

<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、頻り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る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、その原因が明らかな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

能と考えられた。そのため、これら3種のペレットを検体として用いて試験室間共同試験を実施した。

2. 均質性及び安定性確認

各検体の均質性及び安定性を確認するため、検体の配付直後及びその2ヶ月後(測定期限後)に公定法により各10検体を2併行で測定し、各成分の定量値(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。

検体の均質性については、配付直後とその2ヶ月後の測定結果から、すべての検体で濃度差がないと判定された。また、10検体の各定量値の相対標準偏差を求めたところ、1.4~3.5%であった。このばらつきの大部分は操作誤差及び測定誤差によるものと考えられた

ため、ペレット(0.5g)の均質性についても問題がないと判断した。検体の安定性については、いずれの検体も配付2ヶ月後の定量値が配付直後の定量値の95~105%の範囲内であった。以上から、検体の均質性及び安定性に問題がないことが確認された。

3. 試験室間共同試験の結果

対象とした5成分のうち、iPB及びPBはすべての結果が定量下限値未満であった。TOはHS-GCによる試験で2機関から検出されたが、その他の試験法ではいずれも定量下限値未満であった。そのため、結果の解析はEBとSTの定量値についてのみ行った。試験室間共同試験により得られた各成分の定量値と外れ値検定の結果を表3及び4に示した。

表2 検体中の成分含有量の均質性及び安定性

検体	成分	配付前			配付2ヶ月後			含有量比(%) / ×100
		総平均 (µg/g)	分散比 (F値)	RSD _r (%)	総平均 (µg/g)	分散比 (F値)	RSD _r (%)	
PS	TO	<100	-	-	<100	-	-	-
	EB	<100	-	-	<100	-	-	-
	iPB	<100	-	-	<100	-	-	-
	PB	<100	-	-	<100	-	-	-
	ST	278	0.58	1.8	291	1.81	4.7	104.8
AS	TO	<100	-	-	<100	-	-	-
	EB	833	1.00	3.5	843	2.07	2.1	101.2
	iPB	<100	-	-	<100	-	-	-
	PB	<100	-	-	<100	-	-	-
	ST	708	1.07	2.6	695	0.99	2.1	98.1
ABS	TO	<100	-	-	<100	-	-	-
	EB	163	0.75	2.8	156	1.18	4.9	95.8
	iPB	<100	-	-	<100	-	-	-
	PB	<100	-	-	<100	-	-	-
	ST	859	1.67	1.4	818	2.95	1.9	95.2

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

-: 算出せず、RSD_r: 10検体の定量値の相対標準偏差

表3 試験室間共同試験 (GC-FID) における検体中の各成分の定量値と外れ値検定の結果

試験法	試験機関	PS検体中の濃度 (µg/g)					AS検体中の濃度 (µg/g)					ABS検体中の濃度 (µg/g)				
		トルエン	エチルベンゼン	イソプロピルベンゼン	プロピルベンゼン	スチレン	トルエン	エチルベンゼン	イソプロピルベンゼン	プロピルベンゼン	スチレン	トルエン	エチルベンゼン	イソプロピルベンゼン	プロピルベンゼン	スチレン
GC-FID (公定法)	A	<40, <40	<40, <40	<40, <40	<40, <40	283, 284	<40, <40	854, 846	<40, <40	<40, <40	738, 731	<40, <40	155, 155	<40, <40	<40, <40	858, 850
	B	<30, <30	40.4, 39.2	<30, <30	<30, <30	267, 274	<30, <30	914, 911	<30, <30	<30, <30	749, 746	<30, <30	157, 157	<30, <30	<30, <30	885, 887
	H	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	272, 268	<100, <100	856, 872	<100, <100	<100, <100	707, 725	<100, <100	161, 158	<100, <100	<100, <100	829, 823
	I	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	274, 269	<100, <100	850, 839	<100, <100	<100, <100	735, 717	<100, <100	162, 158	<100, <100	<100, <100	860, 863
	K	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	288, 280	<100, <100	874, 857	<100, <100	<100, <100	746, 735	<100, <100	170, 167	<100, <100	<100, <100	873, 867
	M	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	273, 266	<100, <100	897, 869	<100, <100	<100, <100	722, 701	<100, <100	159, 159	<100, <100	<100, <100	818, 838
	N	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	292, 275	<100, <100	846, 860	<100, <100	<100, <100	725, 737	<100, <100	164, 172	<100, <100	<100, <100	864, 866
	O	<20, <20	38.5, 39.3	<20, <20	<20, <20	276, 278	<20, <20	838, 836	<20, <20	<20, <20	721, 718	<20, <20	159, 158	<20, <20	<20, <20	857, 858
	P	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	227, 245	<100, <100	837, 839	<100, <100	<100, <100	713, 711	<100, <100	161, 162	<100, <100	<100, <100	836, 819
	Q	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	281, 295	<100, <100	856, 860	<100, <100	<100, <100	729, 741	<100, <100	164, 160	<100, <100	<100, <100	856, 863
	R	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	260, 268	<100, <100	828, 828	<100, <100	<100, <100	713, 702	<100, <100	160, 149	<100, <100	<100, <100	822, 809
	S	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	270, 277	<100, <100	862, 861	<100, <100	<100, <100	732, 730	<100, <100	157, 157	<100, <100	<100, <100	837, 838
	U	<30, <30	38.6, 37.3	<30, <30	<30, <30	277, 281	<30, <30	869, 886	<30, <30	<30, <30	731, 746	<30, <30	161, 165	<30, <30	<30, <30	868, 908**
	V	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	295, 293	<100, <100	873, 873	<100, <100	<100, <100	770, 760	<100, <100	154, 154	<100, <100	<100, <100	896, 904
Y	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	258, 240	<100, <100	841, 840	<100, <100	<100, <100	696, 704	<100, <100	136, 144†	<100, <100	<100, <100	817, 813	
GC-FID (公定法変法)	C	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	290, 291	<100, <100	884, 886	<100, <100	<100, <100	762, 770	<100, <100	163, 165	<100, <100	<100, <100	894, 900
	F	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	282, 286	<100, <100	901, 891	<100, <100	<100, <100	752, 755	<100, <100	162, 161	<100, <100	<100, <100	880, 872
	X	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<u>211, 203</u>	<100, <100	<u>1010, 1070</u>	<100, <100	<100, <100	<u>866, 854</u>	<100, <100	<u>104, 111</u>	<100, <100	<100, <100	830, 834

┃: [(定量値の平均値) / 推定含有量×100 (%)] の値が80%未満または110%を超える、外れ値(真度)に該当しない、GC-FID(公定法)は検定を実施せず

┃: [(定量値の平均値) / 推定含有量×100 (%)] の値が70%未満または120%を超える、外れ値(真度)に該当、GC-FID(公定法)は検定を実施せず

*: Cochran検定で異常値(危険率<5%)と判定、外れ値(精度)に該当しない(ただし、これに該当したデータは存在せず)

