

国立研究開発法人国立環境研究所

環境標準物質認証書

NIES CRM No. 13-a 頭髪 (Human Hair)

本環境標準物質は、頭髪中のメチル水銀、総水銀およびその他の微量元素の化学分析を行う際の精度管理や分析精度向上のために使われることを目的として、国立環境研究所（NIES, National Institute for Environmental Studies）において研究開発された認証標準物質（CRM, Certified Reference Material）である。本環境標準物質は、1996年に当研究所で作製した NIES CRM No. 13 頭髪の後継 CRM である。また、本物質の情報として水銀同位体比を付与した（付録参照）。

認証値

元素	質量分率			分析方法*
	単位	認証値	不確かさ	
Methyl Mercury (Hg として)	mg/kg	0.858	0.075	GC-CV-AFS, GC-ECD, ID-GC-ICP-MS, LC-ICP-MS
Total Mercury (THg)	mg/kg	1.06	0.07	CV-AAS, ICP-MS, ID-GC-ICP-MS, TD- CV-AAS
Arsenic (As)	mg/kg	0.255	0.016	HG-AAS, ICP-MS
Cadmium (Cd)	mg/kg	0.165	0.012	ICP-MS
Lead (Pb)	mg/kg	7.42	0.62	ICP-MS
Selenium (Se)	mg/kg	0.463	0.052	HG-AAS, ICP-MS
Zinc (Zn)	mg/kg	337	22	ICP-MS, ICP-OES

認証値はすべて乾燥重量当たりの値である。

* CV-AAS：冷原子吸光分析法

GC-CV-AFS：ガスクロマトグラフ冷原子蛍光分析法

GC-ECD：電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ

HG-AAS：水素化物発生原子吸光分析法

ICP-MS：誘導結合プラズマ質量分析法

ICP-OES：誘導結合プラズマ発光分光分析法

ID-GC-ICP-MS：同位体希釈ガスクロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析法

LC-ICP-MS：液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析法

TD-CV-AAS：加熱気化-金アマルガム-冷原子吸光分析法

参考値

元素	質量分率			分析方法*
	単位	参考値	不確かさ	
Calcium (Ca)	%	0.14	0.01	ICP-OES
Magnesium (Mg)	%	0.031	0.002	ICP-OES
Sodium (Na)	%	0.058	0.005	ICP-OES
Sulfur (S)	%	4.7	0.3	ICP-OES
Antimony (Sb)	mg/kg	0.062	0.005	ICP-MS
Barium (Ba)	mg/kg	11	1	ICP-MS, ICP-OES
Copper (Cu)	mg/kg	19	2	ICP-MS, ICP-OES
Iron (Fe)	mg/kg	71	8	ICP-OES
Manganese (Mn)	mg/kg	37	2	ICP-MS, ICP-OES

参考値はすべて乾燥重量当たりの値である。

* ICP-MS：誘導結合プラズマ質量分析法

ICP-OES：誘導結合プラズマ発光分光分析法

認証値と参考値の決定法

本標準物質の認証値および参考値は、14 機関 (20 ラボ) から報告された分析値を用いて統計的に決定された。決定された特性値のうち以下の基準を満たす値を認証値とした。

- 1) 特性値決定に使用された分析値を用いて算出された相対標準偏差が 10 %以下
- 2) 特性値決定に使用された分析値の数が 8 以上
- 3) 特性値決定に使用された分析法の種類が 2 以上

認証値に付けた不確かさは包含係数 $k=2$ の拡張不確かさであり、95 %の信頼区間の半分の幅に相当する。参考値は、認証値の基準を満たさなかったため認証値としては取り扱わないが、認証値と同様に本標準物質の特性を表した値である。

形状等

本標準物質は、透明ビンに入った黒色微粉末である。

原料および作製法

本標準物質の原料は、東アジアの女性の頭髮である。頭髮は非イオン性洗剤で洗浄後、ロールプレスおよび低温粉碎ピンミルを用いて粉碎し、エアジェットシーブ法による分級 (74 μm 以下) を行った。74 μm 以下の部分を均質処理し、透明ビン 806 本に 3 g ずつビン詰めした後、 ^{60}Co 照射 (20 kGy) による滅菌処理を施した。一連の作業は ISO Guide 34 に準拠して行われた。

均質性

本標準物質全ビンより 10 本層別ランダム抽出を行い、均質性評価を行った。一元配置分散分析により算出されたビン間標準偏差はメチル水銀が 2.6 %、その他無機元素が 2 %以下であり、併行標準偏差と比較して十分に小さく、標準物質として均質であることが確認された。

安定性

ビン詰め後 12 か月にわたる長期安定性試験の結果、試料中のメチル水銀、総水銀およびその他の微量元素の濃度について有意な変動は認められなかった。

使用上の注意事項

1. 本物質は必ず密栓状態で 5℃以下の冷暗所保存をすること。開封後も同様の条件下で保存すること。
2. 本物質はビンごと室温にもどし、ビン内の試料を軽く振って混和させてから分取すること。
3. 本物質の認証値および参考値はすべて乾燥重量あたりで決定されている。したがって定量の際には水分含量の測定を行い、補正をする必要がある。水分含量は、成分分析用試料と同じビンから分取した水分含量測定用試料を用い、85℃で 4 時間乾燥して求める。なお NIES において測定した水分含量は約 8 % であった。ただし、この値は保存期間および環境により変動するので、必ず毎分析時に水分含量を測定して分析値を補正すること。
4. 本物質の 1 分析あたりの最小使用量は、メチル水銀および総水銀 20 mg、その他の微量元素 50 mg である。
5. 本物質は微量のケイ酸塩物質を含有する。分析に際し酸分解を必要とする場合は、完全分解のためにフッ化水素酸の添加が必須である。
6. 研究目的以外に使用しないこと。試料の廃棄の際は、廃棄物の処理および清掃に関する法律を遵守すること。

