），続いてPenta-CB及びHexa-CBがそれぞれ35%及び10%の寄与率を占めている。14種のNon-ortho PCB，Mono-ortho PCB及びDi-ortho PCBを合わせたCo-PCB総濃度は170ppmであった。

PCDD/Fについては，1970年代に，油症ライスオイルから三～六塩化PCDFが検出され，PCDF濃度は5ppm (Nagayama et al., 1975) 及び5.6ppm (Buser et al., 1978) であると報告された。その後，Tanabeらは患者オイル2検体から0.83ppm (0.81ppm及び0.84ppm) のPCDD及び12ppm (9.2ppm及び14ppm) のPCDFを検出した (1989)。また最近，

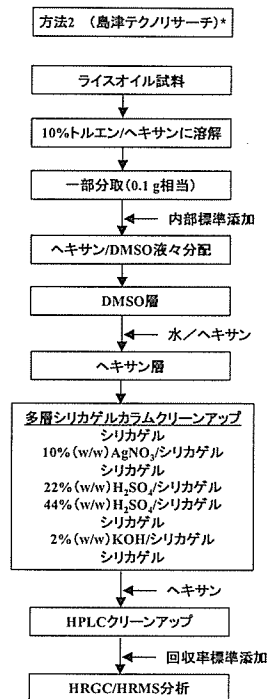


Fig.4. Flow scheme of approach 2.

\* 方法2によるPCB分析の場合，0.1mg相当のオイルを分取し，多層シリカゲルカラムのみによりクリーンアップを行う（必要に応じてヘキサン/DMSO液々分配を適用）。

飯田はPCB及びPCDFの体外排泄促進法を臨床的に検討するために，油症患者が摂取した原因オイル中のダイオキシン類を検索し，検出したPCDD及びPCDFの総濃度が，それぞれ，0.70ppm及び7.9ppmであった (2000)。これらに対して，Miyataらは比較的に低い濃度で0.14ppm (0.13ppm及び0.14ppm) のPCDD及び1.5ppm (1.3ppm及び1.6ppm) のPCDFを報告している (1989)。

PCBについては，油症事件直後では，PCBの定量方法が確立されていなかったため，塩素測定により油症ライスオイル中のPCB濃度は2,000～3,000ppmであると推定されていた。しかしその後，オイル中にはPCBの二量体であるポリ塩化クアターフェニル (PCQ) がPCBとほぼ同量混入していることが判明し，PCBの実際濃度は1,000～1,500ppmと訂正された。比較的新しい年代の測定結果としては，Nagayamaら (1975)，Masudaら (1982)，三村ら (1999) 及び飯田 (2000) が原因オイル中のPCB濃度を報告しており，それぞれ，920ppm (830～1,030ppm)，900ppm，830ppm (769ppm及び899ppm) 及び745ppmであった。原因オイル中に存在するPCB異性体の数については，Tanabeら

Table 1 GC/MS conditions for approach 1

ガスクロマトグラフ	HP6890 (Hewlett Packard)
カラム	DB-5 (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm, J&W Scientific) DB-17 (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm, J&W Scientific)
昇温プログラム	PCDD/Fs (DB-5): 160°C (3 min)-40°C/min-200°C (2 min)-2°C/min-310°C PCDD/Fs (DB-17): 160°C (3 min)-40°C/min-220°C (2 min)-2°C/min-280°C (33.5 min) Non-ortho PCBs (DB-5): 120°C (1 min)-40°C/min-200°C (2 min)-6°C/min-320°C (5 min) Mono-/Di-ortho PCBs (DB-5): 70°C (1 min)-40°C/min-190°C-1°C/min-240°C-10°C/min-310°C (9 min)
キャリアーガス	He
注入口温度	280°C
注入システム	Splitless
注入量	2 μL
質量分析計	AutoSpec (Micromass)
イオン源温度	250°C
インターフェース温度	PCDD/Fs (DB-5): 310°C PCDD/Fs (DB-17): 280°C Non-ortho PCBs (DB-5): 320°C Mono-/Di-ortho PCBs (DB-5): 310°C
イオン化方法	EI
イオン化電圧	40 eV
トラップ電流	1,000 μA
加速電圧	7,500 V
分解能	> 10,000 (5 % valley)
モニタリングモード	SIM
オートサンプラー	GC System Injector (Hewlett Packard)

