

201522003A

平成27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28(2016)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27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28(2016)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＞ 器具・容器包装における蒸発残留物試験の性能評価	15
六鹿 元雄、大野 浩之、櫻木 大志	
別添 平成27年度 試験室間共同試験 計画書	43
2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究	57
阿部 裕	
＜その1＞ 植物油総溶出物量試験法の改良	
－改良試験法の試験室間共同試験－	61
河村 葉子、中西 徹	
別添 平成27年度 試験室間共同試験 計画書	75
＜その2＞ 揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討	85
六鹿 元雄、阿部 裕、阿部 智之、大野 浩之	
＜その3＞ カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のための	
GC条件の検討	91
六鹿 元雄、阿部 裕、阿部 智之、大野 浩之	
＜その4＞ ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析	101
尾崎 麻子、岸 映里	
＜その5＞ 特定芳香族アミン5種による細胞形質転換活性の検討	115
清水 碧、大森 清美	
3. 合成樹脂製器具・容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案の作成	125
六鹿 元雄	
別添 器具・容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案	163
(合成樹脂製の器具・容器包装に関する基本的な考え方と取り組み内容)	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	171

## 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、市販製品に残存する化学物質に関する研究及び合成樹脂製器具・容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案の作成を行った。

規格試験法の性能評価に関する研究では、器具・容器包装の蒸発残留物試験についての性能評価として、公的な衛生研究所など合計 23 機関において試験室間共同試験を実施した。その結果、蒸発乾固の操作を水浴上で行った公定法と主にホットプレート上で行った公定法変法では、性能に差はなくほぼ同等であった。従って、蒸発残留物試験の蒸発乾固は、公定法で規定されている水浴上ではなくホットプレート上で行っても、蒸発乾固前に加熱装置から下ろすならば試験結果にほとんど影響がないと考えられた。また、各試験機関の蒸発に要する時間や容器の放冷時間の差異による影響も特に認められなかった。また、公定法において浸出用液として使用されているヘプタンと、代替溶媒として検討されているイソオクタン及び 95%エタノールによる性能の差を比較したところ、両者に差はなくほぼ同等であった。従って、イソオクタン及び 95%エタノールは、ヘプタンの代替溶媒として規格試験法に適用可能と判断された。しかし、いずれの場合においても揮散または変化しやすい成分を多く含む試験溶液の場合は、細かな蒸発乾固や乾燥の操作の違いにより蒸発残留物量に差が生じてしまい十分な性能が得られない可能性があった。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、植物油総溶出量試験法の改良法についての性能評価、揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討、カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のための GC 条件の検討、ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析、特定芳香族アミン 5 種による細胞形質転換活性の検討を実施した。植物油総溶出量試験法の改良法についての性能評価では、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、改良法のもととなった EN 1186-2 の方法と比較すると性能パラメーターは格段に向上していた。揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討では、メモリー現象の発生状況や原因

を追究し、メモリー現象の低減化を図るための対策案について検討した。カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のための GC 条件の検討では、カプロラクタムのピーク割れ改善のため GC 条件を種々検討し、ピーク割れ発生時の対応策についても検討した。ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析では、ラミネートフィルム製の容器包装に残留する可能性がある 30 種類の有機溶剤について一斉分析法を確立し、市販されているラミネートフィルム製の食品包装袋 42 試料について残留有機溶剤を定量した。特定芳香族アミン 5 種による細胞形質転換活性の検討では、5 種の特定芳香族アミンについて発がんプロモーション活性の有無を検討するとともに、発がんイニシエーション活性の有無を既報の遺伝毒性試験結果と比較した。

合成樹脂製器具・容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案の作成では、国内外の器具・容器包装に関する製造管理、品質管理、品質保証、トレーサビリティ、安全管理に関する法規制等、民間の国際規格、業界団体の自主基準等を精査し、国内の状況に適した「器具及び容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案（合成樹脂製の器具・容器包装に関する基本的な考え方と取り組み内容）」を作成した。本ガイドライン案では、器具もしくは容器包装に係る食品等事業者に対し、製品の製造または使用において自主的な管理を行うための基本的な考え方を記し、人員、施設・設備の管理、サプライチェーンを通じた情報伝達、安全な製品の設計と品質確認、健康被害発生時の対応策の整備の 4 つの観点に着目した取り組み内容を示した。さらに、あらゆる事業者においても実施可能となるよう、それぞれの事業内容にあった取り組みを選択して実行できるよう具体的な管理や取り組み内容の具体例として示した。

#### 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を確保することを目的とした研究を実施した。

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。そのうち、蒸発残留物試験は器具・容器包装から食品擬似溶媒への不揮発性物質の総溶出量を求める試験であり、合成樹脂製器具・容器包装の個別規格、ゴム製器具・容器包装及び金属缶で規格が設定されているが、試験結果に影響を及ぼす可能性がある要因が多く存在する。しかし、これまでに試験室間共同試験は実施されておらず、真度や精度などの性能評価は行われていない。そこで、器具・容器包装の蒸発残留物試験について試験室間共同試験を行い、蒸発乾固の操作を水浴上で行った公定法とホットプレート上で行った公定法変法の結果を比較するとともに、それぞれの性能を評価した。

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、それらの市販製品における実態を調査する必

要がある。本年度は、確立した植物油総溶出量試験法の改良法についての性能評価、揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討、カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のための GC 条件の検討、ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析、特定芳香族アミン 5 種による細胞形質転換活性の検討を実施した。

