

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、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₂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
穉山 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
穂山 浩：国立医薬品食品衛生研究所
阿部 孝：(一財)日本食品分析センター
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

園部博則：(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

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50mL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。

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50mL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。

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。10~15g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。

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。

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

本研究は国立医薬品食品衛生研究所において実施した。

GC/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 で一晩静置した。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 μm, Agilent Technologies 社製）、カラム温度：100 - 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、キャリアーガス：ヘリウム 1.0 mL/min（定流量）、注入量：1.0 μL、イオン化電圧：70 eV、測定モード：SIM

LC/MS/MS 法

a) 試験溶液の調製

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、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。

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熱して試料を浸漬し、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、キムワイブなどで除去し、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 ~ 30 分間、ポリエチレン、ポリプロピレン及びナイロン

は 80 ~ 60 分間、ポリ塩化ビニルは 40 ~ 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。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 を加えて及び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 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 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。

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

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

EN 法

EN 1186-2 に準じた。試料は 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

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

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。

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 - (4 /min) - 100 - (10 /min) - 150 、注入量: 1 μL (スプリット比 1:30)、注入口温度: 220 、検出器温度: 220 、キャリアーガス: He または N_2 , 1.6 mL/min、検出器: FID

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 を加えただちに密封した。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 (1min) - (10 /min) - 250 (10 min)、注入量：0.5 mL（スプリット比 1:10）、注入口温度：200、検出器温度：250、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、ループ温度：100、トランスファーライン：110、バイアル平衡化時間：60 分、注入時間：0.5 分

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。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

塩化ビニルと同様の条件を用いた。

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 に加温して試料に加え、60 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 (1 min) - (5 /min) - 170、注

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

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 に加温して試料に加え、60 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、注入量：1 μ L（スプリット比 1:10）、注入口温度：240、検出器温度：240、キャリアーガス：He または N₂, 1.4 mL/min、検出器：FID

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 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 (5min) - (10 /min) - 100、注入量：5 μ L（スプリット比 1:10）、注入口温度：220、検出器温度：220、キャリアーガス：He または N₂, 15 mL/min、検出器：FID

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 (5 min) - (20/min) - 250 (5 min)、注入量 : 1 µL (スプリット比 1:15)、注入温度 : 200、検出器温度 : 250、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。

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 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。

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、フリット付エンブティリザーバー (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、フリット付エンブティリザーバー (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。

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。

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。

ICP-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)

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 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。

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。

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 - (4 /min) - 100 - (10 /min) - 150 、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 、検出器温度 : 220 、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。

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。

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 (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。

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。

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。

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。

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 _r (%)	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
	ICP-OES	絶対	5	14	100.7~106.3	3.2~5.4	13.7~14.7	21.4	7.1
		内標	5	14	99.8~105.9	4.0~7.5	14.4~17.2	21.4	0
	ICP-MS	絶対	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
	ICP-OES	絶対	5	13	100.9~101.4	1.7~2.7	2.0~2.7	0	0
		内標	5	13	98.9~102.5	2.3~5.5	3.2~5.5	0	0
	ICP-MS	絶対	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_r：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%未滿または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ただが、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 _r (%)	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_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 80%未滿または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_r 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い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 _r (%)	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_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

*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_r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、注入口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、注入口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_r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。

4) カプロラクタム試験の性能評価

ナイロン製器具・容器包装のカプロラクタム試験法について、公定法及び GC/MS の性能評価を行った。その結果を表 6 に示した。

公定法では、絶対検量線法の定量値において精度の外れ値が存在したが、すべての性能パラメーターの値は目標値を満たしていた。内標法では、外れ値が減少し、すべての性能パラメーターが改善し、極めて良好な値を示した。以上から GC-FID (公定法) は規格試験法として十分な性能を有していることが判明した。さらに、内標準法を用いるとその性能は格段に向上することが判明した。一方、実施した試験機関からピーク割れやキャリーオーバーが発生したという報告があったが、これらの問題に対しては注入部分の条件の見直しが有効な手段と考えられた。

GC/MS では、絶対検量線法において外れ値 (真度) が多く存在し、一部の併行精度が目標値を満たさなかった。しかし、内標法では真度、精度ともに外れ値がなく、いずれの性能パラメーターの値も目標値を満たしており、代替法として適用可能であった。GC/MS では内標準法を使用することが望ましい。また、公定法と同様にピーク割れ等の問題が発生す

