

201426016A

平成26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27(2015)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26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27(2015)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 13
六鹿 元雄

- <その1>ポリスチレン製器具・容器包装における揮発性物質試験の性能評価 . . 17
六鹿 元雄、菌部 博則

別添1 平成26年度 試験室間共同試験 計画書

- ーポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質材質試験ー 37

- <その2>ナイロン製器具・容器包装におけるカプロラクタム試験の性能評価 . . 49
六鹿 元雄、渡辺一成

別添2 平成26年度 試験室間共同試験 計画書

- ーナイロン製器具・容器包装のカプロラクタム試験ー 63

2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究 73
六鹿 元雄、阿部 裕

- <その1>植物油総溶出物量試験法の改良
ー植物油抽出法の検討及び改良試験法の検証ー 77

河村 葉子、中西 徹、渡邊 雄一、城市 香、川口 寿之

- <その2>ガスクロマトグラフィーを用いる試験法における
キャリアーガスの変更による影響 95

羽石 奈穂子

- <その3>アンチモン及びゲルマニウム溶出試験における
ICP-OES を用いた代替試験法の開発 113

六鹿 元雄、阿部 裕、田中 秀幸、城野 克広

- III. 研究成果の刊行に関する一覧表 131

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、ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質試験法、並びにナイロン製品のカプロラクタム試験法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。

ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質試験法については、GC-FID、GC/MS 及び HS-GC-FID の性能評価を行った。その結果、公定法に準拠した GC-FID の性能パラメーターの値は目標値を十分に満たしており、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。また、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。食品衛生法では採用されていない GC/MS の性能パラメーターの値は目標値を満たしており、規格試験法の代替法として十分に適用可能であった。しかし、GC-FID 及び GC/MS では試料の溶解液を直接注入するため装置が汚染されやすい。そのため、注入口部分の状態に注意を払う必要がある。一方、HS-GC-FID は性能パラメーターの値はいずれも目標値を満たしており、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、気相部を装置に注入するため汚染が少なく、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。

ナイロン製器具・容器包装のカプロラクタム試験法については、公定法及び GC/MS の性能を評価した。公定法の性能パラメーターの値は目標値を十分に満たしており、規格試験法として十分な性能を有していた。また、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。食品衛生法では採用されていない GC/MS については、絶対検量線法では一部の性能パラメーターの値が目標値を満たさなかったが、内標準法は規格試験法の代替法として十分に適用可能であった。ただし、いずれの測定法においても、注入量や注入口部分の状態によっては、ピーク割れやキャリーオーバー等の問題が発生し、性能に影響を与える可能性があるため注意が必要である。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、植物油総溶出物量試験法の改良、ガスクロマトグラフィーを用いる試験法におけるキャリヤーガスの変更による影響及びアン

チモン (Sb) 及びゲルマニウム (Ge) 溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発に関する検討を行った。

植物油総溶出物量試験法について改良では、EN1186-2 オリーブ油総溶出物量試験法のうち、試料中の残存植物油の抽出法について検討を行った。その結果、内標準を加えたシクロヘキサンに浸漬し、40℃で120分間の振とう抽出を1回行うという簡便な抽出法で、残存植物油量を求められることを明らかにした。昨年度の検討結果と併せて、操作が簡便でしかも有害試薬を使用しない植物油総溶出物量試験法を確立した。さらに、6種類の試料を用いて本試験法と EN 法の同等性を検証した結果、得られた植物油総溶出物量及びその標準偏差は極めて良く一致し、両者は同等の試験法であることが確認された。

GC を用いる試験法におけるキャリアーガスの変更による影響では、食品衛生法における器具・容器包装の規格試験法のうち、GC-FID 及び GC-NPD を用いる試験について、キャリアーガスの違いによる影響を確認した。GC-FID による試験では、一部でキャリアーガスにより測定対象物のピーク形状または面積に変化が認められたが、適否判定に支障をきたすほどではなかった。いずれの試験法においても、キャリアーガスに関わらず規格試験法として十分な性能を示した。また、キャリアーガスに N₂ が規定されていない GC-NPD を用いるアミン類試験では、代替試験法として N₂ キャリヤーガスが適用可能であった。しかし、トリエチルアミンの保持時間付近に複数のピークが認められたため、慎重に定性を行う必要があった。

Sb 及び Ge 溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発では、試験溶液を濃縮して測定する蒸発乾固法及びキレート法、試験溶液に Sb 及び Ge を添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法について検討し、その適用性を検証した。蒸発乾固法では、Sb 及び Ge の揮散を防ぐ方策を見出すことができなかった。キレート法は代替法として十分な性能を有していたが、公定法では使用しないキレート繊維や試薬・試液が必要であった。また、これらの試験溶液を濃縮する方法では、試験溶液中の Sb 及び Ge の化学形態によっては回収できない場合があると考えられた。一方、標準添加法及び既知量添加法は代替法として十分な性能を有していた。これらは大部分の試験機関で実施することが可能であり、代替法として有用と考えられた。ただし、測定条件の設定を慎重に行う必要がある。

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、おもちゃ及び洗淨剤（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、これらの代替法による試験の実施を希望する試験機関も存在する。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、本年度はポリスチレン製器具・容器包装における揮発性物質試験法、並びにナイロン製器具・容器包装におけるカプロラクタム試験法について、民間の登録検査機関及び公的衛生研究所等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。そのため、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、本年度は植物油総溶出量試験法の改良、ガスクロマトグラフィーを用いる試験法におけるキャリアガスの変更による影響及びアンチモン及びゲルマニウム溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発に関する検討を行った。

植物油総溶出量試験法の改良では、操作が極めて煩雑な欧州規格 EN 1186 のオリブ油総溶出量試験法の工程のうち、試料中の残存植物油の抽出法について検討を行った。さらに改良法と EN 法の同等性を検証した。

