

201327027A

平成25年度厚生労働科学研究費補助金  
食品の安全確保推進研究事業

# 食品用器具・容器包装等に含有される 化学物質の分析に関する研究

総括・分担研究報告書

平成26(2014)年3月

研究代表者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所

研究分担者 阿部 裕

国立医薬品食品衛生研究所

平成25年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安全確保推進研究事業

# 食品用器具・容器包装等に含有される 化学物質の分析に関する研究

総括・分担研究報告書

平成26(2014)年3月

研究代表者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所

研究分担者 阿部 裕

国立医薬品食品衛生研究所

## 目 次

### I. 総括研究報告書

食品用器具・容器包装等に含有される化学物質の分析に関する研究	1
六鹿 元雄	

### II. 分担研究報告書

1. 規格試験法の性能評価に関する研究	11
六鹿 元雄	
<その1> PET 製器具・容器包装におけるアンチモン及び ゲルマニウム溶出試験の性能評価	13
六鹿 元雄、村上 亮	
<その2> ゴム製器具・容器包装における亜鉛溶出試験の性能評価	33
六鹿 元雄、柴田 博	
<別 添> 平成 25 年度試験室間共同試験計画書	49
2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究	67
六鹿 元雄、阿部 裕	
<その1> ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における 共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用いた測定法の検討	69
阿部 裕	
<その2> 植物油総溶出量試験法の改良 — 試料の恒量化及び植物油定量法に関する検討 —	91
河村 葉子、中西 徹、川口 寿之	

## 食品用器具・容器包装等に含有される化学物質の分析に関する研究

研究代表者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

### 研究要旨

食品用器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法の規格基準により担保されているが、器具・容器包装等の多様化、新規材質の開発、再生材料の使用、諸外国からの輸入品の増加等により多くの課題が生じている。また近年、食品の安全性に対する関心が高まり、食品の試験及び分析に求められる信頼性の確保も重要な課題となっている。そこで、器具・容器包装等の安全性に対する信頼性の確保を目的として、規格試験法の性能評価に関する研究及び市販製品に残存する化学物質に関する研究を行った。

規格試験法の性能評価に関する研究では、ポリエチレンテレフタレート（PET）製器具・容器包装のアンチモン（Sb）及びゲルマニウム（Ge）溶出試験、並びにゴム製品の亜鉛（Zn）溶出試験について試験室間共同試験を行い、これら試験法及び代替法の性能評価を行った。PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 試験については、電気加熱方式原子吸光光度法（GF-AAS）及び誘導結合プラズマ発光強度測定法（ICP-OES）の性能パラメーターの値は Sb、Ge ともに目標値を満たしており、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。食品衛生法では採用されていない誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）では、いずれの試験機関の定量下限値も規格値より十分に低く、性能パラメーターの値も GF-AAS 及び ICP-OES と同等以上であり、規格試験法の代替法として十分に適用可能であった。しかし、いずれの試験法においても一部の試験機関で Sb の定量値が添加量よりも明らかに高い傾向が見られた。その主な原因として検量線溶液の濃度が不正確であった可能性が高いと考えられた。また、ICP-OES においては、試験溶液を蒸発乾固させたのち、4%酢酸に再溶解して 10 倍濃縮して測定する方法についても検討したが、約半数の試験機関では正確な定量値が得られなかった。

ゴム製品の Zn 試験については、フレイム方式原子吸光光度法（AAS）及び ICP-OES の性能パラメーターの値は目標値を満たしており、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。ただし、装置や器具からの汚染に注意を払う必要がある。また、食品衛生法では採用されていない ICP-MS では、性能パラメーターの値は AAS 及び ICP-OES と比べてやや劣っていたが、規格試験法の代替法として適用可能であった。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析法（LC/MS/MS）を用いた測定法の検討及び植物油総溶出量試験法の改良を行った。ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用い

た測定法の検討については、食品衛生法で規定されているガスクロマトグラフ/質量分析法（GC/MS）による6種のフタル酸エステル試験法において、アジピン酸ジイソノニル及びテレフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）が大量に含まれている場合、フタル酸ジ-*n*-オクチル及びフタル酸ジイソノニルの定量値が実際の含有量よりも大きくなることを明らかにした。さらに、新たなフタル酸エステル測定法としてLC/MS/MSを用いた方法を開発した。本法は3種類のカラムを使い分ける必要があるが、6種のフタル酸エステルを他の可塑剤と分別して定量することが可能であり、その真度、併行精度及び室内再現精度も良好であった。

植物油総溶出量試験法の改良では、欧州規格EN 1186のオリブ油総溶出量試験法の工程うち、試料の恒量化及び植物油の定量法について検討を行った。その結果、試料の恒量化においては43.4%硫酸を用いた温度20℃、相対湿度50%の硫酸デシケーターによる安定化が最適であった。本条件により、安定化が困難とされていた材質においても短期間で安定化することができた。また、植物油定量法においては、メチルエステル化にナトリウムメトキシド法を採用し、その反応条件を検討した。ナトリウムメトキシド法は、EN 1186の三フッ化ホウ素メタノール法と同程度のメチルエステル体が得られ、さらに操作が簡便であり、しかも0.5～1500 mgの広範囲のオリブ油に適用可能であった。

#### 研究分担者

六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所  
阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

#### A. 研究目的

食品用器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法の規格基準により担保されているが、器具・容器包装等の多様化、新規材質の開発、再生材料の使用、諸外国からの輸入品の増加等により多くの課題が生じている。また近年、食品の安全性に対する関心が高まり、食品の試験及び分析に求められる信頼性の確保も重要な課題となっている。そこで本研究では、器具・容器包装等に含有される化学物質の分析法及び規格試験法の開発、改良及び性能評価、並びに市販製品に残存する化学物質の実態調査等を行うことにより、器具・容器包装等の安全性に対する信頼性の確保を目的とする。

食品衛生法では、器具・容器包装等の安全

性を確保するための規格基準とともに、その規格基準を満たしているか否かを判定するための試験法（公定法）が定められているが、多くの公定法では、その操作手順や分析装置の測定条件等の詳細まで規定されていない。そのため、試験機関が独自の裁量で設定している部分が存在する。しかし、これらの試験法については、その性能や規定されていない条件等が試験結果に及ぼす影響について十分な評価が行われていない。また、技術の進歩に伴い、近年では様々な簡便で有用な代替法が開発されており、これらの使用を希望する機関も存在する。そのため、公定法及び汎用性が高い代替法について、試験室間共同試験を実施し、各試験法の性能評価を行うとともに代替法については試験法としての妥当性を確認する必要がある。そこで、規格試験法の性能評価に関する研究として、本年度はポリエチレンテレフタレート（PET）製器具・容器包装におけるアンチモン（Sb）及びゲルマニウム（Ge）試験法、並びにゴム製器具・容

器包装における亜鉛（Zn）試験について、民間の登録検査機関及び公的衛生研究所等の合計18機関による試験室間共同試験を行い、試験法の性能評価を行った。

器具・容器包装等には様々な化学物質が残存しているが、食品衛生法で規格基準が設定されていない物質の中には、分析法が確立されていないものや残存量・溶出量等の実態が明らかでないものが多く存在する。また、食品衛生法で規制されている物質であっても、その試験法に問題を有するものも存在する。そこで、安全性に懸念のある化学物質については、分析法の開発や試験法の改良を行い、それらの方法を用いて市販製品における化学物質の残存量・移行量の実態調査を行う必要がある。そこで市販製品に残存する化学物質に関する研究として、本年度はポリ塩化ビニル（PVC）製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析法（LC/MS/MS）を用いた測定法の検討及び植物油総溶出量試験法の改良を行った。