Table 2 GC/MS conditions for approach 2

ガスクロマトグラフ	HP6890 (Hewlett Packard)
カラム	SP2331 (60 m × 0.32 mm i.d., 0.20 μm, Supelco) DB-17HT (60 m × 0.32 mm i.d., 0.15 μm, J&W Scientific) DB-5MS (60 m × 0.32 mm i.d., 0.25 μm, J&W Scientific)
昇温プログラム	PCDD/Fs (SP2331): 170°C (3 min)-3°C/min-230°C (3 min)-3°C/min-260°C PCDD/Fs (DB-17HT): 150°C (3 min)-20°C/min-200°C-3°C/min-280°C PCBs (DB-5MS): 150°C (1 min)-20°C/min-185°C-2°C/min-245°C (3 min)-6°C/min-290°C
キャリアーガス	He
注入システム	On-Column
注入量	1 ~ 2 μL
質量分析計	PCDD/Fs: AutoSpec Ultima (Micromass) PCBs: JMS-700 MStation (JEOL)
イオン源温度	270°C
インターフェース温度	PCDD/Fs (SP2331): 265 ~ 270°C PCDD/Fs (DB-17HT): 285°C PCBs (DB-5MS): 295°C
イオン化方法	EI
イオン化電圧	PCDD/Fs: 35 ~ 40 eV PCBs: 40 eV
トラップ電流	500 μA
加速電圧	PCDD/Fs: 8,000 V PCBs: 8,000 ~ 10,000 V
分解能	> 10,000 (10 % valley)
モニタリングモード	SIM
オートサンプラー	Auto Injector

Table 3 Concentrations and TEQs of 2,3,7,8-PCDD/Fs and Co-PCBs in Yusho rice oil (ppb)