合成樹脂製器具及び容器包装の製造には複数の事業者が関係しており、安全な製品が一定の品質で製造されるためには、その製品の製造に関係するすべての事業者が共通の認識を持って、食品等の流通の実態等も踏まえた製品の衛生管理に努める必要がある。そこで、各事業者、並びに事業者間における製品の製造行為に対する自主的な管理への積極的な取り組みを推奨することを目的として、合成樹脂製器具及び容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案を作成した。

## B. 研究方法

### 1. 規格試験法の性能評価に関する研究

#### 1) 試験室間共同試験

公的な衛生研究所など合計 23 機関に濃度非明示で 18 検体を配付し、2 ヶ月以内に各試験機関において、水、4%酢酸、20%エタノール、ヘプタン、95%エタノール及びイソオクタンを用いて試験溶液を調製し、1 検体につき 2 回の蒸発残留物試験を実施した。

#### 2) 性能評価

検体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について、ISO 5725-2<sup>5)</sup> 及び JIS Z 8402-2<sup>6)</sup> 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精度の外れ値とした。また、定量

結果（同検体2測定の平均値）が推定含有量の80～110%の範囲から外れたものを真度の外れ値とした。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

平成25及び26年度の本研究において確立した植物油総溶出物量試験法の改良法の性能を検証した。公的な衛生研究所など10機関において試験室間共同試験を実施した。

3検体の試験を各3回実施し、検体ごとに定量値の解析を行い、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た。

### 2) 揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討

AS 及び ABS 試料を用いて、公定法に準拠して試験溶液を調製した。この試験溶液を GC-FID に注入し、スチレンのメモリー現象の発生状況を確認するとともに、低減方法の検討を行った。さらに適否判定への影響を検討した。

### 3) カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のための GC 条件の検討

カプロラクタム標準溶液を GC-FID に注入し、カプロラクタムのピーク割れの発生状況を確認するとともに、この原因と対応策を検討した。

### 4) ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析

食品用ラミネートフィルムに残留する有機溶剤 30 化合物の一斉分析法を検討した。さら

に、確立した一斉分析法を用いて、市販されているラミネートフィルム製の食品包装袋 42 試料について残留有機溶剤を定量した。

### 5) 特定芳香族アミン 5 種による細胞形質転換活性の検討

特定芳香族アミン 5 化合物について、*in vitro* 発がんプロモーション試験として唯一の OECD ガイダンスドキュメントである Bhas 42 細胞形質転換試験法を用いて、発がんプロモーション活性の有無を検討した。

## 3. 合成樹脂製器具・容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案の作成

米国、欧州連合及び我が国における器具・容器包装に関する製造管理、品質管理、トレーサビリティ、品質保証、安全管理等に関する法規制及びガイドライン、民間の国際規格、業界団体における自主基準、ガイドライン等を収集してその詳細を明らかにした。さらに、国内の事業者の実態を確認し、具体的な取り組み内容を検討した。これらの情報をもとに、「器具及び容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案（合成樹脂製の器具・容器包装に関する基本的な考え方と取り組み内容）」を作成した。

## 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

器具・容器包装の蒸発残留物試験について試験室間共同試験を行い、蒸発乾固の操作を水浴上で行った公定法とホットプレート上で行った公定法変法の結果を比較するとともに、それぞれの性能を評価した。さらに、イソオクタン及び95%エタノールを浸出用液とした場合の性能を確認し、規格試験法としての適用性を検証した。

### 1) 各試験機関における試験条件

各試験機関が用いた試験溶液量はいずれも

200 mL であり、公定法に準拠していた。蒸発乾固の操作については、公定法では水浴上で行うことが規定されているが半分以上の試験機関はホットプレートを使用していた。また、一部の試験機関では加熱装置を用いず風乾により蒸発乾固を行っていた。

公定法では、ヘプタンを浸出用液とした場合、浸出用液を減圧濃縮して液量を数 mL にしたのちに水浴上で蒸発乾固することが規定されているが、5 機関は浸出用液を減圧濃縮せず、そのまま蒸発乾固していた。

各試験機関の蒸発乾固に用いる容器については、公定法では白金製、石英製または耐熱ガラス製の蒸発皿が規定されているが、各試験機関で使用された容器の材質や容量は様々であった。蒸発乾固の加熱中止のタイミングについては、大部分の試験機関が乾固直前または液量が少量となった状態で水浴上から容器を下ろし、余熱と自然乾燥により乾固させていた。

各試験機関の定量下限値は 1~10  $\mu\text{g/mL}$  の範囲であり、23 機関中 18 機関は 5  $\mu\text{g/mL}$  であった。

## 2) 公定法と公定法変法の比較

水、4%酢酸及び 20%エタノールの検体における公定法と公定法変法の性能パラメーターと外れ値数を比較した。

蒸発残留物量と試験濃度がほぼ一致した検体では、公定法と公定法変法に明らかな差はみられず、真度、 $\text{RSD}_r$ 、 $\text{RSD}_R$  のすべての性能パラメーターの値は目標値を満たした。また、真度の外れ値に該当した結果の割合は、公定法が 21% (34 試験中 7 試験)、公定法変法が 22% (81 試験中 18 試験) と同等であった。一方、精度の外れ値は公定法変法の結果のみに存在したが、該当した結果の割合は 4% と少なかった。今回参加した各試験機関の大部分は、加熱装置の種類に関わらず、蒸発乾固の加熱中止のタイミングとして、液量が少

量となった状態で容器を加熱装置から下ろし、その後は余熱と自然乾燥により乾固させていた。しかし、公定法では水浴上で蒸発乾固させること以外の記載はなく、このような操作は規定されていない。大部分の試験機関が公定法に規定がないにも関わらず実施していたことは、今回の試験室間共同試験において良好な結果が得られたことと関係があるものと推測される。特に、ホットプレートの設定温度が試験機関によってかなり差が大きかったにも関わらず、結果に影響がなかったことはこの操作によるものと考えられた。また、各試験機関の蒸発に要する時間や容器の放冷時間の差異による影響も特に認められなかった。