## B. 研究方法

### 1. 規格試験法の性能評価に関する研究

#### 1) 試験室間共同試験

##### ①試験機関

試験室間共同試験は民間の登録検査機関及び公的衛生研究所等の合計 18 機関により実施した。

##### ②試料及び検体

試料の調製は（一財）食品薬品安全センターで行った。これらを小分けしたものを検体として濃度非明示で各機関に配付した。

##### ③試験

Sb 及び Ge 試験では、電気加熱方式原子吸光光度法（GF-AAS）、誘導結合プラズマ発光強度測定法（ICP-OES）または誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）、Zn 試験ではフレイム方式原子吸光光度法（AAS）、ICP-OES

または ICP-MS により各元素の検体中の濃度を定量した。

### 2) 性能評価

各試験機関から得られた定量値を、ISO 5725-2 及び JIS Z 8402-2 に基づいて Cochran 検定（併行）、Grubbs 検定（試験室間）を行い、精度の外れ値を求めた。検体の定量値（同検体 2 測定の平均値）が添加量の 80～110% の範囲から外れたものを真度の外れ値とした。さらに、有効データから真度、併行精度（ $RSD_r$  %）及び室間再現精度（ $RSD_R$  %）の性能パラメーターを求めた。なお、各性能パラメーターの値は、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に従って、一元配置の分散分析により外れ値を棄却せずに求めた。

各性能パラメーターの目標値は、真度は 80～110%、 $RSD_r$  は 10%未満、 $RSD_R$  は 25%未満とした。

## 2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究

### 1) ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用いた測定法の検討

#### ①GC/MS 測定の評価

可塑剤を大量に含む製品の抽出液を用い、試験溶液の調製から測定までを 1 日 2 併行で 5 日間行い、得られた定量値から一元配置の分散分析により真度、併行精度及び室内再現精度を求め、GC/MS 測定における定量値に及ぼす影響の有無を検証した。

#### ②LC/MS/MS を用いた測定法の検討

6 種のフタル酸エステルと製品に含有されるフタル酸エステル以外の様々な可塑剤を分別し定量可能な測定条件、並びに通知試験法に従って調製した抽出液を用いた試験溶液の調製法を検討した。さらに、GC/MS 測定と同様に LC/MS/MS 測定における真度、併行精度

及び室内再現精度を求め、その性能を評価した。

## 2) 植物油総溶出量試験法の改良

欧州規格 EN 1186 のオリブ油総溶出量試験法の工程のうち、試料の恒量化及び植物油の定量法についての改良法を検討した。

### ①試料の恒量化の検討

様々な材質の試料を用いて試料の質量を測定する際の最適な安定化の条件を検討するとともに、恒量とする際の質量差の許容範囲及び質量差による定量下限について検討した。

### ②植物油定量法の検討

植物油定量法として、ナトリウムメトキシドを用いた植物油のメチルエステル化法を選択し、ナトリウムメトキシドの添加量及び反応終了条件、反応時の振とうの影響、反応時間、反応温度、メタノール添加量等の最適な条件を検討した。また、GC-FID 測定条件についても検討した。さらに、確立したメチルエステル化法と GC-FID 測定条件による検量線の直線性と定量範囲を検証した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 規格試験法の性能評価に関する研究

#### 1) PET 製器具・容器包装における Sb 及び Ge 溶出試験の性能評価

##### ①GF-AAS による試験結果

GF-AAS による試験については、Sb は 9 機関、Ge は 7 機関で実施した。Sb の定量下限値は 2~50 ng/mL であり、規格値 (50 ng/mL) と同じ試験機関もあったが、すべての試験機関で適否判定が可能であった。Ge の定量下限値は 1~50 ng/mL と Sb とほぼ同じであった。規格値は 100 ng/mL と Sb の 2 倍であるため、いずれの試験機関でも適否判定が可能であった。

Sb の結果では、真度の外れ値が 6 つ (22.2%)、精度の外れ値は Cochran 検定で 2 つ (7.4%) 存在した。真度は 98~107%、 $RSD_r$

は 2.6~6.4%、 $RSD_R$  は 15.0~18.8% であり、 $RSD_R$  がやや大きかったが、いずれも目標値を満たしていた。

Ge の結果では、真度の外れ値が 3 つ (14.3%) 存在した。真度は 101~103%、 $RSD_r$  は 2.8~4.4%、 $RSD_R$  は 9.2~10.5% といずれも目標値を満たしており、真度及び  $RSD_R$  は Sb と比べて良好であった。

##### ②ICP-OES による試験結果

ICP-OES による試験については、Sb は 12 機関、Ge は 13 機関で実施した。Sb 及び Ge の定量下限値はいずれも 20~500 ng/mL であり、試験機関により大きく異なっていた。規格値 (Sb 50 及び Ge 100 ng/mL) に対し、感度が十分であった 5 機関は検体をそのまま測定 (直接法)、残りの試験機関は検体 200 mL を蒸発乾固させたのち、4%酢酸 20 mL に再溶解して測定 (濃縮法) した。

直接法による Sb の結果では、真度の外れ値が絶対検量線法と内標準法でそれぞれ 3 つ (各 21.4%)、精度の外れ値 (Cochran 検定) が絶対検量線法で 1 つ (7.1%) 存在した。絶対検量線法、内標準法ともに真度、 $RSD_r$  及び  $RSD_R$  は GF-AAS とほぼ同等であり、いずれも目標値を満たしていた。

直接法による Ge の結果では外れ値は存在しなかった。絶対検量線法及び内標準法における真度は 99~103%、 $RSD_r$  は 1.7~5.5%、 $RSD_R$  は 2.0~5.5% と、いずれも良好ですべての試料で目標値を満たしていた。

濃縮法による Sb の結果では、絶対検量線法、内標準法ともに約半分が真度の外れ値に該当した。これらの試験機関の操作手順を確認したが、この原因を見出すことはできなかった。

濃縮法による Ge の定量値では、絶対検量線法、内標準法ともに結果の半分以上が定量下限値未満であった。Sb と同様に半数以上の試験機関では適切な試験を実施できなかったため、真度、精度の算出は行わなかった。

直接法による ICP-OES は公定法として十分な性能を有していることが確認されたが、濃縮法については、多くの機関で精確な定量値が得られなかったため、規格試験法として妥当とは言えなかった。今後、この原因を究明し、回収率の良い濃縮操作手法を確立することができれば、試験法として有用なものとなるであろう。

### ③ICP-MS による試験結果

ICP-MS による試験は 10 機関で実施した。定量下限値は Sb が 0.1~25 ng/mL、Ge が 0.02~50 ng/mL と試験機関により大きく異なっていたが、すべての試験機関で規格値の 1/2 以下であり、試験が可能であった。

Sb の結果では、絶対検量線法での真度は 102~106%、 $RSD_r$  は 1.0~2.0%、 $RSD_R$  は 9.0~10.5%といずれも目標値を満たしており、GF-AAS 及び ICP-OES（直接法）と比べて良好であった。しかし、真度の外れ値数が 11 と多く、それらの定量値はすべて添加量よりも高い値であった。内標準法での真度、 $RSD_r$  及び  $RSD_R$  は絶対検量線法とほぼ同じであり、外れ値数はやや減少したが、真度の外れ値の定量値は同様に添加量よりも高かった。