ガスクロマトグラフィーを用いる試験法におけるキャリアガスの変更による影響では、食品衛生法において GC-FID または GC-NPD を用いる試験について、同一装置、同一条件を用いキャリアガスのみを He と N₂ に換えて測定を行い、試験対象物質の保持時間、感度等のクロマトグラムの変化、検量線の範囲及び直線性を比較するとともに、それぞれの試験法としての性能を評価した。

アンチモン及びゲルマニウム溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発では、規格試験法の代替法の開発を目指し、試験溶液を濃縮する試験法として、蒸発乾固法及びキレート法、試験溶液に標準溶液を添加して定量する試験法として、標準添加法及び

既知量添加法について、代替法としての適用性を検証した。

B. 研究方法

1. 規格試験法の性能評価に関する研究

1) ポリスチレン製器具・容器包装における揮発性物質試験法の性能評価

①試験室間共同試験

PS製ペレット、アクリロニトリル・スチレン共重合 (AS) 樹脂製ペレット、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合 (ABS) 樹脂製ペレット検体とし、公的な衛生研究所など10機関の合計21機関において、GC-FID (公定法)、GC-FID (公定法変法)、GC/MS及びヘッドスペース (HS) -GC-FID及びHS-GC/MSにより検体中のトルエン (TO)、エチルベンゼン (EB)、イソプロピルベンゼン (iPB)、プロピルベンゼン (PB) 及びスチレン (ST) の各濃度を測定した。

②性能評価

成分ごとに定量値の解析を行い、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の値を算出し、各試験法の性能を検証した。

試験法ごとに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) を行った。これらの検定の結果、外れ値とされたものを外れ値 (精度) とした。また、定量結果 (同検体2測定の平均値) が推定含有量の70~120%の範囲から外れたものを外れ値 (真度) とした。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の値は一元配置の分散分析により求め、真度は70~120%、 RSD_r は10%以下、 RSD_R は25%以下を目標値とした。

2) ナイロン製器具・容器包装におけるカプロラクタム試験法の性能評価

①試験室間共同試験

3種のカプロラクタムの20%エタノール溶

液 (11、15及び17 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を検体として、公的な衛生研究所など9機関の合計20機関において、GC-FID (公定法)、GC-FID (公定法変法) 及びGC/MSにより測定し、検体中のカプロラクタム濃度を絶対検量線法と内標準法で定量した。内標準はヘプタラクタムを用いた。

②性能評価

各試験機関から収集した定量値について、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) を行った。これらの検定の結果、外れ値とされたものを外れ値 (精度) とした。また、定量結果 (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外れ値 (真度) とした。真度、 RSD_r %及び RSD_R の性能パラメーターの値は一元配置の分散分析により求め、真度は80~110%、 RSD_r は10%以下、 RSD_R は25%以下を目標値とした。

2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究

1) 植物油総溶出量試験法の改良

①試料中の植物油抽出法の検討

シリコーンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、天然ゴム及びポリ塩化ビニル試料を用いて、抽出試験用試料を作成した。

シリコーンゴムの抽出試験用試料を用い、抽出溶媒、抽出温度、抽出時間、抽出回数及び定量法による植物油含有量の定量値の変化を比較し、最適な抽出条件を設定した。さらに、設定した抽出条件により他の抽出試験用試料の植物油含有量を測定し、他材質への適用性を確認した。

②改良法及びEN法の同等性の検証

確立した方法 (改良法) と欧州規格 EN 1186 のオリブ油総溶出量試験法 (EN法) を用いてシリコーンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、天然ゴム及びポリ塩化ビ

ニル試料の植物油総溶出物量を求めた。これらの試験結果を比較して同等性を検証した。

2) ガスクロマトグラフィーを用いる試験法におけるキャリアーガスの変更による影響

①ブランク溶液及び添加溶液の調製

市販のポリスチレン製コップ、市販のポリ塩化ビニル製ラップフィルム、市販のポリ塩化ビニリデン製ラップフィルム、市販のポリメタクリル酸メチル製調味料入れ、市販のナイロン製杓子、未使用のエポキシ樹脂塗装金属缶、市販のポリカーボネート製計量カップをブランク試料として用い、食品衛生法に従って試験溶液を調製した。これをブランク溶液とし、ブランク溶液に規格値相当の試験対象物を添加したものを添加溶液とした。これらの溶液を He 及び N₂ をキャリアーガスとする GC-FID または GC-NPD (He 法及び N₂ 法) により測定した。

②性能評価

ブランク溶液のクロマトグラムから選択性、試験対象物質の検量線から定量可能範囲、検量線の濃度及び直線性を比較した。さらに、同一の添加溶液を He 及び N₂ をキャリアーガスとした GC-FID または GC-NPD によりそれぞれ 1 日 2 試行で 5 日間測定し、添加溶液中の試験対象物質の濃度を定量した。一元配置の分散分析により真度、併行精度 (RSD_f) 及び室内再現精度 (RSD_i) を求めて比較した。真度は 70~120%、RSD_f は 10% 以下、RSD_i は 15% 以下を目標値とした。

3) アンチモン及びゲルマニウム溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発

①試験溶液の調製

PET 製使い捨てカップ (400 mL 容) を試料として食品衛生法に従って 4% 酢酸で 60°C 30 分間の溶出試験により得た溶出液または 4% 酢酸をブランク溶液とした。ブランク溶液に Sb 標準液及び Ge 標準液を添加したものを試験溶液とした。

