

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・容器包装等の 安全性確保に資する研究

令和元～3年度総合研究報告書

令和3(2022)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	1
食品用器具・容器包装等の安全性確保に資する研究 六鹿元雄	
II. 研究成果の刊行に関する一覧表	35

## 食品用器具・容器包装等の安全性確保に資する研究

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、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製品が多様化しており、規格試験法の信頼性や市販製品の安全性確保の面で課題が生じている。さらに、令和2年6月より器具・容器包装のポジティブリスト（PL）制度が施行されたが、物質の同定や確認等を行うための分析法の整備が不十分である。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確保及び向上を目的として、規格試験法の性能に関する研究、市販製品に残存する化学物質に関する研究、ポジティブリスト制度施行に伴う分析法の開発を実施した。

規格試験法の性能に関する研究では、器具・容器包装のビスフェノール A 溶出試験法、ジブチルスズ化合物試験法、フタル酸エステル試験法、ジフェニルカーボネート試験法、アミン類試験法、メタクリル酸メチル試験法の改良法の開発、ビスフェノール A 溶出試験法、改良ビスフェノール A 溶出試験法、総乳酸試験法、並びに洗浄剤におけるメタノール分析法の性能評価を実施した。その結果、規格試験法の性能把握や問題点の抽出を行うことができた。また、開発した改良法を規格試験として採用することにより、試験精度の向上、試験時間の短縮、試験経費の削減などの効果が見込まれる。この成果は及び試験検体数の増加にもつながるため厚生労働行政に大きく貢献できるほか、消費者の市販製品の安全性に対する信頼性の確保に貢献できる。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、食品衛生法における酸性食品の食品区分とその擬似溶媒に関する検討、合成樹脂製器具・容器包装に含有される非意図的添加物質の探索、食品用器具・容器包装製品に使用される添加剤に対する電子レンジ使用時のマイクロ波の影響、電子レンジ対応 PET ボトルの安全性に関する検証、容器の材質、内容物等の違いによる電子レンジ加温時の温度の違い、乳幼児用玩具における溶出液中の過マンガン酸カリウム消費量と総有機炭素量の関係性の確認、PVC 製乳幼児用おもちゃに使用される可塑剤の実態調査を実施した。その結果、規格基準が設定されていない物質等について、製品中の残存量や食品等への移行量の実態を明らかにした。これらの結果は、器具・容器包装等の安全性を確保及び向上させるための規格基準の改正や製品の検査・監視等に有用である。

ポジティブリスト制度施行に伴う分析法の開発では、GC-MS、ヘッドスペース（HS）-GC/MS、LC-MS/MS による分析を試み、保持時間、マススペクトル、測定限界等の分析に関する情報を収集した。これらの情報に、化合物情報（化合物名、CAS No.、組成式、分子

量、構造等)、PL 収載情報および各化合物の紫外可視吸収スペクトルを加えたデータベースを作成した。本データベースは PL 制度における物質の同定や確認等の分析を行う際の参考情報となりうる。

### 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  
片岡洋平：国立医薬品食品衛生研究所

### 研究協力者

安藤百合、河村葉子、近藤 翠、佐藤恭子、  
山口未来、四柳道代：国立医薬品食品衛生研  
究所

岩越景子、鈴木公美、羽石奈穂子、宮川弘之、  
吉川光英：東京都健康安全研究センター  
今井浩一、大坂郁恵、加藤由紀子、小林保志、  
佐々木達也、山元梨津子：埼玉県衛生研究  
所

近藤貴英、外岡大幸、村山悠子、山田恭平：  
さいたま市健康科学研究センター

内山陽介、大森清美、桑原千雅子：神奈川県  
衛生研究所

牛山温子、田中佑典：川崎市健康安全研究所  
小林千恵：静岡県環境衛生科学研究所

木村亜莉沙、齋藤直樹、丸山幸男：静岡市環  
境保健研究所

安藤景子、竹澤有紗：長野県環境保全研究所  
市川義多加、海野明弘、棚橋高志、堀田沙希、  
本田幸康：愛知県衛生研究所

大野浩之、鈴木昌子、藪谷充孝：名古屋市衛  
生研究所

尾崎麻子、岸 映里、野村千枝、水口智晴：(地  
独) 大阪健康安全基盤研究所

浅川大地：大阪市立環境科学研究センター

佐藤 環：福岡県保健環境研究所  
大畑昌輝、田中秀幸：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

池本玲子、石黒 聡、石原絹代、糸川尚子、  
風間貴充、御所窪誠、座間俊輔、中西 徹：  
(一財) 日本食品分析センター

高島秀夫、早川雅人、渡辺一成：(一財) 化学  
研究評価機構

木村悦子、武田勝久、花澤耕太郎、横峯真吾、  
和田侑里華：(一財) 食品環境検査協会

大橋公泰：(一財) 日本文化用品安全試験所  
柴田 博、永井慎一郎、長嶺 樹：(一財) 東  
京顕微鏡院

宇木千晶、照井善光、八田淳司、三浦俊彦：(一  
財) 日本食品検査

高橋良幸：(一財) 千葉県薬剤師会検査センタ  
ー

大脇進治、藤吉智治：(一財) 食品分析開発セ  
ンターSUNATEC

谷 拓哉：(一財) 日本穀物検定協会

高坂典子、平林尚之：(一財) 食品薬品安全セ  
ンター

田中 葵：(一社) 日本海事検定協会

## 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、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製品が多様化しており、規格試験法の信頼性や市販製品の安全性確保の面で課題が生じている。さらに、令和2年6月より器具・容器包装のポジティブリスト（PL）制度が施行されたが、物質の同定や確認等を行うための分析法の整備が不十分である。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確保及び向上を目的として、規格試験法の性能に関する研究、市販製品に残存する化学物質に関する研究、PL制度施行に伴う分析法の開発を実施した。

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が定められている。しかし、一部の試験法については、その性能について十分な評価が行われていない。また、技術の進歩に伴い、近年では様々な簡便で有用な代替法が開発されており、これらの代替法による試験の実施を希望する試験機関も存在する。そこで、規格試験法の性能に関する研究として、器具・容器包装のビスフェノール A 溶出試験法、ジブチルスズ化合物試験法、フタル酸エステル試験法、ジフェニルカーボネート試験法、アミン類試験法、メタクリル酸メチル試験法の改良法の開発、ビスフェノール A 溶出試験法、改良ビスフェノール A 溶出試験法、総乳酸試験法、並びに洗剤におけるメタノール分析法の性能評価を実施した。

器具・容器包装等は合成樹脂、ゴム、金属など多種多様な材質で製造される。製品には原料、添加剤、不純物等の様々な化学物質が残存し、これらの化学物質は食品や唾液を介してヒトを曝露する可能性がある。したがっ

て、器具・容器包装等の安全性を確保するためには、製品に残存する化学物質やその溶出量を把握することが重要である。そこで、市販製品に残存する化学物質に関する研究として、食品衛生法における酸性食品の食品区分とその擬似溶媒に関する検討、合成樹脂製器具・容器包装に含有される非意図的添加物質の探索、食品用器具・容器包装製品に使用される添加剤に対する電子レンジ使用時のマイクロ波の影響、電子レンジ対応 PET ボトルの安全性に関する検証、容器の材質、内容物等の違いによる電子レンジ加熱時の温度の違い、乳幼児用玩具における過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量の関係性の確認、PVC 製乳幼児用おもちゃに使用される可塑剤の実態調査を実施した。

平成30年6月の食品衛生法の改正に伴い、令和2年6月から食品用器具・容器包装の原材料である合成樹脂に PL 制度が施行された。しかし、器具・容器包装の製造に使用される物質の大部分については、その物質の同定や確認等を行うための分析法は未整備である。そこで、ポジティブリスト制度施行に伴う分析法の開発として、GC-MS、ヘッドスペース（HS）-GC/MS、LC-MS/MS による分析を試み、保持時間、マススペクトル、測定限界等の分析に関する情報を収集した。

## B. 研究方法

### 1. 規格試験法の性能評価に関する研究

#### 1) 器具・容器包装におけるビスフェノール A 溶出試験に係わる試験法の改良等の検討

##### ①ヘプタンを浸出用液とする溶出試験の改良ビスフェノール A 分析法

試料 25 mL を分液漏斗にとり、アセトニトリル 10 mL を加え、5 分間激しく振り混ぜた後、アセトニトリル層を 100 mL のナスフラスコに移した。ヘプタン層にアセトニトリル 10 mL を加え、上記と同様に操作して、アセ

