

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法
1	1	1	精白米 (A)	367.6	4288.6	炊	4288.6	22104.0	白米2,500 gを水で4回洗い、水を切り鍋に入れ、水3,500 mlを加え、30分後電気炊飯器で炊く。 炊き上がったためし4288.6 gをとる。
		2	精白米 (B)		4288.7	炊	4288.7		白米2,500 gを水で4回洗い、水を切り鍋に入れ、水3,500 mlを加え、30分後電気炊飯器で炊く。 炊き上がったためし4288.7 gをとる。
		3	精白米 (C) (無洗米)		4288.7	炊	4288.7		白米2,500 gを水で4回洗い、水を切り鍋に入れ、水3,500 mlを加え、30分後電気炊飯器で炊く。 炊き上がったためし4288.7 gをとる。
	2	4	湯	6.8	238.0	煮る	238.0		沸騰水2000 ml中で3分間ゆでて水を切る。
					35.0	日分=			
			合計	374.4	13104.0		13104.0		
						加水量	9000.0		

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し番号	食品名	一日摂取量(g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用試料重量(g)	調理法
2	3	5	小麦粉	3.4	85.0	焼			粉を42.5 mlの水でこね、210℃のホットプレート上で3分間焼く。
	4	6	食パン(A)	19.0	158.3	そのまま	158.3		
		7	食パン(B)		158.3	そのまま	158.3		
		8	ぶどうパン		158.4	そのまま	158.4		
	5	9	あんパン	5.6	70.0	そのまま	70.0		
		10	クリームパン		70.0	そのまま	70.0		
	6	11	うどん	43.5	362.5	ゆで	362.5		1,200 mlの沸騰水で2分間ゆでる。湯を切り、ゆで汁は捨てる。362.5 gをとる。
		12	中華そば		362.5	ゆで	362.5		1,200 mlの沸騰水で2分間ゆでる。湯を切り、ゆで汁は捨てる。362.5 gをとる。
		13	そうめん		362.5	ゆで	362.5		1,200 mlの沸騰水で2分間ゆでる。水で洗い、水を切る。362.5 gをとる。
	7	14	即席中華めん	4.7	117.5	ゆで	117.5		具を除いた麺(3袋)に沸騰水425 mlを注ぎ、4分間保ち、汁を切る。117.5 gをとる。
	8	15	スパゲティ	7.8	97.5	ゆで	97.5		1,200 mlの沸騰水中で7分間ゆでる。湯を切り、ゆで汁は捨てる。97.5 gをとる。
		16	マカロニ		97.5	ゆで	97.5		1,200 mlの沸騰水中で4分間ゆで、1,200 mlの水で洗い、水を切る。97.5 gをとる。
	9	17	ふ	4.7	117.5	煮			水戻し後、117.5 gをとり、1,000 mlの水で5分間煮る。湯を切り、煮汁は捨てる。
	10	18	ゆでそば	7.3	182.5	ゆで	182.5		1,200 mlの沸騰水で2分間ゆでる。湯を切り、ゆで汁は捨てる。182.5 gをとる。
	11	19		0.1	2.5	そのまま	2.5		
	12	20	押麦	0.5	12.5	煮			沸騰水で5分間ゆでる。ゆで汁は捨てる。
	13	21	さつまいも	9.1	227.5	煮			水洗い後、皮つきで8 mmの輪切りにし、1,000 mlの水に入れて沸騰後5分間煮る。湯を切り、煮汁は捨てる。
	14	22	じゃがいも(A)	30.2	251.6	煮			水洗い後、皮をとり1/4に切り、ラップに包んで電子レンジで加熱(500W 5分)
		23	じゃがいも(B)		251.6	煮			水洗い後、皮をとり1/4に切り、ラップに包んで電子レンジで加熱(500W 5分)
		24	乾燥マッシュポテト		251.8	もどす	251.8		湯800 mlに200 gを加え混ぜ合わせたもの251.8 gをとる。
	15	25	さといも	23.5	195.8	煮			皮をむき、1 cmの輪切りにし、1,200 mlの水に入れて沸騰後5分間煮る。湯を切り、煮汁は捨てる。
		26	ながいも		195.8	そのまま	195.8		皮を除く。
		27	こんにやく		195.9	煮			1,000 mlの湯で5分間煮る。湯を切り、煮汁は捨てる。
	16	28	かたくり粉	1.6	40.0	そのまま	40.0		
	17	29	落花生	1.8	22.5	そのまま	22.5		
		30	甘ぐり		22.5	そのまま	22.5		
					25.0	日分=			
				合計	162.8	4070.0		2732.6	
						加水量	0.0	2732.6	