ることがあった。

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

5) 蒸発残留物試験の性能評価

器具・容器包装の蒸発残留物試験について、公定法及び公定法変法の性能評価を行った。さらにヘプタンの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妥当性についても検証した。水、4%酢酸、20%エタノール及びヘプタンを溶媒とする検体の公定法及び公定法変法における性能パラメーターと外れ値数を比較した。ただし、蒸発残留物量と試験濃度が一致しなかった検体及び正確な試験濃度が不明であった検体の検体 (B グループ) の結果は、蒸発残留物量と試験濃度がほぼ一致した検体 (A グループ) の結果と比べて、ばらつきが大きい傾向がみられた。そのため、それぞれのグループごとに性能パラメーターを比較した。その結果を表 7 にまとめた。

表 6 カプロラクタム試験の性能パラメーターと外れ値数

試験法	試験機関数	定量法	真度 (%)	RSD _F (%)	RSD _R (%)	外れ値数	
						真度 ^{*1}	精度 ^{*2}
公定法	15	絶対	95.9 ~ 96.5	3.3 ~ 5.4	4.0 ~ 6.7	0/45	3/45
		内標	98.4 ~ 98.8	2.1 ~ 2.8	2.6 ~ 4.7	0/45	1/45
GC/MS	13	絶対	93.7 ~ 96.1	6.7 ~ 14.4	16.8 ~ 21.7	9/39	3/39
		内標	94.1 ~ 96.0	2.0 ~ 4.4	7.0 ~ 9.4	0/39	0/39

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%)

表7 蒸発残留物試験の性能パラメーターと外れ値数（一般及び酸性食品、酒類）

グループ	試験法	試験数	真度 (%)	RSD _r (%)	RSD _R (%)	外れ値数	
						真度 ^{*1}	精度 ^{*2}
A	公定法	34	98.4 ~ 102.6	1.1 ~ 2.1	4.1 ~ 22.0	7 (21%)	0 (0%)
	公定法変法	81	93.1 ~ 105.8	1.3 ~ 8.9	6.5 ~ 24.4	18 (22%)	3 (4%)
B	公定法	44	-	1.8 ~ 18.2	4.1 ~ 35.9	-	0 (0%)
	公定法変法	117	-	2.1 ~ 9.6	6.9 ~ 48.3	-	2 (2%)

A：添加量と残存量がほぼ一致した検体（検体1～3、10及び11）

B：添加量と残存量が一致しなかった検体（検体4～9及び12）

絶対：絶対検量線法、内標：内標準法、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%）

Aグループでは、公定法と公定法変法に明らかな差はみられず、真度、RSD_r、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。

一方、Bグループについては真度が得られなかったが、公定法と公定法変法で明らかな差はみられなかった。しかし、公定法変法の

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。

このように、公定法と公定法変法には性能に差はみられず、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。しかし、Aグループの検体ではすべての性能パラメーターの値が目標値を満たしたのに対し、Bグループの検体では公定法、公定法変法ともに一部の結果が目標値を満たさなかった。そのため、試験溶液中の主成分が蒸発乾固の操作中にそのまますべて残留する場合は問題がないが、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、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℃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、これらの問題への対策については、今後検討する

必要がある。

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表8にまとめた。これらについてもAグループとBグループの結果ごとに比較した。

Aグループでは、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、Bグループでは、RSD_F及びRSD_Rの値がAグループよりも大きく、大部分が目標値を満たさなかったが、浸出用液による差はみられなかった。

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、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る可能性があった。

表8 蒸発残留物試験の性能パラメーターと外れ値数 (油脂及び脂肪性食品)

グループ	浸出用液	試験数	真度 (%)	RSD _F (%)	RSD _R (%)	外れ値数	
						真度 ^{*1}	精度 ^{*2}
A	ヘプタン	46	99.4~102.6	1.1~2.1	4.1~8.6	5 (11%)	1 (2%)
	95%エタノール 及びイソオクタン	92	92.9~102.4	1.1~3.2	2.8~7.2	1 (1%)	2 (3%)
B	ヘプタン	23	-	9.0, 11.3	35.9, 48.3	-	0 (0%)
	95%エタノール 及びイソオクタン	46	-	5.3~9.8	36.1~44.3	-	1 (2%)

A：添加量と残存量がほぼ一致した検体 (検体10、11、13、14、16及び17)

B：添加量と残存量が一致しなかった検体 (検体12、15及び18)

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%)