トニトリル層を上記のナスフラスコに合わせた。次いでナスフラスコにキーパーとして2%ジエチレングリコールアセトン溶液0.5 mLを添加し、40°Cの水浴で加温しつつ、エバポレーターにより溶媒を留去した。これを50%アセトニトリルで25 mLに定容して測定溶液とし、HPLCで測定した。

#### HPLC 条件

カラム：TSKgel ODS-80Ts、内径：4.6 mm、長さ：250 mm、粒子径：5 μm、Tosoh Bioscience社製

流速：1 mL/min

カラム温度：40°C

注入量：100 μL

移動相：A液 アセトニトリル、B液 水

グラジエント条件：A:B 30:70→100:0 (0-35 min)→100:0 (35-45 min)→30:70 (45-55 min)

測定波長：217 nm

#### **②HPLC-FL 法の検討**

浸出用液として水、4%酢酸及び20%エタノールを用いた場合は、そのまま測定溶液とした。浸出用液としてヘプタンを用いた場合は、①ヘプタンを浸出用液とする溶出試験の改良ビスフェノールA分析法の検討に示す方法で調製した溶液を測定溶液とした。

#### HPLC-FL 条件

以下に示すもの以外は、①ヘプタンを浸出用液とする溶出試験の改良ビスフェノールA分析法の検討と同じ。

励起波長：230 nm

蛍光波長：316 nm

#### **③LC-MS 法及び LC-MS/MS 法の共同試験**

浸出用液として水、20%エタノールを用いた場合は、検体を水で25~200倍希釈した溶液を試験溶液とした。浸出用液としてヘプタンを用いた場合は、まず検体をヘプタンで20倍希釈した溶液25 mLを分液漏斗に移し、アセトニトリル10 mLを加え、5分間激しく振り混ぜた後、静置し、アセトニトリル層を25 mL容のメスフラスコに移した。ヘプタン

層にアセトニトリル10 mLを加え、上記と同様に操作して、アセトニトリル層を上記のメスフラスコに合わせた。次いでアセトニトリルを加えて25 mLとし、これを水で25~200倍希釈した溶液を試験溶液とした。

#### LC-MS 及び LC-MS/MS 条件

カラム：ODS系、内径：2.0~3.0 mm、長さ：100または150 mm、粒子径：3 μm

注入量：20 μL

流速：0.2 mL/min 又は 0.124 mL/min

イオン化法：ESI (-)

測定イオン (MS)：*m/z* 227

プリカーサーイオン (MS/MS)：*m/z* 227

プロダクトイオン (MS/MS)：*m/z* 212、133

## **2) 窒素をキャリアーガスに用いた GC-MS によるジブチルスズ化合物試験法の妥当性確認**

### **①試験溶液の調製**

試験溶液の調製は公定法にしたがった。すなわち、細切した試料0.5 gを共栓付きフラスコに採り、アセトン・ヘキサン混液(3:7)20 mL及び塩酸50 μLを加え、密栓をして約40°Cの恒温槽内で一晩放置した。冷後、この液をろ紙(定量5C)ろ過し、ろ液及びアセトン・ヘキサン混液(3:7)による洗液を合わせ、減圧濃縮器を用いて40°C以下で約1 mLまで濃縮した。次いで、ヘキサンを用いて25 mLのメスフラスコに移し、さらにヘキサンを加えて25 mLに定容した。毎分2500回転で約10分間遠心分離を行い、上澄液を試験溶液とした。

### **②測定溶液の調製**

試験溶液2 mLをとり、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液5 mL及びテトラエチルホウ酸ナトリウム試液1 mLを加えて直ちに密栓し20分間激しく振り混ぜた(振とう速度：300回/分)。これを室温で約1時間静置した後、上澄液を採取し測定溶液とした。

### **③GC-MS 条件**

カラム：DB-5MS (0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm, Agilent Technologies 社製)

カラム温度：45°C (4 分間保持) - 15°C/min (昇温) - 300°C (10 分間保持)

注入口温度：250°C

注入モード：スプリットレス

注入量：1 μL

キャリアーガス及び流量：He 0.8 mL/min、N<sub>2</sub> 0.8 mL/min (定流量)

トランスファーライン温度：280°C

イオン源温度：230°C

四重極温度：150°C

測定モード：SIM

定量イオン：*m/z* 263

確認イオン：*m/z* 261 及び 259

### 3) 窒素をキャリアーガスに用いた GC-MS のフタル酸エステル試験への適用

#### ①試験溶液の調製

細切した試料 0.5 g を精秤して 50 mL 容の三角フラスコにとり、アセトン・ヘキサン混液 (3:7) 30 mL を加えて振り混ぜた後、密栓をして約 40°C の恒温槽内で一晩静置した。冷後ろ紙 (No.5C 125 mm もしくは 185 mm) を用いてろ過し、アセトンで三角フラスコ及び漏斗を洗い、得られたろ液及び洗液を合わせアセトンで 50 mL に定容した。この液を試料抽出液とした。

DBP、BBP、DEHP 及び DNOP 標準原液各 0.5 mL を 50 mL 容のメスフラスコにとり、試料抽出液を加えて 50 mL としたものを 4 種混合 PAEs 添加試験溶液とした。また、DNOP 標準原液を除く 3 種の標準原液を用いて上記と同様に調製したものを 3 種混合 PAEs 添加試験溶液とした。また、DINP または DIDP 標準原液を用いて同様の操作を行ったものをそれぞれ DINP 添加試験溶液及び DIDP 添加試験溶液とした。なお、添加試験溶液中の PAEs の濃度は 10 μg/mL であり、材質あたりの残存量に換算すると規格値である 0.1% と

なる。

#### ②GC-MS 条件

カラム：DB-5MS (0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm, Agilent Technologies 社製)

カラム温度：100°C - 15°C/min (昇温) - 300°C (10 分間保持)

注入口温度：250°C

注入モード：スプリットレス

注入量：1 μL

キャリアーガス及び流量：He 0.8 mL/min、N<sub>2</sub> 0.8 mL/min (定流量)

トランスファーライン温度：280°C

イオン源温度：230°C

四重極温度：150°C

測定モード：SIM

### 4) ジフェニルカーボネートおよびアミン類試験法の改良

#### ①改良ジフェニルカーボネート分析法

試料 1.0 g を遠沈管に入れ、ジクロロメタン 10 mL を加えて、試料を溶解させた後、アセトン 120 mL を徐々に滴加し不純物を沈殿させた。これを毎分 3,000 回転で 10 分間遠心分離し、上清をナスフラスコに移した。沈殿にアセトン 30 mL を加えて洗浄後、同様に遠心分離し、上清を先のナスフラスコに合わせた。ここに 10 vol% ジエチレングリコール-アセトン溶液 2 mL を添加し、40°C の水浴で加温しつつ、エバポレーターにより溶媒を留去した。これに 4 vol% 酢酸・50 vol% アセトニトリルを加えて 20 mL に定容後、1 mL を採り、孔径 0.5 μm 以下のメンブランフィルターでろ過した溶液を測定溶液とした。

#### HPLC 条件

カラム：KinetexC18 (内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒子径 5 μm、Phenomenex 社製)

カラム温度：40°C

移動相：A 液：アセトニトリル、B 液：水

グラジエント条件：A/B：30/70-100/0 (0-35 min)- 100/0 (35-45 min)- 30/70 (45-55 min)

流速：1 mL/min

注入量：20  $\mu$ L

測定波長：217 nm

## ②改良アミン類分析法

試料 1.0 g を遠沈管に入れ、2 vol%ギ酸・アセトニトリル 1 mL 及びジクロロメタン 10 mL を加えて試料を溶解させた。水を 1 mL 加えた後、攪拌子でよくかき混ぜながらアセトン 120 mL を滴加し不純物を析出させた後、毎分 3,000 回転で 10 分間遠心分離し、上清を 300 mL ナスフラスコに移した。沈殿にアセトン 30 mL を加えて洗浄後、同様に遠心分離し、上清を先の 300 mL ナスフラスコに移した。40°Cの水浴で加温しつつ、エバポレーターにより 1 mL 以下まで溶媒を濃縮後、2 vol%ギ酸/アセトニトリル(1:1)で 50 mL に定容した。その 1 mL を採り、孔径 0.5  $\mu$ m 以下のメンブランフィルターでろ過した溶液を測定溶液とした。

### LC-MS/MS 条件

カラム：ZIC-HILIC (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3.5  $\mu$ m、Merck 社製)

カラム温度 40°C

移動相：A 液 12.5 mM ギ酸アンモニウム・0.1 vol%ギ酸、B 液 0.1 vol%ギ酸アセトニトリル

グラジエント条件：A/B：40/60 (0-10 min)-100/0 (10-15 min)- 40/60 (15-25 min)