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
3	18	31	上白糖	6.5	455.0	そのまま	455.0	3976.0		
		32	グラニュー糖		455.0	そのまま	455.0			
	19	33	揚菓子	9.8	343.0	そのまま	343.0			
		34	米菓子		343.0	そのまま	343.0			
		35	生菓子		343.0	そのまま	343.0			
		36	甘納豆		343.0	そのまま	343.0			
	20	37	スフレチーズケーキ	5.0	350.0	そのまま	350.0			
		38	ロールケーキ		350.0	そのまま	350.0			
	21	39	ビスケット	1.5	210.0	そのまま	210.0			
	22	40	キャンデー	0.2	28.0	そのまま	28.0			
	23	41	ポテトチップス	5.4	378.0	そのまま	378.0			
		42	チョコレート		378.0	そのまま	378.0			
					140	日分=				
			合計	28.4	3976.0		3976.0			
					加水量	0.0				

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
4	24	43	バター	0.7	315.0	そのまま	315.0	3825.0		
	25	44	マーガリン	0.6	270.0	そのまま	270.0			
	26	45	サラダ油	7.1	1597.5	そのまま	1597.5			
		46	ごま油		1597.5	そのまま	1597.5			
	27	47	ラード	0.1	45.0	そのまま	45.0			
					450 日分=					
			合計	8.5	3825.0		3825.0			
					加水量	0.0				