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

† : Grubbs検定で異常値(危険率<5%)と判定、外れ値(精度)に該当しない

†† : Grubbs検定で異常値(危険率<1%)と判定、外れ値(精度)に該当(ただし、これに該当したデータは存在せず)

GC-FID(公定法変法)はデータ数が少ないため、Cochran検定及びGrubbs検定を実施せず

表4 試験室間共同試験（GC/MS、HS-GC-FID及びHS-GC/MS）における検体中の各成分の定量値と外れ値検定の結果

試験法	試験機関	PS検体中の濃度 (µg/g)					AS検体中の濃度 (µg/g)					ABS検体中の濃度 (µg/g)				
		トルエン	エチルベンゼン	イソプロピルベンゼン	プロピルベンゼン	スチレン	トルエン	エチルベンゼン	イソプロピルベンゼン	プロピルベンゼン	スチレン	トルエン	エチルベンゼン	イソプロピルベンゼン	プロピルベンゼン	スチレン
GC/MS	D	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	261, 272	<100, <100	908, 882	<100, <100	<100, <100	757, 741	<100, <100	164, 165	<100, <100	<100, <100	893, 912
	I	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	263, 263	<100, <100	819, 813	<100, <100	<100, <100	705, 695	<100, <100	145, 150	<100, <100	<100, <100	837, 852
	M	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	191, 249	<100, <100	831, 801	<100, <100	<100, <100	696, 647	<100, <100	154, 152	<100, <100	<100, <100	809, 787
	N	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	261, 267	<100, <100	806, 818	<100, <100	<100, <100	706, 714	<100, <100	148, 151	<100, <100	<100, <100	825, 842
	X	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<u>294, 321</u>	<100, <100	864, 891	<100, <100	<100, <100	785, 849	<100, <100	174, 162	<100, <100	<100, <100	<u>1020, 1030</u>
HS-GC-FID	B	<30, <30	39.1, 40.4	<30, <30	<30, <30	278, 278	<30, <30	839, 850	<30, <30	<30, <30	766, 750	<30, <30	154, 157	<30, <30	<30, <30	844, 877
	K	<50, <50	<50, <50	<50, <50	<50, <50	<u>204, 178</u> ^{††}	<50, <50	<u>648, 628</u>	<50, <50	<50, <50	<u>452, 449</u> ^{††}	<50, <50	<u>127, 121</u> ^{††}	<50, <50	<50, <50	<u>521, 512</u> ^{††}
	M	<50, <50	<50, <50	<50, <50	<50, <50	264, 262	<50, <50	773, 727	<50, <50	<50, <50	718, 771	<50, <50	145, 153	<50, <50	<50, <50	763, 776
	N	12.0, 12.0	35.3, 36.6	<6.25, 6.25	<6.25, 6.25	278, 281	<6.25, <6.25	912, 912	<6.25, <6.25	<6.25, 7.31	731, 728	7.06, 7.13	160, 160	<6.25, <6.25	<6.25, <6.25	871, 878
	P	<25, <25	42.0, 40.2	<25, <25	<25, <25	292, 280	<25, <25	827, 854	<25, <25	<25, <25	709, 729	<25, <25	165, 167	<25, <25	<25, <25	850, 873
	Q	<25, <25	<50, <50	<50, <50	<50, <50	286, 278	<25, <25	818, 839	<50, <50	<50, <50	701, 728	<25, <25	148, 160	<50, <50	<50, <50	812, 833
	R	9.85, 9.59	40.4, 28.9 ^{**}	<6.25, <6.25	<6.25, <6.25	282, 271	<6.25, <6.25	843, 830	<6.25, <6.25	<6.25, <6.25	715, 720	<6.25, <6.25	157, 154	<6.25, <6.25	<6.25, <6.25	857, 851
	S	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	275, 268	<100, <100	862, 826	<100, <100	<100, <100	738, 713	<100, <100	157, 159	<100, <100	<100, <100	862, 835
	T	<20, <20	36.2, 37.3	<20, <20	<20, <20	274, 281	<20, <20	<u>964, 948</u>	<20, <20	<20, <20	807, 782	<20, <20	172, 164	<20, <20	<20, <20	896, 837
	U	<30, <30	35.5, 35.6	<30, <30	<30, <30	256, 268	<30, <30	837, 835	<30, <30	<30, <30	722, 717	<30, <30	161, 160	<30, <30	<30, <30	857, 865
HS-GC/MS	D	<50, <50	<50, <50	<50, <50	<50, <50	272, 264	<50, <50	862, 876	<50, <50	<50, <50	706, 719	<50, <50	158, 158	<50, <50	<50, <50	827, 829
	H	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<u>307, 302</u>	<100, <100	903, 873	<100, <100	<100, <100	758, 720	<100, <100	159, 149	<100, <100	<100, <100	839, 773
	W	<33, <33	<33, <33	<33, <33	<33, <33	240, 190	<33, <33	<u>1029, 913</u>	<33, <33	<33, <33	<u>874, 783</u>	<33, <33	167, 161	<33, <33	<33, <33	868, 863
	X	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<100, <100	<u>303, 309</u>	<100, <100	<u>1010, 960</u>	<100, <100	<100, <100	<u>851, 810</u>	<100, <100	<u>179, 184</u>	<100, <100	<100, <100	<u>983, 1010</u>

┆: [(定量値の平均値) / 推定含有量×100 (%)]の値が80%未満または110%を超える、外れ値(真度)に該当しない

┆: [(定量値の平均値) / 推定含有量×100 (%)]の値が70%未満または120%を超える、外れ値(真度)に該当

*: Cochran検定で異常値(危険率<5%)と判定、外れ値(精度)に該当しない(ただし、これに該当したデータは存在せず)

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

† : Grubbs検定で異常値(危険率<5%)と判定、外れ値に該当しない(ただし、これに該当したデータは存在せず)

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

HS-GC/MSはデータ数が少ないため、Cochran検定及びGrubbs検定を実施せず

1) 各試験機関で使用した試薬・試液等

食品衛生法の揮発性物質試験法では、約 25 ~ 125 µg/mL (1 ~ 5 mg/g に相当) の標準溶液を調製し、これらを用いて検量線を作成して定量を行うこととされているが、各成分の標準品は揮発性を有する液体であるため、その操作は煩雑である。一方、試験の対象である 5 種の揮発性物質を THF に溶解した混合標準液 (1000 mg/L) が市販されており、この市販品を希釈して標準溶液を調製する試験機関もある。

また、食品衛生法では内標準として DEB 試液を添加している。その DEB 試液は、DEB 1 mL を THF 100 mL に溶解し、さらに THF で 10 倍希釈して調製する。そのため、その濃度は 1 µg/mL となる。一方、DEB についても揮発性を有する液体であるため、1000 mg/L の THF 溶液 (DEB 標準液) が市販されているが、濃度の単位が異なる。この市販品を用いる試験機関では主に DEB 標準液を THF で 1 µg/mL に希釈し、これを DEB 試液として用いている。この場合、DEB の比重が 0.87 g/mL であるため、実際の濃度は DEB 試液よりもやや高くなる。しかし、DEB は内標準として添加しており、これらの濃度差はわずかであるため、定量値に影響を及ぼす可能性は低いと考えられた。

