

201522003B

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

平成25～27年度総合研究報告書

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

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

平成25～27年度総合研究報告書

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

目 次

I. 総合研究報告書

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	

(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	31
(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)	

II. 研究成果の刊行に関する一覧表	39
------------------------------	----

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、製品の多様化、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、食品の安全性に関する関心が高まり、食品の安全性に対する信頼性確保が重要な課題となっている。そこで本研究では、器具・容器包装等の安全性に対する信頼性を確保することを目的として、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、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の3つの分担研究を実施した。

規格試験法の性能評価に関する研究では、ゲルマニウム及びアンチモン試験、亜鉛試験、揮発性物質試験、カプロラクタム試験及び蒸発残留物試験について、食品衛生法で規定されている試験法（公定法）及び汎用性の高い代替試験法について、地方衛生研究所、登録検査機関等により試験室間共同試験を行い、それぞれの試験法について性能を評価した。得られた結果から、規格試験法としての妥当性確認や試験法の問題点の抽出を行った。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、フタル酸エステル¹のGC/MS測定における共存可塑剤の影響とLC/MS/MSを用いた確認法の開発、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ーガスの変更による影響、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、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行った。

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、国内外の関連する管理等の実態を精査し、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「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。

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

研究協力者

1. 規格試験法の性能評価に関する研究

村上 亮：(公社) 日本食品衛生協会
柴田 博：(一財) 東京顕微鏡院
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
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
亀山 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
天野保希：長野県環境保全研究所
石井里枝：埼玉県衛生研究所
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
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
大坪昌広：静岡県環境衛生科学研究所
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
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
金子令子：東京都健康安全研究センター
河崎裕美：国立医薬品食品衛生研究所
河村葉子：国立医薬品食品衛生研究所
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

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
齋藤敬之：(一財) 食品環境検査協会
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

鈴木公美：東京都健康安全研究センター
鈴木昌子：名古屋市衛生研究所
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：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
中西広一：(一財) 食品環境検査協会

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
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
松田達也：愛知県衛生研究所
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
水野会美：(一財) 食品分析開発センター
SUNATEC

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
山本優子：愛知県衛生研究所
若山貴成：名古屋市衛生研究所
渡邊雄一：(一財) 日本食品分析センター

2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究

六鹿元雄：国立医薬品食品衛生研究所
河村葉子：国立医薬品食品衛生研究所
中西 徹：(一財) 日本食品分析センター
川口寿之：(一財) 日本食品分析センター
渡邊雄一：(一財) 日本食品分析センター
城市 香：(一財) 日本食品分析センター
羽石奈穂子：東京都健康安全研究センター
田中秀幸：国立研究開発法人 産業技術
総合研究所
城野克広：国立研究開発法人 産業技術
総合研究所
阿部智之：(公社) 日本食品衛生協会
大野浩之：名古屋市衛生研究所
尾崎麻子：大阪市立環境科学研究所
岸 映里：大阪市立環境科学研究所
清水 碧：神奈川県衛生研究所
大森清美：神奈川県衛生研究所

會澤弘城：(一財) 日本冷凍食品検査協会
穠山 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
天野保希：長野県環境保全研究所
石井里枝：埼玉県衛生研究所
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
太田 智：静岡市環境保健研究所
大坪昌広：静岡県環境衛生科学研究所
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

荻本真美：東京都健康安全研究センター
柿原芳輝：(一財) 日本穀物検定協会
金子令子：東京都健康安全研究センター
河崎裕美：国立医薬品食品衛生研究所
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
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

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

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

鈴木公美：東京都健康安全研究センター
鈴木昌子：名古屋市衛生研究所

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

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
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

中西広一：(一財) 食品環境検査協会
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
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
松田達也：愛知県衛生研究所
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
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
山崎喜与子：静岡県環境衛生科学研究所
山本優子：愛知県衛生研究所
若山貴成：名古屋市衛生研究所
渡辺一成：(一財) 化学研究評価機構

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

阿部 裕：国立医薬品食品衛生研究所
石井 敬：キリン株式会社
石動正和：塩ビ食品衛生協議会
坂田 亮：軟包装衛生協議会
重倉光彦：ポリオレフィン等衛生協議会
代本 直：中央化学株式会社
野田治郎：野田治郎技術士事務所
早川敏幸：日本生活協同組合連合会
平野了悟：(一社) 日本乳容器・機器協会
広瀬明彦：国立医薬品食品衛生研究所
正岡和隆：合成樹脂工業協会
松井秀俊：東洋製罐株式会社
松永 悟：塩化ビニリデン衛生協議会
八塚道浩：旭化成ケミカルズ株式会社

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、製品の多様化、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、食品の安全性に関する関心が高まり、食品の安全性に対する信頼性確保が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。

規格試験法の性能評価に関する研究では、食品衛生法で規定されている試験法（公定法）及び汎用性の高い代替試験法について、地方衛生研究所、登録検査機関等により試験室間共同試験を行い、試験法の性能評価を行う。得られた結果から、公定法及び代替試験法の妥当性確認や試験法の問題点の抽出を行った。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、化学物質の分析法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った。

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、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

食品衛生法において試験法が規定されているアンチモン（Sb）及びゲルマニウム（Ge）試験、亜鉛（Zn）試験、揮発性物質試験、カプロラクタム試験及び蒸発残留物試験について、地方衛生研究所等、登録検査機関等により試験室間共同実験を実施し、公定法及び

代替試験などの性能評価を行った。

1) 試験室間共同試験

①アンチモン及びゲルマニウム試験

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 22 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 10 機関、公的な衛生研究所など 8 機関が参加した。