蒸発残留物量と試験濃度が一致しなかった検体及び精確な試験濃度が不明であった検体についても公定法と公定法変法で明らかな差はみられなかったが、公定法変法の  $\text{RSD}_r$  以外の性能パラメーターの値はすべて目標値を満たさなかった。揮散または変化しやすい成分を多く含む試験溶液の場合は、細かな蒸発乾固操作の違いにより蒸発残留物量に差が生じてしまい十分な性能が得られない可能性があった。また、今回の試験室間共同試験では、蒸発乾固後に行う 105°C 2 時間の乾燥の操作については詳細な指示を行っていない。これらの検体は、この乾燥の操作時においても揮散または変化する可能性が高いことから、各試験機関で使用した機器により蒸発残留物量に差が生じた可能性も考えられる。そのため、この問題への対策については、今後検討する必要がある。

## 3) 油性食品の浸出用液の比較

油性食品の浸出用液として、公定法に規定されているヘプタンを使用する場合とイソオクタン及び 95%エタノールを使用する場合の性能パラメーターと外れ値数を比較した。

蒸発残留物量と試験濃度がほぼ一致した検体では、いずれの性能パラメーターの値にお



いても浸出用液による差はみられなかった。ただし、真度の外れ値に該当した結果の割合は、ヘプタンでは11%（46試験中5試験）であったが、イソオクタン及び95%エタノールでは1%（92試験中1試験）と少なかった。

一方、蒸発残留物量と試験濃度が一致しなかった検体及び精確な試験濃度が不明であった検体では、浸出用液による差はみられなかったが、 $RSD_F$ 及び $RSD_R$ の値が大きく、大部分が目標値を満たさなかった。

以上より、油性食品の浸出用液として、ヘプタンの場合とイソオクタン及び95%エタノールの場合には性能に差はないと考えられた。ただし、これらの浸出用液の場合においても、揮散または変化しやすい成分を多く含む試験溶液の場合は、細かな蒸発乾固や乾燥の操作の違いにより蒸発残留物量に差が生じる可能性があった。

## 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

天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレンの3種類の検体を用い、10機関が参加した試験室間共同試験を実施した。

天然ゴムでは、 $RSD_F$ が2.6%、 $RSD_R$ が14.8%であり、真度及び精度の外れ値なしという極めて良好な結果であった。ポリエチレンでは、全機関の $RSD_F$ が10.6%、 $RSD_R$ が37.6%であり、目標値（ $RSD_F$ : 10%、 $RSD_R$ : 25%）には届かないが改良前のEN法の性能評価データより優れていた。さらに、AOAC法に従い、 $RSD_F$ で外れ値であった2機関を棄却すると、 $RSD_F$ が4.3%及び $RSD_R$ が26.1%となり、ほぼ満足できる結果であった。一方、ポリプロピレンでは、試料からの溶出量が低く定量値にばらつきがみられた。そこで、定量限界 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とし、定量値がすべて定量限界未満の機関を棄却して解析したところ、 $RSD_F$ が15.6%、 $RSD_R$ が26.0%となり、定量

限界近傍であることを考慮すれば十分満足できる結果であった。本改良法は、EN法よりもすぐれた試験性能をもち、しかも有害試薬を用いず、試験操作が簡便で試験時間が大幅に短縮できるなど極めて優れた試験法であることが確認された。

### 2) 揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討

平成26年度の本研究において実施した揮発性物質試験法の性能評価において、GCを用いた場合、スチレン（ST）のメモリー現象が生じることが複数機関から報告された。今年度はSTのメモリー現象について、その発生状況の確認、低減方法の検討及び適否判定への影響を検討した。

試料によっては数回の測定でメモリー現象が確認され、その原因は試料を繰り返し測定することによって注入口に蓄積したオリゴマーやポリマーであることが推測された。

その対処法は洗浄プログラムの追加や洗浄液の注入、シリンジの洗浄及び交換だけでは不十分であり、ライナーやその中のウールを交換する必要がある。一方、メモリー現象によるSTの残存量は規格値と比較するとそれほど小さくなく、適否判定への影響はほとんどないと考えられた。しかし、よりの確かな適否判定や精密な定量を行うためには、必要に応じてブランク液を測定し、メモリー現象の発生の有無やメモリー現象由来の残存量を把握する必要があると考えられた。

### 3) カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のためのGC条件の検討

平成26年度の本研究において実施したカプロラクタム試験法の性能評価において、カプロラクタム（CPL）及び内標として添加したヘプタラクタム（HPL）のピーク割れが発生することがあることを複数機関から報告された。そこで、CPLのピーク割れ改善のため

の GC 条件を種々検討するとともに、ピーク割れ発生時の対応策についても検討した。

ピーク割れの原因は試験溶液の約 80% を占める水の気化膨張率が大きいことに起因するライナー内でのオーバーロードと推測された。

注入条件の変更、気化容量の低減化、コラム昇温条件の変更によるピーク割れ発生時の対応策を検討した結果、注入口温度を 280°C に設定し、GC への注入量を減らすもしくは試験溶液及び標準溶液をエタノールやアセトンで希釈したのちに測定することによりピーク形状の改善が見られた。また、ピーク割れ発生時は CPL と HPL はほとんど同じピーク形状になるため、ピーク割れが注入時の問題で生じたのか、もしくは他の不純物が混入しているのか判断可能であると考えられた。