今回の試験室間共同試験では 21 機関中、標準溶液については 6 機関 (A、C、H、K、O 及び W)、DEB 試液については 4 機関 (試験機関 A、H、K 及び W) が市販の混合標準液から、残りの試験機関は標準品から調製を行っていた。しかし、市販の標準液の使用に関しては区別せずに結果を解析した。

2) GC-FID による試験結果

測定条件及び各成分の保持時間

GC-FID による試験は 18 機関で実施した。各試験機関の GC 条件を表 5 に示した。

試験機関 F はカラムの温度が規定とやや異なっていた。試験機関 X はカラム担体、カラム

サイズ、カラム温度が規定と異なっていたが、これは使用している装置では使用可能なカラムや注入方式が制限され、規定のカラムが使用できないためであった。また、18 機関中、11 機関が規定のカラム温度に洗浄用の昇温プログラムを追加していた。キャリアガスについては、いずれの試験機関も公定法に準拠した He または N₂ を使用しており、18 機関中 12 機関が He、残り 6 機関は N₂ を使用していた。

キャリアガス流量は約半数が 1.5 mL/min 程度であったが、試験機関 M と U はそれぞれ 0.89 及び 0.85 mL/min と他の試験機関と比べてやや低かった。また、試験機関 X は公定法で規定されるカラムよりも内径が大きいものを使用していたため、他の試験機関と比べて流量が大きかった。

キャリアガス流量の制御方法及び注入モードについては食品衛生法では規定されていないが、18 機関中 10 機関が定流量モード、8 機関が定圧モードでキャリアガス流量を制御していた。また、試験機関 X を除くすべての試験機関は、注入モードとしてスプリット方式を使用し、そのスプリット比は 5 : 1 ~ 40 : 1 であった。

各成分の保持時間を表 6 に示した。食品衛生法では内標準として添加した DEB の保持時間が約 11 分となるようにキャリアガス流量を調節することとされているが、試験機関 C は DEB の保持時間が 7.8 分と規定よりもやや早かった。試験機関 F はカラム温度が規定と異なり、初期温度 (60) のまま 3 分間保持したのち昇温しているため、規定の保持時間よりも遅かった。また、GC 条件が規定と大きく異なる試験機関 X の保持時間は、32.3 分とかなり遅かった。

以上から、GC-FID による試験を実施した 18 機関のうち、試験機関 C、F 及び X の 3 機関を GC-FID (公定法変法) とし、他の試験機関の GC-FID (公定法) の結果と区別して

表5 GC-FIDにおける各試験機関のGC条件

試験機関	カラム	カラム温度*1	キャリアーガス	キャリアーガス流量	スプリット比
A	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 -10 /min-220 (5 min)*3	He	1.4 mL/min	30:1
B	InertCap WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 -30 /min-220 (5 min)*3	He	1.7 mL/min (定圧)	5:1
C	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 -20 /min-200 (5 min)*3	N ₂	1.2 mL/min	10:1
F	DB-WAX*1	60 (3 min)-4 /min-100 -10 /min-150 *4	He	1.2 mL/min	40:1
H	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-200 (5 min)*3	He	1.5 mL/min (定圧)	20:1
I	InertCap WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150	He	1.2 mL/min	30:1
K	HP-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150	He	1.6 mL/min	15:1
M	TC-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 -10 /min-210 (2 min)*3	He	0.89 mL/min (定圧)	15:1
N	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 -30 /min-180 (5 min)*3	N ₂	1.32 mL/min (定圧)	25:1
O	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-200 (5min)*3	N ₂	1.49 mL/min (定圧)	20:1
P	Rtx-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 (5 min)-20 /min-220 (5 min)*3	He	1.51 mL/min	30:1
Q	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150	He	1.4 mL/min	10:1
R	InertCap WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 (1 min)-10 /min-220 (5 min)*3	He	1.42 mL/min (定圧)	30:1
S	InertCap Pure WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-200 (5 min)*3	He	1.2 mL/min	15:1
U	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 -30 /min-180 (1 min)*3	He	0.85 mL/min	5:1
V	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 (5 min)	N ₂	1.46 mL/min	30:1
X	DB-1*2	40 (15 min)-4 /min-140 -10 /min-200 (4 min)*4	N ₂	10 mL/min (定圧)	スプリットレス
Y	DB-WAX*1	60 -4 /min-100 -10 /min-150 (5 min)	N ₂	1.1 mL/min (定圧)	10:1

*1: 内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.5 μm (公定法で規定されているカラムサイズ)

*2: 内径0.53 mm, 長さ30 m, 膜厚5 μm

*3: 食品衛生法で規定されるカラム温度 (60 -4 /min-100 -10 /min-150) + カラム洗浄用の追加昇温

*4: 食品衛生法で規定されるカラム温度と異なる

表6 GC-FIDにおける各成分の保持時間

試験機関	保持時間(分)					
	DEB	TO	EB	iPB	PB	ST
A	11.4	5.0	6.7	7.8	8.8	10.1
B	10.5	4.2	5.8	6.8	7.7	9.0
C	7.8 ^{*2}	2.9	4.1	4.8	5.5	6.6
F ^{*1}	15.1 ^{*2}	6.9	9.4	10.8	12.0	13.6
H	11.0	4.5	6.2	7.2	8.2	9.5
I	11.3	4.9	6.6	7.6	8.6	10.0
K	11.1	4.8	6.5	7.5	8.4	9.7
M	12.8	6.0	7.9	9.1	10.1	11.5
N	12.2	5.4	7.3	8.5	9.5	10.9
O	11.0	4.5	6.2	7.2	8.2	9.5
P	11.0	4.6	6.2	7.3	8.2	9.5
Q	10.9	4.6	6.2	7.3	8.2	9.4
R	10.7	4.4	6.1	7.1	7.9	9.3
S	11.3	5.1	6.7	7.8	8.7	9.9
U	11.2	5.0	6.7	7.7	8.6	9.9
V	11.9	5.0	6.9	8.1	9.0	10.4
X ^{*1}	32.3 ^{*2}	17.1	24.1	28.7	30.3	26.5
Y	10.9	4.6	6.2	7.3	8.2	9.5

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

*1: 測定条件が食品衛生法の規定と異なる

*2: 食品衛生法で規定される保持時間(約11分)と異なる

表7 GC-FIDにおける各成分の定量下限値

試験機関	定量下限値(μg/g)				
	TO	EB	iPB	PB	ST
A	40	40	40	40	40
B	30	30	30	30	30
H	100	100	100	100	100
I	20	20	20	20	20
K	100	100	100	100	100
M	100	100	100	100	100
N	100	100	100	100	100
O	20	20	20	20	20
P	100	100	100	100	100
Q	100	100	100	100	100
R	100	100	100	100	100
S	100	100	100	100	100
U	30	30	30	30	30
V	100	100	100	100	100
Y	100	100	100	100	100
C*	100	100	100	100	100
F*	100	100	100	100	100
X*	100	100	100	100	100

