

<別添 1 >

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）

分担研究課題
規格試験法の性能評価に関する研究

平成 26 年度
試験室間共同試験
計画書

ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質材質試験

平成 26 年 5 月 7 日

ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質材質試験

A 目的

ポリスチレン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、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン及びプロピルベンゼン）の残存量が規制されている。その試験法は製品中に残存する揮発性物質の濃度をガスクロマトグラフ・水素炎イオン化検出器（GC-FID）で定量し、適否判定を行うこととしている。

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。また近年では、ガスクロマトグラフ・質量分析装置（GC-MS）やヘッドスペースサンプラーの普及が進み、これらを用いた測定法が報告されている。

そこで、ポリスチレン製器具・容器包装の揮発性物質試験について試験室間共同試験を行い、試験法の性能を評価するとともに、汎用性または有用性が高いガスクロマトグラフ・質量分析法（GC/MS）、ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法（HS-GC）については代替法としての妥当性を確認することとした。

B スケジュール

- 実験計画の立案と調整・・・・・・・・研究代表者・解析者 各試験機関、第1回班会議
(4月～5月上旬)
- 検体の調製・・・・・・・・国立医薬品食品衛生研究所
- 検体の配付・・・・・・・・国立医薬品食品衛生研究所 各試験機関
(4月22日に配付)
- 各試験機関で定量・・・・・・・・(検体配付後2週間)
- 個々の結果の報告・・・・・・・・各試験機関 研究代表者 解析者
- 全体の結果を集約及び報告・・・・・・・・解析者による解析
第2回班会議(平成26年11月ごろ)
- 報告書の作成・・・・・・・・研究代表者・解析者(平成26年11月～)

C 測定に関する要件

検体の測定は以下の要件を満たす測定法または条件により実施すること。

試験に用いる測定法または機器は、規格試験を実施可能なものであること。

試験に用いる測定法または機器は、食品衛生法の規格試験が可能（定量下限値が規格値以下）であること。通常の業務で使用していない場合は概ね可能かどうかの判断でよいが、測定前に定量下限と検量線の確認を行うこと。

検体の測定は、通常の業務（他の化合物の試験等でもよい）で使用している機器または今

後の使用が見込まれる機器を用いて行うこと。ただし、長期間使用していない機器を用いる場合は、測定前に整備及び感度等の確認を行うこと。

試験は、その測定法に関する経験・知識を有する者またはその者から指導を受けた者が行うこと。

経験がある者（他の化合物の測定経験でも可）による測定の実施が望ましい。

経験が無いものが測定を実施する場合は、事前に操作法などを確認しておくこと。

検体の測定は検体受領後2ヶ月以内に実施すること。

可能であれば検体受領後1週間以内の実施が望ましい。

予定していた試験は可能な限り実施すること。

多数の測定法による試験を実施、突発的な他業務の遂行による遅延、機器の故障など、特段の事情により測定作業が遅延または試験が不可能となった場合は速やかに連絡すること。

試験は本計画書に従って行うこと。

測定及び定量は「I 測定方法」に従って行うこと。ただし、記載のない条件等については任意とする。

試験結果は研究終了後、1年間保存すること。

測定条件、検量線及び検体の測定データは平成28年3月末まで保存すること。

D 解析者

（一財）日本文化用品安全試験所 菌部 博則

【注意】研究代表者及び解析者は、本研究で知り得た各試験機関の情報・結果について守秘義務を負うものとする。また、研究代表者及び解析者本人は試験を実施しない。

E 参加機関及び機関コード

参加機関

東京都健康安全研究センター	埼玉県衛生研究所	神奈川県衛生研究所
長野県環境保全研究所	静岡県環境衛生科学研究所	静岡市環境保健研究所
愛知県衛生研究所	名古屋市衛生研究所	大阪府立公衆衛生研究所
大阪市立環境科学研究所	さいたま市健康科学研究所	
国立医薬品食品衛生研究所	（独）産業技術総合研究所	
（一財）化学研究評価機構	高分子試験・評価センター・東京事業所	
（一財）化学研究評価機構	高分子試験・評価センター・大阪事業所	
（一財）日本食品分析センター	多摩研究所	
（一財）日本食品分析センター	彩都研究所	
（一財）食品環境検査協会		（一財）日本冷凍食品検査協会
（公社）日本食品衛生協会		（一財）東京顕微鏡院
（一財）日本文化用品安全試験所		（一財）日本穀物検定協会
（一社）日本海事検定協会		（一財）千葉県薬剤師会検査センター
（一財）食品分析開発センターSUNATEC		（一財）食品薬品安全センター