	1回目			2回目			分析法1	分析法2			両分析法	TEQ		
	上澄み	沈殿物	加重平均	上澄み	沈殿物	加重平均	平均	上澄み	沈殿物	加重平均	平均	分析法1	分析法2	平均
2,3,7,8-D	0.7	0.6	0.7	0.4	0.0	0.4	0.6	0.5	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5
1,2,3,7,8-D	8.8	8.0	8.8	7.2	6.4	7.2	8.0	7.5	6.6	7.5	7.8	8.0	7.5	7.8
1,2,3,4,7,8-D	8.5	7.3	8.5	6.8	6.1	6.8	7.7	7.9	6.8	7.9	7.8	0.8	0.8	0.8
1,2,3,6,7,8-D	44	38	44	35	31	35	40	37	31	37	38	4.0	3.7	3.9
1,2,3,7,8,9-D	27	23	27	22	19	22	25	24	21	24	24	2.5	2.4	2.5
1,2,3,4,6,7,8-D	130	110	130	100	89	100	120	110	92	110	110	1.2	1.1	1.2
1,2,3,4,6,7,8,9-D	66	56	66	53	47	53	60	54	48	54	57	0.006	0.005	0.006
2,3,7,8-F	150	130	150	100	89	100	130	110	97	110	120	13	11	12
1,2,3,7,8-F	100	80	100	71	68	71	86	200	170	200	140	4.3	10	7.2
2,3,4,7,8-F	730	640	730	570	470	570	650	710	610	710	680	330	360	350
1,2,3,4,7,8-F	880	750	880	640	550	640	760	720	620	720	740	76	72	74
1,2,3,6,7,8-F	170	150	170	110	97	110	140	110	95	110	130	14	11	13
2,3,4,6,7,8-F	200	170	200	160	140	160	180	140	120	140	160	18	14	16
1,2,3,7,8,9-F	3.2	3.3	3.2	3.0	2.7	3.0	3.1	2.7	2.1	2.7	2.9	0.3	0.3	0.3
1,2,3,4,6,7,8-F	330	280	330	250	230	250	290	280	240	280	290	2.9	2.8	2.9
1,2,3,4,7,8,9-F	24	16	24	16	14	16	20	20	18	20	20	0.2	0.2	0.2
1,2,3,4,6,7,8,9-F	38	32	38	30	26	30	34	31	28	31	33	0.003	0.003	0.003
Σ 2,3,7,8-PCDDs	290	250	290	230	200	230	260	240	210	240	250	17	16	17
Σ 2,3,7,8-PCDFs	2600	2200	2600	2000	1700	2000	2300	2300	2000	2300	2300	450	480	470
Σ 2,3,7,8-PCDD/Fs	2900	2500	2900	2200	1900	2200	2600	2500	2200	2500	2500	470	490	480
PCB-81	680	590	680	550	470	550	620	510	490	510	560	0.1	0.1	0.1
PCB-77	13000	11000	13000	10000	8800	10000	12000	11000	11000	11000	11000	1.2	1.1	1.2
PCB-126	1100	910	1100	860	820	860	980	980	930	980	980	98	98	98
PCB-169	50	44	50	39	34	39	45	31	48	31	38	0.5	0.3	0.4
Σ Non-ortho PCBs	15000	13000	15000	11000	10000	11000	13000	13000	12000	13000	13000	100	99	100
PCB-123	3600	2900	3600	3300	2700	3300	3500	3300	3000	3300	3400	0.4	0.3	0.3
PCB-118	77000	65000	77000	70000	60000	70000	74000	58000	55000	58000	66000	7.4	5.8	6.6
PCB-105	63000	53000	63000	56000	49000	56000	60000	49000	48000	49000	55000	6.0	4.9	5.5
PCB-114	5400	4600	5400	5100	4300	5100	5300	4500	4600	4500	4900	2.7	2.3	2.5
PCB-156	12000	9800	12000	11000	9700	11000	12000	9700	10000	9700	11000	6.0	4.9	5.5
PCB-157	3100	2600	3100	2900	2500	2900	3000	2400	2400	2400	2700	1.5	1.2	1.4
PCB-167	3900	3300	3900	3800	3200	3800	3900	2900	3000	2900	3400	0.04	0.03	0.03
PCB-189	900	780	900	810	710	810	860	800	720	800	830	0.1	0.1	0.1
Σ Mono-ortho PCBs	170000	140000	170000	150000	130000	150000	160000	130000	130000	130000	150000	24	19	22
PCB-180	7100	5800	7100	6600	5700	6600	6900	5900	5600	5900	6400			
PCB-170	5600	4600	5600	5200	4700	5200	5400	3500	3900	3500	4500			
Σ Di-ortho PCBs	13000	10000	13000	12000	10000	12000	13000	9400	9500	9400	11000			
Σ Co-PCBs	200000	160000	200000	170000	150000	170000	190000	150000	150000	150000	170000	120	120	120

Table 4 Concentrations of PCDD/F and PCB homologs and some PCB congeners in Yusho rice oil (ppb)