検体の調製は（一財）食品薬品安全センターで行った。各検体 50 mL を濃度非明示で平成 25 年 7 月 18 または 19 日に各試験機関に配付し、試験は 2 ヶ月以内に実施した。

②亜鉛試験

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 22 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 10 機関、公的な衛生研究所など 8 機関が参加した。

検体の調製は（一財）食品薬品安全センターで行った。各検体 10 または 50 mL を濃度非明示で平成 25 年 9 月 5 または 6 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揮発性物質試験

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。

検体は市販のポリスチレン（PS）、アクリロニトリル・スチレン共重合（AS）樹脂及びアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合（ABS）樹脂製ペレットを用い、（一財）食品薬品安全センターで行った。10～15 g を濃度非明示で平成 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。

④カプロラクタム試験

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 9 機関が参加した。

検体の調製は（一財）食品薬品安全センターで行った。各検体 10 mL を濃度非明示で平成 26 年 6 月 6 日に各試験機関に配付し、試験は 2 ヶ月以内に実施した。また、内標準として使用するヘプタラクタム 2~3 g を平成 26 年 4 月 22 日に各試験機関に配付した。

⑤蒸発残留物試験

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。

検体の調製は（一財）食品薬品安全センターで行った。各検体 10 mL を濃度非明示で平成 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。

2) 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 ヶ月後に各 10 検体を 2 併行測定し、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。

3) 性能評価

試験法及び検体ごとに定量値の解析を行い、真度、併行精度（ RSD_f %）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 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）が添加量の 80~110%または 70~120%の範囲から外れたものを真度の外れ値とした。真度、 RSD_f 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%または 70~120%、 RSD_f 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) フタル酸エステル GC/MS 測定における共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用いた確認法の開発

本研究は国立医薬品食品衛生研究所において実施した。

①GC/MS 法（公定法）

a) 試験溶液の調製

細切した試料 1 g を 100 mL 容共栓付き三角フラスコにとり、アセトン・ヘキサン混液（3 : 7）50 mL を加え、栓をしたのち 40°C で一晚静置した。ろ紙ろ過後、ろ液及びアセトンによる洗液を 100 mL 容メスフラスコに合わせ、アセトンで 100 mL に定容し、これを抽出液とした。

抽出液をアセトンで 10 倍希釈したものを試験溶液とし、さらにアセトンで 2 倍に希釈し GC/MS により測定した。

b) GC/MS 測定条件

カラム：DB-5MS（30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μ m, Agilent Technologies 社製）、カラム温度：100°C - 20°C/min - 320°C（10 min）、注入口温度：250°C、トランスファーライン温度：280°C、キャリアガス：ヘリウム 1.0 mL/min（定流量）、注入量：1.0 μ L、イオン化電圧：70 eV、測定モード：SIM

②LC/MS/MS 法

a) 試験溶液の調製

①で調製した抽出液 1 mL を 10 mL のスクリーキャップ式ガラス試験管にとり、窒素気流下で濃縮乾固した。0.1%ギ酸メタノール 8 mL を加え超音波槽内で 15 分間溶解したのち、0.1%ギ酸メタノールで 10 mL に定容した。この液をシリンジフィルターでろ過し、最初の 1 mL を捨て、残りのろ液を試験溶液とした。試験溶液はフタル酸エステルの濃度が検量線の範囲内に入るように 0.1%ギ酸メタノールで適宜希釈して LC/MS/MS で測定した。

b) LC 測定条件

条件 A カラム: Acquity HSS T3 (2.1 mm i.d. × 100 mm, 1.8 μm, Waters 社製)、カラム温度: 40°C、移動相: A 液 0.1%ギ酸, B 液 0.1%ギ酸メタノール、グラジエント条件: B 液 70% → 直線グラジエント (25 min) → 100%、流速: 0.25 mL/min、注入量: 10 μL

条件 B グラジエント条件: B 液 80% → 直線グラジエント (25 min) → 95%、その他は条件 A と同じ

条件 C カラム: InertSustain Phenyl HP (2.1 mm i.d. × 100 mm, 2.0 μm, GL サイエンス社製)、グラジエント条件: B 液 50% → 直線グラジエント (25 min) → 100%、その他は条件 A と同じ

条件 D カラム: Cosmosil 2.5πNAP (2.0 mm i.d. × 100 mm, 2.5 μm, ナカライテスク社製)、グラジエント条件: B 液 60% → 直線グラジエント (25min) → 65%、流速: 0.3 mL/min、その他は条件 A と同じ

条件 E カラム: Cosmosil 2.5πNAP (2.0 mm i.d. × 100 mm, 2.5 μm)、グラジエント条件: B 液 80% → 直線グラジエント (25 min) → 85%、流速: 0.3 mL/min、その他は条件 A と同じ

c) MS/MS 測定条件

イオン化法: ESI (+)、キャピラリー電圧: 3 kV、測定モード: MRM、定量イオン: 表 1

表 1 可塑剤の LC/MS/MS 測定における MRM 条件

可塑剤	測定イオン (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)
DIBP	279→149 ^a	20	16
	279→205 ^b	20	8
DBP	279→149 ^a	20	16
	279→205 ^b	20	10
BBP	313→91 ^a	20	18
	313→149 ^b	20	16
TBC	361→185 ^a	24	14
	361→129 ^b	24	20
DEHA	371→129 ^a	26	18
	371→111 ^b	26	20
DEHP	391→149 ^a	26	20
	391→167 ^b	20	14
DNOP	391→149 ^a	26	20
	391→261 ^b	20	8
DEHIP	391→279 ^a	16	10
	391→71 ^b	16	8
DEHTP	391→167 ^a	22	8
	391→279 ^b	22	14
DINA	399→129 ^a	28	16
	399→255 ^b	28	12
ATBC	403→185 ^a	26	20
	403→129 ^b	26	24
DINP	419→149 ^a	28	20
	419→127 ^b	28	10
DINCH	425→155 ^a	28	16
	425→281 ^b	28	10
DIDP	447→149 ^a	28	24
	447→141 ^b	28	10