#### 4) ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析

食品用ラミネートフィルムに残留する有機溶剤 30 化合物の一斉分析法を確立した。本法は、ラミネートフィルムに *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液を加えて室温で一晩静置後、ヘッドスペース-GC/MS 分析を行う方法であり、様々な材質から成るラミネートフィルムに適用が可能であった。

本法を用いて、市販されているラミネートフィルム製の食品包装袋 42 試料について残留有機溶剤を定量した結果、6 試料から 5 種類の残留有機溶剤が検出され、2-プロパノールが 1 試料に 2.5 µg/g、酢酸エチルが 3 試料に 1.9~3.4 µg/g、ヘプタンが 3 試料に 3.9~14 µg/g、酢酸プロピルが 1 試料に 0.70 µg/g、トルエンが 2 試料に 0.10 及び 0.20 µg/g 残留していた。その他の化合物は検出されなかった。検出された残留溶剤は発がん性などが疑われる化合物ではなく、また、比較的濃度が低いため、ただちに問題になるものではないと考えられた。

#### 5) 特定芳香族アミン 5 種による細胞形質転換活性の検討

アゾ色素の一部は、還元分解により発がん性またはそのおそれが指摘されている特定芳香族アミンを生成する。器具・容器包装において、特定芳香族アミンを容易に生成するアゾ色素の使用は認められていないが、アゾ色素の汎用性を考慮するとその有害性の評価は重要である。そこで、特定芳香族アミン 5 種について、Bhas 42 細胞形質転換試験法により、発がんプロモーション活性及びイニシエーション活性の有無を検討した。

IARC の発がん性リスク評価でグループ 2B に分類される 3,3'-dimethylbenzidine、3,3'-dichlorobenzidine、4,4'-diaminodiphenylmethane、3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane 及びグループ 1 に分類される 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) の 5 種について検討した結果、3,3'-dimethylbenzidine にプロモーション活性、3,3'-dichlorobenzidine にプロモーション活性及びイニシエーション活性、4,4'-diaminodiphenylmethane にイニシエーション活性が認められた。3,3'-dichlorobenzidine のプロモーション活性はイニシエーション活性よりもはるかに低濃度で認められ、発がん性リスク評価でのプロモーション試験の重要性が示唆された。イニシエーション試験における 2 種の被験物質の陽性判定は、Ames 試験の判定結果と概ね合致した。

#### 3. 合成樹脂製器具・容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案の作成

国内外の器具・容器包装に関する製造管理、品質管理、品質保証、トレーサビリティ、安全管理に関する法規制等、民間の国際規格、業界団体の自主基準等、並びに国内の事業者における実態を調査し、器具・容器包装に由来する健康被害の原因となる要因(危害要因)を特定し、これらの危害要因を排除する管理または取り組みの内容を検討した。その結果、

1) 人員、施設・設備の管理、2) 安全な製品の設計と品質確認、3) サプライチェーンを通じた情報伝達、4) 健康被害発生時の対応策の整備に注目した管理または取り組みが必要であると考えられた。さらに、国内外の法規制、ガイドライン、自主基準等を精査するとともに、国内の事業者における管理等の実態を確認し、具体的な取り組み内容を検討した。

その成果物として、「器具及び容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案（合成樹脂製の器具・容器包装に関する基本的な考え方と取り組み内容）」を作成した。本ガイドライン案は、合成樹脂製の器具・容器包装の製造に関係するすべての事業者が共通の認識を持ち、それぞれの責任において、食品等の流通の実態等も踏まえた衛生管理の推進を図ることを目的とする。本ガイドライン案では、器具もしくは容器包装に関係する食品等事業者に対し、製品の製造または使用において自主的な管理を行うための基本的な考え方を記し、人員、施設・設備の管理、サプライチェーンを通じた情報伝達、安全な製品の設計と品質確認、健康被害発生時の対応策の整備の4つの観点に着目した取り組み内容を示した。さらに、あらゆる事業者においても実施可能となるよう、それぞれの事業内容にあった取り組みを選択して実行できるよう具体的な管理や取り組み内容の具体例として示した。

#### D. 結論

規格試験法の性能評価に関する研究では、器具・容器包装の蒸発残留物試験の性能評価を実施した。その結果、水浴上で蒸発乾固を行う公定法と主にホットプレート上で蒸発乾固を行う公定法変法の間では性能パラメータや外れ値数に明らかな差はみられなかった。さらに、油性食品の浸出用液として公定法で規定されているヘプタンを使用した場合と代替溶媒としてイソオクタン及び95%エタノー

ルを使用した場合の比較においても明らかな差はみられなかった。また、各試験機関の蒸発に要する時間や容器の放冷時間の差異による影響も特に認められなかった。蒸発残留物量と試験濃度がほぼ一致した検体ではすべての性能パラメータの値は目標値を満たしたが、揮散または変化しやすい成分を多く含む試験溶液の場合は、蒸発乾固または乾燥における操作の細かな違いにより蒸発残留物量に差が生じてしまい十分な性能が得られない可能性があったことから、その対策について今後検討する必要があると考えられた。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、植物油総溶出量試験法の改良法についての性能評価、揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討、カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のためのGC条件の検討、ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析、特定芳香族アミン5種による細胞形質転換活性の検討を実施した。植物油総溶出量試験法の改良法についての性能評価では、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、改良法のものとなったEN 1186-2の方法と比較すると性能パラメータは格段に向上していた。揮発性物質試験におけるスチレンのメモリー現象に関する検討では、メモリー現象の発生状況や原因を追究し、メモリー現象の低減化を図るための対策案について検討した。カプロラクタム試験におけるピーク形状改善のためのGC条件の検討では、カプロラクタムのピーク割れ改善のためGC条件を種々検討し、ピーク割れ発生時の対応策についても検討した。ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析では、ラミネートフィルム製の容器包装に残留する可能性がある30種類の有機溶剤について一斉分析法を確立し、市販されているラミネートフィルム製の食品包装袋42試料について残留有機溶剤を定量した。特定芳香族アミン5種による細胞形質転換活性の