合計 27 機関

【注意】試験を実施しない試験機関も含む

F 各試験機関で実施する試験項目と測定法

機関 Code	GC-FID	GC/MS	HS-GC-FID	HS-GC/MS
A		×	×	×
B		×		×
C		×	×	×
D	×		×	
E	×	×	×	×
F		×	×	×
G	×	×	×	×
H		×	×	
I			×	×
J	×	×	×	×
K		×		×
L	×	×	×	×
M				×
N				×
O		×	×	×
P		×		×
Q		×		×
R		×		×
S		×		×
T	×	×		×
U		×		×
V		×	×	×
W	×	×	×	
X			×	
Y		×	×	×
Z	×	×	×	×

【注意】ヘッドスペース-GC-FID法（HS-GC-FID）は、衛生試験法・注解 2010（p 618）の方法またはその変法を指す。ジクロロベンゼンを用いた公定法（シンジオタクチック PS 用）ではないので注意する。

G 試料の均質性及び安定性の確認

均質性確認

国立医薬品食品衛生研究所にて、各検体 10 検体を検体受領直後に公定法に準じて測定し、その定量値を用いて確認する。

安定性確認

国立医薬品食品衛生研究所にて、検体を受領した約 2 ヶ月後に均質性確認と同様に測定し、内標準法による定量値を用いて確認する。

H 検体の配付及び保管

検体配付時期の連絡

検体の配付予定時期は約 1 ヶ月前に、発送日はその 1 週間前に参加機関に連絡する。各試験機関は検体保管場所の確保、必要な器具類の購入、装置の動作確認、試薬の購入、標準原液の調製等の準備を適宜行うこと。

配付する検体

ポリスチレン、AS 樹脂、ABS 樹脂のペレット、各 1 検体（約 10 g）

検体の確認

セット数、検体数を確認し、問題があれば至急連絡すること。

検体の保管及び管理

検体は冷蔵庫内で保管する。

【注意】試験操作は、検体を室温まで戻してから行うこと。

検体の不足

何らかの事情により検体が不足して予定する試験が不可能となった場合は速やかに研究代表者に連絡すること。

I 測定方法

試験溶液の調製

1 検体から 2 つの試験溶液を調製する。

測定条件等

GC-FID のうち、食品衛生法で規定される測定条件で試験を行ったものを GC-FID（公定法）いずれかの条件を変更して試験を行ったものを GC-FID（公定法変法）として扱う。

GC-FID（公定法）の場合

食品衛生法に準拠。ただし、検量線溶液は市販の標準液を使用して調製してもよい。

食品衛生法で規定されていない条件は任意とする。

【注意】試験の際の検体の採取量は 0.450 ~ 0.550 g（約 0.5 g）とする。0.5 g = 30 粒程度（1 粒 = 0.017g）なので、粒単位で調整することが可能。切断して調整する必要はない。

GC-FID（公定法変法）の場合

HS-GC-FID 以外の GC-FID を用いた方法で測定する。試験溶液の注入量、操作条件は任意とする。

GC/MS、HS-GC-FID 及び HS-GC/MS の場合

GC-MS、HS-GC-FID または HS-GC-MS を用いて測定する。すべての条件は任意とする。

定量範囲

検体中の揮発性物質 2.5 ~ 125 µg/mL を定量可能な範囲で検量線を作成する。

【注意】食品衛生法における検量線範囲は 25 ~ 125 µg/mL だが、その 1/10 まで定量できるように検量線を作成する。検量線の作成方法は【参考 1】を参考にしてもよい。

【注意】今回の検体は濃度が低いので、高い濃度点を除いた検量線を作成し、定量してもよい。

定量に用いる検量線は 3 点以上の濃度点数により作成する。濃度及び間隔等は任意とする。

定量範囲の濃度を測定するために複数の検量線を用いてもよい（低濃度と高濃度で検量線を分けて定量してもよい）。

定量下限値が定量範囲に含まれる場合は、定量下限値を検量線の最低濃度としてよい。

定量上限値が定量範囲に含まれる場合であって、検体の濃度が定量上限値を超える場合は検体を適宜希釈して定量する。

定量法

測定法ごとに 1 検体につき 2 回の定量を行い、それぞれの定量値を報告する。

【注意】1 検体から 2 つの試験溶液を調製して測定する。同じ試験溶液を 2 回測定するわけではない。

【注意】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、その原因が明らかな場合は再測定または再定量を行う。