^a: 定量イオン

^b: 確認イオン

2) 植物油総溶出物量試験法の改良

本研究は国立医薬品食品衛生研究所及び(一財)日本食品分析センターにおいて実施した。

①改良法

a) 予試験

試料(10 cm × 10 cm または所定のサイズ)を用いてあらかじめ以下の e) ~ g) の操作を行い、ガスクロマトグラム上に植物油の定量を妨げるピークが存在しないことを確認した。植物油としてオリーブ油を使用し、その定量用ピークにはオレイン酸メチルを用いた。ただし、試料由来の妨害ピークにより定量できない場合には、植物油としてサフラワー油を用い、定量用ピークにはリノール酸メチルを用いた。

b) 溶出前の試料恒量の測定

試料(10 cm × 10 cm、表面積 200 cm²)は質量を測定し、硫酸デシケーターに静置した。24 時間以上間隔をあけて試料を取り出し、質量を測定して前回測定した質量との質量差を求めた。質量差が 0.5 mg 以下になるまでこの操作を繰り返し、最後に得られた質量を溶出前の試料恒量(W_a mg)とした。ただし、天然ゴムの抽出法の検討及び検証では 3 cm × 3 cm の試料(表面積 18 cm²)を使用した。

c) 植物油への溶出

試料の表面積 1 cm²あたり 2 mL の植物油を所定温度に加温して試料を浸漬し、所定温度に保ちながら所定時間静置したのち試料を取り出した。今回の試験法の検証では、植物油としてオリーブ油(ポリ塩化ビニルはサフラワー油)を用いた。その後、試料に付着した植物油をろ紙、キムワイプなどで除去し、さらに試料をろ紙などに挟んで約 10 kg の重しをのせ数時間静置する操作を、ろ紙などに植物油が付着しなくなるまで繰り返した。

なお、今回の検討では、溶出条件として、シリコーンゴム及び天然ゴムは 60°C 30 分間、ポリエチレン、ポリプロピレン及びナイロン

は 80°C 60 分間、ポリ塩化ビニルは 40°C 30 分間を用いた。

d) 溶出後の試料恒量の測定

植物油を十分に除去した試料は、質量を測定し硫酸デシケーターに静置した。②溶出前の試料恒量の測定と同様に操作し、最後に得られた質量を溶出後の試料恒量(W_b mg)とした。

e) 試料中の残存植物油の抽出

試料を広口びんに入れ、シクロヘキサン 190 mL 及び内標準溶液 10 mL を加えて密栓した。40°C の恒温振とう水槽で振とうしながら 120 分間抽出した。抽出液をナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで濃縮し窒素気流下で乾固した。

f) 植物油のメチルエステル化

残渣にヘプタン 10 mL を加えて溶解し、ナトリウムメトキシド溶液 0.5 mL 及びメタノール 2 mL を加え、室温で 15 分間緩やかに振とうした。これに水 5 mL 及び酢酸 0.5 mL を加えて振とうしたのち静置した。

g) 植物油の定量

ヘプタン層を GC-FID に注入し、得られたガスクロマトグラムから植物油の定量用ピークと内標準ピークの面積を求め、内標準法により試料中に残存する植物油量(W_c mg)を求めた。検量線は植物油(0~1500 mg)に内標準溶液 10 mL を加えて⑥及び⑦の操作を行って作成した。

GC-FID 測定条件

カラム: Polyethylene glycol 系 (0.25 mm, i.d. × 30 m, 0.5 µm)、カラム温度: 100°C - (2 min) - 100~250°C - (20°C/min, 昇温) - 250°C (5 min)、注入口温度: 250°C、検出器温度: 250°C、スプリット比: 1:50、キャリアーガス流量: ヘリウム, 2.0 mL/min、検出器: 水素炎イオン化検出器 (FID)

h) 植物油総溶出物量の算出

植物油総溶出物量(µg/cm²)は下式により算出した。ただし、S は試料の表面積(cm²)

とした。

$$\text{植物油総溶出物量} = \frac{W_a - (W_b - W_c)}{S} \times 1000$$

$$= \frac{W_a - W_b + W_c}{S} \times 1000$$

②EN 法

EN 1186-2 に準じた。試料は①改良法の a) ~d) と同様に操作して W_a 及び W_b mg を求めたのち、以下の操作を行った。

e) 試料中の残存植物油の抽出

試料を細切しソックスレー抽出器に入れ、ナスフラスコに内標準溶液 10 mL 及びペンタン 200 mL を加え 7 時間抽出した。抽出液はロータリーエバポレーターで濃縮後、窒素気流下で乾固した。上記の抽出操作を植物油が定量限界以下になるまで繰り返した。

f) 植物油のメチルエステル化

乾固した残渣にヘプタン 10 mL を加えて溶解し、水酸化カリウムメタノール溶液 10 mL を加え、冷却管を付けて 10 分間還流した。冷却管の上部から三フッ化ホウ素メタノール溶液 5 mL を加え 2 分間還流した。冷後、飽和硫酸ナトリウム溶液 20 mL を加えて 5 分間振とうし、50 mL ネスラー管に移し静置した。

g) 植物油の定量

①改良法の g) と同様の条件でガスクロマトグラフィーを行い、内標準法で試料中の残存植物油量 (W_c mg) を求めた。

h) 植物油総溶出物量の算出

①改良法の h) と同じ式を用いて植物油総溶出物量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) を算出した。