②適用性確認と妥当性評価

蒸発乾固法、キレート法、標準添加法、既知量添加法により試験溶液中の Sb 及び Ge 濃度または酢酸濃度を測定し、各代替法の適用性を確認した。さらに、キレート法、標準添加法、既知量添加法では試験溶液中の Sb 及び Ge 濃度を 1 日 2 併行で日を変えて 5 回測定し、一元配置の分散分析により真度、併行精度 (RSD_f) 及び室内再現精度 (RSD_i) を求めた。真度は 80~120%、RSD_f は 15% 以下、RSD_i は 20% 以下を目標値としてその妥当性を評価した。

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) ポリスチレン製器具・容器包装における揮発性物質試験法の性能評価

①GC-FID (公定法) による試験結果

GC-FID (公定法) による試験は 15 機関で実施した。食品衛生法では約 25~125 µg/mL (1~5 mg/g に相当) の濃度範囲で検量線を作成することとされているが、各試験機関の定量下限値は 20~100 µg/g であり、いずれの試験機関においても規定されている最低濃度の 1/10 以下まで定量が可能であった。

各検体中の推定含有量はこれらの結果をもとに算出した数値であるため、真度は求めなかった。外れ値 (精度) については、ABS 検体の ST で 1 つ存在した。性能パラメーターの値は、RSD_f が 1.0~2.6%、RSD_R が 2.5~5.8% であり、十分に目標値を満たしていた。

本法は良好な回収率を示すことが報告されているため、各試験機関から得られた定量値は実際の含有量に近い値と考えられた。

②GC-FID (公定法変法) による試験結果

GC-FID (公定法変法) による試験は 3 機関で実施した。これらの結果については、データ数が少なく、公定法からの変更点が様々であるため、性能パラメーターによる評価は実施しなかった。

規定よりも保持時間が早かった試験機関、

カラム温度が公定法と異なる試験機関の定量値は、GC-FID（公定法）の結果とほぼ同じであった。一方、カラムやカラム温度が公定法と大きく異なる試験機関の結果は、AS 及び ABS 検体の EB の定量値が外れ値（真度）に該当した。また、ST の定量値は外れ値（真度）に該当しなかったが、PS 及び ABS 検体では定量値が推定含有量と比べて低く、AS 検体では高かった。

③GC/MS による試験結果

GC/MS による試験は 5 機関で実施した。各試験機関のカラム、カラム温度、スプリット比は様々であった。一方、各成分の定量イオンは 5 機関とも同じであり、TO、EB 及び PB は m/z 91、iPB は m/z 105、ST は m/z 104 を用いていた。定量下限値は、1 機関が 2 $\mu\text{g/g}$ 、その他の 4 機関は公定法と同じ 100 $\mu\text{g/g}$ であり、いずれの試験機関も試験の実施が可能であった。

外れ値（精度）は存在しなかったが、外れ値（真度）が 1 つ存在した。性能パラメーターの値は、いずれも目標値を満たしており、真度は 96.8～103.3% であり、公定法とほぼ同じ定量値が得られた。しかし、 RSD_f は 1.4～7.8%、 RSD_R は 4.9～13.0% であり、公定法と比べてやや大きく、特に、PS 検体中の ST では 2 機関の併行精度が悪かった。

④HS-GC-FID による定量値の解析

HS-GC-FID による試験は 10 機関で実施した。いずれの試験機関も衛生試験法・注解 2010 に準じた方法で測定を実施していたが、試料量、バイアル加熱条件、内標準の濃度などが試験機関ごとにやや異なっていた。定量下限値は 6.25～100 $\mu\text{g/g}$ であり、公定法の時と比較して全体的に定量下限値は低く、いずれの試験機関も試験は可能であった。

外れ値（真度）は 3 つ、外れ値（精度）は 5 つ存在し、その大部分は同一機関の結果であった。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、真度は 95.9～97.8%

と公定法よりもやや低く、 RSD_R は 8.1～13.5% と公定法よりもやや大きかった。これは 1 機関の定量値が他の試験機関よりも明らかに低いためであった。この試験機関の結果を棄却して解析を行ったところ、真度は 98.5～100.6%、 RSD_R は 3.3～6.9% となり、いずれも公定法とほぼ同じ値となった。

⑤HS-GC/MS による定量値の解析

HS-GC/MS による試験は 4 機関で実施した。これらの結果については、データ数が少なく、衛生試験法・注解 2010 に掲載されている条件から変更された部分が異なっていたため、性能パラメーターによる評価は実施しなかった。

溶媒に THF を用いた試験機関の PS 及び AS 検体の結果は推定含有量と比べて高かった。試験に用いた試料量が少なかった試験機関は、AS 検体の結果がやや高かった。測定条件の多くが衛生試験法・注解 2010 の条件と異なっていた試験機関の結果は全体的に高かった。一方、検出器を MS に変更したのみの試験機関では推定含有量に近い値が得られていた。

⑥各試験法の性能評価

公定法はいずれの性能パラメーターも目標値を満たしており、いずれの試験機関においても規定されている最低濃度の 1/10 以下まで定量が可能であった。以上から、公定法は規格試験法として十分な性能を有していると考えられた。

GC/MS 及び HS-GC-FID の試験は様々な測定条件で実施されたが、定量下限値及び定量値は公定法とほぼ同じであり、条件の違いによる差はみられなかった。性能パラメーターの値はいずれも目標値を満たしており、代替法として適用可能と考えられた。さらに、HS-GC-FID は装置への負担や使用する有機溶媒の量が少ないなどの利点を有する。また、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していることが判明した。

公定法変法では、公定法とほぼ同じ定量値が得られており、測定条件の軽微な変更に対

して十分な頑健性を有していた。しかし、カラムやカラム温度などの複数の測定条件を変更する場合は十分な精度管理が必要であった。

GC-FID 及び GC/MS では、試験溶液を複数回連続して注入すると、ST のキャリーオーバーがみられる、ST のピーク面積が減少する、シリンジが詰まるという症状の発生が報告された。これらの解決策として、注入用シリンジの洗浄を十分に行う、注入ロインサート取り換えを頻繁に行うなどの措置を行うとともに、定期的に標準溶液やブランクを注入し、ST のピーク面積の変化やキャリーオーバーの有無について確認を行うとよい。さらに、GC/MS では、イオン源部分についても定期的に交換または洗浄を行う必要がある。