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

ポリ塩化ビニル製玩具のフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響と LC/MS/MS を用いた測定法の検討では、食品衛生法で規定されている 6 種のフタル酸エステル試験法について、他の可塑剤が大量に共存するときの GC/MS 測定による 6 種のフタル酸エステルの定量値に及ぼす影響を検証した。

GC/MS 測定における共存可塑剤の影響

GC/MS 測定における 6 種のフタル酸エステル以外の可塑剤による影響の有無を検証した結果、アジピン酸ジイソノニル (DINA) やテレフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (DEHTP) が大量に共存していた場合、フタル酸ジ-*n*-オクチル (DNOP) もしくはフタル酸ジイソノニル (DINP) のピークと重なり、実際のピーク面積よりも大きくなることが分かった。そのため、DNOP や DINP のいずれかが規格値付近で検出された場合には、共存する他の可塑剤を確認し、これらの影響を受けないような条件で試験する必要がある。しかしながら、DINP の保持時間の幅は広く、昇温条件等を変えたとしても他の可塑剤と完全に分離することは困難である。

LC/MS/MS を用いた確認法の開発

世界的なヘリウムガス不足が問題となっており GC/MS による試験の実施に支障が生じつつあることから、新たなフタル酸エステル測定法として LC/MS/MS を用いた方法を開発した。本法は、GC/MS と同様の抽出液を用いるが、その後の操作で塩化ビニルオリゴマーを除去することにより LC/MS/MS 測定を可能とした。

Acquity HSS T3 カラムの条件 A では、フタル酸ジイソブチル (DIBP) 共存時のフタル酸ジブチル (DBP) 及びフタル酸ベンジルブチ

ル (BBP)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHA) 共存時のフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (DEHP)、アジピン酸ジイソノニル (DINA) 共存時の DINP、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソノニル (DINCH) 共存時のフタル酸ジイソデシル (DIDP) を除いて全て定量可能であることが確認された。また、DEHA 共存時には条件 B により DEHP を定量可能であった。また、DEHTP は DIDP と保持時間が重なっていたが、イオン化しにくい大量に存在していても定量には影響がないことが明らかとなった。

さらに DIBP 共存時の BBP、DINA 共存時の DINP、DINCH 共存時の DIDP は InertSustain Phenyl HP カラムの条件 C により、DIBP 共存時の DBP 及び BBP、ATBC 共存時の BBP は Cosmosil 2.5 μ NAP カラムの条件 D で定量可能であることが確認された。

したがって、LC/MS/MS を用いて 6 種のフタル酸エステルを測定するときは、初めに Acquity HSS T3 の条件 A で測定し、含有されている可塑剤の定性を行うとともに、6 種のフタル酸エステルのうち共存可塑剤の影響がないものについては定量も行う。また、DBP と BBP、DINP と DINA、DIDP と DEHTP または DIDP と DINCH がともに検出された場合は InertSustain Phenyl HP カラムを用いた条件 C により定量を行い、DBP と DIBP、BBP と ATBC がともに検出された場合は Cosmosil 2.5 μ NAP カラムを用いた条件 D により定量を行うこととした。ただし、製品には可塑剤の他にも酸化防止剤や紫外線吸収剤などの添加剤が含有されているため、これらの添加剤に由来するピークが検出され 6 種のフタル酸エステルのピークと重複する場合には、分離についてさらなる条件検討が必要である。

2) 植物油総溶出物量試験法の改良

合成樹脂及びゴム製器具・容器包装のうち、油脂及び脂肪性食品と接触して使用される製

品の総溶出量試験である植物油総溶出物量試験法について改良を行った。この試験法のもととなったオリブ油総溶出物量試験法は、欧州連合の合成樹脂製器具及び容器包装の規格試験法として採用されており、試験法は欧州標準規格 EN 1186-2 に記載されている（EN法）。しかし、試験法は極めて煩雑で長時間を要し、しかも有害試薬を使用するなど問題が多い。そこで、植物油総溶出物量試験法を改良した。