流速：0.2 mL/min

注入量：2  $\mu$ L

イオン化法：ESI(+)

## 5) HPLC を用いたメタクリル酸メチルの分析

### ①試料

メタクリル酸樹脂製計量カップ及びポリメタクリル酸メチル製シート

### ②装置及び測定条件

装置：HPLC (alliance e2695 Separation Module, 2489 UV/VIS Detector, Waters 社製)

カラム：Inertsil ODS-4、4.6 $\times$ 150 mm、粒子径 5  $\mu$ m (ジーエルサイエンス株式会社製)

移動相：A 液 水、B 液 アセトニトリル

グラジエント：B 液 25%  $\rightarrow$  10 分  $\rightarrow$  60%  $\rightarrow$  0.1 分  $\rightarrow$  100% (7 分)

流速：1.2 mL/min

注入量：25  $\mu$ L

カラムオープン温度：35°C

測定波長：205 nm

## 6) 器具・容器包装におけるビスフェノール A 溶出試験に係わる試験法の性能評価

### ①試験室間共同試験

水、4%酢酸及び 20%エタノールを浸出用液とする 8 種の検体を作成し、これを公的な衛生研究所など合計 23 機関に濃度非明示で配付し、検体中のビスフェノール A、フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノール濃度を、公定法に従って 1 検体につき 2 回測定した。

### ②結果の解析

参加機関から報告された共同試験結果を Codex 分析・サンプリング部会の関連文書である CXG64-1995 に示されたプロトコールにしたがい、Microsoft Excel 2019 を使用して解析した。解析で併行相対標準偏差 ( $RSD_f$ %)、室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ %) 及び  $RSD_R$  と Horwitz/Tompson 式で予測される室間再現相対標準偏差 ( $PRSD_R$ %) の比である HorRat 値を算出した。なお、 $PRSD_R$  は各検体の濃度に対応する Horwitz/Tompson 式である  $PRSD_R \% = 2C^{-0.1505}$  (C：検体濃度) から算出した。また、HorRat 値による分析法の性能評価における性能規準の指標として Codex 委員会の手順書を参照した。この手順書では、分析法の性能規準として、HorRat 値が 2 以下を設定している。

また、計画書には解析結果の分析法の性能パラメーターについて以下の目標値を設定し、解析結果と比較した。

$RSD_f$ ：10%以下



RSD<sub>R</sub> : 25%以下

真度 : 80%~110%

なお、真度は、各機関の分析値の平均値の検体濃度に対する百分率で算出した。

## 7) 器具・容器包装におけるビスフェノール

### A 溶出試験に係わる改良ビスフェノール

#### A 分析法の性能評価

##### ①試験室間共同試験

ヘプタンを浸出用液とする2種の検体を作成し、これを公的な衛生研究所など合計24機関に濃度非明示で配付し、以下の方法に従って1検体につき2回測定した。

試料25 mLを分液漏斗に移し、アセトニトリル10 mLを加え、5分間激しく振り混ぜた後、アセトニトリル層を100 mLのナスフラスコに移した。ヘプタン層にアセトニトリル10 mLを加え、上記と同様に操作して、アセトニトリル層を上記のナスフラスコに合わせた。次いでナスフラスコにキーパーとして2%ジエチレングリコール-アセトン溶液0.5 mLを添加し、40°Cの水浴で加温しつつ、減圧濃縮により溶媒を留去し、溶媒がなくなったと同時に減圧を停止した。これに50%アセトニトリルを加えて25 mLに定容したものを測定溶液とした。

##### HPLC 条件

カラム: オクタデシルシリル化シリカゲルカラム (内径4.6 mm、長さ250 mm、粒子径5 μm)

カラム温度: 40°C

移動相: A液 水、B液 アセトニトリル

グラジエント条件: A : B (7 : 3) から (0 : 100) までの直線濃度勾配を35分間行った後、アセトニトリルを10分間送液後、A : B (3 : 7) で10分間送液

注入量: 20 μL

流速: 1 mL/min

測定波長: 217 nm

##### ②結果の解析

参加機関から報告された共同試験結果をCodex分析・サンプリング部会の関連文書であるCXG64-1995にしたがい、Microsoft Excel 2019を使用して解析した。

解析で併行相対標準偏差 (RSD<sub>F</sub> %)、室間再現相対標準偏差 (RSD<sub>R</sub> %) 及び RSD<sub>R</sub> と Horwitz/Tompson 式で予測される室間再現相対標準偏差 (PRSD<sub>R</sub> %) の比である HorRat 値を算出した。なお、PRSD<sub>R</sub> は各検体の濃度に対応する Horwitz/Tompson 式である  $PRSD_R \% = 2C^{-0.1505}$  (C : 検体濃度) から算出した。また、HorRat 値による分析法の性能評価における性能規準の指標として Codex 委員会の手順書を参照した。なおこの手順書では、分析法の性能規準として、HorRat 値2以下を設定している。

## 8) 総乳酸試験法の性能評価

### ①試験室間共同実験

室間共同実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14試験所と公的な衛生研究所など16試験所の計30試験所が参加し、このうち26試験所が試験を実施した。

乳酸を含む溶液 (5濃度×各2試料) を参加試験所に濃度非明示で配付し、試料到着後3ヶ月間以内に計画書に従い分析を実施した。

### ②結果の解析

参加試験所から報告された同濃度2試料の結果をそれぞれの2併行分析の結果として、Codex分析・サンプリング部会の関連文書であるCXG64-1995に示されたプロトコールにしたがい、Microsoft Excel 2016を使用して解析した。解析で併行相対標準偏差 (RSD<sub>F</sub> %)、室間再現相対標準偏差 (RSD<sub>R</sub> %) 及び RSD<sub>R</sub> と Horwitz/Thompson 式で予測される室間再現相対標準偏差 (PRSD<sub>R</sub> %) の比である HorRat 値を算出した。なお、PRSD<sub>R</sub> は各試料の濃度に対応する Horwitz/Thompson 式である  $PRSD_R \% = 2C^{-0.1505}$  (C : 試料濃度) から算出した。また、HorRat 値による分析法の性能評

価における性能規準の指標として Codex 委員会の手順書<sup>4)</sup>を参照した。なおこの手順書では、分析法の性能規準として、HorRat 値 2 以下を設定している。

## 9) 洗浄剤におけるメタノール分析法の性能評価

### ①試験室間共同試験

2種の検体を作成し、これを公的な衛生研究所など合計 16 機関に濃度非明示で配付し、以下の方法に従って 1 検体につき 2 回測定した。

試料測定溶液または検量線用測定溶液測定溶液 5 mL を 10 mL 容のヘッドスペース用バイアルに量りとり、密封後、60°C に保ちながら 30 分間加熱した。加熱後、気相 1 mL を GC-FID に注入した。

#### GC-FID 条件

カラム：DB624 (0.32 mm×60 m、膜厚 1.8 μm、アジレントテクノロジー社製)

カラム温度：70°C (7 分保持)-15°C/分-220°C (5 分保持)

注入口温度：220°C

注入方法：スプリット (スプリット比 50:1)

キャリアーガス：He

流速：2 mL/min

検出器温度：220°C

### ②結果の解析

参加機関から報告された共同試験結果を Codex 分析・サンプリング部会の関連文書である CXG64-1995 に示されたプロトコールにしたがい、Microsoft Excel 2019 を使用して解析した。

解析で併行相対標準偏差 (RSD<sub>f</sub> %)、室間再現相対標準偏差 (RSD<sub>R</sub> %) および RSD<sub>R</sub> と Horwitz/Thompson 式で予測される室間再現相対標準偏差 (PRSD<sub>R</sub> %) の比である HorRat 値を算出した。なお、PRSD<sub>R</sub> は各検体の濃度に対応する Horwitz/Thompson 式で

ある  $PRSD_R \% = 2C^{-0.1505}$  (C：検体濃度) から算出した。また、HorRat 値による分析法の性能評価における性能規準の指標として Codex 委員会の手順書を参照した。なおこの手順書では、分析法の性能規準として、HorRat 値 2 以下を設定している。

## 2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究

### 1) 食品衛生法における酸性食品の食品区分とその擬似溶媒に関する検討

#### ①食品の pH 測定

市販の飲料等 27 試料、果実及び果実等加工品 15 試料、畜産物加工品 10 試料、調味料 27 試料を室温 (約 25°C) に戻した後、液体の場合は電極を試料に浸し、固体の場合は電極を試料に押し付けて測定した。