Ge の結果では外れ値は存在せず、絶対検量線法、内標準法ともに真度は 99~102%、 $RSD_r$  は 0.7~1.3%、 $RSD_R$  は 2.2~4.4%と極めて良好であった。

ICP-MS は食品衛生法では採用されていないが、定量下限値も規格値より十分に低く、規格試験法として十分な性能を有していた。そのため、GF-AAS または ICP-OES の代替法として適用可能であった。

### ④Sb の真度の外れ値に関する考察

Sb の性能パラメーターの値はいずれも目標値を満たしていたが、真度の外れ値率はすべての測定法において、21.4~36.7%と大きかった。これはいくつかの試験機関で定量値が添加量の 110%を超えたためであった。そこでこの原因を究明した。

その結果、Sb は他の元素と比較してガラス質に吸着しやすいことが判明した。すなわち、検量線溶液を調製する際に使用したガラス製のホールピペットやメスフラスコに Sb が吸着され、検量線溶液の実質値がその名目値よりも低くなってしまい、相対的に検体の定量値が高くなったのではないかと考えられた。ただし、ガラス製器具を使用した試験機関のうち約半数の定量値には問題がなかったことから、ガラス製器具の洗浄方法、使用頻度、傷の有無等にも関係する可能性があった。

## 2) ゴム製器具・容器包装における Zn 溶出試験の性能評価

### ①AAS による試験結果

AAS による試験は 14 機関で実施した。Zn の定量下限値は 0.005~0.1 µg/mL であり、適否の基準となる標準溶液の濃度 (1 µg/mL) よりも十分に低く試験が可能であった。

4%酢酸の試料については、精度の外れ値はなかったが、真度の外れ値が 2 つ (4.8%) 存在した。真度は 102~103%であり、大部分の機関の定量値が添加量よりもやや高かった。 $RSD_r$  は 1.3~1.6%、 $RSD_R$  は 3.6~4.4%であり、いずれの性能パラメーターの値も良好であった。

水の試料については、真度の外れ値が 4 つ (9.5%)、精度の外れ値は 6 つ (14.3%)

(Cochran 検定 : 4、Grubbs 検定 : 2) 存在した。真度は 102~104%、 $RSD_r$  は 1.2~11.7%、 $RSD_R$  は 3.3~12.7%であり、一部の  $RSD_r$  が目標値から外れた。これは 1 機関の併行精度が悪かったためであった。そこで、この機関の結果を棄却して解析したところ、真度は 102%、 $RSD_r$  は 1.1~1.6%、 $RSD_R$  は 3.3~3.7%であった。1 機関の併行精度が悪かった原因は装置や器具の汚染を受けた可能性が高いと考えられるため、装置のメンテナンスや器具類の洗浄には十分に注意を払う必要がある。



## ②ICP-OES による試験結果

ICP-OES による試験は 14 機関で実施した。定量下限値は 0.01~0.1  $\mu\text{g/mL}$  であり、いずれの機関も適否の基準となる標準溶液の濃度 (1  $\mu\text{g/mL}$ ) よりも十分に低く、試験が可能であった。

4%酢酸の試料については、絶対検量線法では真度の外れ値はなかったが、Grubbs 検定による精度の外れ値が 1 つ (2.4%) 存在した。一方、内標準法では真度、精度ともに外れ値はなかった。絶対検量線法、内標準法ともにいずれの性能パラメーターの値も良好で、真度は 100~101%、 $\text{RSD}_r$  は 0.7~1.9%、 $\text{RSD}_R$  は 1.7~4.0%であった。

水の試料については、絶対検量線法では真度の外れ値が 1 つ、Cochran 検定による精度の外れ値が 4 つ (2.4%) 存在した。ただし、精度の外れ値のうち、2 つについては、2 併行の定量値の差はそれほど大きくなかったため、特に問題はないと考えられた。一方、内標準法では真度、精度ともに外れ値はなく、性能パラメーターの値は 4%酢酸の試料とほぼ同じで、絶対検量線法、内標準法ともに真度は 99~100%、 $\text{RSD}_r$  は 1.2~1.9%、 $\text{RSD}_R$  は 1.9~3.8%と良好であった。

## ③ICP-MS による試験結果

ICP-MS による試験は 8 機関で実施した。定量下限値は 0.005~0.1  $\mu\text{g/mL}$  と試験機関により大きく異なっていたが、すべての試験機関で標準溶液 (1  $\mu\text{g/mL}$ ) の 1/10 以下であり、試験が可能であった。

4%酢酸の試料については、絶対検量線法では、1 機関の結果のみが真度及び精度 (Grubbs 検定) の外れ値に該当した。内標準法ではさらに、2 機関の結果が精度の外れ値となった。絶対検量線法、内標準法ともに真度は 97~100%、 $\text{RSD}_r$  は 1.3~2.9%、 $\text{RSD}_R$  は 4.2~8.9%であり、いずれの性能パラメーターの値も目標値を満たしていた。

水の試料については、絶対検量線法では真

度の外れ値が 1 つ (4.2%)、内標準法では Cochran 検定による精度の外れ値が 1 つ (4.2%) 存在した。性能パラメーターの値は 4%酢酸の試料とほぼ同じで、絶対検量線法、内標準法ともに真度は 97~100%、 $\text{RSD}_r$  は 1.0~4.9%、 $\text{RSD}_R$  は 4.2~8.1%であった。

ICP-MS の性能パラメーターの値は、全般的に ICP-OES よりもやや劣っていた。ICP-MS は感度が良く、測定時の検体の希釈倍率が高かったため、測定及び定量に関する希釈操作や測定の誤差が定量値に大きく反映されてしまったためと考えられた。しかし、絶対検量線法と内標準法ともに規格試験法として十分な性能を有しており、AAS または ICP-OES の代替法として適用可能であった。

## 2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究

### 1) ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用いた測定法の検討

#### ①GC/MS 測定の評価

食品衛生法におけるおもちゃの規格では、指定玩具の可塑化された材料についてはフタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ベンジルブチル (BBP) 及びフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (DEHP) が各 0.1%以下、さらに乳幼児が口に接触することを本質とする部分の可塑化された材料についてはフタル酸ジ-*n*-オクチル (DNOP)、フタル酸ジイソノニル (DINP) およびフタル酸ジイソデシル (DIDP) も各 0.1%以下に規制している。

一方、フタル酸エステル以外の可塑剤が製品中に数十%と大量に含まれる場合もあるが、これまでにフタル酸エステル以外の可塑剤が試験に及ぼす影響については検証されていない。そこで、6 種のフタル酸エステル以外の可塑剤を大量に含む試料の抽出液を用いて GC/MS 測定の評価を行い、共存可塑剤がフタル酸エステルの定量値に及ぼす影響の有無を

検証した。

その結果、アジピン酸ジイソノニル(DINA)やテレフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)

(DEHTP)が大量に共存していた場合、DNOPもしくはDINPのピークと重なり、実際のピーク面積よりも大きくなり、定量値が添加量の110%を超えることがあった。そのため、DNOPやDINPのいずれかが規格値付近で検出された場合には、共存する他の可塑剤を確認し、これらの影響を受けないような条件で試験する必要がある。しかしながら、DINPは保持時間の幅が広く、昇温条件等を変えたとしても他の可塑剤と完全に分離することは困難と考えられた。