試料の恒量化の検討

試料の安定化条件として、硫酸デシケータ（43.4% 硫酸、 20 ± 1 、相対湿度 $50 \pm 2\%$ ）及び真空定温乾燥器（ 60 ± 5 、1.3 kPa 以下）シリカゲルデシケータ（ 20 ± 1 、相対湿度 $10 \pm 2\%$ ）及び恒温恒湿器（ 20 ± 1 、相対湿度 $50 \pm 2\%$ ）の4条件を検討した。その結果、硫酸デシケータによる安定化が最適であった。本条件により、材質中の水分含量や揮発性成分量が高く安定化が困難とされていたポリ塩化ビニル、ナイロン、シリコーンゴム、天然ゴムにおいても短期間で安定化することができた。本条件であれば、恒量化する際の質量の許容差を EN 法の 1/4 に相当する 0.5 mg 以下に設定することが可能であった。

植物油定量法の検討

メチルエステル化にナトリウムメトキシド法を採用した。脂肪残留物をヘプタン 10 mL に溶解し、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液 0.5 mL、メタノール 2 mL を添加して室温で 15 分間振とうしながら反応を行った。また、水 5 mL と酢酸 0.5 mL を加えて 5 分間振とうすることにより反応を終了させた。得られたメチルエステル体生成率は三フッ化ホウ素メタノール法と同等であった。

ナトリウムメトキシド法は三フッ化ホウ素メタノール法と比較して、有害試薬を用いず、簡便で、しかもオリブ油 0.5 ~ 1500 mg という広範囲で直線性があり優れた方法であった。

試料中の残存植物油の抽出法の検討

試料中の残存植物油の抽出法について検討を行った結果、内標準を加えたシクロヘキサンに浸漬し、40 で 120 分間の振とう抽出を 1 回行うという簡便な抽出法で、残存植物油量を求められることを明らかにした。

～ の検討結果をもとに、操作が簡便でしかも有害試薬を使用しない植物油総溶出物量試験法の改良法を確立した。

改良法と EN 法の同等性に関する検証

ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、シリコーンゴム及び天然ゴムの 6 種類の材質について、改良法と EN 法により植物油総溶出物量試験を行った。その結果、両試験法により得られた植物油総溶出物量及びその標準偏差は極めて良く一致し、改良法は EN 法と同等の試験法であることが確認された。

改良法の試験室間共同試験

確立した改良法の性能を評価するため、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 機関による試験室間共同試験を実施した。

その結果、天然ゴムでは、併行精度 2.6%、室間精度 14.8%、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、全機関の併行精度 10.6%、室間精度 37.6%で目標値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、併行精度で外れ値であった 2 機関を棄却すると、併行精度 4.3%及び室間精度 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は計算不能のため棄却したところ、併行精度 15.6%、室間精度 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。

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

食品衛生法における器具・容器包装の規格試験のうち、GC-FID 及び GC-NPD を用いる試験法について、キャリアーガスとして He 及び N₂ を用い、同一装置、同一条件で測定を行い、キャリアーガスの違いによる影響を確認した。

揮発性物質試験

He 法に比べ N₂ 法では、すべてのピークがややテーリングしていたが、各成分のピークの分離に問題はなく、保持時間及びピーク面積比はほぼ同じであった。検量線はいずれも 25 ~ 125 µg/mL の範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.9992 \sim 0.9999$) を示した。また、各成分とも 25 µg/mL まで定量可能であった。

He 法、N₂ 法ともに、いずれの成分においても真度は 100.6 ~ 103.5% と良好であった。併行精度 (RSD_r) は 0.1 ~ 0.6% といずれも小さくキャリアーガスによる差はみられなかった。一方、トルエン、エチルベンゼン及びスチレンの室内再現精度 (RSD_i) は He 法よりも N₂ 法でやや大きかった。しかし、目標値は十分に満たしており、規格試験法として十分な性能を有していた。

塩化ビニル試験

He 法、N₂ 法ともに、ピーク形状及びピークの分離も良好で、保持時間及びピーク面積に大きな違いはなかった。

検量線はいずれも 0.2 ~ 5 µg/g (標準原液添加量 10 ~ 250 µL) の範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.999$ 及び 0.9998) を示した。また、両法とも規格値 (1 µg/g) の 1/5 の濃度である 0.2 µg/g まで定量可能であった。

He 法及び N₂ 法の真度はそれぞれ 94.9 及び 96.7% と良好であった。また、RSD_r は 5.6 及び 3.9%、RSD_i は 6.8 及び 5.2% であり、キャリアーガスによる差はなく、いずれも目標値を満たしていた。

塩化ビニリデン試験

両法ともに、ピーク形状及びピークの分離は良好で、保持時間及びピーク面積に大きな違いはなかった。

検量線は、両法ともに 0.6 ~ 24 µg/g (標準原液添加量 5 ~ 200 µL) の範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.9995$ 及び 0.9993) を示した。また、両法とも規格値 (6 µg/g) の 1/10 の濃度である 0.6 µg/g まで定量可能であった。