検討では、5種の特定芳香族アミンについて発がんプロモーション活性の有無を検討するとともに、発がんイニシエーション活性の有無を既報の遺伝毒性試験結果と比較した。

合成樹脂製器具・容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案の作成では、国内外の器具・容器包装に関する製造管理、品質管理、品質保証、トレーサビリティ、安全管理に関する法規制等、民間の国際規格、業界団体の自主基準等を精査し、国内の状況に適した「器具及び容器包装の製造に関する自主管理ガイドライン案（合成樹脂製の器具・容器包装に関する基本的な考え方と取り組み内容）」を作成した。本ガイドライン案では、器具もしくは容器包装に係る食品等事業者に対し、製品の製造または使用において自主的な管理を行うための基本的な考え方を記し、人員、施設・設備の管理、サプライチェーンを通じた情報伝達、安全な製品の設計と品質確認、健康被害発生時の対応策の整備の4つの観点に着目した取り組み内容を示した。さらに、あらゆる事業者においても実施可能となるよう、それぞれの事業内容にあった取り組みを選択して実行できるよう具体的な管理や取り組み内容の具体例として示した。

## 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、57-67 (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、56、123-131 (2015)

### 2. 講演、学会発表等

- 1) 渡辺一成ら：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試験室間共同試験、第110回日本食品衛生学会学術講演会 (2015. 10)
- 2) 六鹿元雄ら：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試験室間共同試験、第110回日本食品衛生学会学術講演会 (2015. 10)
- 3) 渡邊雄一ら：植物油総溶出物量試験法の改良 その3 植物油抽出法、第110回日本食品衛生学会学術講演会 (2015. 10)
- 4) 中西 徹ら：植物油総溶出物量試験法の改良 その4 改良試験法の検証、第110回日本食品衛生学会学術講演会 (2015. 10)
- 5) 河村葉子ら：生活用品試験法 器具・容器包装および玩具試験法 植物油への総溶出物量、日本薬学会第136年会 (2016. 3)

## 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。蒸発残留物試験は器具・容器包装から食品擬似溶媒への不揮発性物質の総溶出量を求める試験であり、合成樹脂製器具・容器包装の個別規格、ゴム製器具・容器包装及び金属缶で規格が設定されている。しかし、本試験は試験結果に影響を及ぼす可能性がある要因が多く存在するにもかかわらず、今ま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、器具・容器包装の蒸発残留物試験についての試験室間共同試験を実施し、公定法と公定法変法の結果を比較するとともに、それぞれの性能を評価した。さらに、イソオクタン及び 95%エタノールを浸出用液とした場合の性能を確認し、規格試験法としての適用性を検証した。

各試験機関に濃度非明示で 18 検体を配付し、2 ヶ月以内に各試験機関において、水、4%酢酸、20%エタノール、ヘプタン、95%エタノール及びイソオクタンを用いて試験溶液を調製し、蒸発残留物試験を実施した。その結果、蒸発乾固の操作を水浴上で行った公定法と主にホットプレート上で行った公定法変法では、性能に差はなくほぼ同等であった。従って、蒸発残留物試験の蒸発乾固は、公定法で規定されている水浴上ではなくホットプレート上で行っても、蒸発乾固前に加熱装置から下ろすならば試験結果にほとんど影響がないと考えられた。また、各試験機関の蒸発に要する時間や容器の放冷時間の差異による影響も特に認められなかった。また、公定法において浸出用液として使用されているヘプタンと、代替溶媒として検討されているイソオクタン及び 95%エタノールによる性能の差を比較したところ、両者に差はなくほぼ同等であった。従って、イソオクタン及び 95%エタノールは、ヘプタンの代替溶媒として規格試験法に適用可能と判断された。しかし、いずれの場合においても揮散または変化しやすい成分を多く含む試験溶液の場合は、細かな蒸発乾固や乾燥の操作の違いにより蒸発残留物量に差が生じてしまい十分な性能が得られない可能性があった。

## 研究協力者

大野浩之：名古屋市衛生研究所

櫻木大志：名古屋市衛生研究所

會澤弘城：(一財) 日本冷凍食品検査協会

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

天野保希：長野県環境保全研究所

石原絹代：(一財) 日本食品分析センター

大坂郁恵：埼玉県衛生研究所

太田 智：静岡市環境保健研究所

大野春香：愛知県衛生研究所

大野雄一郎：(一財) 千葉県薬剤師会  
検査センター

大畑昌輝：国立研究開発法人 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

河村葉子：国立医薬品食品衛生研究所

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

木葉丈司：(一社) 日本海事検定協会

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

佐藤恭子：国立医薬品食品衛生研究所

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：国立研究開発法人 産業技術  
総合研究所

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

高梨麻由：東京都健康安全研究センター

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：国立研究開発法人 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：大阪府立環境科学研究所

服部靖子：愛知県衛生研究所

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

平川佳則：(一財) 食品環境検査協会

松山重倫：国立研究開発法人 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

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

山崎喜与子：静岡県環境衛生科学研究所

渡辺一成：(一財) 化学研究評価機構

渡邊雄一：(一財) 日本食品分析センター

## 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、57-67 (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、56、123-131 (2015)