	1回目			2回目			分析法1	分析法2			両分析法
	上澄み	沈殿物	加重平均	上澄み	沈殿物	加重平均	平均	上澄み	沈殿物	加重平均	平均
Tetra-CDD	9.1	7.9	9.0	6.7	4.2	6.7	7.9	7.4	7.6	7.4	7.6
Penta-CDD	110	93	110	85	73	85	98	82	72	82	90
Hexa-CDD	300	240	300	200	210	200	250	250	210	250	250
Hepta-CDD	230	200	230	180	150	180	210	180	160	180	190
Octa-CDD	66	56	66	53	47	53	60	54	48	54	57
Tetra-CDF	3100	2700	3100	2300	1900	2300	2700	2300	2000	2300	2500
Penta-CDF	4500	3700	4500	3000	2700	3000	3800	3700	3300	3700	3700
Hexa-CDF	2700	2300	2700	2000	1700	2000	2400	1900	1700	1900	2100
Hepta-CDF	410	340	410	320	290	320	370	380	330	380	370
Octa-CDF	38	32	37	30	26	30	34	31	28	31	32
Σ PCDDs	720	600	720	530	490	530	620	570	500	570	600
Σ PCDFs	11000	9100	11000	7700	6700	7700	9200	8300	7400	8300	8800
Σ PCDD/Fs	11000	9700	11000	8200	7200	8200	9800	8900	7900	8900	9400
Mono-CB								1100	42	1100	
Di-CB								2000	3800	2000	
Tri-CB								73000	71000	73000	
Tetra-CB								360000	370000	360000	
Penta-CB								300000	290000	300000	
Hexa-CB								85000	91000	85000	
Hepta-CB								23000	22000	23000	
Octa-CB								3800	3600	3800	
Nona-CB								530	370	530	
Deca-CB								31	43	31	
Σ PCBs								850000	850000	850000	
PCB-3								620	15	610	
PCB-15								280	490	280	
PCB-18								8900	8000	8900	
PCB-31/PCB-28								33000	28000	33000	
PCB-33								7800	7700	7800	
PCB-52								27000	29000	27000	
PCB-44								28000	27000	28000	
PCB-70								55000	62000	55000	
PCB-66								54000	60000	54000	
PCB-95								15000	15000	15000	
PCB-101								28000	30000	28000	
PCB-110								44000	48000	44000	
PCB-149								8000	8000	8000	
PCB-153								15000	11000	15000	
PCB-138								20000	20000	20000	
PCB-187								1000	990	1000	
PCB-174								1600	1800	1600	
PCB-199								450	410	450	
PCB-203								1300	1100	1300	
PCB-194								820	830	820	
PCB-206								380	370	380	
PCB-209								31	43	31	

(1989), 三村ら (1999) 及び飯田 (2000) は, それぞれ, 74, 130~140及び132種類を検出したと報告している。PCDD/Fの場合と同様, Miyataらは比較的に低い濃度で160ppm (150ppm及び160ppm)のPCBを患者オイルから検出した (1989)。Tanabeらの測定値は380ppm (330ppm及び420ppm)であった (1989)。

このように, 油症ライスオイル中のダイオキシン類濃度の分析値に相違が存在する理由としては, 分析された原因オイルの製造日が異なっていることが考えられる。油症事件発生後の調査によって, 油症の原因は1968年2月上旬の特定の時期に製造・出荷されたカネミライスオイルの摂取であることが判明している (倉恒ら, 1969)。さらに, KashimotoとMiyataの原因オイルに関する調査によると, オイル中のPCDFやPCBなどの濃度は,

2月5日から18日にかけての期間中にかなり減少していた (1987)。上述した分析例のうち, Tanabeらが調査した2検体は熱媒体の混入事故発生初期の2月5日及び6日に製造されたものであった (1989)。一方, Miyataらが分析した2検体は混入事故発生してから4~5日後の2月9日及び10日に製造されたものであった (1989)。本研究に用いた原因オイルは, 分析で得られたPCDFとPCBの濃度比から, 混入事故発生の最初の時期に製造されたものであると思われる (KashimotoとMiyata, 1987)。

油症ライスオイル中のダイオキシン様毒性物質として, 本研究ではダイオキシン毒性に寄与する17種類の2,3,7,8-PCDD/F及び14種類のCo-PCB異性体を分離・定量した。ライスオイル中のPCDD, PCDF及びCo-PCBによるTEQは, それぞれ, 17ppb,

470ppb及び120ppbであるため、これらの総TEQへの寄与は、それぞれ、3%、77%及び20%であった。PCDFのうち、特に2,3,4,7,8-Penta-CDFは総TEQの58%を占め、最も重要な毒性化合物であることが再確認された。PCB-126及び1,2,3,4,7,8-Hexa-CDFは、総TEQの16%及び12%を占めた。今回我々が観察したライスオイル中PCDD, PCDF及びCo-PCBの総TEQへの寄与率は、油症患者の血液で見られたこれらの物質の毒性寄与率と一致している(Masuda et al., 1994)。また、患者の組織(Ryan et al., 1987)、母乳(Matsueda et al., 1992; 松枝ら, 1993)、血液(Masuda et al., 1994; 飯田ら, 1997; Masuda et al., 1998; Iida et al., 1999)及び皮脂(飯田ら, 1997; Iida et al., 1999)の調査においても、2,3,4,7,8-Penta-CDF及び1,2,3,4,7,8-Hexa-CDFが高濃度で検出されている。