He 法及び N₂ 法の真度は 102.2 及び 103.0% と良好であった。また、RSD_r は 8.0 及び 8.1%、RSD_i は 10.9 及び 9.0% であり、両法ともに塩化ビニル試験の値と比べるとやや大きかったが、キャリアーガスの違いによる差は認められず、目標値を満たしていた。

メタクリル酸メチル試験

両法ともに、ピーク形状は良好で、保持時間に違いはなかった。また、今回の条件では分離できたが、N₂ 法ではメタクリル酸メチルピーク直前に検出されるピークがブロードとなったため、カラムやガス流量等によっては分離しない可能性がある。また、ピーク面積は He 法に比べ N₂ 法でやや大きくなった。

検量線は、両法ともに 2 ~ 20 µg/mL の範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.999$ 及び 0.9991) を示した。両法とも規格値 (15 µg/mL) の 2/15 の濃度である 2 µg/mL まで定量可能であったが、N₂ 法は He 法と比べてピーク面積が大きくなるため、検量線の傾きもやや大きかった。そのため、より低い濃度まで定量することが可能と推定されたが、2 µg/mL 未満では定量性は得られなかった。

いずれの性能パラメーターの値も目標値を十分に満たしていたが、N₂ 法は He 法よりも良好な値を示した。

カプロラクタム試験

N₂法では、ピークにリーディングがみられ、ピーク面積がやや小さかったが、保持時間はほぼ同じであった。

検量線は、両法ともに5~30 µg/mLの範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.9994$ 及び 0.9995) を示した。また、両法とも規格値 (15 µg/mL) の1/3の濃度である5 µg/mLまで定量可能であった。

He法及びN₂法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が、N₂法ではHe法より劣っていた。特に、真度は107.3%とやや高く、全体的に定量値は添加量より約1~2 µg/mL高かった。カプロラクタムの真度は、添加溶液からブランク溶液のピークを差し引いて算出したが、ブランク溶液のピーク面積は定量下限値の1/2以下であるため定量性が低く、真度に影響を及ぼしたと推察された。

エピクロルヒドリン試験

保持時間及びピーク面積に違いはなかったが、N₂法ではややブロードなピークとなった。

検量線は、両法ともに0.25~5 µg/mLの範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.9997$ 及び 0.9996) を示した。また、両法とも規格値 (0.5 µg/mL) の1/2の濃度である0.25 µg/mLまで定量可能であった。

He法の性能パラメーターの値はいずれも良好で目標値を十分満たしていた。N₂法についても目標値を満たしていたが、真度、精度ともにHe法より劣っていた。

アミン類試験

各成分の保持時間及びピーク形状に大きな違いはなかったが、N₂法におけるピーク面積は、He法と比べてそれぞれ1.5及び2倍に増加した。またHe法とN₂法では、ベースラインの形状が異なっていた。

He法では0.2~1 µg/mLの範囲でほぼ良好な直線性 ($R^2 = 0.9998$ 及び 0.9962) を示した。N₂法の検量線はHe法に比べ傾きが大きかつ

たが、直線性は0.9931及び0.9956であり、He法よりやや悪かった。しかし、両法とも0.2 µg/mLまで定量可能であった。

N₂法は、He法と比べて定量値がやや高い傾向がみられた。しかし、それ以外はキャリアーガスによる違いはなく、両法ともにいずれの性能パラメーターの値も目標値を満たしていた。

GC-NPDを用いるアミン類試験では、キャリアーガスにN₂が規定されていない。この試験法ではキャリアーガスの変更による各成分の保持時間の変化はなく、いずれにおいても性能パラメーターの値は目標値を満たしており、代替試験法としてN₂キャリアーガスが適用可能であった。しかし、ベースラインの形状が変化し、ブランク溶液ではトリエチルアミンの保持時間付近に複数のピークが認められたことから、慎重に定性を行う必要があった。

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

公定法によるアンチモン (Sb) 及びゲルマニウム (Ge) 試験において、ICP-OESを用いると半数以上の試験機関で装置の定量下限値が高く、試験することができない。そこで、代替法として、試験溶液を濃縮して測定する蒸発乾固法及びキレート法、試験溶液にSb及びGeを添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法について検討し、その適用性を検証した。