### 2. 講演、学会発表等

- 1) 渡辺一成ら：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試験室間共同試験、第110回日本食品衛生学会学術講演会 (2015.10)
- 2) 六鹿元雄ら：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試験室間共同試験、第110回日本食品衛生学会学術講演会 (2015.10)

## 知的財産権の出願・登録状況

なし

## <その1> 器具・容器包装における蒸発残留物試験の性能評価

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 大野 浩之 名古屋市衛生研究所  
研究協力者 櫻木 大志 名古屋市衛生研究所

### A. 研究目的

蒸発残留物試験は器具・容器包装から食品擬似溶媒への不揮発性物質の総溶出量を求める試験であり、合成樹脂製器具・容器包装の個別規格、ゴム製器具・容器包装及び金属缶で規格が設定されている。食品衛生法ではその試験法として、食品を油脂及び脂肪性食品（油性食品）、酒類、その他の pH5 を超える食品（一般食品）、pH5 以下の食品（酸性食品）の4種類に分類し、それぞれの代替としてヘプタン、20%エタノール、水、4%酢酸を浸出用液とした溶出操作により試験溶液を調製する。この試験溶液を水浴上で蒸発乾固したのち、105℃で2 時間加熱してその残留物の重量を測定し、試験溶液中の蒸発残留物量を求めることとされている<sup>1),2)</sup>。

蒸発残留物試験は多くの器具・容器包装に適用されるが、試験の対象となる溶出物は添加剤、モノマー、オリゴマー、不純物など多種多様であり、蒸発乾固や 105℃ 2 時間の加熱操作の過程で大部分または一部が揮散するものも存在する。一方、食品衛生法では蒸発乾固の操作は水浴上で行うこととされているが、ホットプレートを用いて行う機関も少なくない。その際のホットプレートの設定温度は試験機関により様々であるが、100℃を超える温度で乾固した場合は、水浴上で行った場合よりも乾固後の蒸発皿の温度が高くなるため、水浴上で乾固した場合には残留する物質が揮散してしまい、蒸発残留物量が低くなる可能性がある<sup>3)</sup>。そのため、ホットプレートを使用する場合は、乾固直前に蒸発皿をホットプレートから下ろして余熱で乾固させるなどの注意が必要である。また、本試験法は機

器分析ではなく重量法により定量を行うため精確な秤量が求められるが、天秤の校正や精度管理についての規定はなく、それらの実施は試験機関に任されている。このように蒸発残留物試験については、試験結果に影響を及ぼす可能性がある要因が多く存在するが、これまでに試験室間共同試験は実施されておらず、真度や精度などの性能評価は行われていない。

また、平成 22～24 年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究」では合成樹脂及びゴム製器具・容器包装の溶出試験における試験溶液を調製するための溶出条件の検討が行われ、実際の食品であるオリーブ油への溶出量と同程度の溶出量となるように、油性食品の浸出用液をヘプタンからイソオクタン、95%エタノール及びイソオクタン・エタノール（1：1）混液に変更することが提案されている<sup>4)</sup>。

そこで、器具・容器包装の蒸発残留物試験について試験室間共同試験を行い、蒸発乾固の操作を水浴上で行った公定法とホットプレート上で行った公定法変法の結果を比較するとともに、それぞれの性能を評価した。さらに、イソオクタン及び 95%エタノールを浸出用液とした場合の性能を確認し、規格試験法としての適用性を検証した。

### 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 11 機関、公的な衛生研究所など 10 機関が参加した。このうち登録検査機関の 2 機関はそれぞれ異なる 2 つの試験所で試験を実施したため、今回はこれらをすべて別機関として扱い、試験室間共同試験への参加機関数は合計で 23 機関とした。

## 2. 検体の調製

検体の内容を表 1 に示した。濃度は食品衛生法の規格値、並びに国立医薬品食品衛生研究所にて公定法で行った予備試験の結果を参考に設定した。

検体は（一財）食品薬品安全センターにおいて調製し、各検体 10 mL を褐色のガラス瓶に入れ、濃度非明示で平成 27 年 7 月 9 日に各試験機関に配付し、試験は 2 ヶ月以内に実施した。

### 1) 試薬

検体の調製には以下の試薬を用いた。

水：日本薬局方注射用水、光製薬(株)製

メタノール：LC/MS 用、関東化学(株)製

エタノール：99.5%、特級、和光純薬工業(株)製

酢酸：精密分析用、シグマアルドリッチジャパン(株)製

ヘプタン：特級、和光純薬工業(株)製

イソオクタン：特級、和光純薬工業(株)製

塩化ナトリウム (NaCl)：特級、和光純薬工業(株)製

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC-Na)：和光純薬工業(株)製

ペンタエリスリトール：東京化成工業(株)製

酸化亜鉛 (ZnO)：特級、純度 99.0%、和光純薬工業(株)製

炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>)：特級、関東化学(株)製

ビスフェノールA (BPA)：1級、純度 99.0%、東京化成工業(株)製

クエン酸トリブチル (TBC)：特級、純度 98%、東京化成工業(株)製

シリコンオイル：バーレルシリコンフルード M-20、松村石油製

エポキシ化大豆油：VIKOFLEX 7170、ATFINA 社製

### 2) 抽出液、抽出物の調製

#### ①ゴム手袋抽出液

市販のニトリルゴム手袋を切断した。この 5 g を採り、4%酢酸 500 mL を加え、オートクレーブ装置 (SS-245、(株)TOMY 精工製) により 121°C で 30 分間加熱した。冷後、試料を取り除き、この液に新たな試料 5 g を加えて再度加熱した。この操作を繰り返し、計 4 回の抽出を行った。得られた抽出液を冷蔵庫内で一晩静置した後、メンブランフィルター (DISMIC 25HP、アドバンテック社製 45 μm) でろ過したものをゴム手袋抽出液とした。