報告する定量値は検体の濃度とする。

希釈して測定する場合は、原則として検体と同じ溶媒を用いて希釈する。

検量線、検体の測定順、洗浄用サンプルや校正用サンプルの測定の有無は任意とする。

検体の濃度が検量線の濃度範囲（または定量下限値）よりも低い場合は、濃縮して測定する必要はない。この場合、定量値は「< 0.1」（0.1 は定量下限値）のように記載して報告する。

定量値は 3 桁の数値を報告する。（4 桁目を四捨五入、機器の精度、有効数字等を考慮する必要はなく、検量線と希釈（または濃縮）倍率から算出された濃度でよい）

【注意】mg/mL の単位で定量すると、小数点以下の濃度となるため、解析ソフトによっては 2 桁しか表示されない場合がある。また、検量線の近似式の傾き及び切片の桁数にも注意し、これらの桁数が 3 桁以上であることを確認する。十分な桁数が得られない場合は µg/mL 単位で検量線を作成するとよい。

【注意】各成分の合計量は、「ND（定量下限値未満）」を「0（ゼロ）」として求める。

選択性の確認

方法は特に指定しない。通常実施している確認法があればその方法を用いてよい。確認法及び得られた知見があればその内容を報告する。

J 結果の報告

報告シート 3 は測定法ごとに記入する（報告シートへの記入例を【参考 2】に示す）。

測定中に機器のトラブル等の問題が発生した場合は必ず記載すること。

諸事情により期限までに報告できない場合は事前に連絡すること。

その他、不明な点があれば可能な限り試験実施前に連絡すること。

試験終了後は速やかに結果等を報告シートに記入し、電子ファイル（E-mail）にて研究代

表者へ提出する。さらに後日、結果報告書として書面にて研究代表者に提出する。

【報告シートの内容】

- ・ 報告シート 3...測定機器、試薬等の情報、感想など
- ・ 報告シート 4...定量結果

K 目標値

食品衛生法の規格試験としての妥当性を評価するにあたり、各性能パラメーターに対して下記の目標値を設定する。

- ・ 選択性：妨害となるピーク等が検出されないこと
- ・ 真度：70～120%
- ・ 併行精度：10%以下
- ・ 室間再現精度：25%以下

【参考1】

揮発性物質試験における検量線溶液の調製法の一例

100 mL のメスフラスコにテトラヒドロフラン約 90 mL を入れ、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及びプロピルベンゼンそれぞれ約 50 mg を精密に量って加え、テトラヒドロフランを更に加えて 100 mL とし、これを標準原液 (500 µg/mL) とする。この溶液 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL 及び 5 mL を採り、それぞれ 20 mL のメスフラスコに入れ、ジエチルベンゼン試液 1 mL を加えた後テトラヒドロフランを加えて 20 mL とし、これらを標準溶液 (25～125 µg/mL) とする。

さらに、標準原液 2 mL を採り、それぞれ 20 mL のメスフラスコに入れ、テトラヒドロフランを加えて 20 mL とする (50 µg/mL)。この溶液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL 及び 8 mL を採り、それぞれ 20 mL のメスフラスコに入れ、ジエチルベンゼン試液 1 mL を加えた後テトラヒドロフランを加えて 20 mL とし、これらを検量線溶液 (2.5～20 µg/mL) とする。

標準溶液及び検量線溶液をそれぞれ 1 µL ずつ用いて、次の操作条件でガスクロマトグラフィーを行い、得られたガスクロマトグラムからスチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン及びプロピルベンゼンの各ピーク面積とジエチルベンゼンのピーク面積との比を求め、それぞれの検量線を作成する。

【参考2】

H26「揮発性物質試験」結果報告シート1
(検体・機器・試薬の情報)

1. 試験コード、検体及び測定法

機関コード *1	セットNo. *2	測定法 *3
F	1	GC-FID(変)
	1	GC/MS

2. 使用した機器

機器 *4	メーカー	型式	開示の可否 *5	
GC-FID	Agilent Technologies	6890	可	
GC/MS	Agilent Technologies	6890/5973	否	

3. 使用した試薬

試薬 *6*7	メーカー	Grade	純度 (%)または濃度
スチレン	関東化学	揮発性物質混合標準液(5種) 食品分析用	各1000mg/L THF溶液
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			
ジエチルベンゼン	関東化学	食品分析用	1000mg/L THF溶液
テトラヒドロフラン			
ヘリウムガス			
窒素ガス	-		

4. 検体の保存

検体の保存方法	冷蔵庫内で保管
---------	---------

5. 試験全体に対する感想・コメントなど

--

H26 「揮発性物質試験」結果報告シート 2

(測定条件)