蒸発乾固法

試験溶液を蒸発させて乾固する蒸発乾固法では、Sb及びGeの揮散を防ぐ方策を見出すことができなかった。試験溶液にアンモニア水を添加して中和し、試験溶液中のSb及びGeの化学形態を変化させ、揮散を抑制させる方法を試みたが、中和により大量の酢酸アンモニウムが生成し、ネブライザーの詰まり、

測定波長への干渉等の問題が生じた。

以上から、蒸発乾固法については有用な代替法を確立することはできなかった。

キレート法

試験溶液中のSb及びGeをキレート繊維に吸着させて濃縮するキレート法を検討した。本法は代替法として十分な性能を有していたが、公定法では使用していないキレート繊維や試薬・試液が必要であった。また、試験溶液中のSb及びGeの化学形態によっては回収できない場合があると考えられた。

標準添加法

Sbの真度は102.5～105.0%、 RSD_r は2.9～6.5%、 RSD_i は5.0～7.4%、Geの真度は94.1～99.6%、 RSD_r は2.3～7.4%、 RSD_i は3.9～9.5%であり、いずれも目標値を満たしていた。しかし、本法では正確なBG補正が求められるが、Sbでは測定波長の近傍にピークが存在するため正確に補正することが困難であり、定量値が真値よりも数ng/mL程度ずれることがある。また、この方法では元の試験溶液濃度が定量下限値未満となるため、 $x=0$ の点を検量線に含めることができず、検量線の低濃度側の信頼性がやや低くなる。これらの理由から、Sbでは正確な定量値が得られない場合がある。

既知量添加法

既知量添加法として、試験溶液に一定量の測定対象物を添加して調製した測定溶液を測定し、検量線溶液の濃度と発光強度から作成した検量線を用いて測定溶液の定量を行った。本法では、添加量が規格値の2倍程度であれば代替法として十分な性能を有することが示された。また、既知量添加法は測定溶液の調製操作が簡便であり、特別な試薬・試液も必要としない。さらに、標準添加法とは異なり、公定法と同様に標準溶液と発光強度の比較を行うのみで適否判定が可能である。

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

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。そこで、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。

STメモリー現象の発生

STのメモリー現象は、試験溶液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が、それ以降の測定の際に再溶解と熱分解を受けてSTに変化することで発生したのではないかと推測された。しかも、オリゴマーやポリマーは測定回数が増えると注入口に大量に蓄積すると考えられた。

メモリー現象の抑制または低減

さらに、ブランク溶液を繰り返し注入することによってSTピークの低減効果が得られるかを検討した。しかし、クロマトグラム上にSTピークが検出される状態で、ブランク溶液を5回連続注入してもSTのピーク面積値及び面積比はともにほとんど変化はなく、メモリー現象は低減しないことが判明した。

昇温プログラム追加によるメモリー現象の抑制効果について、公定法のカラム温度条件に洗浄用の昇温プログラムを追加した60 - (4 /min) - 100 - (10 /min) - 150 - (20 /min) - 240 (10min)の温度条件を用い、試験溶液及びブランク溶液を交互に10回連続測定して検証した。しかし、STメモリー現象の抑制効果はなかった。

シリンジの洗浄及び交換、ライナーの交換及びライナーの石英ウールの交換によりSTピークが低減されるか検討した。シリンジを洗浄してもSTピークの面積値はほとんど減少しなかったが、ライナー交換によりSTピ

ークは完全に認められなくなった。さらに、ライナーのウールのみを新品に詰め直すだけでも ST ピークは完全に取り除けることも確認された。

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。

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

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。

ピーク割れが発生する原因の推定

CPL と HPL (内標準) を 15 µg/mL (規格値) 含有する 20% エタノール溶液を試験溶液とし、この試験溶液を公定法の GC 条件で 1 日 20 回ずつ日を変えて複数回測定し、CPL 及び HPL のピーク形状及びピーク割れが発生する頻度を確認した。その結果、ショルダーやサブピークを有するピーク割れが確認された。ただし、ピーク形状がシャープで良好なピークも検出され、ピーク割れが発生する頻度やタイミングに規則性や再現性がなく、ピーク形状も様々であった。

公定法では 20% エタノールの試験溶液を GC に 1 µL 注入する。この推定気化容量を求めた結果、水 0.8 µL では 963 µL、エタノール 0.2 µL では 74 µL となり、20% エタノールの気化容量は両者を合算して 1,037 µL と推定