#### ②ナイロン抽出液

市販ナイロン製品 3 種 (ナイロン 6 製玉杓子、ナイロン 66 製フライ返し、ナイロン 6/66 製ケーキサーバー) を切断した。それぞれの製品について、約 10 g を金属製耐圧容器に入れ、メタノール 100 mL を加えてオートクレーブ装置により 121°C で 30 分間加熱した。この液をロータリーエバポレーターで濃縮した。この操作を 40 回程度繰り返したのち、残さを 450 mL のメタノールに溶解し、フィルターろ過した。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、約 4 g の抽出物を得た。これを 500 mL のメタノールに再溶解し、約 8 mg/mL の抽出液とした。

#### ③ラップフィルム抽出物

市販のポリ塩化ビニリデン製ラップフィルム 25 g にヘプタン 500 mL を加えて、60°C で 1 時間放置した。この液をエバポレーターで濃縮した。この操作を 40 回程度繰り返し、約 13 g のラップフィルム抽出物を得た。

表1 蒸発残留物試験の検体

検体	溶質	検体溶媒	検体濃度 (mg/mL)	試験溶媒	試験濃度 <sup>*1</sup> ( $\mu\text{g/mL}$ )	残留率 <sup>*2</sup> (%)	グループ <sup>*3</sup>
検体1	塩化ナトリウム	水	2.5	水	25	約100	A
検体2	カルボキシメチルセルロースナトリウム塩	水	1.5	水	15	約100	A
検体3		水	3.3	水	33	約100	A
検体4	酸化亜鉛	4%酢酸	1.2	4%酢酸	12	約225	B
検体5	炭酸カルシウム	4%酢酸	3.5	4%酢酸	35	約160	B
検体6	ゴム手袋抽出液	4%酢酸	3.0 <sup>*4</sup>	4%酢酸	30 <sup>*4</sup>	-	B
検体7	ビスフェノールA	エタノール	2.2	20%エタノール	22	約80	B
検体8	クエン酸トリブチル	エタノール	6.8	20%エタノール	68	約50	B
検体9	ナイロン抽出液	メタノール	約8	20%エタノール	約80	約50	B
検体10	シリコンオイル	ヘプタン	6.2	ヘプタン	62	約100	A
検体11	エポキシ化大豆油	ヘプタン	5.5	ヘプタン	55	約100	A
検体12	ラップフィルム抽出物	ヘプタン	6.4	ヘプタン	64	約20	B
検体13	シリコンオイル	エタノール	6.2	95%エタノール	62	約100	A
検体14	エポキシ化大豆油	エタノール	5.5	95%エタノール	55	約100	A
検体15	ラップフィルム抽出物	95%エタノール	6.4	95%エタノール	64	約20	B
検体16	シリコンオイル	イソオクタン	6.2	イソオクタン	62	約100	A
検体17	エポキシ化大豆油	イソオクタン	5.5	イソオクタン	55	約100	A
検体18	ラップフィルム抽出物	イソオクタン	6.4	イソオクタン	64	約20	B

\*1: 試験溶液中の濃度、検体濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) / 100、試験溶液は検体を試験溶媒で100倍希釈したもの

\*2: 予備試験で得られた蒸発残留物量から推測したおおよその値、残留率 = 蒸発残留物量 / 試験濃度  $\times$  100

\*3: Aグループ 残留率が約100% (95~105%) (蒸発残留物量と試験濃度がほぼ同じとなる検体)

Bグループ Aグループ以外の検体 (主に蒸発残留物量と試験濃度が異なる検体)

\*4: 予備試験の結果から算出した値

### 3. 均質性及び安定性試験

#### 1) 試薬・試液

水：Milli-Q Gradient A10（ミリポア社製）により精製した超純水

硝酸：超微量分析用、比重1.42、和光純薬工業(株)製

硫酸：特級、和光純薬工業(株)製

アセトン：残留農薬・PCB分析用、シグマアルドリッチジャパン(株)製

フェノール：特級、和光純薬工業(株)製

ソルビトール：純度98%以上、和光純薬工業(株)製

ギ酸：純度約99%、LC/MS用、和光純薬工業(株)製

ビスフェノールF（BPF）：環境分析用、関東化学(株)製

28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液：和光純薬工業(株)製

クエン酸トリエチル（TEC）：純度99%以上、東京化成工業(株)製

カプロラクタム：純度99%以上、東京化成工業(株)製

アセチルクエン酸トリブチル（ATBC）：東京化成工業(株)製

アセチルクエン酸トリエチル（ATEC）：東京化成工業(株)製

トリヘプタデカノイン：純度99%以上、シグマアルドリッチジャパン(株)製

ナトリウム（Na）標準液、カルシウム（Ca）標準液、亜鉛（Zn）標準液：1000 µg/mL、和光純薬工業(株)製

フェノール溶液：フェノール5gに水1mLを加えて溶解したもの

シクロヘキサン：純度99.5%以上、和光純薬工業(株)製

7.6%ナトリウムメトキシドメタノール溶液：28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液10mLにメタノールを加えて50mLとしたもの