#### ②溶出試験

共通の 8~10 種類の物質を約 0.5% または 1% 配合して作製した高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリプロピレン (PP)、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、ポリアミド (PA)、軟質ポリ塩化ビニル (PVC) 製のシート、レジ袋、水素化ニトリルブタジエンゴム (HNBR) シート、フッ素ゴムシート、ミネラルウォーターのボトルを約 2 cm×5 cm (10 cm<sup>2</sup>、両面 20 cm<sup>2</sup>) に切断し、あらかじめ試験温度に加熱した浸出用液 40 mL に試料を入れ、30 分間加熱した。試料を取り出し、室温まで冷却したものを試験溶液とし、ICP-MS により金属、LC-MS/MS による有機物を定量した。

#### ICP-MS 条件

測定モード：He モード

コリジョンガス：He

測定対象元素/内部標準：<sup>24</sup>Mg/<sup>89</sup>Y、<sup>44</sup>Ca/<sup>45</sup>Sc、<sup>66</sup>Zn/<sup>71</sup>Ga、<sup>72</sup>Ge/<sup>71</sup>Ga、<sup>121</sup>Sb/<sup>115</sup>In

その他の測定条件は、機器の制御ソフトにより最適化した。

#### LC-MS/MS 条件

カラム：ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1×100

mm, 1.7  $\mu$ m, Waters 社製)

カラム温度 : 40°C

移動相 : A 液 0.1%ギ酸 1 mM ギ酸アンモニウム含有水、B 液 0.1%ギ酸 1 mM ギ酸アンモニウム含有メタノール

グラジエント : B75% (5 分間保持) - 直線グラジエント (5 分間) - B100% (6.5 分間保持)

流速 : 0.25 mL/min

注入量 : 3  $\mu$ L

イオン化法 : ESI (ポジティブ)

測定モード : MRM

## 2) 合成樹脂製器具・容器包装に含有される非意図的添加物質の探索

### ①試料

大阪市内のスーパーマーケット、100 円ショップやドラッグストアで購入した PP 製品 24 検体 (日本製)、並びに PP 製の樹脂ペレット及びそれらを加工してシート化した試験片を用いた。試験片は、添加剤を加えずに作製した無添加試験片と、各種添加剤をそれぞれ 1% 添加した添加試験片とし、大きさは 10 cm $\times$ 20 cm (厚さ 2 mm) とした。

### ②試験溶液の調製

試料を 2~3 mm 角に細切り、その 0.50 g にシクロヘキサン・2-プロパノール (1 : 1) 混液 10 mL を加え、37°C の恒温槽中に静置して一晩浸漬後ろ過した。ろ液 5.0 mL を窒素気流下 40°C で約 0.2 mL まで濃縮した。50°C に加温したアセトニトリルを約 4.5 mL 加えて十分に攪拌したのち、室温でアセトニトリルを加えて全量を 5.0 mL とした。その一部をメンブランフィルターでろ過し、ろ液を GC-MS 用及び LC-QTOFMS 用の試験溶液とした。

### ③GC-MS 条件

カラム : DB-5MS (0.25 mm i.d. $\times$ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m、Agilent Technologies 社製)

カラム温度 : 40°C (2 分間保持) -10°C/min (昇温) -300°C (10 分間保持)

注入口温度 : 250°C

注入モード : スプリットレス

注入量 : 1  $\mu$ L

キャリアーガス及び流量 : He 約 1.0 mL/min (定流量)

トランスファーライン温度 : 280°C

イオン源温度 : 230°C

四重極温度 : 150°C

測定モード : SCAN ( $m/z$  : 40~800)

### ④LC-QTOFMS 条件

カラム : ACQUITY UPLC BEH C18 Column (1.7  $\mu$ m, 2.1 mm $\times$ 150 mm、Waters 社製)

カラム温度 : 35°C

移動相 : A 液 5 % メタノール (10 mM 酢酸アンモニウム)、B 液 95 % メタノール (10 mM 酢酸アンモニウム)

グラジエント : 移動相 B 濃度 2 - 100 % (at 0 - 10 min、linear) - 100 % (at 10 - 40 min) - 2 % (at 40 - 50 min)

流速 : 0.2 mL/min

注入量 : 5  $\mu$ L

イオン化 : ESI (+)

サーベイスキャン測定範囲 :  $m/z$  50-1200

MS/MS スキャン : データ依存型

キャピラリー温度 : 300°C

キャピラリー電圧 : 5,500 V

コリジョン電圧 : 35V (CE spread 15V)

## 3) 食品用器具・容器包装に使用される添加剤に対する電子レンジ使用時のマイクロ波の影響

### ①マイクロ波処理

添加剤 (100 mg)、もしくは約 5 mm 角または約 1 $\times$ 2 cm に切断した試料をガラス製時計皿に採り、電子レンジに入れ 500W で 1 分間マイクロ波を照射した。室温で放冷後、同様の操作を 2 回繰り返す、計 3 回マイクロ波を照射 (500W $\cdot$ 1 分間 $\times$ 3 回) した。

### ②添加剤の分析

添加剤およびマイクロ波処理した添加剤

をアセトンで洗いこみながら全量を 50 mL 容のメスフラスコに移した。さらにアセトンを加えて 50 mL に定容した。この液をアセトンで 100 倍に希釈したものを試験溶液とし GC-MS で測定した。

### ③製品中の含有物の分析

約 5 mm 角に切断した試料またはこれをマイクロ波処理したものを 0.2 g 採り、20 mL 容褐色ガラス瓶に入れ、シクロヘキサン・2-プロパノール (1 : 1) 混液 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>・2PrOH 混液) を 4 mL 加え、40°C で一晩静置した。室温に戻した後、ろ過してろ液および CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>・2PrOH 混液による洗液を 5 mL 容メスフラスコに移し、さらにシクロヘキサン・2-プロパノール (1 : 1) 混液を加え 5 mL に定容したものを試験溶液とし、測定は GC-MS の SIM モードで行った。

### ④製品からの溶出物の分析

約 1×2 cm に切断した試料またはこれをマイクロ波処理したものに金属製のクリップを付け、あらかじめ 60°C に加温した 8 mL の水またはイソオクタンに入れ、水の場合は 95°C・30 分間、イソオクタンの場合は 60°C・90 分間水浴中で加温した。その後、すみやかに試料を取り出し、試験溶液とした。なお、空試験としてクリップのみで同様の操作を行った。

試験溶液が水の場合は UPLC-MS の SIR モード、イソオクタンの場合は GC-MS の SIM モードで測定した。

## 4) 電子レンジ対応 PET ボトルの安全性に関する検証

### ①ポリマー分析

5 mm 角に切断した試料をガラス製時計皿に採り、電子レンジに入れ 500W で 1 分間マイクロ波を照射した。室温で放冷後、同様の操作をさらにもう 1 回繰り返す、計 2 回マイクロ波を照射した (500W・1 分間×2 回)。

試料またはマイクロ波処理後の試料 0.2 g

を 10 mL 容メスフラスコにそれぞれ精密に量りとり、HFIP を約 9 mL 加えた。室温で一晩放置し試料を溶解させたのち、HFIP を加え 10 mL に定容した。この溶液をジクロロメタンで 100 倍に希釈したものを試験溶液とした。

### ②溶出試験

#### (1) 規格基準による溶出

試料に、あらかじめ 60°C で加温した浸出用液 (水または 4%酢酸) 345 mL を入れ、水浴を用いて 60°C・30 分間加温して得られた溶液を試験溶液とした。

#### (2) 電子レンジ加温による溶出

試料に水 345 mL を入れ、電子レンジで 500W・1 分 50 秒間加温して得られた溶液を試験溶液とした。

#### (3) 長期間加温による溶出

試料に水 345 mL を入れ、55°C に設定した恒温槽内に 2 週間静置して得られた溶液を試験溶液とした。

## 5) 容器の材質、内容物等の違いによる電子レンジ加温時の温度の違い

### ①試料

電子レンジ可能なガラス、陶器、磁器、ストーンウェア (炆器)、合成樹脂、ゴム製のビーカー及びマグカップ 20 種類。

### ②試薬および装置

水 : PURELAB flex 3 (ELGA LabWater 社製) で製造した超純水

電子レンジ : 業務用 (温度センサーを挿入できるように上部に 4 カ所穴あけ加工したもの)、NE-1802 (パナソニック株式会社製)

蛍光式光ファイバー温度計 : AMOTH FL-2000 (安立計器株式会社製)

## 6) 乳幼児用玩具における過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量の関係

### ①試料

乳幼児用おもちゃまたは育児用品 207 検

体。内訳は、軟質 PVC 製品 118 検体（空気注入玩具、人形、ボール、風呂用玩具、浮き輪、その他）、硬質 PVC 製品 8 検体（その他）及び PE 製品 81 検体（ボール、ブロック玩具、砂場用玩具、風呂用玩具、その他）。

