

## 環境標準試料

### NIES CRM No.13 頭髪

### HUMAN HAIR

### 保証値、取扱い法等について

NIES CRM No.13 頭髪標準試料は、頭髪中メチル水銀、総水銀及びその他の微量元素分析の際に、本試料を用いて分析値及び分析方法の正確さを評価することを目的として、国立環境研究所において研究開発された環境標準試料である。本標準試料は 1985 年に当研究所で作製し、その後在庫切れとなった NIES CRM No.5 頭髪の更新版としての意味合いも持つ。

本標準試料は、NIES CRM No.5 と同様、1980 年に東京・つくば地域の 3 理容店にて収集した日本人男性の頭髪を原料としている。頭髪は非イオン性洗剤で洗浄後、液体窒素温度下でセラミック/テフロン製ディスクミルを用いて低温粉碎し、100 ミクロンのふるいを通った部分を均一化した約 3 kg を 1000 本のビンに小分けしたものである。

#### I 頭髪標準試料の保証値と参考値

国立環境研究所と他の試験研究機関との共同分析により、メチル水銀、総水銀、カドミウム、銅、鉛、アンチモン、セレン、亜鉛の含量に関し保証値が与えられている。保証値の範囲は各分析値の平均値の 95%信頼限界を含む範囲として決定された。アルミニウム、銀、ヒ素、バリウム、カルシウム、コバルト、鉄、マグネシウム、マンガン、ナトリウム、イオウ、バナジウムについては参考値が与えられている。なお、表に示した保証値、参考値は 1996 年 1 月におけるものである。

#### 保証値

	保証値 (µg/g) <sup>a</sup>	用いられた分析法 <sup>b</sup>
メチル Hg (Hg として)	3.8 ± 0.4	3,13,14,15
総 Hg	4.42 ± 0.20	2,3,4,5,10
Cd	0.23 ± 0.03	1,8,9,10
Cu	15.3 ± 1.3	1,5,7,8
Pb	4.6 ± 0.4	1,8,10,12
Sb	0.042 ± 0.008	1,5,8,10
Se	1.79 ± 0.17	1,5,6,8,9,10,11
Zn	172 ± 11	1,5,7,8,10

a 乾燥重量あたり。試料を 85 °C で 4 時間乾燥し、30 分間デシケーター内で放冷後の重量減少分を水分含量として分析値を補正した。詳しくは取扱い法を参照のこと。

b 1. 原子吸光法 2. 還元気化原子吸光法 3. 加熱気化-金アマルガム-原子吸光法 4. 還元気化原子蛍光法 (CVAFS) 5. 中性子放射化分析法 6. 化学分離-放射化分析法 7. 誘導結合プラズマ発光法 (ICP-AES) 8. 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 9. マイクロ波誘導窒素プラズマ質量分析法 (MIP-MS) 10. 同位体希釈 ICP-MS 11. 同位体希釈 MIP-MS 12. 蛍光 X 線 13. 電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ 14. ガスクロマトグラフ CVAFS 15. 液体クロマトグラフ ICP-MS 検出器

#### 参考値

	参考値(μg/g) <sup>a</sup>
Al	120
Ag	0.10
As	0.10
Ba	2.0
Ca	820
Co	0.07
Fe	140
Mg	160
Mn	3.9
Na	61
S (%)	5.0
V	0.27

a 乾燥重量あたり。

#### II 保存方法について

本試料はメチル水銀の分解を避けるために、必ず遮光して-20 °Cで保存すること。

#### III 取り扱い上の注意

1. 本試料は、メチル水銀の分解を避けるために滅菌処理されていない。何らかの疾患の媒体となる可能性があるので取り扱いには注意すること。
2. 使用の度ごとにビン内の試料をよく混和してから分析用試料を分けとること。
3. 分析用の試料を秤量する際には、少なくとも 30 分室温放置してから行うこと。  
最小試料量としては 120 mg 以上を推奨する。
4. 本標準試料は約 9 %の水分を含む。保証値、参考値とも乾燥重量あたりで与えられているので、分析の度ごとに試料の水分含量を測定して分析値を補正すること。試料 (>100 mg) を 85 °C のオーブンで 4 時間加熱して、30 分間シリカゲルデシケーターで放冷した後の重量減少分を水分含量とする。加熱による試料中成分の蒸発、分解を避けるため、成分分析用試料とは別に、水分含量測定用試料を用いて測

定すること。

5. 本標準試料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。

#### IV 分析協力者

頭髮標準試料の保証値を決定するに当たっては、次の方々から提供していただいた分析値を使用した（五十音順、敬称略）。

青木洋之（大阪薬科大学）赤木洋勝（国立水俣病研究センター）厚谷郁夫（北見工業大学）加藤拓紀（北海道環境科学研究センター）小島・内田哲男（名古屋工業大学）坂元隼雄（鹿児島大学）長瀬久光（岐阜薬科大学）平井昭司・鈴木省吾（武蔵工業大学）藤森英治・原口紘丞（名古屋大学）田尾薄明（資源環境技術総合研究所）高田実弥（京都大学）竹内庄博（東京都立衛生研究所）谷崎真之（東京都立アイソトープ総合研究所）米沢仲四郎（日本原子力研究所）M.Horvat(IAEA) D.Stibilj(J.Stefan Instiyute)

#### 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

#### 改訂履歴

2016.5.20 付録を追加した。

2016.5.20 組織名称の変更に伴い、関連する記載を変更した。

2021.4.1 組織名称等の変更に伴い、関連する記載内容を変更した。

## NIES CRM No.13 頭髪の水銀同位体比

頭髪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 頭髪の水銀同位体比を追加情報として認証書に付記した。

均質性評価のため、瓶内・瓶間について水銀同位体比を分析し、分析精度内で均質であることを確認した（表1）。本標準物質は毛髪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。毛髪中の水銀同位体分析法や評価方法の詳細は、文献（A. Yamakawa et al., *Accred. Qual. Assur.* (2016) DOI 10.1007/s00769-016-1196-x.）を参照されたい。

表1 NIES CRM No.13 頭髪の水銀同位体比

	$\delta^{199}\text{Hg}$	$\delta^{200}\text{Hg}$	$\delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\delta^{204}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{204}\text{Hg}$
(n=11)	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
Mean	2.13	0.98	2.77	1.89	2.76	1.65	0.04	1.36	-0.04
2SD	0.07	0.08	0.10	0.10	0.16	0.06	0.04	0.07	0.11

頭髪中の 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、暴露源の推定として利用されている。また、頭髪中の 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）。

## &lt;補足説明&gt;

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  $\delta$  値 (‰) として表す：

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

(\*\*\* : 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、 $\Delta$  値として表す：

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

( $\beta$  : 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))。

## &lt;引用文献&gt;

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