トリヘプタデカノイン溶液：トリヘプタデ

カノイン 200 mg にシクロヘキサンを加えて溶解し、100 mL に定容したもの

上記以外の試薬は2. 検体の調製 1) 試薬と同じ。

#### 2) 装置及び測定条件

紫外可視分光光度計：V-650、JASCO 社製  
誘導結合プラズマ発光分光装置（ICP-OES）：SPS3500、SII ナノテクノロジー(株)製

高速液体クロマトグラフ/UV 検出器（LC-UV）：Acquity Series、Waters 社製

高速液体クロマトグラフ/四重極型質量分析計（LC/MS）：Acquity Series、Waters 社製

GC/MS：6890（GC）、5975（MSD）、Agilent Technologies 社製

GC-FID：6890、Agilent Technologies 社製

#### 3) 定量

##### ①検体1

検体 40 µL に 0.1 mol/L 硝酸を加えて 10 mL としたのち、ICP-OES により Na を測定した。別に 1~5 µg/mL の標準溶液を用いて検量線を作成し、絶対検量線法で定量した。

##### 測定条件

高周波出力：1.3 kW、プラズマガス流量：Ar 15 L/min、キャリアーガス流量：Ar 0.7 L/min、補助ガス流量：Ar 0.2 L/min、観察方向：軸方向、分析線波長：589.592 nm

##### ②検体2

検体 1 mL に水を加えて 10 mL としたのち、フェノール溶液 20 mL を加え、10 分間放置した。この液を氷冷しながら硫酸 1 mL を加えた。冷後、486 nm の吸光度を紫外可視分光光度計で測定した。別に CMC-Na 100~500 µg/mL の標準溶液を用いて検量線を作成し、絶対検量線法で検体中の CMC-Na 量を定量した。

##### 測定条件

セル長：10 mm、バンド幅：0.1 nm、積算

回数：3回、測定波長：486 nm

### ③検体 3

検体 100  $\mu\text{L}$  に水を加えて 10 mL とし、この液 100  $\mu\text{L}$  を採り、さらに水を加えて 10 mL とした。内標準としてソルビトール水溶液 (3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を 1 mL 加えたのち、LC/MS で測定した。別にペンタエリスリトール 100~500  $\text{ng}/\text{mL}$  の標準溶液を用いて検量線を作成し、内標準法で検体中のペンタエリスリトール量を定量した。

#### 測定条件

注入量：10  $\mu\text{L}$ 、カラム：Acquity BEH C18 (100 mm $\times$ 2.1 mm、粒径 1.7  $\mu\text{m}$ 、Waters 社製)、カラム温度：30 $^{\circ}\text{C}$ 、移動相：A 0.1%ギ酸 B メタノール A : B (99 : 1)、流速：0.25 mL/min、イオン化法：ESI (+)、キャピラリー電圧：3 kV、イオン源温度：150 $^{\circ}\text{C}$ 、脱溶媒温度：400 $^{\circ}\text{C}$ 、脱溶媒ガス流量：N<sub>2</sub> 600 L/hr、コーンガス流量：N<sub>2</sub> 50 L/hr、コーン電圧 20 V、測定モード：SIR、測定イオン： $m/z$  159 及び 205 (内標)

### ④検体 4

検体 40  $\mu\text{L}$  に 0.1 mol/L の硝酸を加えて 10 mL としたのち、ICP-OES により Zn を測定した。別に 1~5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の標準溶液を用いて検量線を作成し、絶対検量線法で定量した。

#### 測定条件

分析線波長：213.856 nm、他の条件は①検体 1 と同じ。

### ⑤検体 5

検体 40  $\mu\text{L}$  に 0.1 mol/L の硝酸を加えて 20 mL としたのち、ICP-OES により Ca を測定した。別に 1~5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の標準溶液を用いて検量線を作成し、絶対検量線法で定量した。

#### 測定条件

分析線波長：393.366 nm、他の条件は①検体 1 と同じ。

### ⑥検体 6

検体 100  $\mu\text{L}$  に 0.1 mol/L の硝酸を加えて 10 mL としたのち、ICP-OES により Zn を測定し

た。別に 1~5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の標準溶液を用いて検量線を作成し、絶対検量線法で定量した。

#### 測定条件

分析線波長：213.856 nm、他の条件は①検体 1 と同じ。

### ⑦検体 7

検体 100  $\mu\text{L}$  に水を加えて 10 mL とし、内標準として、BPF 溶液 (300  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20%エタノール) を 1 mL 加えたのち、LC-UV で測定した。別に 10~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の標準溶液を用いて検量線を作成し、内標準法で検体中の BPA 量を定量した。

#### 測定条件

注入量：10  $\mu\text{L}$ 、カラム：Acquity BEH C18 (100 mm $\times$ 2.1 mm、粒径 1.7  $\mu\text{m}$ 、Waters 社製)、カラム温度：30 $^{\circ}\text{C}$ 、移動相：A 0.1%ギ酸 B メタノール A : B (95 : 5) (1 min)  $\rightarrow$ 直線グラジエント (5 min)  $\rightarrow$ A : B (5 : 95) (5 min)、流速：0.25 mL/min、測定波長：278 nm

### ⑧検体 8

検体 50  $\mu\text{L}$  に 20%エタノールを加えて 10 mL とし、この液 100  $\mu\text{L}$  を採り、さらに 20%エタノールを加えて 10 mL とした。内標準として、TEC 溶液 (3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20%エタノール溶液) を 1 mL 加えたのち、LC/MS で測定した。別に TBC 100~500  $\text{ng}/\text{mL}$  の標準溶液を用いて検量線を作成し、内標準法で検体中の TBC を定量した。

#### 測定条件

測定イオン： $m/z$  383 及び 299 (内標)

LC 条件は⑦検体 7、測定イオン以外の MS 条件は③検体 3 と同じ。

### ⑨検体 9

検体 200  $\mu\text{L}$  に 20%エタノールを加えて 10 mL とし、LC-UV で測定した。別にカプロラクタム 10~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の標準溶液を用いて検量線を作成し、検体中のカプロラクタム及び各オリゴマーの量をカプロラクタム量として定量した。