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

*: 公定法変法

解析した。

定量下限値

各試験機関における定量下限値を表7に示した。

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。

公定法による定量値の解析

GC-FID (公定法) による 15 機関の定量値とその解析結果を表8に示した。4 機関が市販の混合標準液、3 機関が市販の DEB 試液を使用していたが、定量値に差はみられなかった。また、1 機関がオートサンプラーを用いず、手打ちで試験を行っていたが、同様に差はみられなかった。

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、GC-FID (公定法) では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 Cochran 検定によるものが 1 つ存在した。

性能パラメーターの値は、RSD_r 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。このように公定法は併行精度が良く、試験室間でのばらつきも少ない。また、既報の添加回収試験では 96 ~ 102% と良好な回収率が得られている³⁾。そのため、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。検体に含有されていなかった iPB 及び PB、並びに含有量が少なかった TO については性能パラメーターを得ることができなかったが、これらは EB 及び ST と類似の構造や性質を有するため、TO、iPB 及び PB についても EB 及び ST と同程度のパラメーターが得られるものと考えられた。

ABS 検体は THF に不溶のゴム成分を含むため、試験溶液は白濁し、他の検体と比べて溶解に要する時間が長い。しかし、試験機関

表 8 GC-FID (公定法) によるエチルベンゼン及びスチレンの定量値とその解析結果

試験機関	PS検体中の 含有量 (µg/g)		AS検体中の 含有量 (µg/g)		ABS検体中の 含有量 (µg/g)	
	EB	ST	EB	ST	EB	ST
	A	<40, <40	283, 284	854, 846	738, 731	155, 155
B	40.4, 39.2	267, 274	914, 911	749, 746	157, 157	885, 887
H	<100, <100	272, 268	856, 872	707, 725	161, 158	829, 823
I	<100, <100	274, 269	850, 839	735, 717	162, 158	860, 863
K	<100, <100	288, 280	874, 857	746, 735	170, 167	873, 867
M	<100, <100	273, 266	897, 869	722, 701	159, 159	818, 838
N	<100, <100	292, 275	846, 860	725, 737	164, 172	864, 866
O	38.5, 39.3	276, 278	838, 836	721, 718	159, 158	857, 858
P	<100, <100	227, 245	837, 839	713, 711	161, 162	836, 819
Q	<100, <100	281, 295	856, 860	729, 741	164, 160	856, 863
R	<100, <100	260, 268	828, 828	713, 702	160, 149	822, 809
S	<100, <100	270, 277	862, 861	732, 730	157, 157	837, 838
U	38.6, 37.3	277, 281	869, 886	731, 746	161, 165	868, 908 ^{*2a}
V	<100, <100	295, 293	873, 873	770, 760	154, 154	896, 904
Y	<100, <100	258, 240	841, 840	696, 704	136, 144	817, 813
有効データ数	3	15	15	15	15	15
平均値 (µg/g)	38.9	273	859	728	159	853
RSD _r (%)	-	2.6	1.0	1.1	2.0	1.1
RSD _R (%)	-	5.8	2.6	2.5	4.5	3.3
外れ値 (真度) 数 ^{*1}	-	0/15	0/15	0/15	0/15	0/15
外れ値 (精度) 数 ^{*2}	-	0/15	0/15	0/15	0/15	1/15

EB : エチルベンゼン、ST : スチレン、RSD_r : 併行精度、RSD_R : 室間再現精度

*1 : 外れ値 (真度) : [(定量値の平均値) / 推定含有量 × 100 (%)] の値が70%未満または 120%を超える結果

*2 : 外れ値 (精度) : Cochran検定 (*2a) またはGrubbs検定 (*2b) における異常値 (危険率 <1%) に該当する結果

間で定量値に差はみられず、RSD_r、RSD_R ともに PS 及び AS 検体とほぼ同じであった。このことから、公定法では試験溶液に不溶物が存在していても、定量値への影響はほとんどないことが分かった。

一方、公定法では試料の溶解液を直接装置に注入するため、シリンジやインサート内にポリマーが残りやすい^{6,7)}。今回の試験室間共同試験においても 3 機関から、試験溶液を複数回連続して注入すると ST のキャリア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。これらの症状は試験機関によって様々であったが、キャリアオーバーやピーク面積の減少は、ST についてのみ発生し、内標準の

DEB や他の成分では発生しなかった。この原因として注入用シリンジの洗浄不足、注入口インサートの汚染など、注入操作に関連する部分に問題があると考えられた。また、多数の試験を一度に行う場合は、インサート内にポリマーが蓄積され、その分解によるキャリアオーバーやポリマーへの吸着による感度の低下が発生することもある。そのため、注入用シリンジの洗浄を十分に行う、注入口インサートの取り換えを頻繁に行う、定期的に標準溶液を注入して ST のピーク面積に変化がないことを確認するなどの対応策を実施するとよい^{6,7)}。

公定法変法による定量値

GC-FID (公定法変法) による定量値とその

**表 9 GC-FID (公定法変法) によるエチルベンゼン及びスチレンの
定量値とその解析結果**

試験機関	PS検体中の 含有量 (µg/g)		AS検体中の 含有量 (µg/g)		ABS検体中の 含有量 (µg/g)	
	EB	ST	EB	ST	EB	ST
C	<100, <100	290, 291	884, 886	762, 770	163, 165	894, 900
F	<100, <100	282, 286	901, 891	752, 755	162, 161	880, 872
X	<100, <100	211, 203	1010, 1070*	866, 854	104, 111*	830, 834

*: 外れ値 (真度)、[(定量値の平均値) / 推定含有量×100 (%)] の値が70%未満または120%を超える結果

解析結果を表 9 に示した。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。

3 機関のうち、規定よりも保持時間が早かった試験機関 C、カラム温度が公定法と異なる試験機関 F の定量値は、GC-FID (公定法) の結果とほぼ同じであった。保持時間が多少ずれる程度の条件の変更であれば、性能に大きな変化は生じないと考えられた。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 X 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。

2) GC/MS による試験結果

測定条件

GC/MS による試験は 5 機関で実施した。各

試験機関の GC 条件を表 10 に示した。

機関 M と N は GC-FID (公定法) と同じカラムを用いており、カラム温度も同じであった。機関 D と I は公定法と同じ WAX 系のカラムを使用していたが、膜厚 0.25 µm ものを使用しており、カラム温度も GC-FID (公定法) と異なっていた。試験機関 X はジメチルシロキサン系カラムを使用しており、その長さ、膜厚も他の試験機関と異なっていた。

キャリアーガスはいずれの試験機関も He を用いていたが、キャリアーガス流量は、1.0 ~ 1.4 mL/min と公定法よりも全体的に若干低く設定されていた。これは GC/MS では検出器が真空状態であるため、GC-FID と同じ流量で測定すると保持時間が早くなり、各成分が十分に分離しないためと考えられた。いずれの試験機関もオートサンプラーを用いており、注入モードはスプリット方式で、そのスプリット比は 10 : 1 ~ 30 : 1 であった。