3) 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

本研究は東京都健康安全研究センターにお

いて実施した。

各試験において、キャリアーガスとして He を用いた場合を He 法、 N_2 を用いた場合を N_2 法とし、標準溶液、ブランク溶液及び添加溶液を He 法及び N_2 法で測定し、得られたクロマトグラムから試験対象物質の保持時間、ピーク形状、ピーク面積(またはピーク面積比)、選択性、定量可能範囲、検量線の直線性及び近似式、真度、併行精度 (RSD_r) 及び室内再現精度 (RSD_i) を比較した。

①揮発性物質

a) ブランク溶液及び添加溶液の調製

試料(市販のポリスチレン製コップ)を細切し、その 0.5 g を量り、20 mL のメスフラスコに採り、テトラヒドロフランを適量加えた。試料が溶けた後、1,4-ジエチルベンゼン標準液 1 mL を加え、次にテトラヒドロフランを加え 20 mL とした。これをブランク溶液として GC-FID で測定した。また、試料 0.5 g を適量のテトラヒドロフランで溶解し、揮発性物質混合標準液及び 1,4-ジエチルベンゼン標準液をそれぞれ 1 mL 加え、テトラヒドロフランで 20 mL としたものを添加溶液(各 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$) とした。

b) 測定条件

カラム: DB-WAX (0.25 mm \times 30 m, 0.5 μm)、カラム温度: 60 $^{\circ}\text{C}$ - (4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) - 100 $^{\circ}\text{C}$ - (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) - 150 $^{\circ}\text{C}$ 、注入量: 1 μL (スプリット比 1:30)、注入口温度: 220 $^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度: 220 $^{\circ}\text{C}$ 、キャリアーガス: He または N_2 , 1.6 mL/min、検出器: FID

②塩化ビニル試験

a) ブランク溶液及び添加溶液の調製

試料(市販のポリ塩化ビニル製ラップフィルム)を細切し、その 0.5 g を量り、20 mL のセプタムキャップ付きのガラス瓶に入れた。次いで、*N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL を加えただけに密封した。これをブランク溶液とし、ヘッドスペースサンプラーを用いて GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液

2.5 mL に塩化ビニル標準溶液 50 μ L を添加したものを添加溶液（試料あたり 1 μ g/g）とした。

b) 測定条件

GC 条件 カラム：CP-PorabondQ (0.25 mm \times 25 m, 3 μ m)、カラム温度：80 $^{\circ}$ C (1min) - (10 $^{\circ}$ C/min) - 250 $^{\circ}$ C (10 min)、注入量：0.5 mL (スプリット比 1:10)、注入口温度：200 $^{\circ}$ C、検出器温度：250 $^{\circ}$ C、キャリアーガス：He または N₂, 2.0 mL/min、検出器：FID

ヘッドスペース条件 オープン温度：90 $^{\circ}$ C、ループ温度：100 $^{\circ}$ C、トランスファーライン：110 $^{\circ}$ C、バイアル平衡化時間：60 分、注入時間：0.5 分

③塩化ビニリデン試験

a) ブランク溶液及び添加溶液の調製

試料（市販のポリ塩化ビニリデン製ラップフィルム）を細切し、その 0.5 g を量り、20 mL のセプトムキャップ付きのガラス瓶に入れた。次いで、*N,N*-ジメチルアセトアミド 2.5 mL を加えた。これをブランク溶液とし、ヘッドスペースサンプラーを用いて GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 2.5 mL に塩化ビニリデン標準溶液 50 μ L を添加したものを添加溶液（試料あたり 6 μ g/g）とした。

b) 測定条件

②塩化ビニルと同様の条件を用いた。

④メタクリル酸メチル試験

a) ブランク溶液及び添加溶液の調製

試料（市販のポリメタクリル酸メチル製調味料入れ）の表面積 1 cm² につき 2 mL の割合の 20%エタノールを 60 $^{\circ}$ C に加温して試料に加え、60 $^{\circ}$ C に保ちながら 30 分間放置した。この溶出液をブランク溶液として GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 10 mL にメタクリル酸メチル標準原液 150 μ L を添加したものを添加溶液（15 μ g/mL）とした。

b) 測定条件

カラム：DB-1 (0.32 mm \times 30 m, 5 μ m)、カラム温度：120 $^{\circ}$ C (1 min) - (5 $^{\circ}$ C/min) - 170 $^{\circ}$ C、注

入量：1 μ L (スプリット比 1:10)、注入口温度：200 $^{\circ}$ C、検出器温度：200 $^{\circ}$ C、キャリアーガス：He または N₂, 1.55 mL/min、検出器：FID

⑤カプロラクタム試験

a) ブランク溶液及び添加溶液の調製

試料（市販のナイロン製杓子）の表面積 1 cm² につき 2 mL の割合の 20%エタノールを 60 $^{\circ}$ C に加温して試料に加え、60 $^{\circ}$ C に保ちながら 30 分間放置した。この溶出液をブランク溶液として GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 10 mL にカプロラクタム標準原液 150 μ L を添加したものを添加溶液（15 μ g/mL）とした。

b) 測定条件

カラム：DB-1 (0.32 mm \times 30 m, 5 μ m)、カラム温度：240 $^{\circ}$ C、注入量：1 μ L (スプリット比 1:10)、注入口温度：240 $^{\circ}$ C、検出器温度：240 $^{\circ}$ C、キャリアーガス：He または N₂, 1.4 mL/min、検出器：FID