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
5	29	48	きなこ	0.8	28.0	そのまま	28.0	2569.0		
		49	ゆで大豆		28.0	そのまま	28.0			
	30	50	絹ごし豆腐(A)	42.4	742.0	そのまま	742.0			
		51	絹ごし豆腐(B)		742.0	そのまま	742.0			
		52	もめん豆腐		742.0	煮			八つ切りにし、1,200 mlの沸騰水中で5分間煮る。湯を切り、煮汁を捨てる。	
		53	焼豆腐		742.0	煮			八つ切りにし、1,200 mlの沸騰水中で5分間煮る。湯を切り、煮汁を捨てる。	
	31	54	あぶらあげ	7.5	262.5	煮			六つ切りにし、1,200 mlの沸騰水中で5分間煮る。湯を切り、煮汁を捨てる。	
		55	がんもどき		262.5	煮			1,200 mlの沸騰水中で5分間煮る。湯を切り、煮汁を捨てる。	
	32	56	なっとう(A)	9.9	346.5	そのまま	346.5			
		57	なっとう(B)		346.5	そのまま	346.5			
	33	58	豆乳	3.3	231.0	そのまま	231.0			
	34	59	煮豆(A)	1.5	52.5	そのまま	52.5			
		60	煮豆(B)		52.5	そのまま	52.5			
					70 日分=					
				合計	65.4	4578.0			2569.0	
						加水量	0.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
6	35	61	いちご	0.05	1.5	そのまま	1.5	3724.5	へたをとる。	
	36	62	みかん	20.5	61.5	そのまま	61.5		皮をむく。	
		63	グレープフルーツ		553.5	そのまま	553.5		皮をむく。	
	37	64	バナナ	8.8	264.0	そのまま	264.0		皮をむく。	
	38	65	りんご	39.4	1182.0	そのまま	1182.0		皮をむき、芯を取る。	
	39	66	ラ・フランス	43.1	431.0	そのまま	431.0		皮をむき、種を除く。	
		67	柿		431.0	そのまま	431.0		皮をむき、種を除く。	
		68	キウイフルーツ		431.0	そのまま	431.0		皮をむく。	
	40	69	いちごジャムびん詰	0.9	27.0	そのまま	27.0			
	41	70	ジュース(濃縮還元)	11.4	171.0	そのまま	171.0			
		71	オレンジジュース		171.0	そのまま	171.0			
					30日分=					
				合計	124.2	3724.5			3724.5	
						加水量	0.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法
7	42	72	トマト	11.0	440.0	そのまま	440.0	740.0	水洗後、葉柄を取る。
	43	73	にんじん(A)	21.8	436.0	煮			水洗後、皮をむき、1 cmの厚さに切った後2,000 mlの沸騰水中で10分間煮る。 湯を切り、煮汁は捨てる。
		74	にんじん(B)		436.0	煮			水洗後、皮をむき、1 cmの厚さに切った後2,000 mlの沸騰水中で10分間煮る。 湯を切り、煮汁は捨てる。
	44	75	ほうれん草	21.6	864.0	ゆで			根茎を切り、水洗い後、4,000 mlの沸騰水中で4分間ゆでる。 水にさらし、水を切る。
	45	76	ピーマン	2.5	100.0	焼			水洗後、葉柄と種を除き、5 cm角に切り、ホットプレート上で5分間焼く。
	46	77	ブロッコリー	38.1	381.0	ゆで			水洗い後、小房に分けて沸騰水2,000 mlで3分間ゆでる。
		78	かぼちゃ		381.0	焼			水洗い後、種とわたを除き、5 mmの厚さに切り、ホットプレート上で10分間焼く。
		79	ニラ		381.0	焼			水洗後、15 cmの長さに切り、ホットプレート上で3分間焼く。
		80	長ねぎ		381.0	ゆで			水洗後、根を除き7 cmの長さに切り、2,000 mlの沸騰水中で3分間ゆでる。
	47	81	野菜ジュース	7.5	300.0	そのまま	300.0		
					40 日分=				
			合計	102.5	4100.0		740.0		
					加水量	0.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法
8	48	82	きやべつ	26.8	536.0	そのまま	536.0	1750.7	
	49	83	きゅうり	9.1	182.0	そのまま	182.0		両端を除く。
	50	84	大根(A)	50.6	506.0	そのまま	506.0		皮をむき、おろす。
		85	大根(B)		煮				皮をむき、1.5 cmの厚さに切り、3,000 mlの沸騰水中で15分間煮る。煮汁は捨てる。
	51	86	たまねぎ	26.2	524.0	煮			頭部・根盤部を除き、皮をむいて薄切りに切り、1,500 mlの沸騰水中で6分間煮る。煮汁は捨てる。
	52	87	はくさい	22.5	450.0	煮			水洗後、4 cm角に切り、1,500 mlの沸騰水中で5分間煮る。煮汁は捨てる。
	53	88	もやし	53.5	356.6	焼			水洗後、ホットプレート上で3分間焼く。
		89	ごぼう		煮		皮をそぎ、1 cmの厚さに切り、1,500 mlの沸騰水中で10分間煮る。煮汁は捨てる。		
		90	なす		焼		水洗後、へたを取り、縦に8等分し、ホットプレート上で7分間焼く。		
	54	91	卵黄菜漬	5.8	116.0	そのまま	116.0		
	55	92	干しだいこん・たくあん漬	12.6	252.0	そのまま	252.0		
	56	93	なめこ	20.8	208.0	煮			1,500 mlの沸騰水中で2分間煮る。煮汁は捨てる。
		94	しめじ		煮		水洗後、石づきを取り、1,500 mlの沸騰水中で5分間煮る。煮汁は捨てる。		
	57	95	昆布	11.9	79.3	そのまま	79.3		
		96	ひじき		煮		水でもどしたものを79.3 gとり、1,500 mlの沸騰水中で5分間煮た後、水切りする。		
		97	のり佃煮		79.4	そのまま	79.4		
					20 日分=				
			合計	239.8	4796.0		1750.7		
					加水量	0.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
9	58	98	日本酒(A)	15.9	119.2	そのまま	119.2	6922.5		
		99	日本酒(B)		119.3	そのまま	119.3			
	59	100	ビール(A)	52.3	392.2	そのまま	392.2			
		101	ビール(B)		392.3	そのまま	392.3			
	60	102	ワイン	24.9	373.5	そのまま	373.5			
	61	103	ウーロン茶	209.2	1046.0	そのまま	1046.0			
		104	緑茶(A)		1046.0	そのまま	1046.0			
		105	緑茶(B)		1046.0	そのまま	1046.0			
	62	106	コーヒー(A)	107.7	807.7	そのまま	807.7			
		107	コーヒー(B)		807.8	そのまま	807.8			
	63	108	炭酸飲料	51.5	772.5	そのまま	772.5			
					15日分=					
			合計	461.5	6922.5				6922.5	
						加水量	0.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
10	64	109	真あじ	14.8	370.0	焼		2121.4	3枚におろし、可食部をホットプレートで8分間焼く。	
		110	さば		370.0	煮			3枚におろし、可食部を1,500 mlの沸騰水中で10分間煮る。煮汁は捨てる。	
	65	111	さけ	6.8	340.0	そのまま	340.0			
	66	112	かれい	6.9	172.5	煮				5枚におろし、可食部を1,000 mlの沸騰水中で3分間煮る。煮汁は捨てる。
		113	まぐろ		172.5	煮			可食部を1,000 mlの沸騰水中で3分間煮る。煮汁は捨てる。	
	67	114	まぐろ	7.4	370.0	そのまま	370.0			
	68	115	うなぎ	10.9	272.5	そのまま	272.5			
		116	いささ		272.5	煮			3枚におろし、可食部を1,000 mlの沸騰水中で3分間煮る。煮汁は捨てる。	
	69	117	あさり	4.1	102.5	そのまま	102.5			
		118	ほたてがい		102.5	そのまま	102.5			
	70	119	いし	7.2	120.0	そのまま	120.0			
		120	えび(A)		120.0	そのまま	120.0			
		121	えび(B)		120.0	そのまま	120.0			
	71	122	かに	4.0	200.0	そのまま	200.0			
	72	123	塩さけ	17.9	223.7	焼				ホットプレートで10分間焼く。
		124	あじ開き		223.7	焼			ホットプレートで6分間焼く。	
		125	みりん干し		223.7	焼			ホットプレートで5分間焼く。	
		126	しらす干し		223.9	そのまま	223.9			
	73	127	いわし(東洋)缶詰	2.0	50.0	そのまま	50.0			
		128	まぐろ缶詰		50.0	そのまま	50.0			
	74	129	小女子佃煮	0.3	15.0	そのまま	15.0			
	75	130	かまぼこ	9.8	245.0	煮				1,000 mlの沸騰水中で3分間煮る。煮汁は捨てる。
		131	さつまあげ		245.0	煮			1,000 mlの沸騰水中で3分間煮る。煮汁は捨てる。	
	76	132	魚肉ソーセージ	0.7	35.0	そのまま	35.0			
						50 日分=				
				合計	92.8	4640.0			2121.4	
						加水量		2121.4		