有効期限

本標準物質の認証値の有効期限は、上記条件が守られることを前提として、2034 年 6 月とする。有効期限内に特性値の変化が認められた成分については、国立環境研究所ホームページにおいて公表する。

<http://www.nies.go.jp/labo/crm/index.html>

分析協力機関

本標準物質の認証値および参考値は、次の機関の分析値をもとに決定された。

国立環境研究所、北海道大学、University of Oviedo、環境省国立水俣病総合研究センター、Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences (Research Center for Eco-environmental Sciences、Institute of Geochemistry) 東京理科大学、Université de Pau et des Pays de l'Adour / CNRS、Jozef Stefan Institute、University of Rochester School of Medicine and Dentistry、いであ（株）、日鉄テクノロジー（株）、ムラタ計測器サービス（株）

作製協力機関

原料の粉碎、分級および均質化作業は、いであ（株）の協力によって行われた。

技術情報

本標準物質に関連する技術情報と最新の研究報告についてはホームページから入手可能である。

<http://www.nies.go.jp/labo/crm/index.html>

その他、本標準物質に関する質問は下記問い合わせ先にご連絡ください。

2024 年 6 月 3 日
国立研究開発法人国立環境研究所
環境リスク・健康領域長 山本 裕史

問い合わせ先

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康領域 基盤計測センター 環境標準物質担当

TEL: 029-850-2945 FAX: 029-850-2900 E-mail: nies.crm@nies.go.jp

認証日 2024 年 6 月 3 日

NIES CRM No. 13-a 頭髮の水銀同位体比

頭髮中水銀同位体比はヒトへの水銀暴露源の推定に有用な情報である。NIES CRM No. 13-a 頭髮の水銀同位体比を追加情報として認証書に付記した。

NIES CRM No. 13-a 頭髮の水銀同位体比は、NIES のマルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計（MC-ICP-MS; Nu Plasma II, Nu Instruments, UK）を用いて測定した（表 A1）。前処理法については、ホットドライバス（HDB-2N, アズワン株式会社）およびマイクロウェーブ試料分解装置（speedwave 2, BERGHOF products + Instruments GmbH, Germany）で加熱分解を行った。その際、使用する酸の種類（濃硝酸＋濃塩酸、濃硝酸＋濃塩酸＋過酸化水素水＋塩化臭素）および加熱方法の違いによる水銀同位体比の結果に差がないことを確認した。本標準物質は頭髮中水銀同位体分析における分析値の評価や精度を管理するためにも利用することができる。

表 A1 NIES CRM No. 13-a 頭髮の水銀同位体比

	$\delta^{199}\text{Hg}$	$\delta^{200}\text{Hg}$	$\delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\delta^{204}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{204}\text{Hg}$
(n=30)	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
Mean	0.64	0.55	1.00	0.98	1.38	0.39	0.05	0.26	-0.09
2SD	0.08	0.07	0.12	0.10	0.14	0.06	0.05	0.07	0.09

頭髮中の MIF ($\Delta^{199}\text{Hg}$ および $\Delta^{201}\text{Hg}$) は摂取した魚介類の種類や量に応じて変化することから、曝露源の推定として利用されている。また、頭髮中の MDF ($\delta^{202}\text{Hg}$) は摂取した水生生物の MDF より約 2 ‰高くなることから、体内動態のトレーサーとしての利用も期待されている（例えば Yamakawa et al., 2016）。

<補足説明>

水銀同位体組成を表記する際、NIST SRM 3133 と測定試料の同位体比を比較したズレを、千分率を用いた δ 値 (‰) として表す：

$$\delta^{***}\text{Hg}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{***}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}}{^{***}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{***}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}}{^{***}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{NIST SRM 3133}} - 1 \right] \times 1000$$

(***: 水銀同位体の質量数 199、200、201、202、204)

$\delta^{***}\text{Hg}$ の測定値と理論値に差が生じる場合を質量非依存型同位体分別（Mass Independent Fractionation : MIF）と呼び、 Δ 値として表す：

$$\Delta^{***}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{***}\text{Hg} - (\beta \times \delta^{202}\text{Hg}),$$

(β : 理論上の $\delta^{202}\text{Hg}$ に対する他の同位体の割合。 $\delta^{199}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}=0.252$ 、 $\delta^{200}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}=0.502$ 、 $\delta^{201}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}=0.752$ 、 $\delta^{204}\text{Hg}/\delta^{202}\text{Hg}=1.492$ (Bergquist and Blum, 2007))。

<引用文献>

B. A. Bergquist, J. D. Blum : Science, 318, 417(2007).

A. Yamakawa, A. Takeuchi, Y. Shibata, S. Berail, and O. F. X. Donard : Accred. Qual. Assur. (2016) DOI 10.1007/s00769-016-1196-x.

詳細の問い合わせ先 : nies.crm@nies.go.jp