⑥エピクロルヒドリン試験

a) ブランク溶液及び添加溶液の調製

試料（未使用のエポキシ樹脂塗装金属缶）にペンタンを満たし、25 $^{\circ}$ C で一時間放置した。この溶出液を試験ブランクとして GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 10 mL にエピクロルヒドリン標準原液 5 μ L を添加したものを添加溶液（0.5 μ g/mL）とした。

b) 測定条件

カラム：DB-WAX (0.53 mm \times 30 m, 1 μ m)、カラム温度：50 $^{\circ}$ C (5min) - (10 $^{\circ}$ C/min) - 100 $^{\circ}$ C、注入量：5 μ L (スプリット比 1:10)、注入口温度：220 $^{\circ}$ C、検出器温度：220 $^{\circ}$ C、キャリアーガス：He または N₂, 15 mL/min、検出器：FID

⑦アミン類試験

a) ブランク溶液及び添加溶液の調製

試料（市販のポリカーボネート製計量カップ）を細切し、その 1.0 g を 200 mL の三角フラスコに入れ、ジクロロメタン 20 mL を加えた。試料が溶けた後、よくかき混ぜなが

らアセトン 100 mL を滴加し、毎分 3,000 回転で約 10 分間遠心分離を行なった。上澄液を減圧濃縮器を用いて約 1 mL に濃縮した後、ジクロロメタンを加えて 2 mL とした。これをブランク溶液として GC-FID で測定した。さらに、ブランク溶液 2 mL にトリエチルアミン及びトリブチルアミン標準溶液 (10 µg/mL) を 100 µL 添加したものを添加溶液 (各 0.5 µg/mL) とした。

b) 測定条件

カラム : DB-1 (0.32 mm × 30 m, 5 µm)、カラム温度 : 150°C (5 min) - (20/min) - 250°C (5 min)、注入量 : 1 µL (スプリット比 1:15)、注入温度 : 200°C、検出器温度 : 250°C、キャリアーガス : He または N₂, 1.2 mL/min、検出器 : Blos NPD

4) 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

本研究は国立医薬品食品衛生研究所において実施した。

①蒸発乾固法

試験溶液 200 mL を結晶皿またはビーカーに採取し、100°C に設定したホットプレート上でほとんど溶媒がなくなるまで加熱した。ビーカーをホットプレートからおろし、余熱で乾固した後、残差に適量の 4%酢酸を加えて溶解した。この液に 4%酢酸を加えて 10 mL に定容し測定溶液とした。測定溶液及び検量線溶液を ICP-OES で測定し、検量線溶液から得られた各元素の発光強度により検量線を作成し、絶対検量線法で測定溶液中の Sb 及び Ge 濃度を定量し、試験溶液中の濃度を求めた。

②キレート法

試験溶液 200 mL にアンモニア水 (25%) 約 11 mL を添加し pH を 7.5~8 に調整した。キレート繊維 1 g を加え、30 分間攪拌 (500 rpm) したのち、フリット付エンプティリザーバー (60 mL) を用いて吸引もしくは加圧方式に

よりろ過し、キレート繊維を回収した。このキレート繊維を 50 mL の PP 製遠心チューブに移した後、10%硝酸・10%酒石酸 (1:1) 混液 20 mL を加え、10 分間攪拌 (500 rpm) し、フリット付エンプティリザーバー (10 mL) を用いて吸引もしくは加圧方式によりろ過した。さらに、ろ液をシリンジフィルターでろ過したものを測定溶液とした。測定溶液及び検量線溶液 10 mL に内標準溶液 (Y、40 µg/mL) 50 µL を加え ICP-OES で測定し、得られた発光強度から絶対検量線法と内標準法の両法により測定溶液中の Sb 及び Ge 濃度を定量し、試験溶液中の濃度を求めた。

③標準添加法

Sb 及び Ge 標準液を 4%酢酸に添加して、10、15、20、25 及び 30 µg/mL の溶液を調製した。これらの溶液 100 µL を試験溶液 10 mL に添加し測定溶液とした。各測定溶液を ICP-OES で測定し、添加した濃度 x と各測定溶液から得られた発光強度 y から検量線を作成し、標準添加法により試験溶液中の Sb 及び Ge 濃度を定量した。

④既知量添加法

Sb 及び Ge 標準液を 4%酢酸に添加して、10、20 及び 50 µg/mL の溶液を調製した。試験溶液及び検量線溶液 (Sb : 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10 µg/mL, Ge : 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 µg/mL) に標準液 100 µL を添加し ICP-OES で測定した。絶対検量線法と内標準法により検量線溶液の濃度 x (添加前の濃度) とその発光強度 (または発光強度比) y から検量線を作成し、測定溶液から得られた発光強度 (または発光強度比) により試験溶液中の Sb 及び Ge 濃度を定量した。

⑤ICP-OES 測定条件

高周波出力 : 1.2 kW、キャリアーガス流量 : Ar, 0.35 L/min、プラズマガス流量 : Ar, 17 L/min、補助ガス流量 : Ar, 0.6 L/min、観察方向 : 横方向、測定波長 : 206.833 及び 217.581 nm (Sb)、209.426 及び 265.118 nm (Ge)、224.306

nm (Y)