表 10 GC/MSにおける各試験機関のGC条件

試験機関	カラム及びカラム温度	キャリアーガス 流量	スプリット 比
D	InertCap Pure WAX (0.25 mm, 30 m, 0.25 µm) 50 (2 min)-5 /min-150	He, 1.0 mL/min	12: 1
I	DB-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.25 µm) 60 -6 /min-100 -10 /min-150	He, 1.0 mL/min	30: 1
M	TC-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -4 /min-100 -10 /min-210 (2 min)	He, 1.2 mL/min (定圧)	10: 1
N	DB-WAX (0.25mm, 30m, 0.5mm) 60 -4 /min-100 -10 /min-150 -30 /min-180 (5 min)	He, 1.32 mL/min (定圧)	25: 1
X	VF-1ms (0.25 mm, 60 m, 1 µm) 60 -10 /min-200 (4 min)	He, 1.4 mL/min	10: 1

表 1 1 GC/MSにおける各試験機関の測定イオン

試験機関	定量イオン						確認イオン					
	DEB	TO	EB	iPB	PB	ST	DEB	TO	EB	iPB	PB	ST
D	105	91	91	105	91	104	91, 117	92	106	120	120	78, 102
I	119	91	91	105	91	104	105	92	106	120	120	103
M	119	91	91	105	91	104	105, 134	65, 92	65, 106	77, 120	105, 120	78, 103
N	119	91	91	105	91	104	105	92	106	120	120	78
X	119	91	91	105	91	104	105	65	106	120	120	78

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

各試験機関の測定イオンを表 1 1 に示した。試験機関 D では内標準の DEB の定量イオン及び確認イオンは他の 4 機関と異なっていたが、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。このように定量イオン及び確認イオンは大部分の試験機関で共通しており、各成分のフラグメントパターンは装置や条件が異なってもほとんど変わらないと考えられた。

保持時間と定量下限値

各成分の保持時間と定量下限値を表 1 2 に示した。

試験機関 X を除いて、4 機関の保持時間のずれは 1 分以内に収まっていた。これらの試験機関の保持時間は、公定法と比較して、いずれも 1~2 分程度早かった。一方、試験機関

X は他の試験機関よりも長いカラムを使用していたため、いずれの成分も保持時間がやや遅かった。

定量下限値については、試験機関 I は 2 $\mu\text{g/g}$ と低かったが、その他の試験機関は公定法と同じ 100 $\mu\text{g/g}$ であった。そのため、いずれの試験機関も試験の実施が可能であった。

定量値の解析

GC/MS による 5 機関の定量値とその解析結果を表 1 3 に示した。PS 検体の EB はいずれの試験機関も定量下限値以下であったため、解析を行うことはできなかった。

外れ値（精度）は存在しなかったが、試験機関 X の結果の 1 つが外れ値（真度）に該当した。また、試験機関 X の定量値は他の試験機関と比べて全体的にやや高かった。

表 1 2 GC/MSにおける各成分の保持時間と定量下限値

試験機関	保持時間(分)						定量下限値($\mu\text{g/g}$)				
	DEB	TO	EB	iPB	PB	ST	TO	EB	iPB	PB	ST
D	9.5	3.9	5.4	6.3	7.1	8.2	100	100	100	100	100
I	10.5	3.8	5.7	7.0	7.9	8.6	2	2	2	2	2
M	10.3	4.2	5.7	6.7	7.5	8.9	100	100	100	100	100
N	10.1	3.9	5.4	6.5	7.3	8.6	100	100	100	100	100
X	13.0	8.0	9.7	10.8	11.3	10.2	100	100	100	100	100

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

表 1 3 GC/MSによるエチルベンゼン及びスチレンの定量値とその解析結果

試験機関	PS検体中の含有量 (µg/g)		AS検体中の含有量 (µg/g)		ABS検体中の含有量 (µg/g)	
	EB	ST	EB	ST	EB	ST
D	<100, <100	261, 272	908, 882	757, 741	164, 165	893, 912
I	<100, <100	263, 263	819, 813	705, 695	145, 150	837, 852
M	<100, <100	191, 249	831, 801	696, 647	154, 152	809, 787
N	<100, <100	261, 267	806, 818	706, 714	148, 151	825, 842
X	<100, <100	294, 321	864, 891	785, 849	174, 162	1020, 1030 ^{*1}
有効データ数	0	5	5	5	5	5
平均値 (µg/g)	-	264.2	843.3	729.5	156.5	880.7
真度 (%)	-	96.8	98.2	100.2	98.7	103.3
RSD _r (%)	-	7.8	1.9	3.6	2.7	1.4
RSD _R (%)	-	13.0	4.9	8.1	6.2	10.2
外れ値 (真度) 数 ^{*1}	-	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5
外れ値 (精度) 数 ^{*2}	-	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5

EB: エチルベンゼン、ST: スチレン、RSD_r: 併行精度、RSD_R: 室間再現精度

^{*1}: 外れ値 (真度)、[(定量値の平均値) / 推定含有量×100 (%)] の値が70%未満または 120%を超える結果

^{*2}: 外れ値 (精度): Cochran検定またはGrubbs検定における異常値 (危険率 <1%) に該当する結果

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_r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では試験機関M及びXの併行精度が悪かった。

今回の試験室間共同試験においては1機関から、前後2回の検量線でSTのみピーク面積比の乖離がみられたとの報告があった。これは、インサート内に蓄積されたポリマーにSTが吸着したためと考えられた。また、注入口部分の状態に関しては公定法と同様に注意が必要であり、注入用シリンジの洗浄を十分に行う、注入口インサートの取り換えを頻繁に行う、定期的に標準溶液を注入してSTのピーク面積に変化がないことを確認するなどの対応策が必要である。

4) ヘッドスペース法による試験結果

検出器及びヘッドスペース条件

HS-GCを用いた試験法は、衛生試験法・注解2010⁷⁾に収載されており、試料0.2gをHS用バイアルに量り取り、ジメチルホルムアミ

ド(DMF)を加えて密栓し、90℃で1時間加熱後、その気相部から0.5mLを採取してGCで測定する。本法は、公定法と同等の定量値が得られることが報告されている^{3,9,10)}。さらに、試料の溶解液を直接装置に注入せず、気相のみを注入するため、装置への負担が小さい。その他、使用する試料や有機溶媒の量も少ない。そのため、本法を用いた試験の実施を希望する試験機関も多い。

一方、本法におけるバイアルの加熱温度は90℃とやや高く、手打ちで注入を行うと注入量がばらつきやすい。HSオートサンプラーを用いることで、バイアルの加温から注入操作を自動化することが可能であり、注入量は安定するが、オートサンプラーは十分に普及していない。また、装置に注入する気相の量はオートサンプラーに装着されているサンプルループのサイズにより異なる。そこで、今回の試験室間共同試験では、HS条件、GC条件、検出器など、いずれの条件も任意とし、試験機関ごとに適切と思われる条件で試験を実施した。