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
11	77	133	肩ロース(牛)	8.1	162.0	焼		1602.8	ホットプレート上で5分間焼く。	
		134	モモ・カタ・バラ(牛)		162.0	焼			ホットプレート上で3分間焼く。	
	78	135	ロース(豚)	32.5	650.0	焼			ホットプレート上で5分間焼く。	
		136	ばら(豚)		650.0	焼			ホットプレート上で5分間焼く。	
	79	137	ロースハム	10.7	214.0	そのまま	214.0			
		138	ウインナーソーセージ		214.0	焼			ホットプレート上で2分間焼く。	
	80	139	ラム肉, 馬肉等	0.1	4.0	焼			ホットプレート上で3分間焼く。	
	81	140	もも(A)(鶏)	16.6	332.0	煮			1,000 mlの沸騰水中で10分間ゆでる。	
		141	もも(B)(鶏)		332.0	煮			1,000 mlの沸騰水中で10分間ゆでる。	
	82	142	あいがも	0.25	10.0	焼			ホットプレート上で3分間焼く。	
	83	143	豚ホルモン	1.9	76.0	焼			ホットプレート上で3分間焼く。	
	84	144	鯨肉	0.09	3.6	そのまま	3.6		水気を除く	
	85	145	いなご佃煮	0.03	1.2	そのまま	1.2			
	86	146	鶏卵(A)	34.6	692.0	生	692.0			
		147	鶏卵(B)		692.0	生	692.0			
					40 日分=					
			合計	104.9	4194.8		1602.8			
						加水量	0.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)		調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法	
12	87	148	牛乳(A)	94.2		1004.8	そのまま	1004.8	3878.4		
		149	牛乳(B)			1004.8	そのまま	1004.8			
		150	牛乳(C)			1004.8	そのまま	1004.8			
	88	151	チーズ・プロセス	1.5		48.0	そのまま	48.0			
	89	152	ヨーグルト	18.7		299.2	そのまま	299.2			
		153	乳酸菌飲料			299.2	そのまま	299.2			
	90	154	ホイップクリーム	6.8		108.8	そのまま	108.8			
		155	アイスクリーム			108.8	そのまま	108.8			
						32 日分=					
				合計	121.2		3878.4			3878.4	
							加水量	0.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別 (g)	調理	調理後重量 (g)	最終分析用 試料重量 (g)	調理法	
13	92	156	ウスターソース	1.6	48.0	そのまま	48.0			
	93	157	しょうゆ(A)	18.5	277.5	そのまま	277.5			
		158	しょうゆ(B)		277.5	そのまま	277.5			
	94	159	食塩	1.4	42.0	そのまま	42.0			
	95	160	マヨネーズ	3.3	99.0	そのまま	99.0			
	96	161	米みそ(A)	16.4	246.0	そのまま	246.0			
		162	米みそ(B)		246.0	そのまま	246.0			
	97	163	米酢	53.9	323.4	そのまま	323.4			
		164	めんつゆ		323.4	そのまま	323.4			
		165	ケチャップ		323.4	そのまま	323.4			
		166	ドレッシング		323.4	そのまま	323.4			
		167	カレールウ		323.4	そのまま	323.4			
	98	168	練りわさび	0.2	6.0	そのまま	6.0			
					30 日分=					
				合計	95.3	2859.0			2859.0	
					加水量	0.0	2859.0			