## ②LC/MS/MSを用いた測定法の検討

6種のフタル酸エステル測定法として、選択性が高く、高感度であり、かつヘリウムガスの供給不足が生じても適用可能なLC/MS/MSを用いた測定法を開発した。

通知試験法に従って調製した抽出液1 mLを窒素気流下で濃縮乾固したのち、0.1%ギ酸メタノール8 mLを加え超音波槽内で15分間溶解し、10 mLに定容した。この液をシリンジフィルターでろ過し、最初の1 mLを捨て、残りのろ液を試験溶液とし、LC/MS/MSで測定することとした。

LC/MS/MS測定については、製品に含有されるフタル酸エステル以外の様々な可塑剤による影響を避けるため、ODS(C18)カラム、フェニルカラム及びナフチルエチルカラムを用いた5種のLC条件を設定した。これらの条件を共存する可塑剤等によって使い分けることにより、6種のフタル酸エステルを他の可塑剤と分別して定量することが可能であった。

本法の定量下限はDBPが7.5 ng/mL、BBPが2.5 ng/mL、DEHPが25 ng/mL、DNOP、DINP及びDIDPが5 ng/mLであった。さらに、LC/MS/MS測定における真度、併行精度及び室内再現精度も良好であった。そのため、本

法はGC/MSにより6種のフタル酸エステルと分離が困難な可塑剤が検出された場合の確認法としても有用である。

## 2) 植物油総溶出量試験法の改良

欧州規格EN 1186のオリブ油総溶出量試験法は、器具・容器包装からの油脂及び脂肪性食品への移行物の確認、新しい合成樹脂やゴムに対する新たな代替条件の設定において有用な試験法であるが、操作が極めて煩雑である。そのため、試験には熟練した技術が求められることから、実施できる試験機関は限られている。本研究では名称をオリブ油総溶出量試験法から植物油総溶出量試験法に改め、その工程のうち、試料の恒量化及び植物油の定量法について改良した。

### ①試料の恒量化の検討

試料の質量を測定する際の安定化の条件として、硫酸デシケーター(20±1℃、相対湿度50±2%)、真空定温乾燥器(60±5℃、1.3 kPa以下)、シリカゲルデシケーター(20±1℃、相対湿度10±2%)及び恒温恒湿器(20±1℃、相対湿度50±2%)の4条件を検討した。その結果、43.4%硫酸を用いた硫酸デシケーターによる安定化条件が最適であった。本条件では、材質中の水分含量や揮発性成分量が高く安定化が困難とされていたポリ塩化ビニル、ナイロン、シリコーンゴム、天然ゴムについても、表面積100 cm<sup>2</sup>の試料の質量を短期間で±0.5 mgに安定化することができた。

以上から、表面積100 cm<sup>2</sup>の試料を使用した場合の定量下限は5 µg/cm<sup>2</sup>であり、欧州規格EN 1186の1/4に設定することが可能であった。植物油総溶出量試験では試料の質量測定を溶出前後の2回行うことから、その質量差における定量下限は10 µg/cm<sup>2</sup>であった。

### ②植物油定量法の検討

植物油定量法として、ナトリウムメトキシドを用いた植物油のメチルエステル化法及びGC-FID測定条件を検討した。

オリブ油 500 mg 相当量を用い、ナトリウムメトキシドの添加量及び反応終了条件、反応時の振とうの影響、反応時間、反応温度、メタノール添加量等の最適な条件を検討した。その結果、溶出操作後の試料から得られた残留物にヘプタン 10 mL を加えて溶解し、メタノール 2 mL 及び 28%ナトリウムメトキシド溶液 0.5 mL を加え、室温で 15 分間、振とう器 (100 rpm) で振とうする。これに水 5 mL 及び酢酸 0.5 mL を加えて 5 分間振とうし、ヘプタン層を GC-FID で測定することとした。

GC-FID 測定条件は、DB-WAX (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.5  $\mu$ m) を用い、カラム温度は 100°C で 2 分間保持した後、20°C/min で昇温して 250°C とし 5 分間保持、キャリアガス流量は 2.0 mL/min とした。本条件における 1 検体の測定時間はほぼ 15 分であり、植物油の指標として定量に用いるオレイン酸メチルのピークとその直前に検出されるステアリン酸メチルのピークの分離も良好であった。

確立したメチルエステル化法と GC-FID 測定条件による検量線の直線性と定量範囲を検証した。その結果、オリブ油 0.5~1500 mg で良好な直線性 ( $R^2=0.9957$ ) を示した。

#### D. 結論

規格試験法の性能評価に関する研究として、PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 溶出試験、並びにゴム製品の Zn 溶出試験について試験室間共同試験を行い、これら試験法及び代替法の性能評価を行った。

PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 溶出試験では、GF-AAS 及び ICP-OES の性能パラメーターの値は Sb、Ge ともに目標値を満たしており、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。食品衛生法では採用されていない ICP-MS は、いずれの試験機関の定量下限値も規格値より十分に低く、性能パラメーターの値も GF-AAS 及び ICP-OES と同等以上であり、規格試験法の代替法として

適用可能であった。一方、Sb では一部の試験機関の定量値が添加量よりも明らかに高かった。その主な原因として、検量線溶液の濃度が不正確であった可能性が高いと考えられた。また、試験溶液を蒸発乾固させたのち、4%酢酸に再溶解して 10 倍濃縮して ICP-OES により測定する方法 (濃縮法) については、多くの機関で正確な定量値が得られなかったため、規格試験法として妥当とは言えなかった。

ゴム製品の Zn 溶出試験では、AAS 及び ICP-OES はいずれの性能パラメーターの値も目標値を満たしており、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。ただし、装置や器具からの汚染に注意を払う必要がある。また、食品衛生法では採用されていない ICP-MS の性能パラメーターの値は AAS 及び ICP-OES と比べてやや劣っていたが、規格試験法の代替法として適用可能であった。

市販製品に残存する化学物質に関する研究として、ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用いた測定法の検討及び植物油総溶出量試験法の改良に関する検討を行った。

ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用いた測定法の検討では、食品衛生法で規定されている GC/MS 測定による 6 種のフタル酸エステル試験法において、DINA 及び DEHTP が大量に含まれている場合、DNOP 及び DINP の定量値が実際の含有量よりも大きくなることを明らかにした。さらに、新たなフタル酸エステル測定法として LC/MS/MS を用いた方法を開発した。本法は 3 種類のカラムを用いた 5 種の LC 条件を使い分ける必要があるが、6 種のフタル酸エステルを他の可塑剤と分別して定量することが可能であり、その真度、併行精度及び室内再現精度も良好であった。

植物油総溶出量試験法の改良では、欧州規格 EN 1186 のオリブ油総溶出量試験法の工程

うち、試料の恒量化及び植物油定量法について改良を行った。その結果、試料の恒量化においては43.4%硫酸を用いた温度20℃、相対湿度50%の硫酸デシケーターによる安定化が最適であった。本条件により、材質中の水分含量や揮発性成分量が高く安定化が困難とされていたポリ塩化ビニル、ナイロン、シリコーンゴム、天然ゴムにおいても短時間で安定化することができた。また、植物油の定量法においては、メチルエステル化にナトリウムメトキシド法を採用し、ナトリウムメトキシドの添加量及び反応終了条件、反応時の振とうの影響、反応時間、反応温度、メタノール添加量等の最適な条件を検討した。本法は、