⑥性能評価

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 回測定した。各試験溶液の真度、併行精度 (RSD_r , %) 及び室内再現精度 (RSD_i , %) の性能パラメーターの値は、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に従って、一元配置の分散分析により外れ値を棄却せず求めた。各性能パラメーターの目標値はこのガイドラインを参考に、真度は 80~120%、 RSD_r は 15%未満、 RSD_i は 20%未満とした。また、各定量値が添加濃度の 80~110%の範囲から外れたものを外れ値とした。さらに、既知量添加法の試験溶液 1 及び 3 の結果については、得られた発光強度と規格値濃度の検量線溶液の発光強度を比較して判定を行い、その判定の正誤を確認した。

5) 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

本研究は国立医薬品食品衛生研究所、(公社) 日本食品衛生協会及び名古屋市衛生研究所において実施した。

①試験溶液の調製及び測定

AS 樹脂製ピック及び箸箱、ABS 樹脂製フォーク及び弁当箱を試料として、公定法に準拠して試験溶液を調製した。ただし、試料や溶媒などの量は、すべて 1/2 のスケールで行った。すなわち、細切した試料 0.25 g を量り、10 mL のメスフラスコに採り、テトラヒドロフラン (THF) を適量加えた。試料が溶けた後、ジエチルベンゼン (DEB) 試液 0.5 mL を加え、次に THF を加え 10 mL とした。別にブランク溶液 (DEB の濃度が試験溶液と同じになるように DEB 試液を THF で希釈した溶液) を調製し、試験溶液及びブランク溶液を GC-FID で測定し、種々の条件におけるクロマトグラム上のスチレンのピーク面積またはピーク面積比を求めた。

②主な測定条件

カラム: DB-WAX (30 m × 0.25 mm, 0.50 μm, Agilent Technologies 社製)、オープン温度: 60°C - (4°C/min) - 100°C - (10°C/min) - 150°C、キャリアーガス: He, 1.4 mL (定流量)、ライナー: 7890A スプリット用 (シングルテーパー, ウール入り, PN 5183-4647, Agilent Technologies 社製)、GC-2010 スプリット/スプリットレス用 (ウール入り, PN 221-75195, 島津製作所製)、注入量: 1 μL、シリンジ容量: 10 μL、シリンジ洗浄溶媒及び回数: THF、前後各 3 回、シリンジ共洗い回数: 3 回、スプリット比: 30 : 1、注入口温度: 220°C、検出器温度: 220°C、H₂ ガス流量: 30 mL/min、空気流量: 400 mL/min、メイクアップガス流量: He, 23.5 mL/min

6) 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

本研究は国立医薬品食品衛生研究所、(公社) 日本食品衛生協会及び名古屋市衛生研究所において実施した。

①試験溶液の調製及び測定

カプロラクタム (CPL) 及びヘプタラクタム (HPL) の 20%エタノール溶液 (各 15 μg/mL) を試験溶液とし、GC-FID で測定し、種々の条件におけるクロマトグラム上の各ピークのピーク形状を確認するとともに、ピーク面積またはピーク面積比を求めた。

②主な測定条件

カラム: DB-1 (30 m × 0.32 mm, 5 μm, Agilent Technologies 社製)、オープン温度: 240°C (15 分)、キャリアーガス: He、キャリアーガス流量: CPL の保持時間が約 5 分となるように適宜調節した、ライナー: スプリット用 (シングルテーパー, ウール入り, PN 5183-4647, Agilent Technologies 社製)、注入量: 1 μL、シリンジ容量: 10 μL、シリンジ洗浄溶媒 (注入前及び注入後) 及び回数: 20%エタノール及びメタノール、各 3 回、シリンジ共洗い回数:

3 回、スプリット比:10:1、注入口温度:240℃、検出器温度:240℃、H₂ ガス流量:30 mL/min、空気流量:400 mL/min、メイクアップガス及び流量:N₂, 24.6 mL/min

7) ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析

本研究は大阪市立環境科学研究所において実施した。

①試料の調製と測定

約 1 mm × 5 mm に細切した試料 0.1 g をヘッドスペース用バイアルにはかりとり、10 µg/mL 内標準溶液 1.0 mL を加えてただちに密栓した。このバイアルを室温で一晩放置した後、HS-GC/MS 分析を行った。

②測定条件

a) ヘッドスペースサンプラー

オープン温度:80℃、サンプルループ温度:150℃、トランスファーライン温度:180℃、加熱時間:30 min、注入時間:0.5 min、ヘッドスペース導入量:1 mL

b) GC/MS

GC カラム:VOCOL (60 m × 0.25 mm, 1.5 µm, Sigma-Aldrich 社製)、カラム温度:35℃ (4 min) - (4℃/min) - 260℃、注入口温度:200℃、トランスファーライン温度:250℃、イオン源温度:250℃、四重極温度:180℃、キャリアーガス:He, 1.4 mL/min (定流量モード)、スプリット比:1:20、イオン化電圧:70 eV (EI モード)、測定モード:SIM、定量イオン:表 2