<参考資料>

試料調製要領

福島市

群	No.	通し 番号	食品名	一日摂取量 (g)	分別(g)	調理	調理後重量(g)	最終分析用 試料重量(g)	調理法
14	86	169	飲料水						

分 担 研 究 報 告

摂取量推定値の信頼性向上のための方法論検討

渡邊 敬浩

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発に関する 研究

摂取量推定値の信頼性向上のための方法論検討

研究代表者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部部长
研究分担者 渡邊 敬浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部第三室長

研究要旨

水銀摂取量の精密推定に必要な、形態別分析法を検討した。具体的な検討内容は以下の2つである。

検討 1: トータルダイエット(TD)試料への適用を目的としたメチル水銀分析法(GC-MS 法)の改良。

検討 2: 3 種の有機水銀(メチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀)を同時分析可能な新規分析法の開発。

検討 1 では、昨年度までに基礎的な開発を完了し、認証標準試料を用いて性能を確認した GC-MS 法を原法とし、TD 試料に適用するための改良を検討した。TD 試料の不均質性を考慮し、より多量の試料に適用可能となるように、フェニル誘導体化反応の効率を改めて最適化し、抽出法にも変更を加えた。また、分析操作の全般にわたり、より定量性を損ないにくい手技にするための見直しも行った。

検討 2 では、メチル水銀に、エチル水銀およびフェニル水銀を加えた 3 種の有機水銀を同時定量可能な分析法の開発に着手した。測定機器には、同定に関する確認が可能な GC-MS/MS を採用した。基礎的な検討を完了し、複数の認証標準試料を分析した結果から、真度はメチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀のそれぞれについて 74.4%~89.7%、84.0%~100.4%、68.6%~86.5%と推定された。また併行精度(RSD%)は、メチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀のそれぞれについて 1.5%~3.8%、2.1%~4.2%、3.8%~11.4%と推定された。

研究協力者 菊地博之、松田りえ子
研究協力者 赤木浩一

国立医薬品食品衛生研究所食品部
福岡市保健環境研究所

A. 研究目的

生体物質と結合することや、官能基により修飾されることで、複数の化学形態を生じ、それに伴い毒性が変化する化学物質が

知られる。水銀はそのような化学物質の一つである。食品を介した汚染物質の摂取量推定の目的の一つに、その摂取による健康危害リスクへの影響評価を可能とする科学

的知見を得ることが挙げられる。この目的を達成するためには、毒性の異なる複数の化学形態が存在する場合には、当該化学物質を形態別に分析しなければならない。水銀については、その化学形態の一つであるメチル水銀の毒性が高いことが明らかにされており、厚生労働省は、その摂取に注意を喚起している。注意喚起に併せて分析法も示されているが、有害試薬等を使用するため、実験者の労働環境の観点から汎用性は低く、実際にもメチル水銀の分析が行われることは少ない。