された。一方、ライナー容量は 850 µL であることから、約 20% オーバーロードしていることが明らかとなった。したがって、試料のオーバーロードがピーク割れの原因であると疑われた。

ピーク割れ発生時の対応策の検討

カラムサイズの変更、注入条件の変更、気化容量の低減化、カ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。

カラム長さを 30 m から 60 m、カラム内径を 0.32 mm から 0.25 mm に変更したときのピーク形状を確認した。その結果、大きなピーク割れは発生せず、若干のピーク形状の改善は認められたが、完全に改善することはできなかった。

注入量を公定法の半分の 0.5 µL に変更したときのピーク形状を確認した。その結果、大きなピーク割れは発生しなかったが、小さなピーク割れがおよそ半数から確認され、完全に改善することはできなかった。さらに、注入口温度を 240 からカラムの最高温度である 280 に変更するとピーク割れは確認されなかった。しかし、ピークのわずかなフロンティングが約半数で確認された。

気化容量の低減化として、標準溶液をエタノールまたはアセトンで希釈したのちに測定した。その結果、いずれの溶媒で希釈した場合もピーク割れは発生せず、しかし全体的にわずかではあるがフロンティングが確認された。そこで、コールドトラップ効果を得るために注入口温度を 280 に変更して測定したところ、いずれの溶媒で希釈した場合も一部にベースラインの乱れが発生したが、ピーク形状はシャープでフロンティングは発生しなかった。

以上から、試験溶液の注入量を減らすことによりピーク形状の改善が見られた。また、注入口温度を 280 に設定し、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方法では良好なピーク形状が

得られ、ピーク割れの対応策として最も有効と考えられた。

7) ラミネートフィルムに含まれる残留有機溶剤の分析

性質の異なる2種類以上のプラスチックや紙、アルミ箔を貼り合わせ、短所を補い長所を高めたラミネートフィルムは、食品用の容器包装材として多く使用されている。各層の貼り合わせに使用される接着剤には有機溶剤が残留する可能性があるが、国内で流通する製品について調査した事例はない。そこで、ラミネートフィルム製の容器包装に残留する有機溶剤の一斉分析法を確立した。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。

有機溶剤の一斉分析法の開発

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 種類の有機溶剤を対象とした。

ラミネートフィルムに内標準物質を含む *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 分析を行う試験法を確立した。本法では、有機溶剤を比較的感度の低い A グループと感度の高い B グループに分類し、それぞれ調製した標準溶液を用いて検量線を作成して測定する。なお、試料から 1-ブタノール及びヘプタンが検出された場合は、SCAN モードで測定を行い、マススペクトルを確認する。また、*m*-及び *p*-キシレンはピークが分離せず、感度もほぼ同じであったため、合算して定量することにした。本法は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。

市販製品中の残留量

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、2-プロパノールが 1 試料から 2.5 µg/g、酢酸エチルが 3 試料

から 1.9~3.4 µg/g、ヘプタンが 3 試料から 3.9~14 µg/g、酢酸プロピルが 1 試料から 0.70 µg/g、トルエンが 2 試料から 0.10 及び 0.20 µg/g 検出された。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。

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

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、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 (被験物質 A)、3,3'-dichlorobenzidine (被験物質 B)、4,4'-diaminodiphenylmethane (被験物質 C)、3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (被験物質 D) 及びグループ 1 に分類される 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (被験物質 E) の 5 種について、*in vitro* 発がん性評価試験である Bhas 42 細胞形質転換試験法を用いて、特定芳香族アミンの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他の遺伝毒性試験結果と比較した。

プロモーション試験

細胞毒性試験の結果、被験物質 A、C、D 及び E は試験した濃度域において明らかな相対的細胞生存率の増加または減少は認められなかった。被験物質 B は 1000 ng/mL 濃度群で約 80%、3000 ng/mL 濃度群で約 70%に相対的細胞生存率が低下し、細胞増殖抑制が認められた。

形質転換試験の結果、被験物質 A は 300~3000 ng/mL の連続する 3 濃度群において溶媒対照群と比較して形質転換フォーカス数が有

意に増加し、プロモーション活性陽性と判定された。被験物質 B は 0.03 及び 0.1 ng/mL の連続する 2 濃度群において溶媒対照群と比較して形質転換フォーカス数が有意に増加し、さらに 1000 ng/mL 濃度群でも有意に増加した。