PCB及びPCDFがそれぞれ920ppm及び5ppmの濃度で含まれているライスオイルを摂取した油症患者141名の調査により、ライスオイルの一人当たり平均摂取量は全期間で688mL、症状が現れるまでの潜伏期間では506mL、潜伏期間の最少摂取量は121mLであった。これらに加え、Tanabeら(1989)が報告した原因オイル中ダイオキシン類の濃度をもとにして、Masudaは油症の最少発症量を0.11mgTEQと計算している(ライスオイルの比重:0.92)(1996)。我々の今回の分析結果に従えば、最少発症量は0.067mgTEQで、上述したMasudaの報告値の約6割となる。このことから、油症の症状を発現するに至る必要最小限のTEQ摂取量が従来考えられてきたものより低いという可能性が示唆された。

#### 4. まとめ

本報告では、カネミ油症ライスオイル中のダイオキシン類の詳細な分析結果を報告した。同一試料について、横浜国立大学と島津テクノリサーチがそれぞれ行った分析の結果が一致した。原因オイル中のすべての2,3,7,8-PCDD/F及びCo-PCB異性体濃度とそれらの毒性寄与が今回の研究により初めて完全に解明された。PCDD, PCDF及びCo-PCBの毒性寄与率は、それぞれ3%、77%及び20%であった。そのうち、2,3,4,7,8-Penta-CDFが最も毒性に寄与した(58%)。さらに、本研究で得られた分析結果に基づき計算した油症の最少発症量は0.067mgTEQであった。この数値は従来の推定値の約6割であることから、油症の症状を発現するに至る必要最小限のTEQ摂取量が従来考えられてきたものより低いという可能性が示唆された。これは今後ダイオキシン類のリスク評価と管理を行う場合に有用な情報となり得る。

本報告の要旨は、Dioxin2000国際シンポジウムにおいて発表した(Yao et al., 2000)。

#### 謝辞

貴重なカネミ油症ライスオイル試料を提供して下さった紙野柳蔵一家に深く感謝いたします。また、本研究は科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業(CREST)の支援のもとに行われました。ここに記して謝意を表します。

#### 引用文献

1. Buser, H.R., C. Rappe, & A. Garå 1978. Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) found in Yusho oil and in used Japanese PCB. *Chemosphere*, 7: 439-449.
2. 飯田隆雄 2000. PCBsおよびPCDFsの体外排泄促進. 小栗一太・赤峰昭文・古江増隆 編: 油症研究-30年の歩み. pp. 272-297 九州大学出版会.
3. 飯田隆雄・平川博仙・松枝隆彦・堀 就英・中尾知子・中山樹一郎 1997. 油症患者の皮脂および血液中のPCDDs, PCDFsおよびCoplanar PCBs濃度. 福岡医誌, 88: 177-185.
4. Iida, T., H. Hirakawa, T. Matsueda, S. Takenaka, M.-L. Yu, & Y.-L.L. Guo 1999. Recent trend of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and their related compounds in the blood and sebum of Yusho and Yu-Cheng patients. *Chemosphere*, 38: 981-993.
5. Kashimoto, T., & H. Miyata 1987. Differences between Yusho and other kinds of poisoning involving only PCBs. In: *PCBs and the Environment*. (J.S. Wade, ed.), pp. 1-26. CRC Press, Florida, USA.
6. 倉恒匡徳・森川幸雄・広畑富雄・西住昌裕・河内清司・吉村健清・松坂淳一・山口敦子・猿田南海雄・石西 伸・国武榮三郎・下野修・滝川勝人・沖 和貴・園田真人・植田貞三・緒方盛雄 1969. 油症の疫学的研究. 福岡医誌, 60: 513-532.
7. Masuda, Y. 1996. Causal agents of Yusho. In: *Yusho: A Human Disaster Caused by PCBs and Related Compounds*. (Kuratsune, M., H. Yoshimura, Y. Hori, M. Okumura, Y. Masuda, eds.), pp. 47-80. Kyushu University Press, Fukuoka, Japan.
8. Masuda, Y., H. Kuroki, T. Yamaryo, K. Haraguchi, M. Kuratsune, & S.T. Hsu 1982. Comparison of causal agents in