2) ナイロン製器具・容器包装におけるカプロラクタム試験法の性能評価

①GC-FID（公定法）による試験結果

GC-FID（公定法）による試験は 15 機関で実施した。定量下限値は 1~5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であり、すべての試験機関が規格値（15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）の 1/3 以下まで定量可能であった。

絶対検量線法では、外れ値（真度）はなかったが、外れ値（精度）が 3 つ存在した。一方、内標準法では外れ値（真度）はなかった。さらに、絶対検量線法で定量値が低かった結果の大部分が内標準法では適切に補正されていた。

絶対検量線法における真度は 95.9~96.5%、 RSD_f は 3.3~5.4%、 RSD_R は 4.0~6.7% であり、十分に目標値を満たしていた。内標準法では、内標準の添加方法や濃度が試験機関により様々であったが、真度は 98.4~98.8%、 RSD_f は 2.1~2.8%、 RSD_R は 2.6~4.7% といずれの性能パラメーターも改善されていた。

②GC-FID（公定法変法）による試験結果

GC-FID（公定法変法）による試験は 3 機関で実施した。これらの結果については性能パラメーターによる評価は実施しなかったが、規定よりも保持時間が早かった試験機関、並

びにカラム、カラム温度が公定法と異なる試験機関の定量値は、絶対検量線法、内標準法ともに添加量とほぼ同じであった。一方、規定よりも注入量が多い試験機関は定量値が全体的にやや低い傾向があった。

③GC/MS による試験結果

GC/MS による試験は 13 機関で実施した。各試験機関におけるカラム及びカラム温度などの測定条件は様々であった。一方、カプロラクタムの定量イオンはいずれの試験機関も m/z 113 を用いていた。定量下限値は 1~5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であり、いずれの試験機関も試験は可能であった。定量下限値は GC-FID と比べて大きな違いはなかった。

絶対検量線法では、外れ値（真度）が 9 つと多く存在した。さらに、外れ値（精度）が 3 つ存在した。絶対検量線法における真度は 93.7~96.1%、 RSD_f は 6.7~14.4%、 RSD_R は 16.8~21.7% であり、検体 1 の RSD_f が目標値を満たさなかった。また、他の性能パラメーターの値も公定法と比べて劣っていた。一方、内標準法では外れ値（真度）、外れ値（精度）ともに存在しなかった。また、内標準の添加方法や濃度は試験機関により様々であったが、真度は 94.1~96.0%、 RSD_f は 2.0~4.4%、 RSD_R は 7.0~9.4% 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。

④各測定法の性能評価

公定法では絶対検量線法の定量値において精度の外れ値が存在したが、すべての性能パラメーターの値は目標値を満たしていた。内標準法では外れ値の数が減少し、性能パラメーターはすべて改善された。以上から GC-FID（公定法）は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。さらに、内標準法を用いるとその性能は格段に向上することが判明した。一方、実施した試験機関からピーク割れやキャリーオーバーが発生したという報告があったが、これらの問題に対しては注入部分の条件の見直しが有効な手段と考え

られた。

公定法変法については、サイズが異なるカラムの使用や、保持時間が規定から外れるようなキャリアーガス流量でも添加量に近い定量値が得られ、公定法は十分な頑健性を有していると考えられた。ただし、注入量を増やすと注入口部分の負荷が大きくなり、正確な定量値が得られなくなる可能性があった。

GC/MS では、絶対検量線法において外れ値（真度）が多く存在し、一部の RSD_r が目標値を満たさなかった。しかし、内標法では真度、精度ともに外れ値がなく、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、代替法として適用可能であった。GC/MS においても、公定法と同様にピーク割れ等の問題が発生することがあった。

2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究

1) 植物油総溶出量試験法の改良

① 試料中の残存植物油の抽出法の検討

シリコーンゴム試料を用い、植物油の抽出を試み、抽出溶媒、抽出温度、抽出時間、抽出回数などを検討した。

抽出溶媒としてシクロヘキサン、ヘキサン及びヘキサン・エタノール (95:5) を対象として比較した。その結果、オリーブ油の抽出量はシクロヘキサンで最も高かった。シクロヘキサンを用いて 40℃ で 15~360 分間の振とう抽出を行ったところ、抽出されたオリーブ油量はいずれの溶媒でも 60 分間で平衡に達した。そのため、抽出時間は 40℃ 120 分間の振とう抽出が適当と判断された。抽出回数については、絶対検量線法で定量するならば少なくとも 3 回の抽出を行う必要があった。一方、内標準法で定量を行うと 1 回の抽出で試料中の全オリーブ油量を算出することができた。そのため、内標準法を用いて定量することとした。ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、天然ゴム及びポリ塩化ビニル試料について、

設定した抽出条件が適用可能か否か確認したところ、いずれの試料においても残存する植物油量を正しく求められることが判明した。

以上から、昨年度検討した試料の恒量化及び試料中に残存する植物油の定量法と併せて、操作が簡便でしかも有害試薬を使用しない植物油総溶出物量試験法の改良法を確立した。

② 改良法と EN 法の同等性に関する検証

改良法と EN 法の同等性を検証するため、両法によりポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、シリコーンゴム及び天然ゴム製試料の植物油総溶出物量を求め、試験結果を比較した。いずれの試料においても、改良法と EN 法で得られた試料あたりの溶出物量及び植物油総溶出物量はよく一致していた。また、それぞれの標準偏差も十分に小さかった。このことから改良法は EN 法とほぼ同じ試験結果を得ることができ、その試験精度も同等であると結論された。