これらのことから、被験物質 B はプロモーション活性陽性と判定した。被験物質 C、D 及び E は、いずれの濃度群においても形質転換フォーカス数の有意な増加は認められず、プロモーション活性陰性と判定した。

イニシエーション試験

細胞毒性試験の結果、被験物質 A の 10000 ng/mL 濃度群において相対的細胞生存率が溶媒対照群の約 80%に減少し、被験物質 B 及び E は高濃度群で細胞毒性による相対的細胞生存率の顕著な減少が認められた。試験した濃度域における被験物質 C 及び D による相対的細胞生存率の明らかな増加または減少は認められなかった。

形質転換試験の結果、被験物質 A 及び E はいずれの濃度群においても溶媒対照群と比較して形質転換フォーカス数の有意な増加が認められず、イニシエーション活性陰性と判定した。被験物質 B は、1000 及び 3000 ng/mL の連続する 2 濃度群において形質転換フォーカス数の有意な増加が認められたことから、イニシエーション活性陽性と判定した。細胞毒性試験の結果を照合すると、細胞毒性が発現する濃度で形質転換頻度が増加していた。被験物質 C は、10 ng/mL の 1 濃度群にて溶媒対照群と比較して有意な形質転換フォーカス数の増加が認められ、また、傾向検定においても濃度依存的な増加傾向が認められたことからイニシエーション活性陽性と判定した。被験物質 D は、1 ng/mL の 1 濃度群で溶媒対照群と比較して有意な形質転換フォーカス数の増加が認められた。しかし、傾向検定による濃度依存性は認められなかったことから、擬陽性と判定した。

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、トレーサビリティ、品質保証、安全管理に関する法規制、ガイドライン等、国内の食品等に関連する法規制、ガイドライン等、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。

危害要因が生じる原因とその対策

国内外での器具・容器包装の安全性確保のために取り組まれている法規制、ガイドライン、自主基準等の方策を参考として、器具・容器包装のサプライチェーン全体（原料から最終製品までのすべての製造行為、製品の仕入れまたは輸入、製品の販売、事業として製品の使用）において生じる危害要因を抽出しその原因を分析した。その結果、1）人員、施設・設備等に関する不備、2）製品の設計及び品質確認の不備、3）事業者間における品質保証及び情報伝達の不備、4）健康被害発生時の対策の不備 が危害要因を生じさせる原因と考えられた。そのため、それぞれの不備や原因に対応した 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。

そこで、欧米や我が国、並びに国際的な民間の認証規格におけるそれぞれの危害要因に対する取り組みについて詳細に検討するとともに、国内の事業者の実態を調べ、具体的かつ適切な管理や取り組み内容を検討した。

「自主管理ガイドライン案」の作成

従来、食品用器具・容器包装の安全性確保は、最終製品の品質試験を行いその安全性を確認することに重点が置かれてきたが、最終

製品で健康被害を引き起こす製品や不良品が製造される前に、各製造段階において管理やチェックを行い、危害要因を排除するシステムを構築していく必要があると考え、「自主管理ガイドライン案」(別添)を作成した。

本ガイドライン案は、合成樹脂製の器具及び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、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

平成25～27年度の本研究において、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実施した。

規格試験法の性能評価に関する研究では、アンチモン及びゲルマニウム試験、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₂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)」(別添)を作成した。

E. 健康危害情報

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) Mutsuga, M. : Food contact regulatory situation in Japan, Global Food Contact conference 2014 (2014.5)
- 2) 六鹿元雄：規格試験法の性能評価と改正に向けた取り組み、平成 26 年度 一般社団法人食品衛生登録検査機関協会 器具・容器包装研修会 (2014. 10)
- 3) 阿部 裕ら：GC/MS を用いたフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響、第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014. 11)
- 4) 村上 亮ら：ポリエチレンテレフタレート製器具・容器包装におけるアンチモンおよびゲルマニウム溶出試験の試験室間共同試験、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 5) 柴田 博ら：ゴム製器具・容器包装における亜鉛溶出試験の試験室間共同試験、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会

(2014. 12)

- 6) 中西 徹ら：植物油総溶出量試験法の改良 その 1 植物油定量法、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 7) 城市 香ら：植物油総溶出量試験法の改良 その 2 試料の恒量化、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 8) 阿部 裕ら：LC/MS/MS を用いたポリ塩化ビニル中のフタル酸エステル分析法、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 9) 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)
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) 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)
- 13) 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