機関コード **F**

1. 測定条件

測定法 *8	GC/MS		
カラムの種類、サイズ *8	DB-WAX, 0.25mm, 30m, 0.5mm		
キャリアーガス	He		
カラム温度 *8			
キャリアーガス流量	1.5 mL/min(定圧)		
注入口温度 *8	220	検出器温度 *8	220
その他の条件 *9	イオン源温度: 300		
	イオン化電圧: 2kV		
内標準物質名	ジエチルベンゼン	測定時の内標準濃度 *10	
内標準の添加方法 *10			

2. 測定条件 *11

測定法 *8	HS-GC		
カラムの種類、サイズ *8			
キャリアーガス			
カラム温度 *8			
キャリアーガス流量			
注入口温度 *8		検出器温度 *8	
その他の条件 *9			
内標準物質名		測定時の内標準濃度 *10	
内標準の添加方法 *10			

H26「揮発性物質試験」結果報告シート3 *12

(定量結果)

機関コード **F** セットNo **1** 測定法 **GC-FID(変)**

受領日 **5/10** 測定日 **5/26**

1. 定量結果

検体No	1		2		3	
試料量 (mg) *13	502	485	475	512	503	499
トルエン (µg/g) *14	ND					
エチルベンゼン (µg/g)	0.854					
イソプロピルベンゼン (µg/g)	ND					
プロピルベンゼン (µg/g)	ND					
スチレン (µg/g)	1.56					
合計 (µg/g) *15	2.414	0	0	0	0	0
適否判定 (濃度) *16	適	適	適	適	否	否
使用した検量線 *17	2	2	1	1	1	1

2. 対象物の検出条件

成分	保持時間 (分)	定量用イオン *18	確認用イオン *18
トルエン	5.12		
エチルベンゼン	6.77		
イソプロピルベンゼン	7.55		
プロピルベンゼン	8.24		
スチレン	10.0		
ジエチルベンゼン	11.2		

3. 検量線情報

検量線

濃度点 (µg/mL)	25, 50, 75, 100, 125 (5点)	回数 *19	前後2回	
定量下限 (µg/mL) *20	5 mg/mL	形状	1次直線	
成分	回帰式 (検量線式)	相関係数 (R) *21	残差 *22	
トルエン	y=2.354x+0.0255	0.99953		
エチルベンゼン	y=2.354x+0.0255	0.99953		
イソプロピルベンゼン	y=2.354x+0.0255	0.99953		
プロピルベンゼン	y=2.354x+0.0255	0.99953		
スチレン	y=2.354x+0.0255	0.99953		

検量線 *23

濃度点 (µg/mL)	2.5, 5, 10, 15, 20, 25 (6点)	回数 *19	前後2回	
定量下限 (µg/mL) *20	2.5	形状	1次直線	
成分	回帰式 (検量線式)	相関係数 (R) *21	残差 *22	
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				

4. その他

選択性の確認方法及びその知見
公定法と異なる試験溶液の調製操作
気になった点、測定中のトラブルなど

- *1 コードのみを記入、機関名は記入しない
- *2 検体に記載のセット番号を記入
- *3 1セットにつき1測定法で定量する
- *4 測定に使用した機種すべてを記入。
- *5 開示してもよいかどうか条件があれば記載
- *6 他に使用した試薬があれば行を追加して記入
- *7 市販の混合標準液を使用した場合はまとめて記載
- *8 公定法と同じであっても記入する。
- *9 その他のパラメーター名とその数値を記入。必要な項目については後日確認するので、代表的なパラメーターのみでよい。
- *10 内標準については、公定法と同じ場合は記入不要。
- *11 複数の測定法で行う場合のみ使用。3つ以上の場合はシートをコピーして作成
- *12 測定法ごとに別シートとして作成する。
- *13 試験に使用した検体の量 (mg) を記入。3桁 (4桁目を四捨五入)
- *14 検体当たりの濃度 ($\mu\text{g/g}$) を記入。3桁 (4桁目を四捨五入)
- *15 うまく計算されない場合は手入力、4桁となってもよい。「ND」は「0」として計算する。
- *16 合計値より適否判定を行った際の判定結果を記入
- *17 3. 検量線情報の検量線番号を記入
- *18 GC/MS, の場合のみ記入
- *19 検量線を作成するための標準溶液の測定回数
- *20 定量下限は、S/N などから適宜判断する。厳密な数値を求める必要はない。
- *21 R2ではなくRで記入。3桁以上記入
- *22 検量線の残差は、ソフトで自動的に検量線を計算している場合、「s²」「Se」「SRES²」などという表記で記載されることが多い。不明であれば記入しなくてもよい。
- *23 濃度範囲で検量線を分けた場合に使用する。1つの検量線ですべての検体を定量した場合は不要