2) ガスクロマトグラフィーを用いる試験法におけるキャリアーガスの変更による影響

GC-FID を用いる揮発性物質、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチル、カプロラクタム及びエピクロロヒドリン試験法においては、 N_2 をキャリアーガスとして用いると揮発性物質試験法ではピークのテーリングが、カプロラクタム試験法ではピークのリーディングが認められたが、適否判定に支障をきたすほどの変化ではなかった。一方、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチル及びエピクロロヒドリン試験では、キャリアーガスによる違いは認められなかった。ブランク溶液を用いて選択性を確認した結果、いずれの試験においてもクロマトグラムに大きな変化はなく、妨害ピークも検出されなかった。

各試験法について性能評価を行ったところ、揮発性物質、塩化ビニル、塩化ビニリデン試験ではキャリアーガスの違いによる差は認められず、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。メタクリル酸メチル試験では He、カプロラクタム及びエピクロヒドリン試験では N₂ をキャリアガスとして用いるとやや性能が低下したが、性能パラメーターの値は目標値を満たしていた。

キャリアガスに N₂ が規定されていない GC-NPD を用いたアミン類試験では、各成分の保持時間に違いはなかったが、ベースラインの形状が異なり、ブランク溶液でトリエチルアミンの保持時間付近に複数のピークが認められたため、慎重に定性を行う必要があった。一方、性能パラメーターはいずれのキャリアガスにおいても目標値を満たしており、N₂ を用いた GC-NPD はアミン類の定性試験の代替試験法として適用可能であると考えられた。

3) アンチモン及びゲルマニウム溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発

①濃縮法

蒸発乾固法については、平成 25 年度の厚生労働科学研究では 7 または 8 機関において、試験室間共同試験実施したが、代替法として十分な性能は得られなかった。さらに今回、濃縮乾固時に用いる容器の材質について検討したが、十分な回収率は得られなかった。そのため、蒸発乾固法については有用な代替法を確立できなかった。キレート法については、試験溶液の pH 調整、キレート繊維への吸着時間、吸着した Sb 及び Ge の溶出溶媒について検討し、それぞれの最適な条件を設定した。本法は蒸発乾固法と比べて操作時間を大幅に短縮できた。Sb の真度がやや低かったが、内標準法により定量を行うと、性能パラメーターは目標値を満たしていた。

②添加法

標準添加法の性能を評価したところ、Sb、Ge ともに性能パラメーターの値は目標値を満たしていた。一方、Sb の定量値では 4 つ、Ge では 1 つ外れ値が存在した。Sb では測定波長の近傍にピークが存在するため、正確な

BG 補正が求められる。既知量添加法については、3 種類の添加濃度による試験の性能を評価したところ、0.1 µg/mL 添加における絶対検量線法による定量値では外れ値が Sb で 2 つ存在したが、Sb、Ge ともに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。0.2 µg/mL 添加における性能パラメーターの値は Sb、Ge ともに 0.1 µg/mL 添加とほぼ同じであった。一方、いずれの添加量においても内標準法による結果では、一部の性能パラメーターの値が目標値から外れており、0.2 µg/mL 添加では誤判定となる結果も 2 つ存在した。0.5 µg/mL 添加では、絶対検量線法、内標準法ともに一部の性能パラメーターの値が目標値から外れ、誤判定となる結果も多くみられた。標準添加法及び既知量添加法は代替法として十分な性能を有していた。これらは大部分の試験機関で実施することが可能であり、代替法として有用と考えられた。ただし、測定条件の設定を慎重に行う必要がある。

D. 結論

規格試験法の性能評価に関する研究として、ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質試験法、ナイロン製器具・容器包装のカプロラクタム試験法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。また、市販製品に残存する化学物質に関する研究として、植物油総溶出物量試験法の改良、ガスクロマトグラフィーを用いる試験法におけるキャリアガスの変更による影響及び Sb 及び Ge 溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発に関する検討を行った。

ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質試験法については、GC-FID、GC/MS 及び HS-GC-FID の性能評価を行った。その結果、公定法に準拠した GC-FID の性能パラメーターの値は目標値を十分に満たしており、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。また、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。しかし、試料の溶解液を直接注入するため装置が汚染されやすい。そのため、注入口部分の状態に注意を払う必要がある。食品衛生法では採用されていない GC/MS の性能パラメーターの値は目標値を満たしており、規格試験法の代替法として十分に適用可能であった。しかし、公定法と同様に装置の汚染について注意を払う必要がある。一方、HS-GC-FID は性能パラメーターの値はいずれも目標値を満たしており、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、気相部を装置に注入するため汚染が少なく、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。

ナイロン製器具・容器包装のカプロラクタム試験については、公定法及び GC/MS の性能を評価した。公定法の性能パラメーターの値は目標値を十分に満たしており、規格試験法として十分な性能を有していた。また、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。ただし、注入量の変更については影響を与える可能性があるため、慎重に検討する必要がある。また、注入口部分の状態によっては、ピーク割れやキャリーオーバー等の問題が発生することがあるが、これらの解決策として、注入条件の見直し、内標準による補正、シリンジ洗浄液の変更が有効である。食品衛生法では採用されていない GC/MS については、絶対検量線法では一部の性能パラメーターの値が目標値を満たさなかったが、内標準法は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、公定法と同様の問題が発生することがあるため、注意が必要である。

植物油総溶出物量試験法について改良では、EN1186-2 オリーブ油総溶出物量試験法のうち、試料中の残存植物油の抽出法について検討を行った。その結果、内標準を加えたシクロヘキサンに浸漬し、40℃で120分間の振とう抽