各試験機関の検出器及びHS条件を表14

に示した。HS-GC による試験は 14 機関で実施し、10 機関が検出器として FID 検出器、4 機関が MS 検出器を用いていた。

試験機関 T 及び U は 10 mL 容のバイアルを使用していた。試験に用いた試料量は、大部分が 0.1 または 0.2 g と公定法の 1/2.5 ~ 1/5 であったが、試験機関 H は公定法の試験溶液を用いたため 0.025 g、試験機関 W はペレット一粒を用いたため 0.015 g とさらに少なかった。大部分の試験機関が溶媒として衛生試験法・注解と同じ DMF を使用していたが、試験機関 H は公定法の試験溶液をそのまま使用したため THF、試験機関 X は溶媒として DMF 及び THF を用いたところ、装置に不具合が発生したため水を用いていた。また、内標準の濃度は、6 機関が衛生試験法・注解と同じ 125 µg/mL であったが、他の試験機関は異なる濃度で実施していた。

バイアルの加熱温度及び時間は大部分が衛生試験法・注解に準拠した 90 ~ 60 分間であったが、試験機関 M 及び Q は 140 °C まで加熱していた。一方、試験機関 X は 50 °C で 15 分間と温度も低く、時間も短かった。気相部の注入量は 5 機関が 0.5 mL、9 機関が 1.0 mL であった。また、試験機関 T のみが手打ちで注入を行い、他の試験機関はバイアルの加熱及び注入をオートサンプラーで行っていた。

このように、HS-GC において、MS 検出器を用いた 4 機関のうち、試験機関 H 及び X は溶媒、試験機関 W は試料量が衛生試験法・注解の方法と異なっていたことから、MS 検出器を用いた 4 機関を他の試験機関の結果と区別して解析することとした。

GC 条件及び MS 条件

各試験機関の GC 条件を表 1 5 に示した。試験機関 X では、公定法の GC 条件と同様に使用可能なカラムや注入方式が装置により制限されるため、カラムサイズ、注入方式等が他の試験機関と大きく異なっていた。衛生試験法・注解 2010 では 0.32 mm i.d. × 30 m、膜厚 0.25 µm のカラムが採用されているが、大部分の試験機関では 0.25 mm i.d. × 30 m のものを使用しており、膜厚も 0.5 µm のものを使用した試験機関が多かった。キャリアーガスはすべての試験機関が He を使用し、その流量は 1.0 ~ 1.6 mL/min であった。スプリット比は大部分の試験機関では公定法とほぼ同じ 5 : 1 ~ 33 : 1 であったが、試験機関 D 及び S は 100 : 1 と大きかった。

MS 検出器により試験を行った 4 機関の測定イオンを表 1 6 に示した。各成分の定量イオンは 4 機関とも同じであった。また、DEB の定量イオン及び各成分の確認イオンも GC/MS による試験とほぼ同じであった。

表 1 4 HS-GCにおける各試験機関の検出器及びヘッドスペース条件

試験法	試験機関	検出器	バイアル容量 (mL)	試料量 (g)	溶媒	溶媒量 (mL)	内標準濃度	バイアル加熱条件		注入量 (mL)
								温度()	時間(分)	
HS-GC-FID	B	FID	22	0.1	DMF	2	50 µg/mL	90	60	1
	K	FID	20	0.2	DMF	2.1	50 µg/mL	90	60	1
	M	FID	20	0.2	DMF	1	125 µg/mL	140	60	0.5
	N	FID	20	0.2	DMF	1	125 µg/mL	90	60	1
	P	FID	20	0.2	DMF	1	125 µg/mL	90	60	0.5
	Q	FID	20	0.2	DMF	2	125 µg/mL	140	60	1
	R	FID	20	0.2	DMF	1	125 µg/mL	90	60	0.5
	S	FID	20	0.1	DMF	2	125 µg/mL	90	60	1
	T ^{*1}	FID	10	0.2	DMF	1.5	83.3 µg/mL	90	60	0.5
	U	FID	10	0.1	DMF	2	50 µg/mL	90	60	1
HS-GC/MS	D	MS	20	0.2	DMF	1	0.025 µL/mL	90	60	1
	H	MS	20	0.025 ^{*2}	THF ^{*2}	1 ^{*2}	50 µg/mL	90	60	1
	W	MS	20	0.015	DMF	1	25 µg/mL	90	60	0.5
	X	MS	22	0.2	水	10	0.005 µg/mL	50	15	1

DMF : ジメチルホルムアミド、THF : テトラヒドロフラン

*1 : オートサンプラーを使用せず

*2 : 公定法の試験溶液を使用、試料量は試験溶液 1 mL中の量

表 1 5 HS-GCにおける各試験機関のGC条件及び検出器

試験法	試験機関	カラム及びカラム温度	キャリアーガス流量	スプリット比	
HS-GC-FID	B	InertCap WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -4 /min-100 -10 /min-150 -30 /min-220 (5 min)	He 1.5 mL/min (定圧)	5:1	
	K	HP-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -4 /min-100 -10 /min-150	He 1.6 mL/min	10:1	
	M	TC-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -5 /min-150 -30 /min-180	He 1.3 mL/min (定圧)	12:1	
	N	DB-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -6 /min-150 -30 /min-180 (5 min)	N ₂ 1.32 mL/min (定圧)	25:1	
	P	DB-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.25 µm) 60 -5 /min-150 (1 min)-20 /min-200 (5 min)	He 1.3 mL/min	12:1	
	Q	DB-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -5 /min-150	He 1.3 mL/min	12:1	
	R	InertCap WAX (0.32 mm, 30 m, 0.25 µm) 60 -5 /min-150 (5 min)	He 1.3 mL/min (定圧)	12:1	
	S	InertCap Pure WAX (0.32 mm, 30 m, 0.25 µm) 60 (1 min)-5 /min-150 (5 min)	He 1.6 mL/min	100:1	
	T	HP-INNOWAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -4 /min-100 -10 /min-150 (5 min)	He 1.5 mL/min	33:1	
	U	DB-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -4 /min-100 -10 /min-150 -30 /min-180 (2 min)	He 1.5 mL/min (定圧)	5:1	
	HS-GC/MS	D	InertCap Pure WAX (0.25 mm, 30 m, 0.25 µm) 50 -2 /min-80 (5 min)-20 /min-150	He 1.0 mL/min	100:1
		H	VF-WAXms (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -4 /min-100 -10 /min-200 (5 min)	He 1.1 mL/min	10:1
		W	DB-WAX (0.25 mm, 30 m, 0.5 µm) 60 -4 /min-100 -40 /min-230	He 1.5 mL/min	12:1
X		VOCOL (0.25 mm, 60 m, 1.5 µm) 45 (4 min)-10 /min-200 (3.5 min)	He 60 psi (1 min)-30 psi	スプリット レス	

表 1 6 HS-GC/MSにおける各試験機関の測定イオン

試験機関	定量イオン						確認イオン					
	DEB	TO	EB	iPB	PB	ST	DEB	TO	EB	iPB	PB	ST
D	105	91	91	105	91	104	91	92	106	120	120	78
H	105	91	91	105	91	104	119	92	106	120	120	78
W	119	91	91	105	91	104	134	92	106	120	120	103
X	105	91	91	105	91	104	119	92	106	120	120	78