## ②試験溶液の調製

試料表面積  $1 \text{ cm}^2$  につき  $2 \text{ mL}$  の割合の  $40^\circ\text{C}$  に加温した水に試料を浸し、蓋をしたのち時々振とうしながら  $40^\circ\text{C}$  で 30 分間放置した。その後速やかに試料を取り除き室温まで冷却したものを試験溶液とした。試験溶液の調製は一つの試料につき 3 回行い、それぞれ 1 回ずつ測定した。また、試験溶液調製後はすみやかに  $\text{KMnO}_4$  消費量及び TOC 量の測定に供した。

## ③ $\text{KMnO}_4$ 消費量の測定

試験溶液  $100 \text{ mL}$  を用い、器具又は容器包装一般の試験法の  $\text{KMnO}_4$  消費量試験法に準じて測定した。なお、おもちゃの規格基準では試験溶液  $50 \text{ mL}$  を水で  $100 \text{ mL}$  に希釈したものをを用いることとされているが、今回はできるだけ低濃度まで正確に測定するため、試験溶液は希釈せずに試験に供した。

## ④TOC 量の測定

TOC 計：TOC-L CPH（酸化分解方式：燃焼酸化式、二酸化炭素検出：非分散赤外吸収方式（NDIR））、（株）島津製作所製

試料注入量： $500 \mu\text{L}$

試料注入回数：3 回

燃焼管温度： $680^\circ\text{C}$

燃焼酸化触媒：白金

測定法：NPOC 法（酸性化通気処理法）

キャリアーガス（空気）流量： $150 \text{ mL/min}$

パージガス（空気）流量： $80 \text{ mL/min}$

通気時間：1.5 分間

検出：NDIR

## 7) PVC 製乳幼児用おもちゃに使用される可塑剤の実態調査

### ①試料

PVC 製おもちゃ 220 検体を用いた。これらは 2019 及び 2020 年に主に神奈川県内で購入した。その内訳は、軟質 PVC 製おもちゃが 209 検体（指定おもちゃ：146 検体、指定外おもちゃ：63 検体）、硬質 PVC 製おもちゃが 11 検体（指定おもちゃ：9 検体、指定外おもちゃ：2 検体）、種類別では、人形 62 検体、風呂用玩具 48 検体、ボール 37 検体、空気注入玩具 32 検体、その他（パズル、縄跳び、水鉄砲、スプリング等）21 検体、浮き輪 14 検体、お面 6 検体。

### ②装置及び測定条件

装置：GC-MS (7890A GC System, 5975C inert XL MSD with Triple-Axis Detector (Agilent Technologies 社製))

カラム：DB-5MS ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.}$ , 膜厚  $0.25 \mu\text{m}$ , Agilent Technologies 社製)

カラム温度： $100^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C/min} \rightarrow 320^\circ\text{C}$  (10 min)

注入口温度： $250^\circ\text{C}$

トランスファーライン温度： $280^\circ\text{C}$

キャリアーガス：ヘリウム  $1.0 \text{ mL/min}$  (定流量)

注入量： $1.0 \mu\text{L}$

注入モード：スプリットレス

イオン化電圧： $70 \text{ eV}$

測定モード：同定はスキャンモード ( $m/z$  50 ~ 800)

### ③試験溶液の調製

細切した試料  $0.25 \text{ g}$  を精秤して  $50 \text{ mL}$  容ガラス遠沈管にとり、アセトン・ヘキサン混液 (3 : 7)  $15 \text{ mL}$  を加えて振り混ぜた後、密栓をして約  $40^\circ\text{C}$  の恒温器内で一晩静置した。冷後ろ紙 (No. 5C、 $125$  もしくは  $185 \text{ mm}$ ) を用いてろ過し、アセトンで遠沈管及び漏斗を洗い、得られたろ液及び洗液を  $25 \text{ mL}$  容メスフラスコに合わせ、アセトンを加えて定容したものを同定用試験溶液とした。さらにこの液をとり、アセトンで 10~1000 倍に適宜希釈したものを定量用試験溶液とした。

### 3. ポジティブリスト制度施行に伴う分析法の開発

#### 1) GC-MS による分析

それぞれの標準品を 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 及び 1 µg/mL となるようにアセトンまたはヘキサンで希釈したものを測定溶液とした。

##### GC-MS 条件

注入口温度：250°C以上

カラム：5%フェニル-メチルポリシロキサン (MS 用も可) (長さ 30 m 程度、内径 0.25 mm、膜厚 0.1~0.25 µm)

カラム温度：50°C以下-20°C/min-320°C (20 min)

キャリアーガス：He

キャリアーガス流量：1 mL/min 程度 (定流量もしくは定圧)

インターフェース温度：280°C程度

注入量：1 µL (スプリットレスもしくはスプリット)

イオン化電圧：70 eV

検出モード：SCAN (範囲指定はしない) 及び SIM (物質ごとに設定)

チューニング：オートチューンもしくは DFTPP (Decafluor-triphenylphosphine) 法

#### 2) HS-GC/MS による分析

各標準品を水に溶解し、濃度が 1 および 10 µg/mL の場合は、飽和食塩水 10 mL を 20 mL 容ヘッドスペースバイアルに採り、標準原液を 10 または 100 µL 加え、すみやかに PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。濃度が 100 µg/mL の場合は、飽和食塩水 9 mL を 20 mL 容ヘッドスペースバイアルに採り、標準原液を 1 mL 加え、すみやかに PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。

##### HS-GC/MS 条件

加温温度：80°C

加温時間：30 分間

サンプルループ温度：90°C

トランスファーライン温度：130°C

注入量：1 mL

カラム：DB-624 (長さ 60 m、内径 0.32 mm、膜厚 1.8 µm、Agilent Technologies 社製)

カラム温度：40°C (1 min) - (10°C/min、昇温) - 220°C (6 min)

キャリアーガスおよび流量：He 2 mL/min

注入モード：スプリット

スプリット比：20 : 1

注入口温度：220°C

イオン源温度：230°C

四重極温度：150°C

インターフェース温度：280°C

イオン化電圧：70 eV

測定モード：SCAN ( $m/z$  40~800) または SIM

チューニング：DFTPP (Decafluoro-triphenylphosphine) 法

#### 3) LC-MS/MS による分析

それぞれの標準品を 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 及び 1 µg/mL となるようにメタノールまたはアセトニトリルで希釈したものを測定溶液とした。

##### LC-MS/MS 条件

カラム：C18 または C8 系カラム

カラム温度：40°C

移動相：A 液 5 mM ギ酸アンモニウム、B 液 5 mM ギ酸アンモニウム/メタノール溶液

グラジエント条件：B 液 5%→直線グラジエント→100%

注入量：2~10 µL

イオン化モード：ESI (+) または ESI (-)  
イオン化電圧、温度、ガス流量等：一般的な条件

検出モード：SCAN 及び Multi Reaction Monitoring (MRM)

#### 4) 紫外可視吸収スペクトルの測定

各試薬をメタノールまたはアセトニトリルで適宜希釈した溶液を測定溶液とした。

##### 測定条件

装置：UV-1800（株式会社島津製作所製）

光源：タングステンヨウ素ランプ

測定波長：200～700 nm

スリット幅：1 nm

吸収セル：石英セル、光路長 10 mm

### 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) 器具・容器包装におけるビスフェノール A 溶出試験に係わる試験法の改良等の検討

##### ①ヘプタンを浸出用液とする溶出試験の改良ビスフェノール A 分析法

測定溶液のアセトニトリルの割合を 100% から 50%にすることで、ピーク形状が対称かつシャープになった（図1）。ヘプタンを浸出用液とする試験溶液をそれぞれ 10 併行分析した結果、併行精度 (RSD %) は 0.9～1.3%、真度 98～100%であった。

以上の結果より、構築した分析法はビスフェノール A、フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールを公定法よりも優れた性能で定量可能であることが示唆された。

##### ②HPLC-FL 法の検討

各浸出用液における検量線用測定溶液及び測定溶液を蛍光検出器により分析した結果、各分析対象化合物のクロマトグラムにおけるピーク形状は対称かつシャープであり、またピークの近傍に定量を著しく妨害するようなピークは見られなかった（図2）。このため、蛍光検出器による分析でも各分析対象化合物の定量は可能であることを確認した。各試料をとおして、併行精度は 0.1～2.9%、真度は 94～102%であった。