出を1回行うという簡便な抽出法で、残存植物油量を正しく求められることが判明した。昨年度の検討結果と併せて、操作が簡便でしかも有害試薬を使用しない植物油総溶出物量試験法を確立した。さらに、6種類の試料を用いて本試験法と EN 法の同等性を検証した結果、得られた植物油総溶出物量及びその標準偏差は極めて良く一致し、両者は同等の試験法であることが確認された。

食品衛生法における器具・容器包装の規格試験法のうち、GC-FID 及び GC-NPD を用いる試験について、キャリアーガスとして He 及び N₂ を用い、同一装置、同一条件で測定を行い、キャリアーガスの違いによる影響を確認した。GC-FID を用いる揮発性物質、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチル、カプロラクタム及びエピクロルヒドリン試験においては、N₂ をキャリアーガスとして用いるとピークのテーリングまたはリーディングが認められたが、適否判定に支障をきたすほどの変化ではなかった。いずれの試験法においても、キャリアーガスに関わらず規格試験法として十分な性能を示した。また、キャリアーガスに N₂ が規定されていない GC-NPD を用いるアミン類試験では、N₂ を用いても各成分の保持時間の変化はなく、性能パラメーターの値は目標値を満たしていた。

Sb 及び Ge 溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発では、試験溶液を濃縮して測定する蒸発乾固法及びキレート法、試験溶液に Sb 及び Ge を添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法について検討し、その適用性を検証した。試験溶液を蒸発させて乾固する蒸発乾固法では、Sb 及び Ge の揮散を防ぐ方策を見出すことができず、適用可能な方法を確立できなかった。試験溶液中の Sb 及び Ge をキレート繊維に吸着させて濃縮するキレート法は代替法として十分な性能を有していたが、公定法では使用しないキレート繊維や試薬・試液が必要であ

った。試験溶液に Sb 及び Ge を添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法は代替法として十分な性能を有していた。これらは特別な試薬や装置を必要とせず、大部分の試験機関で実施することが可能なため代替法として有用であると考えられた。

E. 健康被害情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 村上 亮ら：ポリエチレンテレフタレート製器具・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試験室間共同試験、食品衛生学雑誌、56、印刷中 (2015)
- 2) 柴田 博ら：ゴム製器具・容器包装における亜鉛試験の試験室間共同試験、食品衛生学雑誌、投稿中 (2015)

2. 講演、学会発表等

- 1) Mutsuga, M. : Food contact regulatory situation in Japan, Global Food Contact conference 2014 (2014.5)
- 2) 六鹿元雄：規格試験法の性能評価と改正に向けた取り組み、平成 26 年度 一般社団法人食品衛生登録検査機関協会 器

具・容器包装研修会 (2014. 10)

- 3) 阿部 裕ら：GC/MS を用いたフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響、第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014. 11)
- 4) 村上 亮ら：ポリエチレンテレフタレート製器具・容器包装におけるアンチモンおよびゲルマニウム溶出試験の試験室間共同試験、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 5) 柴田 博ら：ゴム製器具・容器包装における亜鉛溶出試験の試験室間共同試験、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 6) 中西 徹ら：植物油総溶出量試験法の改良 その 1 植物油定量法、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 7) 城市 香ら：植物油総溶出量試験法の改良 その 2 試料の恒量化、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 8) 阿部 裕ら：LC/MS/MS を用いたポリ塩化ビニル中のフタル酸エステル分析法、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)

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し、大部分の試験法で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 25 機関により、ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質試験法及びナイロン製器具・容器包装のカプロラクタム試験法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。

ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質試験法については、GC-FID、GC/MS 及び HS-GC-FID の性能評価を行った。その結果、公定法に準拠した GC-FID の性能パラメータの値は目標値を十分に満たしており、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。また、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。しかし、試料の溶解液を直接注入するため装置が汚染されやすいため、注入口部分の状態に注意を払う必要がある。食品衛生法では採用されていない GC/MS の性能パラメータの値は目標値を満たしており、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、公定法と同様に試料の溶解液を直接注入するため、注入口部分だけでなくイオン源部分の汚染についても注意を払う必要がある。また、HS-GC-FID の性能パラメータの値はいずれも目標値を満たしており、規格試験法の代替法として十分に適用可能であった。さらに、HS-GC-FID では気相部のみを装置に注入するため汚染が少なく、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。ただし、試料量や溶媒の設定には注意が必要である。

ナイロン製器具・容器包装のカプロラクタム試験法については、公定法及び GC/MS の性能を評価した。公定法の性能パラメータの値は目標値を十分に満たしており、規格試験法として十分な性能を有していた。また、測定条件の軽微な変更に対して十分な頑健性を有していた。ただし、注入量の変更については影響を与える可能性があるため、慎重に検討する必要があった。また、注入口部分の状態によっては、ピーク割れやキャリーオーバー等の問題が発生することがあるが、これらの解決策として、注入条件の見直し、内標準による補正、シリレンジ洗剤液の変更が有効である。食品衛生法では採用されていない GC/MS については、絶対検量線法では一部の性能パラメータの値が目標値を満たさなかったが、内標準法は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、GC/MS