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

保持時間と定量下限値

各試験機関における保持時間と定量下限値を表 1 7 に示した。

DEB の保持時間は 14 機関中 8 機関では公定法で規定されている時間とほぼ同じであり、そのように流量などを調整したためと考えられた。一方、試験機関 K 及び X は遅く、機関 P、R、S 及び W はやや早かった。

定量下限値は 6.25 ~ 100 µg/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。

HS-GC-FID による定量値の解析

HS-GC-FID による 10 機関の定量値とその解析結果を表 1 8 に示した。PS 検体の EB は 4 機関が定量下限値以下であったため、6 機関の結果を用いて解析を行った。

外れ値（真度）は 3 つ存在し、いずれも試験機関 K の ST の結果であった。また、外れ値（精度）は 5 つ存在し、そのうち 4 つは試験機関 K 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。これは試験機関 K の定量値が他機関よりも明らかに低いためであった。試験機関 K では AS 及び ABS 検体

の EB の定量値も他の試験機関と比べて低いが、併行精度はそれほど悪くないことから、検量線が不適切であったと考えられた。そこで、試験機関 K の結果を棄却して解析を行った。その結果、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。また、PS 検体における EB の RSD_r が 9.2% とやや大きかったが、これは試験機関 R の併行精度が悪かったためであり、他の RSD_r は 2.0 ~ 3.0% と公定法と同様に良好であった。

HS-GC-MS による定量値の解析

HS-GC-MS による 4 機関の定量値を表 1 9 に示した。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 H の PS 及び AS 検体の結果は推定含有量と比べて、高かった。通常 HS 法におけるバイアル加熱温度は溶媒の沸点よりも低く設定するが、試験機関 H のバイアル加熱温度は 90 と THF の沸点（66）よりもやや高かった。このことから、バイアル内の圧力が高くなり過ぎたため、注入量が安定しなかったことが原因と推察さ

表 1 7 HS-GCにおける各成分の保持時間と定量下限値

試験法	試験機関	保持時間(分)						定量下限値(μg/g)				
		DEB	TO	EB	iPB	PB	ST	TO	EB	iPB	PB	ST
HS-GC-FID	B	11.0	4.6	6.2	7.3	8.2	9.6	30	30	30	30	30
	K	15.1	6.1	8.8	10.3	11.6	13.3	50	50	50	50	50
	M	11.0	4.9	6.5	7.5	8.4	9.7	50	50	50	50	50
	N	11.1	5.3	6.9	7.9	8.7	9.8	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
	P	8.9	4.2	5.3	6.1	6.7	7.7	25	25	25	25	25
	Q	10.2	4.6	6.1	7.0	7.8	8.9	25	50	50	50	50
	R	8.4	4.0	5.0	5.7	6.4	7.3	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
	S	7.9	3.6	4.6	5.3	5.9	6.8	100	100	100	100	100
	T	10.6	4.4	6.0	7.0	7.9	9.2	20	20	20	20	20
U	11.8	5.1	6.9	8.0	9.0	10.4	30	30	30	30	30	
HS-GC/MS	D	11.5	3.8	5.4	6.6	7.6	9.2	50	50	50	50	50
	H	10.2	4.2	5.7	5.7	7.5	8.8	100	100	100	100	100
	W	9.9	3.9	5.4	6.4	7.1	8.4	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
	X	21.4	14.4	17.1	18.4	19.2	18.1	100	100	100	100	100

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

表 1 8 HS-GC-FIDによるエチルベンゼン及びスチレンの定量値とその解析結果

試験機関	PS検体中の含有量(μg/g)		AS検体中の含有量(μg/g)		ABS検体中の含有量(μg/g)	
	EB	ST	EB	ST	EB	ST
B	39.1, 40.4	278, 278	839, 850	766, 750	154, 157	844, 877
K	<50, <50	204, 178 ^{*1,2b}	648, 628	452, 449 ^{*1,2b}	127, 121 ^{*2b}	521, 512 ^{*1,2b}
M	<50, <50	264, 262	773, 727	718, 771	145, 153	763, 776
N	35.3, 36.6	278, 281	912, 912	731, 728	160, 160	871, 878
P	42.0, 40.2	292, 280	827, 854	709, 729	165, 167	850, 873
Q	<50, <50	286, 278	818, 839	701, 728	148, 160	812, 833
R	40.4, 28.9 ^{*2a}	282, 271	843, 830	715, 720	157, 154	857, 851
S	<100, <100	275, 268	862, 826	738, 713	157, 159	862, 835
T	36.2, 37.3	274, 281	964, 948	807, 782	172, 164	896, 837
U	35.5, 35.6	256, 268	837, 835	722, 717	161, 160	857, 865
有効データ数	6	10	10	10	10	10
平均値(μg/g)	37.3	266.7	828.6	707.3	151.1	813.5
真度(%)	95.9	97.8	96.4	97.2	95.3	95.4
RSD _r (%)	9.2	(100.2)	(98.5)	(100.6)	(98.9)	(99.2)
RSD _R (%)	9.4	(2.1)	(2.0)	(2.4)	(2.6)	(2.3)
外れ値(真度)数 ^{*1}	0/6	1/10	0/10	1/10	0/10	1/10
外れ値(精度)数 ^{*2}	1/6	1/10	0/10	1/10	1/10	1/10

EB : エチルベンゼン、ST : スチレン、RSD_r : 併行精度、RSD_R : 室間再現精度

*1 : 外れ値(真度) : [(定量値の平均値) / 推定含有量×100 (%)]の値が70%未満または120%を超える結果

*2 : 外れ値(精度) : Cochran検定(*2a)またはGrubbs検定(*2b)における異常値(危険率<1%)に該当する結果

()内は試験機関Kの結果を棄却して解析した場合の値

表 1 9 HS-GC/MSによるエチルベンゼン及びスチレンの定量値とその解析結果

試験機関	PS検体中の 含有量 (µg/g)		AS検体中の 含有量 (µg/g)		ABS検体中の 含有量 (µg/g)	
	EB	ST	EB	ST	EB	ST
D	<50, <50	272, 264	862, 876	706, 719	158, 158	827, 829
H	<100, <100	307, 302	903, 873	758, 720	159, 149	839, 773
W	<33, <33	240, 190	1029, 913	874, 783	167, 161	868, 863
X	<100, <100	303, 309	1010, 960	851, 810	179, 184	983, 1010