以上の結果より、HPLC-FL 法はビスフェノール A、フェノール及び *p-tert*-ブチルフェ

ノールを分析時に大きな支障をきたすことなく定量可能な分析法であり、公定法の代替法としての活用が期待できると考えられた。

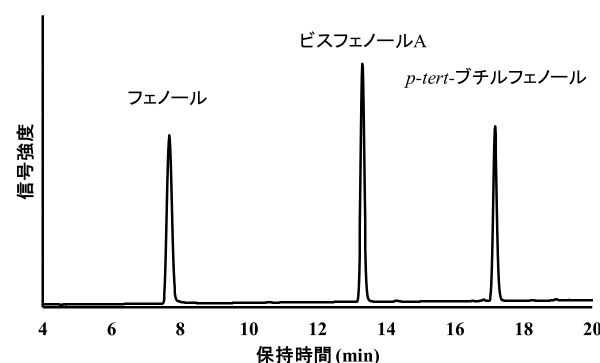
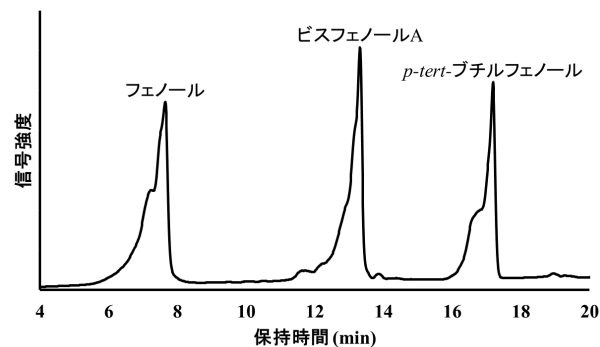


図1 ビスフェノール A、フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールの HPLC-UV クロマトグラム (上段:アセトニトリル溶液、下段:50%アセトニトリル溶液)

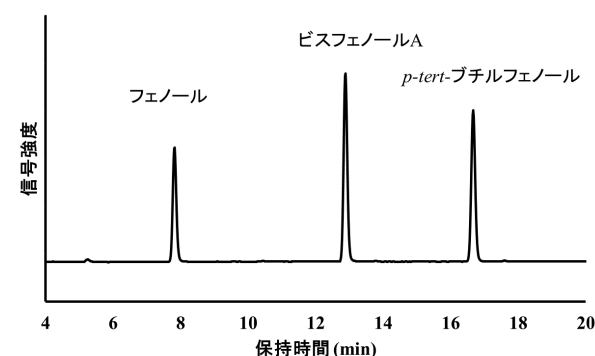


図2 ビスフェノール A、フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールの HPLC-FL クロマトグラム

### ③LC-MS 法及び LC-MS/MS 法の共同試験

LC-MS 法は 7 機関、LC-MS/MS 法は 9 機関で試験を実施した。LC-MS 法のうち 1 機関については全ての検体をとおして添加濃度と分析値の乖離が大きかったため、結果の解析からは除いた。

RSD<sub>r</sub> は浸出用液がヘプタンの検体の LC-MS 分析で目標値 (10%以下) を満たさなかったが、LC-MS/MS 法での分析を含め、その他の分析では目標値を満たした。RSD<sub>R</sub> は、浸出用液が 20%エタノールの検体と浸出用液がヘプタンの検体の LC-MS 分析、ならびに浸出用液がヘプタンの検体の LC-MS/MS 分析で目標値 (25%以下) を満たさなかったが、その他の分析では目標値を満たした。真度は、浸出用液が水の検体の LC-MS/MS 分析のみ全ての機関で目標値 (80%~110%) を満たしたが、それ以外の分析では目標値を満たさない機関が多数あった。特に、浸出用液がヘプタンの検体の分析では、約半数以上の機関で目標値を満たさなかった。

以上の結果と前章の結果と比較すると、LC-MS 法及び LC-MS/MS 法の性能は告示試験法よりも低いことが考えられ、現状では規格を判定する分析法として妥当な水準にないことが示唆された。

### 2) 窒素をキャリアガスに用いた GC-MS によるジブチルスズ化合物試験法の妥当性確認

窒素をキャリアガスに用いた GC-MS によるジブチルスズ化合物試験法の妥当性を確認した。キャリアガスをヘリウムから窒素へ変更しても、保持時間及びマススペクトルは大きく変わらなかった (図 3 及び 4)。ただし、ヘリウムと比べて窒素では感度は約 25% の減少となり、バックグラウンドのノイズも

増加した。そのため、S/N は 1/10 以下に低下した。

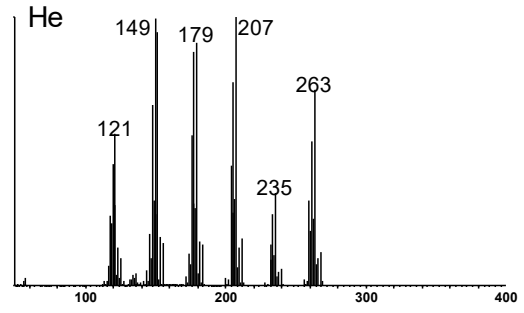
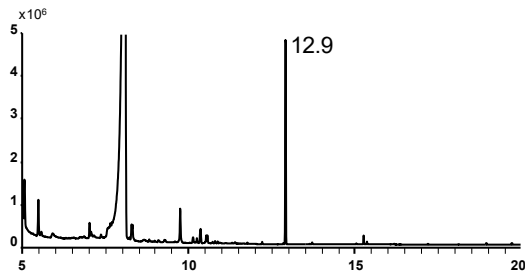
ジブチルスズ化合物を含まない PVC 製玩具 2 検体 (試料 1 及び試料 2) を用いて試験溶液を調製し、これに規格値 1 µg/mL 相当となるようにジブチルスズ化合物標準溶液を添加した。この液を添加試料とし、それぞれ 5 併行で測定溶液を調製し、各 1 回ずつ測定した。また、規格値 1 µg/mL のジブチルスズ化合物標準溶液から 1 併行で標準測定溶液を調製し、5 回繰り返し測定した。標準測定溶液におけるジブチルスズ化合物誘導体のピーク面積値 (SI<sub>standard</sub>) の平均値に対する添加試料の分析により得られたピーク面積値 (SI<sub>sample</sub>) の平均値の比 (SI<sub>ratio</sub>) は、試料 1 では 0.96、試料 2 では 0.94 であった。また、SI<sub>standard</sub> の相対標準偏差 (s<sub>standard</sub>) は 4.9、SI<sub>sample</sub> の相対標準偏差 (s<sub>sample</sub>) は 5.4 及び 4.2 であった (表 1)。いずれも「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて」における限度試験の目標値 (SI<sub>ratio</sub> : 0.9-1.0、S<sub>standard</sub> : < 5、S<sub>sample</sub> : < 15) を満たしており、本法の性能は限度分析法として妥当であると判断した。

試料から得られた測定溶液を、それぞれ試験者 2 名が 1 日 2 併行で定量し、その定量値を用いて定量分析法としての妥当性確認を行った。得られたジブチルスズ化合物誘導体の真度 (%) から一元配置の分散分析により併行精度 (RSD<sub>r</sub>%) 及び室内精度 (RSD<sub>R</sub>%) を求めた。ただし、室内精度には日間及び実施者が異なることも要因として含む (表 2)。それぞれの試料における真度は 99.4 及び 98.8%、併行精度は 3.1 及び 6.3%、室内精度は 6.1 及び 9.9%であった。

以上から本法の性能は定量分析法として妥当であると判断した。



He (流速: 0.8 mL/min)



N2 (流速: 0.8 mL/min)

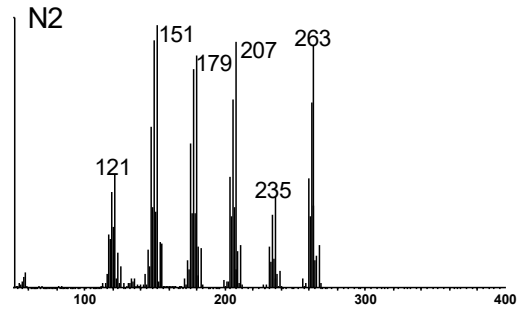
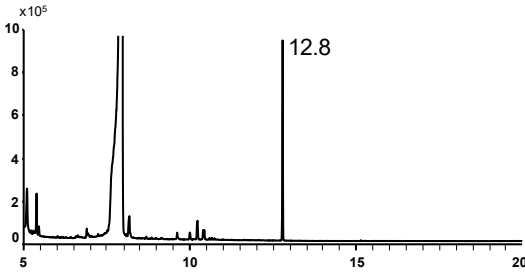