本課題では、有害試薬の使用量を低減させ、汎用される測定機器を測定系に採用した新たなメチル水銀の分析法(フェニル誘導体化を介した GC-MS 法;以下、GC-MS 法)の検討を進めている。昨年度までに基礎的な開発を終了し、認証標準試料を用いた性能評価結果と併せて報告した。本年度は、本分析法を、摂取量を推定のための試料である TD 試料に適用するための改良について検討したので報告する。また、水銀には、メチル水銀以外の化学形態として、エチル水銀やフェニル水銀の存在も知られている。これら毒性の懸念される有機水銀類を化学形態別に、同時に分析可能な方法(GC-MS/MS 法)の開発にも着手したので、併せて報告する。

B. 研究方法

試料

西進商事(株)を通じ入手した認証標準試料各種を使用した。使用した認証標準試料の内訳は以下の通り。

認証標準試料: CRM-7402a(タラ魚肉粉末)、BCR-463(マグロ魚肉粉末)、ERMCE-464

(マグロ魚肉粉末)、CRM-7403a(メカジキ魚肉粉末)、DOLT-4(ツノザメ肝臓粉末)

試薬等

塩化メチル水銀、塩化エチル水銀、酢酸フェニル水銀混合トルエン溶液は、ジーエルサイエンス社製のものをを用いた。臭化カリウム、無水硫酸銅(II)、硫酸、システイン塩酸塩一水和物、酢酸ナトリウム三水和物、テトラフェニルホウ酸ナトリウムは、和光純薬工業社製のものをを使用した。*n*-ヘプタンは環境分析用のものをを用いた。その他の試薬類は残留農薬分析用または試薬特級に準じたものを使用した。

メチル水銀標準原液: 塩化メチル水銀標準品(58.2 mg)を正確に量りとり、トルエンで溶解し50 mLに定容した(メチル水銀として1,000 µg/mL)。

メチル水銀標準溶液: 分液ロートに標準原液(1 mL)および1%システイン溶液(100 mL)を採り、15分間振とうした後、水層が清澄になるまで静置し、水層を採取した(メチル水銀として10 µg/mL)。検量線を作成するためには、標準溶液を1%システイン溶液で希釈し5~100 ng/mLの範囲で7点の濃度の溶液を調製した。

10,000 ng/mL有機水銀混合標準原液: 塩化メチル水銀、塩化エチル水銀、酢酸フェニル水銀混合トルエン溶液を適宜正確に量り取り、トルエンに溶解し定容した。有機水銀混合標準溶液:10,000 ng/mL有機水銀混合標準原液をトルエンで希釈し1~100 ng/mLの範囲で7濃度の溶液を調製した。

1 mol/L臭化カリウム溶液:臭化カリウム

119 gを水で溶解し1 Lに定容した。

0.1 mol/L臭化カリウム溶液:臭化カリウム11.9 gを水で溶解し1 Lに定容した。

硫酸銅(II)飽和4 mol/L硫酸:水(600 mL)に濃硫酸(200 mL)を加え、放冷後水で900 mLに定容した後、無水硫酸銅(II)を飽和するまで溶解した。

硫酸銅(II)飽和2 mol/L硫酸:水600 mLに濃硫酸100 mLを加え、放冷後水で900 mLに定容した後、無水硫酸銅(II)を飽和するまで溶解した。

1%システイン溶液:L-システイン塩酸塩一水和物(1.0 g)、酢酸ナトリウム三水和物(0.8 g)、無水硫酸ナトリウム(12.5 g)を水で溶解し、100 mLに定容した。

2%テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液:テトラフェニルホウ酸ナトリウム2.0 gを水で溶解し、100 mLに定容した。用事調製とした。

エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム(PSA):ジーエルサイエンス(株)製InertSep PSA(200 mg/3mL)をトルエンまたは*n*-ヘプタン2 mLでコンディショニングして使用した。

分析機器

遠心分離機:久保田商事(株)製 6200 を用いた。

GC-MS: Agilent 社製 6890N GC および 5975 MSD を用いた。

GC-MS/MS: Thermo Scientific 社製 TRACE GC ULTRA および TSQ Quantum GC を用いた。

GC-MS 測定条件

カラム: アジレント社製DB5-MS (内径0.25 mm、長さ30 m、膜厚 0.25 μm)

オープン温度: 60°C(1 min)→10°C/min→180°C(0 min)→20°C/min→280°C(0 min)

ポストラン: 280°C (5 min)

注入口温度: 250°C

トランスファライン温度: 280°C

イオン源温度: 230°C

注入量: 2 μL

キャリアガス流量: 1.0 mL/min (He)

イオン化法:EI

分析モード: SIM

定量イオン:*m/z* 292

GC-MS/MS 測定条件

カラム: ジーエルサイエンス(株)製InertCap 5MS/NP PROG 10M+TL(内径0.25 mm、長さ30 m、膜厚 0.25 μm)

オープン温度: 50°C(1 min)→10°C/min→260°C(0 min)

ポストラン: 280°C(5 min)

注入口温度: 250°C

トランスファライン温度: 280°C

イオン源温度: 280°C

注入量: 2 μL(スプリットレス時間0.5 min)

キャリアガス流量: 1.0 mL/min (He)

イオン化法:EI

イオン化エネルギー: 70 eV

分析モード: SIM

メチル水銀定量イオン: *m/z* 294

メチル水銀定性イオン: *m/z* 277、279、292

エチル水銀定量イオン: *m/z* 308

エチル水銀定性イオン: *m/z* 277、279、306

フェニル水銀定量イオン: *m/z* 356

フェニル水銀定性イオン: *m/z* 277、279、

354

分析モード: SRM

メチル水銀定性イオン: m/z 292→77、
292→277、294→77、294→279

エチル水銀定性イオン: m/z 306→77、
306→277、308→77、308→279

フェニル水銀定性イオン: m/z 354→77、
354→277、356→77、356→279

メチル水銀分析法

TD試料に適用するために改良したメチル水銀分析法は以下の通りである。

抽出

均質化した試料10.0 gを100 mL容遠沈管に正確に量り取り、1 mol/L臭化カリウム溶液30 mLを加えよく混合した後、硫酸銅(II)飽和4 mol/L硫酸30 mLを加え、毎分80回転で30分間振とうした。次に、1,800 Gで10分間遠心分離した後、上清をろ過し、ろ液を200 mL容分液ロートに分取した。遠沈管の残留物に1 mol/L臭化カリウム溶液(15 mL)および4 mol/L硫酸銅飽和硫酸(15 mL)を加え、毎分80回転で5分間振とう後、上記と同様に遠心分離し、ろ液をあわせた。ろ液にトルエン70 mLを加え10分間振とう後、350 mL容のガラス製の遠沈管に全量を移し、遠心分離した(1,880 G, 25分間)。遠心分離後、トルエン層を200 mL容分液ロートに採取した。水層にトルエン50 mLを加え、本操作を再度繰り返し、得られたトルエン層を採取し、あわせた。1%システイン溶液40 mLをトルエン溶液に加え、15分間振とうした後、水層を分取した。水層を50 mLに定容したものを抽出液とした。

フェニル誘導体化

抽出液または各濃度に調製した標準溶液1 mLに0.1 mol/L塩酸5 mLを加え混合した後、2%テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液1 mLおよび*n*-ヘプタン2.5 mLを加え混合し、10分ごとに混和しながら30分間40°Cで加温した。予め、*n*-ヘプタン2 mLでコンディショニングしたPSAカラムに、ヘプタン層全量を負荷し通過液を採取し、測定溶液とした。

測定およびメチル水銀濃度の定量

測定溶液をGC/MSに注入、測定することにより得られたクロマトグラムのピーク面積から、絶対検量線法により測定溶液中のメチル水銀の濃度を求めた後、試料のメチル水銀含有量を次式に従って算出した。