EN 1186 の三フッ化ホウ素メタノール法と同程度のメチルエステル体を得られ、操作が簡便であり、しかも0.5~1500 mgの広範囲のオリブ油に適用可能であった。

**E. 健康被害情報**

なし

**F. 研究発表**

なし

**G. 知的財産権の出願・登録状況**

なし

## 規格試験法の性能評価に関する研究

研究代表者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

### 研究要旨

食品用器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法の規格基準により担保されているが、近年、食品の安全性及びその信頼性の確保に関する関心の高まりとともに、その試験及び分析に求められる信頼性の確保も重要な課題となっている。しかし、食品用器具・容器包装の規格試験法については、試験機関ごとに様々な測定条件で実施されているなど、各試験機関の裁量に任せている部分も存在するが、大部分の試験法では室間再現精度などの詳細な性能評価は行われていない。そこで、民間の登録検査機関、国及び地方自治体の衛生研究所等の 18 機関により、ポリエチレンテレフタレート（PET）製器具・容器包装のアンチモン（Sb）及びゲルマニウム（Ge）試験法、ゴム製器具・容器包装の亜鉛（Zn）試験についての試験室間共同試験を実施し、これら試験法及び代替法の性能評価を行った。

PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 試験については、電気加熱方式原子吸光度法（GF-AAS）、誘導結合プラズマ発光強度測定法（ICP-OES）及び誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）の性能評価を行った。その結果、GF-AAS 及び ICP-OES の性能パラメーターの値は Sb、Ge とともに目標値を満たしており、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。食品衛生法では採用されていない ICP-MS は、いずれの試験機関の定量下限値も規格値より十分に低く、性能パラメーターの値も GF-AAS 及び ICP-OES と同等以上であり、規格試験法の代替法として十分に適用可能であった。また、GF-AAS における修飾剤、ICP-OES 及び ICP-MS における被測定元素及び内標準の測定条件などの各種条件については試験機関の判断に任せたが、これらの条件による明らかな違いはみられなかった。しかし、Sb では一部の試験機関の定量値が添加量よりも明らかに高かった。その主な原因として、測定時のメモリー効果の影響と検量線溶液の濃度が不正確であった可能性が高いと考えられた。そのため、Sb の試験を行う場合には、これらの管理に十分な注意を払う必要があった。さらに、多くの試験機関では ICP-OES における Sb 及び Ge の定量下限値が高く、試験の実施が困難である。そのため、試験溶液を蒸発乾固させたのち、4%酢酸に再溶解して 10 倍濃縮して測定する方法についても同様に試験室間共同試験を行ったが、約半数の試験機関においては正確な定量値が得られなかった。

ゴム製品の Zn 試験について、フレイム方式原子吸光度法（AAS）、ICP-OES 及び ICP-MS の性能評価を行った。その結果、AAS 及び ICP-OES はいずれの性能パラメーターの値も目標値を満たしており、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。ただし、装置や器具からの汚染に注意を払う必要があった。食品衛生法では採用されていない

ICP-MS では、性能パラメーターの値は AAS 及び ICP-OES と比べてやや劣っていたが、規格試験法の代替法として適用可能であった。また、ICP-OES 及び ICP-MS における Zn 及び内標準の測定条件等の各種条件については試験機関の判断に任せたが、これらの条件による明らかな違いはみられなかった。

## 研究協力者

村上 亮：(公社) 日本食品衛生協会  
柴田 博：(一財) 東京顕微鏡院  
穂山 浩：国立医薬品食品衛生研究所  
阿部 孝：(一財) 日本食品分析センター  
阿部智之：(公社) 日本食品衛生協会  
阿部 裕：国立医薬品食品衛生研究所  
石井里枝：埼玉県衛生研究所  
伊藤禎啓：(公社) 日本食品衛生協会  
大坂郁恵：埼玉県衛生研究所  
大野春香：愛知県衛生研究所  
大野浩之：名古屋市衛生研究所  
大野雄一郎：(一財) 千葉県薬剤師会  
検査センター  
大畑昌輝：(独) 産業技術総合研究所  
大森清美：神奈川県衛生研究所  
尾崎麻子：大阪市立環境科学研究所  
柿原芳輝：(一財) 日本穀物検定協会  
金子令子：東京都健康安全研究センター  
河崎裕美：国立医薬品食品衛生研究所  
河村葉子：国立医薬品食品衛生研究所  
岸 映里：大阪市立環境科学研究所  
小林 尚：(一財) 食品分析開発センター  
SUNATEC  
齋藤敬之：(一財) 食品環境検査協会  
城野克広：(独) 産業技術総合研究所  
鈴木昌子：名古屋市衛生研究所  
関戸晴子：神奈川県衛生研究所  
菌部博則：(一財) 日本文化用品安全試験所  
高木優磨：(一財) 食品分析開発センター  
SUNATEC  
高坂典子：(一財) 食品薬品安全センター  
但馬吉保：(一財) 食品環境検査協会  
田中 葵：(一社) 日本海事検定協会  
田中秀幸：(独) 産業技術総合研究所  
中西 徹：(一財) 日本食品分析センター  
中西広一：(一財) 食品環境検査協会  
野村千枝：大阪府立公衆衛生研究所  
羽石奈穂子：東京都健康安全研究センター  
早川雅人：(一財) 化学研究評価機構  
疋田晃典：長野県環境保全研究所  
平川佳則：(一財) 食品環境検査協会  
松田達也：愛知県衛生研究所  
松山重倫：(独) 産業技術総合研究所  
三浦俊彦：(一財) 日本冷凍食品検査協会  
山口未来：国立医薬品食品衛生研究所  
山本優子：愛知県衛生研究所  
渡辺一成：(一財) 化学研究評価機構

# <その1>PET 製器具・容器包装におけるアンチモン及び ゲルマニウム溶出試験の性能評価

研究代表者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所  
研究協力者 村上 亮 (公社) 日本食品衛生協会

## A. 研究目的

食品衛生法ではポリエチレンテレフタレート (PET) を主成分とする合成樹脂製の器具・容器包装に対して、アンチモン (Sb) 及びゲルマニウム (Ge) の溶出量がそれぞれ 0.05 及び 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  以下と規制されている。これは、PET を重合する際に触媒として用いられる Sb 系または Ge 系の化合物の一部が最終製品に残存することがあり、これらを多量に摂取すると体温低下や下痢等の健康被害を引き起こす可能性があるためである<sup>1),2)</sup>。

Sb 及び Ge の試験法は試験溶液中の濃度をフレイム方式原子吸光光度法 (AAS)、電気加熱方式原子吸光光度法 (GF-AAS) または誘導結合プラズマ発光強度測定法 (ICP-OES) で測定し、吸光度または発光強度をそれぞれの標準溶液と比較して適否判定を行うこととされている。

このうち AAS 及び GF-AAS では、Sb 及び Ge の測定波長がそれぞれ 217.6 及び 265.2 nm と定められているが、その他の詳細な条件については装置や試料により最適な条件が異なるため定められていない。また、AAS では Sb 及び Ge の検出下限がそれぞれ 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  及び 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  と規格値に満たない<sup>3)</sup>。そのため、AAS を食品衛生法における器具・容器包装の Sb 及び Ge の規格試験にそのまま使用することはできない。一方、GF-AAS では数十  $\text{ng}/\text{mL}$  までの定量が可能であり、規格試験に汎用されている。しかし、溶出物が  $\text{GeO}_2$  の場合、グラファイトチューブ中の炭素と反応して生じる  $\text{GeO}$  が  $710^\circ\text{C}$  で昇華してしまうため、 $\text{GeO}$  の生成抑制の目的で、硝酸コバル