図3 標準測定溶液のクロマトグラム  
(濃度: 50 µg/mL、SCAN 範囲: 40-800)

図4 標準測定溶液のマスペクトル  
(濃度: 50 µg/mL)

表1 限度試験の妥当性確認における結果と性能パラメーター

Trial	Peak area		
	SI <sub>standard</sub>	SI <sub>sample 1</sub>	SI <sub>sample 2</sub>
1	3279	3122	3118
2	3522	3303	3371
3	3641	3504	3383
4	3747	3542	3505
5	3539	3522	3310
Ave	3546	3399	3337
SI <sub>ratio</sub>	-	0.96	0.94
S <sub>standard</sub> OF S <sub>sample</sub>	4.9	5.4	4.2

SI: ピーク面積値、SI<sub>ratio</sub>: 標準測定溶液と測定溶液のピーク面積値の比、  
s: ピーク面積値の相対標準偏差 (n=5)

表2 定量試験の妥当性確認における結果と性能パラメーター

Sample	Trial	Operator 1			Operator 2			Trueness (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd			
1	1	95.7	93.6	103.0	95.5	104.0	97.0	99.4	3.1	6.1
	2	93.5	96.7	101.0	100.8	110.9	101.0			
2	1	95.1	95.3	97.0	102.0	114.1	83.0	98.8	6.3	9.9
	2	93.1	100.3	103.0	98.7	103.8	100.0			

ただし、RSD<sub>R</sub>には日間及び実施者が異なることも要因として含む。

### 3) 窒素をキャリアガスに用いた GC-MS のフタル酸エステル試験への適用

キャリアガスをヘリウムから窒素へ変更したところ、保持時間及びマススペクトルは大きく変わらなかったが、ピーク面積値は10~50%減少した(図5及び6)。また、バックグラウンドのノイズが増加したため、S/Nは1/100~1/50に低下した。

質量分析計に導入する窒素ガスの絶対量を減らしてバックグラウンドノイズを下げるため、カラムサイズを細く短いものに変更し、流速を下げて測定した。その結果、ピーク面積値はカラムの変更前後で大きく変わらなかったが、S/Nは10~20倍に改善が認められ、DBP、BBP及びDEHPのS/Nは500以上となった。一方DNOP、DINP及びDIDPについて

もS/Nは大幅に改善したが、適否判定を行うことができる水準ではなかった。

DBP、BBP及びDEHPについて、限度分析法の妥当性確認を行った結果、 $SI_{ratio}$ は1.00~1.04、 $S_{standard}$ は0.6~1.6%、 $S_{sample}$ は1.0~1.6%であり、全て目標値を満たしており、本分析法の性能が妥当であると判断した(表3)。

一方DNOP、DINP及びDIDPについては感度が不足しており適否判定は困難であったが、他の可塑剤が共存していてもこれらのPAEsを規格値以上含有する可能性のある試料を選別することは可能であった。したがって、このような場合はHeをキャリアガスに用いたGC-MSや、LC-MS/MSなどを用いて適否判定を行う必要がある。

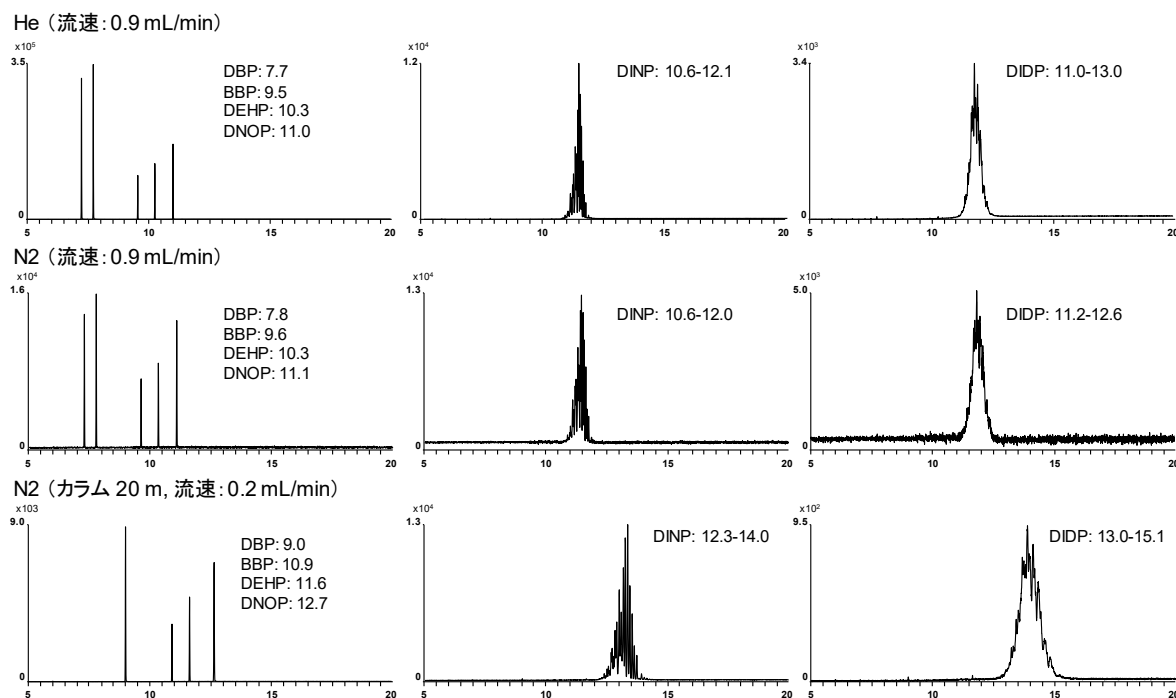


図5 フタル酸エステル標準溶液 (1 or 10 µg/mL) のSIMクロマトグラム (m/z 149)

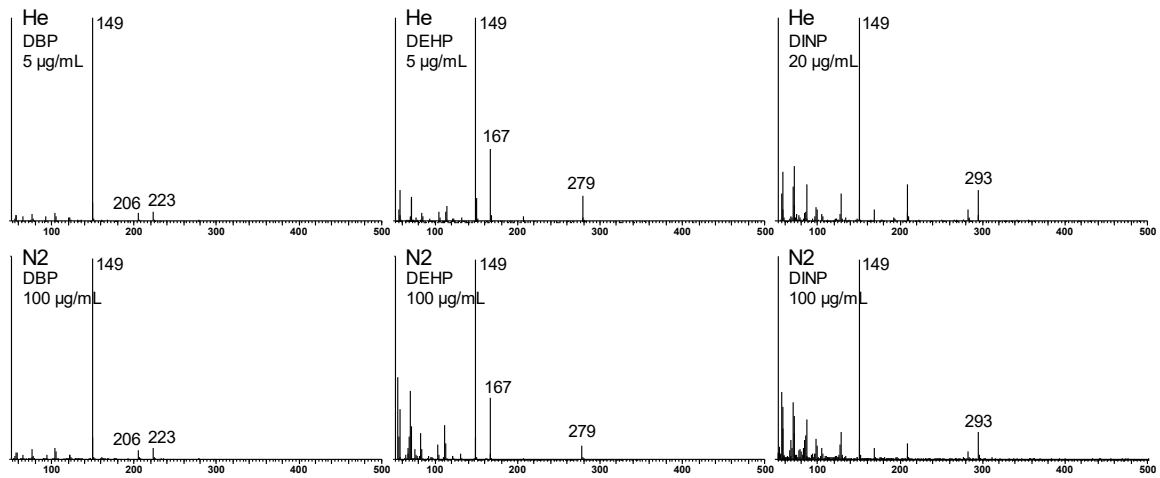


図6 DBP, DEHP 及び DINP のマススペクトル  
(DBP & DEHP: 5 or 100 µg/mL; DINP: 20 or 100 µg/mL)

表3 限度分析法としての性能パラメーター

PAEs	Parameter	Standard	Sample 1	Sample 2	Sample 3
DBP	SI <sub>ratio</sub>	-	1.01	1.04	1.01
	S <sub>standard</sub> OF S <sub>sample</sub>	1.6	1.0	1.1	1.3
BBP	SI <sub>ratio</sub>	-	1.01	1.04	1.01
	S <sub>standard</sub> OF S <sub>sample</sub>	1.6	1.6	1.5	1.6
DEHP	SI <sub>ratio</sub>	-	1.00	1.04	1.02
	S <sub>standard</sub> OF S <sub>sample</sub>	0.6	1.3	1.3	1.5

SI<sub>ratio</sub>: 標準測定溶液における PAEs と d 体の面積比と、添加試験溶液における PAEs と d 体の面積比の比、s: ピーク面積比の相対標準偏差 (n=5)