メチル水銀含有量(mg/kg) = 検量線より求めた測定溶液の濃度(ng/mL) x 希釈倍率(0.005)

有機水銀一斉分析法

抽出

試料約1.0 gを50 mL容ポリプロピレン製チューブに正確に量り取り、0.1 mol/L臭化カリウム溶液10 mLを加え混合した後、硫酸銅(II)飽和2 mol/L硫酸10 mLおよびトルエン15 mLを加え10分間振とう後、遠心分離した(10,000 G, 15分間)。トルエン層を分取し抽出液とした。

フェニル誘導体化

抽出液または各濃度の混合標準溶液10 mLに2%テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液5 mLを加え混合し、10分間振とう後、遠心分離した(10,000 G, 15分間)。トルエン層5 mLを分取し、水5 mLを加え、1分間振とう後、遠心分離した(10,000 G, 5分間)。トルエン層をPSAに3 mL負荷し、初

流 1 mL を廃棄して通過液を採取し、測定溶液とした。

測定および有機水銀濃度の定量

測定溶液をGC-MS/MSに注入し測定することにより得られたクロマトグラムのピーク面積から、絶対検量線法により測定溶液中の有機水銀の濃度を求め、さらに下記の算術式に従って試料の含有量を算出した。検量線の濃度範囲を超過した場合には、測定溶液をトルエンで適宜希釈し再測定した。

有機水銀含有量(mg/kg)=検量線より求めた測定溶液中濃度(ng/mL)×抽出液量(15 mL)×希釈倍率/試料採取量(1.0 g)/1,000

有機水銀添加試料の調製と真度および精度推定のための実験計画

各認証標準試料 1.0 g に 10,000 ng/mL 有機水銀混合標準原液 0.1 mL を添加(1,000 ng/g)し 5 併行で分析した。

C.D. 研究結果および考察

C.D.1 メチル水銀分析法(GC-MS 法)の改良

C.D. 1-1 フェニル誘導体化法の改良

1) 反応時 pH 調整法の変更

昨年度までに基礎的な開発を完了し報告したメチル水銀分析法(原法)では、ワルポール緩衝液(pH 1.0)中でメチル水銀をテトラフェニルホウ酸イオンと反応させ、メチルフェニル水銀に誘導する。ワルポール緩衝液は、反応溶液を pH 0.5~1.5 程度の酸性条件に保ち、メチル水銀をシステインとの複合体から解離させ、反応を十分に進行させるために用いている。この緩衝作用が必須であるかを 0.1 mol/L 塩酸(pH 1.0)を用いて検証した。

塩酸あるいはワルポール緩衝液により反応溶液の pH を調整し、メチル水銀標準品(100 ng/mL)を誘導体化後、GC-MS により測定して得られた面積値を比較した。その結果、表 1 に示すように、2 つの pH 調整法の間で、メチルフェニル水銀の面積値に違いが認められず、誘導体化反応時の pH も両者で大きな違いは認められなかった。従って、誘導体化反応溶液の pH は、より簡便な 0.1 mol/L 塩酸で調整することとした。

2) 反応条件の最適化

誘導体化の反応条件は、昨年度の検討結果に基づき、温度を 30°C また、時間を 60 分としていた。しかし、試験室環境管理の実行可能性を考慮すると、特に夏季などでは、反応温度を 30°C とすることが不都合を生じる場合も予測される。このため、試験室温が多少変動しても、その影響を受けずに温度制御可能と考えられた 40°C での誘導体化反応について検討した。反応溶液中のメチル水銀濃度による誘導体化効率への影響も考慮し、高濃度試料として 100 ng/mL、低濃度試料として 10 ng/mL の標準溶液の 2 試料を用い、得られる面積値を 30°C で反応させた場合との間で比較した。表 2 に示すように、2 つの反応温度の間で、面積値に大きな差は認められないことから、反応温度を 40°C とした。温度条件の変更に加え、反応時間の最適化を検討した。図 1 に示すように、10 および 100 ng/mL の標準溶液共に、誘導体化反応開始後 30 分で面積値が一定となり、60 分までに面積値の増大が認められないため、反応時間を 30 分間とした。

3) 測定溶液中に共存する副生成物の確認