トや硝酸ニッケル等の修飾剤 (マトリックスモディファイヤー) を添加する必要があると言われているが<sup>2)</sup>、食品衛生法では規定されていない。

ICP-OES では、Sb、Ge ともに定量下限値が規格値に近く<sup>2),4)</sup>、試験溶液をそのまま測定すると感度が足りない装置もある。このような装置では溶出液を濃縮後測定することで感度の不足を補うこともある。その他に水素化物発生装置または超音波ネブライザーを併用することにより必要な感度を得ることも可能であるが、これらの付属装置を所有している試験機関は多くない。

また、ICP-OES では被測定元素の発光強度が噴霧量の変化やプラズマのゆらぎ等の影響を受けるので、これらの物理干渉を補正するために内標準法による定量がしばしば用いられる。内標準元素としては、Y、Co、Sc、Be、Tl 等のち、被測定元素の発光線の励起挙動と類似した元素の発光線を選ぶことが望ましいとされている<sup>5)</sup>。しかし、最適な被測定元素の分析線波長 (測定波長) や内標準補正は装置や試料によって異なるため、食品衛生法では規定していない。

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いた試験については、柿本らによりその有用性が報告されている<sup>6)</sup>。ICP-MS は ICP-OES と同様に多元素逐次分析が可能であり、GF-AAS よりも感度が良い。また近年、装置の普及が進んでおり、他の元素等においても ICP-MS を用いた試験法や分析法が報告されている<sup>7-10)</sup>。しかし、器具・容器包装の規格試験法には採用されておらず、測定質量数や

内標準補正等の測定条件は統一されていない。

また、ICP-OES 及び ICP-MS による Sb の測定においては、装置内に Sb が残存しやすく、連続して測定するとブランク値を上昇させるメモリー効果が知られている。

このように食品衛生法では Sb 及び Ge の試験について詳細な測定条件が規定されておらず、試験機関ごとに様々な条件で実施されている。しかし、これらの試験法においてはこれまでに試験室間共同試験は行われておらず、異なる条件が試験結果にどの程度の影響を及ぼすのか不明である。そこで、PET 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 溶出試験について試験室間共同試験を行い、食品衛生法の規格試験法の性能を評価するとともに、ICP-MS については代替法としての妥当性を検証した。

## B. 研究方法

### 1. 試験機関

試験室間共同試験は民間の登録検査機関、国及び地方自治体の衛生研究所等の合計 18 機関において実施した。

### 2. 試料及び検体

試料の調製は（一財）食品薬品安全センターで行った。各試料の Sb 及び Ge の濃度（添加量）を表 1 に示した。これらを 50 mL（濃縮法で測定する場合は 500 mL）に小分けしたものを検体として濃度非明示で平成 25 年 7 月 18 または 19 日に各試験機関に配付した。

表 1 各試料の Sb 及び Ge 濃度

試料No.	濃度 (ng/mL)	
	Sb	Ge
1	60	78
2	44	120
3	85	95

### 3. 検体の均質性及び安定性の確認

各試料からそれぞれ 10 検体をランダムに抽出し、ICP-MS により検体受領直後及びその約 2 ヶ月後（測定期限後）にそれぞれの検体につき 2 回の測定を行い、各検体の濃度を内標準法により定量した。

均質性については一元配置の分散分析による F 検定で判定し、安定性については定量値（総平均）の変化量が±5%以内であるか否かで判断した。

### 4. 試験法

試験は〈別添〉「平成 25 年度 試験室間共同試験 計画書」に従って実施した。以下にその概要を示した。

試験に使用する Sb 標準溶液、Ge 標準溶液、4%酢酸、検量線溶液並びにそれらの調製法、装置及びその操作条件は、各試験機関の通常の試験業務と同様とした。いずれの測定法においても 1 検体につき 2 回の測定を行うこととした。ただし、試験実施者が適切な状態で測定または定量が行われていないと判断でき、かつ、その原因が明らかな場合は再測定を認めた。その他の計画書に記されていない条件等は任意とした。

#### 1) GF-AAS

操作法は食品衛生法の規定に従い、Sb は 217.6 nm、Ge は 265.2 nm で測定した。修飾剤の添加の有無、その種類及び添加量は任意とした。定量は絶対検量線法により行った。

#### 2) ICP-OES

操作法は食品衛生法の規定に従った。内標準元素の種類、測定波長、添加方法及び濃度は任意とした。定量は同一の測定結果を用い絶対検量線法と内標準法により行った。

#### 3) ICP-MS

リアクションモード（コリジョンモード）の使用の有無並びにその際のリアクションガ



スの種類及び流量、内標準元素の種類並びにその添加法及び濃度、測定イオン（定量イオン、確認イオン）の質量数等の条件は任意とした。定量は同一の測定結果を用い絶対検量線法と内標準法により行った。

## 5. 定量値の解析

各試験機関から収集した定量値のうち、各検体の少なくとも一方の定量値が定量下限値未満であった結果を除外したものを有効データとした。これらの有効データについて、ISO 5725-2<sup>11)</sup> 及び JIS Z 8402-2<sup>12)</sup> に基づいて Cochran検定（併行）、Grubbs検定（試験室間）を行い、精度の外れ値を求めた。また、検体の定量値（同検体2測定の平均値）が添加量の80～110%の範囲から外れたものを真度の外れ値とした。さらに、有効データから真度、併行精度（ $RSD_r$  %）及び室間再現精度（ $RSD_R$  %）の性能パラメーターを求めた。

各性能パラメーターの値は、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に従って、一元配置の分散分析により外れ値を棄却せずに求めた。各性能パラメーターの目標値はこのガイドラインを参考に、真度は80～110%、 $RSD_r$  は10%以下、 $RSD_R$  は25%以下とした。

## 6. 保存容器の材質による各元素の濃度変化

市販の Zn、Ga、Ge、Y、Cd、In、Sb 及び Pb 標準液（各 1000  $\mu\text{g/mL}$ ）を 200  $\mu\text{L}$  ずつ採り、4%酢酸を加えて 200 mL とした（1000  $\text{ng/mL}$ ）。この液を 20 mL 及び 2 mL 採り、4%酢酸を加えて 200 mL とした（100 及び 10  $\text{ng/mL}$ ）。これら 10、100 及び 1000  $\text{ng/mL}$  の溶液を硬質ガラス試験管とポリプロピレン（PP）製遠沈管各 5 本ずつに 10 mL ずつ分注し、2 時間静置したのち、PP 製 ICP-MS 測定用試料カップに移し、各溶液について Zn ( $m/z$

66)、Ga ( $m/z$  71)、Ge ( $m/z$  74)、Y ( $m/z$  89)、Cd ( $m/z$  114)、In ( $m/z$  115)、Sb ( $m/z$  121) 及び Pb ( $m/z$  208) のイオンカウント数 (cps) を ICP-MS で測定した。なお、Sb のメモリー効果に配慮して、ガラス製試験管と PP 製遠沈管の溶液を交互に測定した。さらに、元素ごとに PP 製遠沈管のイオンカウント数に対する硬質ガラス試験管のイオンカウント数の比を算出した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 試料の調製