においても公定法と同様にピーク割れやキャリーオーバー等の問題が発生することがあるため、注入口部分の条件設定に関しては十分な注意が必要である。

研究協力者

菌部博則：(一財) 日本文化用品安全試験所
渡辺一成：(一財) 化学研究評価機構
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
石原絹代：(一財) 日本食品分析センター
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
大坪昌広：静岡県環境衛生科学研究所
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
荻本真美：東京都健康安全研究センター
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
河村葉子：国立医薬品食品衛生研究所
神邊友宏：静岡市環境保健研究所
菊地 優：東京都健康安全研究センター
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
近藤貴英：さいたま市健康科学研究センター
齋藤敬之：(一財) 食品環境検査協会
櫻木大志：名古屋市衛生研究所
柴田 博：(一財) 東京顕微鏡院
清水 碧：神奈川県衛生研究所
城野克広：(独) 産業技術総合研究所
鈴木公美：東京都健康安全研究センター
清木達生：(一社) 日本海事検定協会
関戸晴子：神奈川県衛生研究所
高坂典子：(一財) 食品薬品安全センター
竹内温教：(一財) 食品分析開発センター
SUNATEC
竹中 佑：(一財) 日本文化用品安全試験所
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
外岡大幸：さいたま市健康科学研究センター
富田浩嗣：愛知県衛生研究所
中西 徹：(一財) 日本食品分析センター
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
原 貴彦：(一財) 食品環境検査協会
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
水野会美：(一財) 食品分析開発センター
SUNATEC
村上 亮：(公社) 日本食品衛生協会
山口未来：国立医薬品食品衛生研究所
若山貴成：名古屋市衛生研究所

健康危害情報

なし

研究発表

1. 論文発表

- 1) 村上 亮ら：ポリエチレンテレフタレート製器具・容器包装におけるアンチモンおよびゲルマニウム溶出試験の試験室間共同試験、食品衛生学雑誌、56、印刷中 (2015)
- 2) 柴田 博ら：ゴム製器具・容器包装における亜鉛試験の試験室間共同試験、食品衛生学雑誌、投稿中 (2015)

2. 講演、学会発表等

- 1) Mutsuga, M. : Food contact regulatory situation in Japan, Global Food Contact conference 2014 (2014.5)
- 2) 六鹿元雄：規格試験法の性能評価と改正に向けた取り組み、平成 26 年度 一般社団法人食品衛生登録検査機関協会 器具・容器包装研修会 (2014. 10)
- 3) 村上 亮ら：ポリエチレンテレフタレート製器具・容器包装におけるアンチモンおよびゲルマニウム溶出試験の試験室間共同試験、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 4) 柴田 博ら：ゴム製器具・容器包装における亜鉛溶出試験の試験室間共同試験、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)

知的財産権の出願・登録状況

なし

＜その1＞ポリスチレン製器具・容器包装における 揮発性物質試験の性能評価

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 菌部 博則 (一財) 日本文化用品安全試験所

A. 研究目的

ポリスチレン (PS) を主成分とする合成樹脂製の器具・容器包装では、モノマー試験として揮発性物質 (スチレン: ST、トルエン: TO、エチルベンゼン: EB、イソプロピルベンゼン: iPB、及びプロピルベンゼン: PB) の残存量が規制されている。その試験法は、試料をテトラヒドロフラン (THF) で溶解後、内標準としてジエチルベンゼン (DEB) を加えて試験溶液とする。これをガスクロマトグラフ・水素炎イオン化検出器 (GC-FID) で測定し、内標準法により得られた各成分の定量値から製品中に残存する各成分の濃度を算出し、適否判定を行う。一般の製品では各成分の濃度の合計が 5 mg/g 以下でなければならない。ただし、発泡 PS (熱湯を用いるものに限る) では各成分の濃度の合計が 2 mg/g 以下、かつ、ST 及び EB の濃度がそれぞれ 1 mg/g 以下とされている。

揮発性物質試験は PS を主成分とする合成樹脂製の器具または容器包装に適用される。PS を主成分とする合成樹脂製の器具または容器包装とは、基ポリマー中の ST 及び α -メチルスチレンの含有率が 50%以上のものであり¹⁾、主に PS を指すが、その他にもアクリロニトリル・スチレン共重合 (AS) 樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合 (ABS) 樹脂、ポリメタクリルスチレンなどでは ST の含有率が 50%以上の製品も多く、本規格の対象となる²⁾。

揮発性物質試験法については、パックドカラムから汎用性の高いキャピラリーカラムへの変更が検討され^{3,4)}、厚生労働省告示第 201 号により、キャピラリー GC 法が規格試験法

として採用された⁵⁾。本法は、溶解した試料を直接装置に注入しているため、試験溶液を注入するシリンジや装置の注入口部分がポリマーの付着により汚染されやすい。また、ABS 樹脂中のブタジエン成分は THF に溶解せず、試験溶液は懸濁状となる。そのため、不溶物も含めて装置に注入しなければならない。このように本試験法ではシリンジや注入口部分が汚染されやすく、その状態によっては揮発性物質のピーク形状や面積値が変化することがあるため、シリンジは十分に洗浄し、注入口インサートには不活性化したガラスウールを入れておくとともに、頻繁にインサートを交換するなどの対応策が示されている^{6,7)}。さらに、食品衛生法では、「規定の方法に代わる方法で、それが規定の方法以上の精度のある場合は、その方法を用いることができる。」としており、GC 条件等を変更した方法 (公定法変法) により、試験を実施している試験機関も存在する。しかし、本試験法については、これまでに試験室間共同試験は実施されておらず、規格試験としての真度や精度などの性能評価は行われていない。

その他に、PS 製品中の ST や TO などの分析法として、ガスクロマトグラフ・質量分析法 (GC/MS) やヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法 (HS-GC) が報告されている⁷⁻¹³⁾。GC/MS はイオン源部分の汚染が危惧されるため、試験溶液を直接注入する方法は推奨されていないが、GC-FID と比べて選択性が良く、同時に他の添加剤の一斉分析やオリゴマーなどの定性や定量を行うことが可能である⁸⁾。また、HS-GC は気相部分のみを装置に注入するため、装置への負担や汚染が少ない^{7,9)}。

10)。さらに近年ではヘッドスペースサンプラーの普及により、簡便で再現性に優れた分析が可能となっている。また、検出器としてMSを使用することでより選択性と感度の良い分析が可能となる。

そこで、PS製器具・容器包装の揮発性物質試験法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、公定法変法、GC/MS及びHS-GC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. 参加機関