EB : エチルベンゼン、ST : スチレン

表 2 0 試験法ごとの真度、精度及び外れ値数

試験法	試験 機関数	成分	真度 (%)	RSD _F (%)	RSD _R (%)	外れ値数	
						真度	精度
GC-FID (公定法)	15	EB ^{*2}	-	1.0, 2.0	2.6, 4.5	0/30	0/30
		ST	-	1.1-2.6	2.5-5.8	0/45	1/45
GC/MS	5	EB ^{*2}	98.2, 98.7	1.9, 2.7	4.9, 6.2	0/10	0/10
		ST	96.8-103.3	1.4-7.8	8.1-13.0	1/15	0/15
HS-GC-FID ^{*1}	10	EB ^{*2}	98.5, 98.9	2.0, 2.6	4.2, 6.9	0/20	1/20
		ST	99.2-100.6	2.1-2.4	3.3-4.1	3/30	3/30

EB : エチルベンゼン、ST : スチレン、RSD_F : 併行精度、RSD_R : 室間再現精度

*¹ : HS-GC-FIDの真度、RSD_F及びRSD_Rは試験機関Kの結果を棄却して解析した場合の値

*² : PS検体のEBは検出率が低いため除外

れた。試験に用いた試料量が少なかった試験機関 W は、AS 検体の結果がやや高かった。この原因としては検体間のばらつきが考えられ、今回の試験では比較的含有量が多いペレットを試験に用いたためと推察された。試験機関 X の結果は全体的に高かったが、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ため、原因は分からなかった。一方、検出器を MS に変更した試験機関 D では推定含有量に近い値が得られていた。さらに、GC/MS の結果においても、大部分の試験機関で推定含有量に近い値が得られていたことから、HS 条件が適切であれば、検出器を MS に変更しても性能は大きく変化しないと考えられた。

4 . 各試験法の性能評価

各試験法における性能パラメーターと外れ値数を表 2 0 にまとめた。

今回の試験室間共同試験では検体の推定含

有量を公定法の結果から求めたため、公定法の真度については評価できなかったが、過去の添加回収試験では良好な回収率が示されているため³⁾、得られた定量値は実際の含有量に近い値と考えられた。公定法の RSD_F 及び RSD_R の値はいずれも目標値を満たしており、外れ値となる結果も少なかった。また、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。今回は検体として市販のペレットを用いたため、検体に含有されていなかった iPB 及び PB、並びに含有量が少なかった TO についての評価は行うことができなかったが、これらは EB 及び ST と類似の構造や性質を有するため、TO、iPB 及び PB についても EB 及び ST と同程度のパラメーターが得られるものと考えられた。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た。

公定法変法においては、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の必要性が示唆された。

GC/MS の試験は様々な測定条件で実施されたが、条件の違いによる差はみられなかった。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ることが判明した。RSD_F 及び RSD_R の値は公定法と比べると劣っていたが、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。また、定量下限値は GC-FID と同等であり、試験の実施が可能であった。以上から、GC/MS は代替法として適用可能と考えられた。

また、試料の溶解液を直接装置に注入する GC-FID 及び GC/MS では、3 機関から、試験溶液を複数回連続して注入すると、ST のキャリア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。症状は試験機関によって様々であったが、キャリアオーバーやピーク面積の減少は、ST についてのみ発生し、内標準の DEB や他の成分では発生しなかった。この原因として注入用シリンジの洗浄不足、注入用インサートへのポリマーの蓄積など、注入操作に関連する部分に問題があると考えられた。そのため、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アオーバーの有無について確認を行う必要がある。また、注入用シリンジの洗浄を十分に行う、注入用インサート取り換えを頻繁に行うなどの措置を行うとよい。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。

HS-GC-FID では 1 機関の結果が推定含有量から逸脱していたが、この試験機関の結果を棄却すると真度は 98.5 ~ 100.6% となり、公定法とほぼ同じ定量値が得られることが判明した。さらに、RSD_F 及び RSD_R の値は公定法と同等であり、いくつかの試験機関では定量下

限値が公定法よりも低く、すべての試験機関で試験の実施が可能であった。以上から、HS-GC-FID は代替法として適用可能と考えられた。さらに、本法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。そのため、複数の試験機関が本法を用いた試験の実施を希望していた。また、試験機関によって HS 条件や GC 条件が少し異なっていたが、それらの違いによる差はみられなかったことから、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。ただし、試料量や溶媒の設定には注意が必要であった。さらに、今回の試験室間共同試験では十分な検証はできなかったが、HS 条件が適切であれば、検出器を MS に変更しても性能は大きく変化しないと考えられた。

D. 結論

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、GC-FID (公定法)、GC/MS 及び HS-GC-FID の性能を評価した。

GC-FID (公定法) の性能パラメーターの値は極めて良好で、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、試験溶液を直接注入するため装置やシリンジが汚染されやすい。そのため、シリンジの十分な洗浄や注入用インサートの頻繁な取り換えを行う必要がある。

食品衛生法では採用されていない GC/MS についても、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、注入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。

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。ただし、試料量や溶媒の設定には注意が必要である。

E. 参考文献

- 1) 厚生省環境衛生局長通知環食第 160 号、食品、添加物等の規格基準の一部改正について (昭和 54 年 6 月 29 日)
- 2) 河村葉子、馬場二夫、食品安全セミナー 7、器具・容器包装 (ISBN4-8058-2127-2)、中央法規、p 61-66 (2002)
- 3) 河村葉子ら、食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究、平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金 総括・分担研究報告書、101-112 (2004)
- 4) 金子令子ら、キャピラリーGC による揮発性物質、カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル試験法の改良、東京健安研セ年報、55、111-115 (2004)
- 5) 厚生労働省告示 201 号、食品、添加物等の規格基準 (昭和 34 年厚生省告示第 370 号) の一部改正 (平成 18 年 3 月 31 日)
- 6) 河村葉子、器具・容器包装の規格基準とその試験法 (ISBN4-8058-2663-0)、中央法規、p 61-65 (2006)
- 7) 日本薬学会編、衛生試験法・注解 2010、(ISBN978-4-307-47039-1) 金原出版株式会社、p 618-619、p 624-626 (2010)
- 8) 河村葉子ら、食品用ポリスチレン製品に残存する未知物質の同定、食衛誌、39、110-119 (1998)
- 9) 杉田たき子ら、ヘッドスペース - ガスクロマトグラフィーによるポリスチレン製品用容器中の揮発性物質の分析、食衛誌、36、263-268 (1995)
- 10) 尾崎麻子ら、ヘッドスペース-GC によるポリスチレン製器具・容器包装中の揮発性物質試験の妥当性評価と実態調査 (1998 ~ 2014 年)、食衛誌、投稿中
- 11) 河村葉子ら、酸化防止剤含有ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンに対するガンマ線照射の影響、食品照射、38、11-22 (2003)
- 12) Abe, Y. et al, Volatile substances in polymer toys made from butadiene and styrene, American Journal of Analytical Chemistry, 4, 229-237 (2013)
- 13) Abe, Y. et al, Survey of volatile substances in kitchen utensils made from acrylonitrile-butadiene-styrene and acrylonitrile-styrene resin in Japan, Food Science & Nutrition, 2, 236-243 (2014)
- 14) ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2 : Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (1994)
- 15) JIS Z 8402-2、測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度) - 第 2 部 : 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法 (1999)
- 16) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第 0926001 号、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ついて、(平成 20 年 9 月 26 日)