PET 製品では添加剤の使用が少ないため、溶出液中に夾雑物はほとんど存在しない。そこで、今回の試験では浸出用液である 4%酢酸に Sb 及び Ge を添加したものを試料として試験室間共同試験を実施した。試料中の Sb 及び Ge 濃度は、食品衛生法における規格値を参考に設定した。

### 2. 検体の均質性及び安定性確認

検体の均質性及び安定性を確認するため、検体の受領直後及びその 2 ヶ月後（測定期限後）に各試料 10 検体を 2 併行で測定し、Sb 及び Ge の定量値（総平均）、分散比（F 値、検体間分散／併行分散）、濃度比を求めた。その結果を表 2 に示した。

試料の均質性については、受領直後の定量結果の F 検定により、すべての試料で検体間に濃度差がないと判定され、試料の均質性に問題がないことが確認された。

さらに、測定期限後の結果についても F 検定により検体間に濃度差はないことが確認された。また、いずれの試料も測定期限後の定量値が受領直後の定量値の 95～105%の範囲内であったことから安定性に関しても問題がないことが確認された。

表2 検体受領直後及び測定期限後の濃度、分散比及び濃度比

試料No.	元素	濃度 (ng/mL)	受領直後		測定期限後		濃度比 ②／①
			定量値① (ng/mL)	分散比 (F値)	定量値② (ng/mL)	分散比 (F値)	
1	Sb	60	60.3	2.29	58.8	1.69	98%
	Ge	78	78.5	0.83	79.4	0.54	101%
2	Sb	44	42.8	0.52	42.3	2.36	99%
	Ge	120	115	0.58	118	1.04	103%
3	Sb	85	81.4	0.79	85.2	0.60	105%
	Ge	95	99.4	1.36	98.9	0.08	99%

F値：（検体間分散, n=10）／（併行分散, n=2）、F境界値：3.02

### 3. 試験室間共同試験の結果

試験室間共同試験により得られた Sb 及び Ge の定量値と外れ値検定の結果を表3及び4に示した。これらの定量値について、測定法ごとに定量値及びその解析結果についての考察を行った。

#### 1) GF-AAS による試験結果

##### ①測定条件及び定量下限値

GF-AAS による試験については、Sb は9機関、Ge は7機関で実施した。各試験機関の測定条件及び定量下限値を表5に示した。

GF-AAS における Sb の測定では大部分の試験機関がパラジウム (Pd) 系化合物または硝酸銅を修飾剤として添加していたが、2機関は添加していなかった。一方、Ge の測定ではすべての試験機関が Pd 系化合物または硝酸ニッケルを修飾剤として添加していた。

Sb の定量下限値は2~50 ng/mL であり、規格値 (50 ng/mL) と同じ試験機関もあったが、すべての試験機関で適否判定が可能であった。Ge の定量下限値は1~50 ng/mL と Sb とほぼ同じであった。規格値は100 ng/mL と Sb の2倍であるため、いずれの試験機関でも適否判定が可能であった。

GF-AAS では検量線の直線範囲が他の測定法に比べて狭いため、Sb、Ge ともに3機関ず

つが、検体を2~10倍に希釈していた。

##### ②Sb 定量値とその解析

Sb 定量値とその解析結果を表6に示した。Sb の結果では、真度の外れ値が6つ (22.2%) 存在し、そのうち5つは試験機関 F と M の結果であった。試験機関 F はすべての検体の定量値が添加量よりも明らかに高かったことから、検量線が適切でなかった可能性が高い。一方、試験機関 M はすべての定量値が低く、検体間の差もほとんどなかった。

また、精度の外れ値は Cochran 検定で2つ (7.4%) 存在し、これらの結果を提出した試験機関では他の検体においても併行精度がやや悪かった。

真度は98~107%、 $RSD_F$  は2.6~6.4%、 $RSD_R$  は15.0~18.8%であり、 $RSD_R$  がやや大きかったが、いずれも目標値を満たしていた。

##### ③Ge 定量値とその解析

Ge 定量値とその解析結果を表6に示した。Ge の結果では、真度の外れ値が3つ (14.3%) 存在した (表6)。それらすべては試験機関 F の結果であり、Sb と同様にすべての検体の定量値が添加量よりも明らかに高かった。一般的に検量線溶液は Sb と Ge の混合溶液として調製されるため、この試験機関では検量線溶液の実際の濃度値 (実質値) が検量線作成

時に使用した濃度値（名目値）よりも低く、その結果として検体の定量値が高くなったと考えられた。一方、精度の外れ値はいずれの試料でも存在しなかった。

真度は101または103%、 $RSD_I$ は2.8~4.4%、 $RSD_R$ は9.2~10.5%といずれも目標値を満たしており、真度及び $RSD_R$ はSbと比べて良好であった。

表3 試験室間共同試験におけるSb定量値と外れ値検定の結果

測定法	試験機関	試料1		試料2		試料3	
		絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法
GF-AAS	E	57.8, 56.9	—	<u>54.8, 54.8</u>	—	90.8, 90.8	—
	F	<u>80.0, 80.0</u>	—	<u>59.0, 59.0</u>	—	<u>107, 106</u>	—
	H	62.7, 62.7	—	46.2, 48.3	—	81.5, 85.4	—
	I	64.9, 63.4	—	48.7, 45.3	—	83.2, 87.8	—
	L	59.2, 45.0**	—	39.4, 42.3	—	87.6, 81.7	—
	M	<u>41.8, 39.6</u>	—	36.2, 36.7	—	<u>48.4, 47.0</u> †	—
	P	58.1, 58.7	—	42.8, 41.7	—	77.9, 75.6	—
	Q	52.8, 59.7**	—	44.5, 52.1*	—	86.2, 88.7	—
	T	61.6, 61.4	—	48.4, 45.9	—	86.5, 87.4	—
ICP-OES (直接法)	B	56.4, 55.8	59.8, 55.4	<50, <50†	<50, <50†	86.6, 86.4	88.0, 82.9
	J	57.8, 58.8	55.2, 55.0	44.4, 45.4	42.4, 45.3	85.4, 86.0	82.1, 84.9
	N	58.7, 58.7	58.0, 59.7	44.0, 44.4	44.9, 44.7	83.2, 82.3	84.9, 81.1
	U	56.5, 50.4*	54.2, 49.5	39.9, 43.8	39.8, 44.2	69.2, 84.1**	66.1, 78.9
	V	<u>76.8, 74.4</u> †	<u>77.8, 74.1</u>	<u>55.5, 56.6</u>	<u>51.6, 60.0</u>	<u>108, 109</u> †	<u>107, 116</u>
ICP-OES (濃縮法)	A	62.4, 64.5	61.2, 65.1	47.5, 46.7	48.7, 46.7	89.6, 90.5	91.0, 89.8
	C	<u>73.9, 78.4</u>	<u>73.3, 77.5</u>	<u>53.7, 52.8</u>	<u>53.4, 52.7</u>	<u>109, 102</u>	<u>109, 102</u>
	F	<50, <50†	<50, <50†	<50, <50†	<50, <50†	<50, <50†	<50, <50†
	H	<u>34.1, 44.5</u>	<u>33.4, 43.6</u>	<u>30.3, 30.6</u>	<u>29.3, 30.7</u>	<u>65.7, 58.9</u>	<u>64.3, 58.5</u>
	M	<u>45.3, 48.6</u>	<u>40.9, 44.0</u>	39.5, 36.6	<u>35.7, 33.5</u>	<u>62.7, 70.7</u>	<u>57.0, 64.0</u>
	Q	59.1, 62.0	59.7, 59.9	<u>51.7, 45.8</u>	51.0, 44.6	79.1, 96.6	<u>92.0, 103</u>
	T	56.7, 52.6	55.9, 53.2	40.3, 40.9	40.1, 38.5	75.4, 79.6	73.0, 80.5
ICP-MS	I	<u>73.7, 71.8</u>	<u>76.0, 71.9</u>	<u>53.2, 54.7</u>	<u>54.0, 54.6</u>	<u>98.6, 97.5</u>	<u>97.9, 97.2</u>
	J	58.5, 59.0	60.0, 61.0	42.9, 43.2	44.7, 44.6	81.9, 82.0	85.3, 84.4
	L	61.3, 62.5	61.0, 61.0	48.1, 47.9	46.1, 46.7	90.3, 89.9	87.0, 87.2
	N	57.0, 56.6	54.3, 53.1	42.8, 42.4	41.5, 43.3	85.4, 84.6	81.2, 81.3
	P	52.4, 53.1	59.0, 57.8	39.7, 39.9	42.2, 42.4	74.7, 74.6	83.9, 83.5
	Q	60.8, 64.5	62.0, 64.8	<u>52.8, 51.8</u>	<u>54.1, 52.3</u>	<u>94.3, 97.9</u>	<u>96.6, 95.9</u>
	S	<u>67.8, 67.7</u>	<u>70.2, 70.8</u>	<u>49.6, 49.9</u>	<u>51.8, 52.3</u>	<u>96.6, 95.9</u>	<u>99.2, 100</u>
	T	54.5, 57.2	53.6, 55.8	43.3, 42.4	42.4, 41.6	84.6, 82.9	85.1, 83.5
	U	<u>67.9, 66.6</u>	64.0, 62.3	<u>49.5, 49.4</u>	45.0, 45.8	<u>94.5, 93.6</u>	91.7, 88.1
	W	58.9, 57.5	61.0, 60.4	42.3, 42.4	44.9, 44.9	83.0, 79.9	85.3, 84.6