8) 特定芳香族アミン 5 種による細胞形質転換活性の検討

本研究は神奈川県衛生研究所において実施した。

①細胞毒性試験

a) プロモーション試験

凍結保存していた Bhas 42 細胞を解凍し、DF5F 培地を用いて播種した。7 日間の前培養

表 2 有機溶剤の HS-GC/MS 測定におけるモニターイオン

化合物	モニターイオン (<i>m/z</i>)	
	定量 イオン	定性 イオン
methanol	31	32
ethanol	45	46
2-propanol	45	59
1-propanol	59	60
2-butanol	45	59
2-methyl-1-propanol	43	74
1-butanol	56	41
1-methoxy-2-propanol	45	47
2-methoxyethyl acetate	43	58
2-ethoxyethyl acetate	43	59
3-methyl-3-methoxybutanol	73	103
cyclohexanone	55	98
acetone	43	58
methyl acetate	43	74
hexane	57	86
2-butanone (MEK)	43	72
ethyl acetate	43	61
tetrahydrofuran	42	72
cyclohexane	84	56
isopropyl acetate	61	43
heptane	71	100
benzene	78	77
propyl acetate	43	61
4-methyl-2-pentanone (MIBK)	43	58
isobutyl acetate	43	56
toluene	91	92
butyl acetate	43	56
<i>m, p</i> -xylene	91	106
<i>o</i> -xylene	91	106
fluorobenzene	96	70
ethyl acetate- <i>d</i> ₈	46	66
toluene- <i>d</i> ₈	98	100

を経て、対数増殖期 (細胞密度 60~70%) にある Bhas 42 細胞を DF5F 培地を用いて 7×10³ cells/mL に調製し、1 ウェルあたり 2 mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。その播種日を 0 日目とし、4 日目に被験物質を含む培地に交換 (n=3) し、7 日目にホルマリンで固定した。0.1% クリスタルバイオレット染色液で染色した後、色素を抽出し、各抽出液の波長 570 nm における吸光度を測定した。

b) イニシエーション試験

凍結保存していた Bhas 42 細胞を解凍し、DF5F 培地を用いて播種した。7 日間の前培養を経て、対数増殖期 (細胞密度 60~70%) にある Bhas 42 細胞を DF5F 培地を用いて 2×10³

cells/mL に調製し、1 ウェルあたり 2 mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。その播種日を 0 日目とし、1 日目に被験物質を含む培地に交換 (n=3) し、4 日目に DF5F 培地に交換し、7 日目にホルマリンで固定した。0.1%クリスタルバイオレット染色液で染色した後、色素を抽出し、各抽出液の波長 570 nm における吸光度を測定した。

c) 相対的細胞生存率

溶媒対照群の吸光度を 100%とし、被験物質の各濃度群における吸光度の比率 (%) を算出した。

②形質転換試験

a) プロモーション試験

凍結保存していた Bhas 42 細胞を解凍し、DF5F 培地を用いて播種した。7 日間の前培養を経て、対数増殖期 (細胞密度 60~70%) にある Bhas 42 細胞を DF5F 培地を用いて 7×10^3 cells/mL に調製し、1 ウェルあたり 2 mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。その播種日を 0 日目とし、4、7、11 日目に被験物質を含む培地に交換 (1 濃度群あたり 6 ウェル:n=6) し、14 日目に DF5F 培地に交換し、21 日目にメタノールで固定及び 5%ギムザ染色液で染色を行った。

b) イニシエーション試験

凍結保存していた Bhas 42 細胞を解凍し、DF5F 培地を用いて播種した。7 日間の前培養を経て、対数増殖期 (細胞密度 60~70%) にある Bhas 42 細胞を DF5F 培地を用いて 2×10^3 cells/mL に調製し、1 ウェルあたり 2 mL ずつ 6 ウェルプレートに播種した。その播種日を 0 日目とし、1 日目に被験物質を含む培地に交換し、4、7、11、14 日目に DF5F 培地に交換 (n=6) し、21 日目にメタノールで固定及び 5%ギムザ染色液で染色を行った。

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、欧州連合及び日本における器具・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、国内の食品等の法規制及びガイドライン、民間の国際規格、業界団体の自主基準などを収集してその詳細を明らかにした。さらに、国内の事業者における管理等の実態を解析し、これらの情報をもとに、我が国の状況に適したガイドライン案を作成した。

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

1) アンチモン及びゲルマニウム試験の性能評価

ポリエチレンテレフタレート (PET) 製器具・容器包装の Sb 及び Ge 試験について、電気加熱方式原子吸光光度法 (GF-AAS)、誘導結合プラズマ発光強度測定法 (ICP-OES) 及び誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) の性能評価を行った。その結果を表 3 に示した。

GF-AAS 及び ICP-OES における Sb の性能パラメーターの値はいずれも目標値を満たしていた。食品衛生法では採用されていない ICP-MS は、併行精度及び室間再現精度は GF-AAS 及び ICP-OES と比べて良好であった。さらに、定量下限値も規格値より十分に低かったことから、規格試験法として十分な性能を有しており、代替法として適用可能であることが確認された。しかし、Sb の真度の外れ値率はすべての測定法において、21.4~36.7%と大きかった。これは、いくつかの試験機関で、ほぼすべての検体の定量値が添加量の 110%を超えたためであった。そのため、この原因の究明と改善が必要である。

表3 アンチモン及びゲルマニウム試験の性能パラメーターと外れ値率

元素	測定法	定量法	試験 機関数	有効 データ数	真度 (%)	RSD _F (%)	RSD _R (%)	外れ値率 (%)	
								真度 ^{*1}	精度 ^{*2}
Sb	GF-AAS	絶対	9	27	98.0~106.8	2.6~6.4	15.0~18.8	22.2	7.4
		内標	5	14	100.7~106.3	3.2~5.4	13.7~14.7	21.4	7.1
	ICP-OES	絶対	5	14	99.8~105.9	4.0~7.5	14.4~17.2	21.4	0
		内標	10	30	102.4~105.5	1.0~2.0	9.0~10.5	36.7	0
		内標	10	30	103.3~106.3	1.4~2.2	7.6~10.3	26.7	0
Ge	GF-AAS	絶対	7	21	101.1~102.7	2.8~4.4	9.2~10.5	14.3	0
		内標	5	13	100.9~101.4	1.7~2.7	2.0~2.7	0	0
	ICP-OES	絶対	5	13	98.9~102.5	2.3~5.5	3.2~5.5	0	0
		内標	10	30	99.4~101.7	0.7~1.0	4.2~5.3	0	0
		内標	10	30	100.0~102.1	1.0~1.3	2.2~4.0	0	0