- Taiwan and Fukuoka PCB poisonings. *Chemosphere*, **11**: 199-206.
9. Masuda, Y., A. Schecter, & O. Pöpke 1994. Relative contribution of PCBs, PCDFs and PCDDs to toxic equivalent in the blood of Yusho patients. *Organohalogen Compd.*, **21**: 185-188.
  10. Masuda, Y., A. Schecter, & O. Pöpke 1998. Concentrations of PCBs, PCDFs and PCDDs in the blood of Yusho patients and their toxic equivalent contribution. *Chemosphere*, **37**: 1773-1780.
  11. Matsueda, T., T. Iida, H. Hirakawa, K. Fukamachi, H. Tokiwa, & J. Nagayama 1992. Comparison of concentrations of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs in breast milk of Yusho patients and normal controls. *Organohalogen Compd.*, **9**: 143-146.
  12. 松枝隆彦・飯田隆雄・平川博仙・深町和美・常盤 寛・長山淳哉 1993. 油症患者及び対照者の母乳中のPCDDs, PCDFs及びCoplanar PCBs濃度の比較. 福岡医誌, **84**: 263-272.
  13. 三村敬介・田村水穂・原口浩一・増田義人 1999. 高分解能ガスクロマトグラフ/低分解能質量分析計による全PCB異性体の分析. 福岡医誌, **90**: 192-201.
  14. Miyata, H., K. Takayama, J. Ogaki, M. Mimura, T. Kashimoto, & T. Yamada 1989. Levels of PCDDs, coplanar PCBs and PCDFs in patients with Yusho disease and in the Yusho oil. *Chemosphere*, **18**: 407-416.
  15. Nagayama, J., Y. Masuda, & M. Kuratsune 1975. Chlorinated dibenzofurans in Kanechlors and rice oils used by patients with Yusho. *Fukuoka Acta Med.*, **66**: 593-599.
  16. Ryan, J.J., A. Schecter, Y. Masuda, & M. Kikuchi 1987. Comparison of PCDDs and PCDFs in the tissues of Yusho patients with those from the general population in Japan and China. *Chemosphere*, **16**: 2017-2025.
  17. 坐り込みを続ける仲間たち 発行 1993. テントの中から 第2集～紙野柳蔵発言集～. 433 pp.
  18. 高菅卓三・井上 毅・大井悦雅 1992. ダイオキシンおよび関連化合物質のHRGC/HRMSによる超微量分離定量分析における最適条件化の検討. 環境化学, **2**: 599-613.
  19. 高菅卓三・井上 毅・大井悦雅 1995. 各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法. 環境化学, **5**: 647-675.
  20. Tanabe, S., N. Kannan, T. Wakimoto, R. Tatsukawa, T. Okamoto, & Y. Masuda 1989. Isomer-specific determination and toxic evaluation of potentially hazardous coplanar PCBs, dibenzofurans and dioxins in the tissues of "Yusho" PCB poisoning victim and in the causal oil. *Toxicol. Environ. Chem.*, **24**: 215-231.
  21. Van den Berg, M., L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, T. Kubiak, J.C. Larsen, F.X. Rolaf van Leeuwen, A.K. Dijen Liem, C. Nolt, R.E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Wærn, & T. Zacharewski 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.*, **106**: 775-792.
  22. Yao, Y., T. Takasuga, S. Masunaga, & J. Nakanishi 2000. Congener-specific analysis and toxicological evaluation of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in Yusho rice oil. *Organohalogen Compd.*, **45**: 82-85.
  23. Yao, Y., T. Takasuga, S. Masunaga, & J. Nakanishi. Detailed study on the levels of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in Yusho rice oil. *Chemosphere*, (submitted).