単位: ng/mL

‡: いずれかまたは両方の定量値が定量下限値未満であったため解析に使用せず

—: 外れ値（真度）、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)]$ の値が80%未満または110%を超える

\*: Cochran検定で異常値と判定（危険率<5%）

\*\* : 外れ値（精度）、Cochran検定で異常値と判定（危険率<1%）

†: Grubbs検定で異常値と判定（危険率<5%）

††: 外れ値（精度）、Grubbs検定で異常値と判定（危険率<1%）

表 4 試験室間共同試験におけるGe定量値と外れ値検定の結果

測定法	試験機関	試料 1		試料 2		試料 3	
		絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法
GF-AAS	F	<u>92.0, 93.0</u>	—	<u>142, 142</u>	—	<u>114, 114</u>	—
	H	75.8, 76.3	—	114, 111	—	96.1, 104	—
	L	72.8, 80.9	—	124, 132	—	97.0, 102	—
	M	76.6, 75.4	—	118, 116	—	94.4, 92.9	—
	P	82.9, 84.8	—	132, 132	—	89.8, 86.8	—
	Q	74.9, 65.1	—	116, 115	—	82.2, 83.1	—
	T	77.4, 76.2	—	110, 121	—	96.8, 95.3	—
ICP-OES (直接法)	B	<100, <100 <sup>‡</sup>	<100, <100 <sup>‡</sup>	122, 119	125, 119	<100, <100 <sup>‡</sup>	<100, <100 <sup>‡</sup>
	J	78.9, 79.3	75.7, 74.7	123, 124	118, 123	96.2, 97.1	92.8, 95.9
	N	80.4, 80.2	79.3, 81.3	127, 127	128, 127	98.4, 97.8	100, 96.2
	U	78.4, 76.4	76.5, 77.3	118, 121	121, 128	95.4, 101	93.8, 91.0
	V	77.8, 82.5	77.3, 81.4	121, 125	117, 133	92.8, 97.7 <sup>*</sup>	94.0, 103 <sup>*</sup>
ICP-OES (濃縮法)	A	77.4, 81.0	75.9, 81.0	124, 125	126, 125	97.9, 96.7	99.4, 95.9
	C	75.3, 75.2	74.6, 74.4	119, 117	119, 118	91.8, 92.2	91.9, 92.7
	E	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>
	F	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>	<50, <50 <sup>‡</sup>
	H	<u>15.6, 12.5<sup>*</sup></u>	<u>15.6, 12.6<sup>*</sup></u>	<10, 14.5 <sup>‡</sup>	<10, 14.9 <sup>‡</sup>	<10, <10 <sup>‡</sup>	<10, <10 <sup>‡</sup>
	M	<10, 10.5 <sup>‡</sup>	<10, <10 <sup>‡</sup>	<u>21.9, 18.8</u>	<u>19.7, 17.1<sup>†</sup></u>	<10, 11.2 <sup>‡</sup>	<10, 10.1 <sup>‡</sup>
	Q	69.9, 72.5	70.2, 72.5	112, 110 <sup>*</sup>	109, 105	95.2, 95.4	<u>110, 101</u>
	T	<10, 17.7 <sup>‡</sup>	<10, 18.1 <sup>‡</sup>	<u>40.4, 23.0</u>	<u>40.2, 21.7<sup>**</sup></u>	16.9, <10 <sup>‡</sup>	16.6, <10 <sup>‡</sup>
ICP-MS	I	76.7, 77.8	79.5, 76.9	119, 120	121, 120	94.9, 93.3	91.5, 92.7
	J	76.4, 77.7	76.8, 78.7	121, 120	120, 119	92.5, 92.4	95.0, 93.7
	L	76.8, 78.0	76.9, 76.3	129, 129	125, 124	102, 101	97.1, 103
	N	82.6, 81.7	79.9, 78.3	130, 130	124, 129	103, 101	98.1, 99.0
	P	70.3, 70.0	77.0, 74.9	115, 114	114, 117	84.4, 84.4	93.7, 92.6
	Q	75.4, 76.2	76.9, 77.6	124, 125	127, 128	92.8, 91.8	95.7, 97.2
	S	77.0, 76.6	79.8, 80.2	119, 117	123, 122	93.9, 93.5	97.0, 96.4
	T	79.9, 80.0	75.8, 75.8	122, 123	115, 116	95.6, 94.7	91.7, 90.2
	U	80.4, 78.6	79.9, 78.4	115, 116	126, 125	96.8, 97.4	101, 98.7
	W	79.6, 78.2	80.4, 79.9	122, 121	124, 124	96.8, 95.6	98.4, 100

単位: ng/mL

‡: いずれかまたは両方の定量値が定量下限値未満であったため解析に使用せず

\_ : 外れ値 (真度)、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)]$  の値が 80%未満または 110%を超える

\* : Cochran検定で異常値と判定 (危険率<5%)

\*\* : 外れ値 (精度)、Cochran検定で異常値と判定 (危険率<1%)

† : Grubbs検定で異常値と判定 (危険率<5%)

†† : 外れ値 (精度)、Grubbs検定で異常値と判定 (危険率<1%)