絶対：絶対検量線法、内標：内標準法、RSD_F：併行精度、RSD_R：室間再現精度

*1：外れ値（真度）、 $[(\text{定量値の平均値}) / \text{推定含有量} \times 100 (\%)]$ の値が 80%未満または110%を超える

*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%）

Ge の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、Sb と比べても良好であった。ICP-OES 及び ICP-MS では外れ値も存在せず、特に ICP-MS は定量下限値も規格値より十分に低く、併行精度は他の測定法と比べて良好であったことから、規格試験法として十分な性能を有しており、GF-AAS または ICP-OES の代替法として適用可能であった。

一方、ICP-OES では Sb、Ge とともに半数以上の試験機関で定量下限値が規格値と同等以上であり、規格試験の実施が困難であった。そのため、試験溶液を蒸発乾固させたのち、4%酢酸に再溶解して 10 倍濃縮して測定する方法についても同様に試験室間共同試験を行ったが、半数以上の試験機関の定量値は添加量よりも明らかに低く、濃縮操作における回収率が不十分であったと考えられた。そのため、今回の試験室間共同試験では規格試験法として妥当とは言えなかった。しかし、いくつかの試験機関では添加量に近い値が得られていたため、濃縮操作において何らかのノウハウが存在することが示唆された。ICP-OES 装置は多くの試験機関が所有しており、多元素を同時または逐次分析可能である等の利便性が高いことから、回収率の良い濃縮操作手

法を確立することができれば、試験法として有用なものとなる。

今回の試験室間共同試験では、GF-AAS における修飾剤の添加の有無、ICP-OES における各元素の測定波長及び内標準の濃度及び添加方法、ICP-MS における各元素の測定イオン、内標準の濃度及び添加方法、リアクションモード使用の有無等、各種測定条件については特に指定せず、試験機関の判断に任せましたが、これらの条件による明らかな違いはみられなかった。

2) 亜鉛試験の性能評価

ゴム製器具・容器包装の Zn 試験について、フレーム方式原子吸光光度法（AAS）、ICP-OES 及び ICP-MS の性能評価を行った。その結果を表 4 に示した。

AAS では、1 機関の結果が添加量と大きく乖離していたため、それらの結果を棄却して解析した。その結果、性能パラメーターの値は良好で、いずれの試料でも目標値を満たしていた。従って、公定法として十分な性能を有していることが確認された。ただし、装置のメンテナンスや器具類の洗浄には十分に注意を払う必要がある。また、本法で得られる

表4 亜鉛試験の性能パラメーターと外れ値率

測定法	定量法	溶媒	試験 機関数	有効 データ数	真度 (%)	RSD _F (%)	RSD _R (%)	外れ値率 (%)	
								真度 ^{*1}	精度 ^{*2}
AAS	絶対	4%酢酸	14	42	102.1~102.7	1.3~1.6	3.6~4.4	4.8	0
		水	14	42	101.6~102.1	1.1~1.6	3.3~3.7	11.9	14.3
ICP-OES	絶対	4%酢酸	14	42	99.7~100.5	1.2~1.9	2.5~4.0	0	2.4
		水	14	42	100.2~100.4	1.2~1.9	3.2~3.8	0	0
	内標	4%酢酸	14	42	100.0~100.6	0.7~1.8	1.7~3.7	2.4	9.5
		水	14	42	98.8~99.2	1.4~1.6	1.9~2.4	0	0
ICP-MS	絶対	4%酢酸	8	24	97.2~98.7	1.5~2.9	4.8~8.9	4.2	4.2
		水	8	24	97.1~98.1	1.0~2.0	5.2~8.1	4.2	12.5
	内標	4%酢酸	8	24	98.3~100.0	1.3~2.1	4.2~8.6	4.2	0
		水	8	24	99.1~99.8	1.0~4.9	4.2~6.9	0	4.2

絶対：絶対検量線法、内標：内標準法、RSD_F：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 80%未満または110%を超える

*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%）

定量値はやや高い傾向がみられた。

ICP-OES では、外れ値が少なく、性能パラメーターの値は良好であり、公定法として十分な性能を有していた。また、絶対検量線法と内標準法、各元素の測定波長、内標準の濃度及び添加方法による各性能パラメーターの値に差はみられなかった。

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

また、ICP-OES 及び ICP-MS における Zn 及び内標準の測定条件等の各種条件については試験機関の判断に任せたが、これらの条件による明らかな違いはみられなかった。

3) 揮発性物質試験の性能評価

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。その結果を表5に示した。

こ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、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イソプロピルベンゼン (iPB) 及びプロピルベンゼン (PB)、並びに含有量が少なかったトルエン (TO) についての評価は行うことができなかったが、これらはエチルベンゼン (EB) 及びスチレン (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

表5 揮発性物質試験の性能パラメーターと外れ値数

試験法	試験 機関数	成分	真度 (%)	RSD _F (%)	RSD _R (%)	外れ値数	
						真度 ^{*1}	精度 ^{*2}
GC-FID (公定法)	15	EB	-	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	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	10	EB	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：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

*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%）

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。症状は試験機関によって様々であったが、キャリー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、注入ロ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ー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