試験室間共同試験の計画及びプロトコール作成には民間の登録検査機関、公的な衛生研究所など25機関が参加し、試験室間共同試験には民間の登録検査機関の11試験所、公的な衛生研究所など10機関の合計21機関が参加して実施した。

2. 検体

PS検体：PS製ペレット（PSJ-ポリスチレンペレット、SGP10、粒度74、PSジャパン(株)製）約10g

AS検体：AS製ペレット（STYLAC-AS、TYPE 767、粒度71、旭化成ケミカルズ(株)製）約10g

ABS検体：ABS製ペレット（デンカABS、GR-2000、電気化学工業(株)製）約10g

各検体は国立医薬品食品衛生研究所で10～15gに小分けし、褐色のガラス瓶に入れて濃度非明示で平成26年4月22日に各試験機関に配付し、試験は2ヶ月以内に実施した。

3. 検体の均質性及び安定性の確認

国立医薬品食品衛生研究所において配付直後とその2ヶ月後に食品衛生法に準じて各10検体を2併行測定し、内標準法により各成分を定量した。この定量値を使って検体の均質性及び安定性を確認した。

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

試験は「<別添1>平成26年度試験室間共同試験計画書」に従って、各検体につき2回の試験を行い、検体中のTO、EB、iPB、PB及びSTの各濃度を測定した。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、その原因が明らかでない場合は再測定を認めた。

試薬、試液、装置及び試験操作は、各試験機関における通常の試験業務と同様とした。また、いずれの試験法においても、各成分の定量は内標準としてDEBを用いた内標準法で行うこととした。

「<別添1>平成26年度試験室間共同試験計画書」に記載した各試験法の条件を以下に示した。

GC-FID（公定法及び公定法変法）

試験溶液の調製は食品衛生法に準じて行う。検量線溶液等は市販の標準液を使用して調製してもよいこととする。食品衛生法で規定されている測定条件を用いた場合は公定法、規定と異なる測定条件を用いた場合は公定法変法とする。

GC/MS

試験溶液の調製法は食品衛生法に準じて行い、GC/MSを用いて測定する。試験溶液の注入量及び測定条件等は任意とする。

HS-GC法

HS-GC-FIDまたはHS-GC/MSを用いて測定する。試験溶液の調製法、測定条件等は任意とする。

5. 定量値の解析及び性能の検証

食品衛生法の規格では、5種の各成分の濃度を求め、その合計により適否を判定するが、

今回は成分ごとに定量値の解析を行い、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の値を算出し、各試験法の性能を検証した。

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。

本試験室間共同試験で使用した検体は各成分の含有量の値付けがなされていないため、GC-FID (公定法) の有効データを用いて推定含有量を求めた。ただし、TO、PB 及び iPB はすべての試験機関で定量下限値未満であり、有効データが存在しなかったため、GC-FID (公定法) を実施した試験機関のうち、最も低い定量下限値から、これらの含有量を 20 µg/g 未満と推定した。PS 検体中の EB は含有量が少なく、定量下限値が低い 3 機関のみが定量可能であった。そのため、これら 3 機関の平均値を推定含有量とした。3 検体すべての ST、AS 検体及び ABS 検体の EB は 15 機関すべての平均値を推定含有量とした。各成分の推定含有量を表 1 に示した。

EB 及び ST の有効データについて、試験法ごとに ISO 5725-2¹⁴⁾ 及び JIS Z 8402-2¹⁵⁾ に基づいて Cochran 検定 (併行)、Grubbs 検定 (試験室間) を行った。これらの検定の結果、外れ値とされたものを外れ値 (精度) とした。

表 1 検体中の各成分の推定含有量

検体	推定含有量 (µg/g)				
	TO	EB	iPB	PB	ST
PS	< 20	38.9	< 20	< 20	272.8
AS	< 20	859.1	< 20	< 20	727.7
ABS	< 20	158.5	< 20	< 20	852.7

DEB : ジエチルベンゼン、TO : トルエン、
EB : エチルベンゼン、iPB : イソプロピルベンゼン、
PB : プロピルベンゼン、ST : スチレン

また、定量結果 (同検体2測定の平均値) が推定含有量の70~120%の範囲から外れたものを外れ値 (真度) とした。

真度、RSD_r 及び RSD_R の性能パラメーターの値は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」¹⁶⁾ 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70~120%、RSD_r は10%以下、RSD_R は25%以下とした。

C. 研究結果及び考察

1. 検体の選択

揮発性物質試験の対象は TO や ST などの揮発性物質であるため、認証標準物質は存在しない。また、市販の器具・容器包装では、各試験機関に配付するために適量の揮発性物質を含有する製品が複数個必要であるが、試験部位や製品ごとに揮発性物質の量が異なる可能性がある。また、粉末化による均質化はその操作の過程で揮発性物質が揮散してしまうおそれがある。そこで、今回の試験室間共同試験では、検体の均質性を考慮して、ペレット状の製品を検体として用いることとした。1 粒あたり 0.02 g 程度の大きさのペレットであれば、公定法で試験する際に必要となる 0.5 g は 30 粒程度となり、ペレット間で多少含有量に差があっても平均化されるため、試験室間共同試験を行うための均質性は確保できると考えた。

そこで、PS 製の市販ペレットに加え、AS 樹脂及び ABS 樹脂製の市販ペレットを購入し、各成分の含有量を GC-FID (公定法) により測定した。その結果、いずれのペレットからも TO、iPB 及び PB は検出されなかったが、EB 及び ST は数十から数百 µg/g 検出された。これらの量は規格値に比べて明らかに少なかったが、GC-FID で十分に定量可能な濃度であったことから公定法においても検量線範囲を低濃度側に広げることで十分に定量可