#### 4) ジフェニルカーボネートおよびアミン類 試験法の改良

##### ①改良 DPC 分析法の検討

現行の標準溶液ではジフェニルカーボネートが調製後に分解するため検量線の直線性が悪く、分析値の真度が低いことが指摘されている。そこで、標準原液及び標準溶液の調製溶媒、室温における標準溶液の分解抑制溶解再沈法における溶媒量、溶媒留去時のキパー添加に関する検討を行い、ジフェニル

カーボネートだけでなくビスフェノール A、フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールも同時に分析可能な分析法を構築した (図 7)。

1 日 2 併行で 5 日間の試験により得られた分析値を解析した結果、ジフェニルカーボネートは併行精度 0.1~0.3%、室内精度 0.3~0.9%、真度 98~100%と推定され、改良分析法は規格を適否判定する分析法として有用であると考えられた。

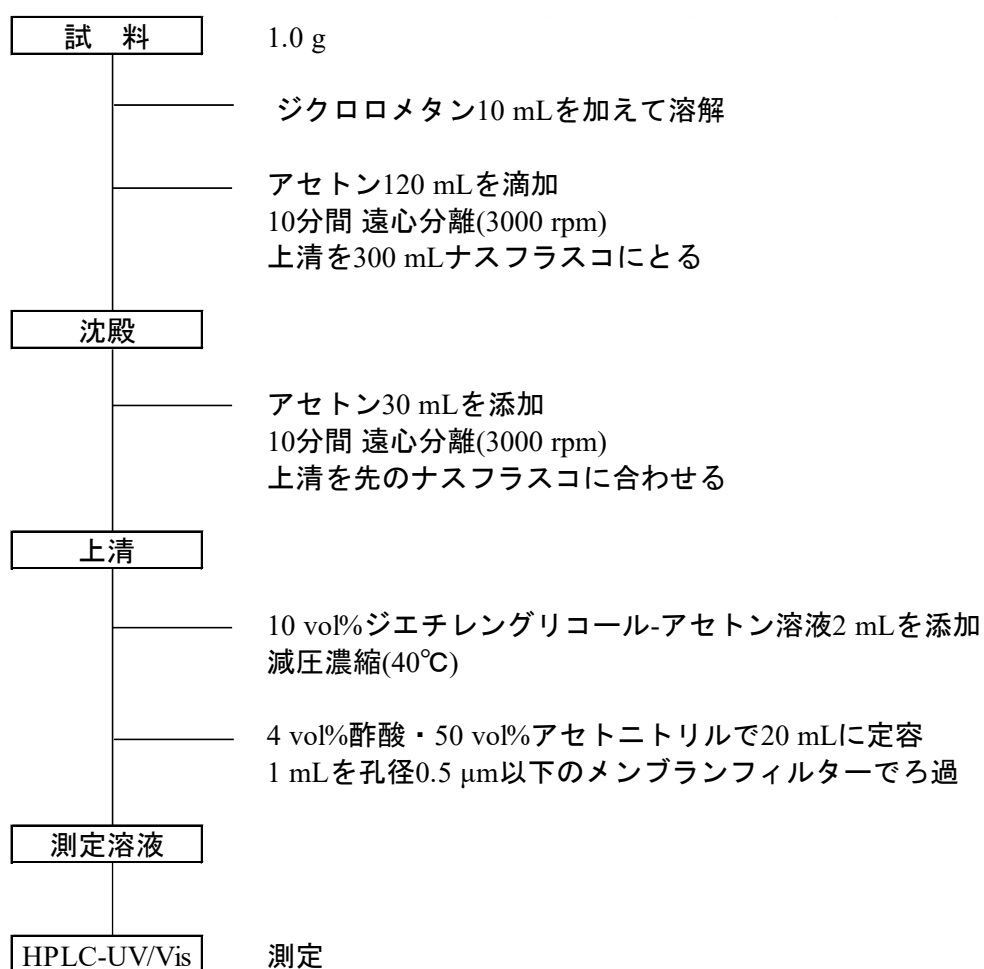


図 7 改良 DPC 分析法のフローチャート

## ②改良アミン類分析法の検討

現行の試験法では、TEA 及び TBA をガスクロマトグラフで分析する際、窒素リン検出器 (NPD) での感度が低く、定量性も悪いことが判明している。また、TEA と TBA は第3級アミンであるためガラス等への吸着が認められた。そこで、既報及び、環境省の報告書を参考に溶解再沈法における溶媒量、分析器具への吸着抑制、測定機器及び測定条件等を検討し、規格値の 1/5 濃度 (0.2 µg/g) でも定量可能な分析法を構築した (図8)。

1日2併行で5日間の試験により得られた分析値を解析した結果、LC-MS法のTEAは併行精度0.7~3.4%、室内精度1.2~4.8%、真度93~98%、TBAは併行精度0.8~2.4%、室内精度1.2~4.4%、真度79~97%と推定され、LC-MS/MS法のTEAは併行精度0.4~3.5%、室内精度1.5~7.3%、真度93~98%、TBAは併行精度0.4~2.4%、室内精度1.8~5.7%、真度78~97%と推定され、改良分析法は規格を適否判定する分析法として有用であると考えられた。

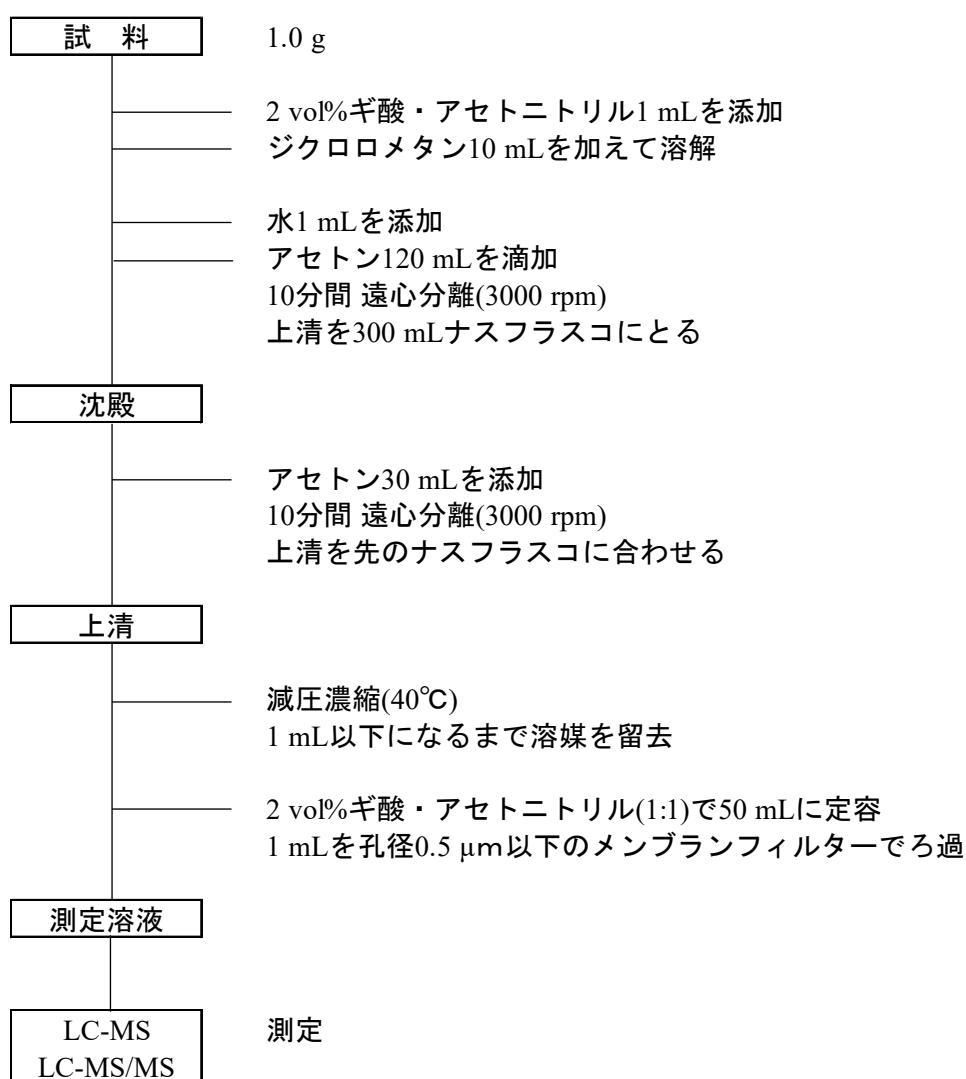


図8 改良アミン類分析法のフローチャート

## 5) HPLC を用いたメタクリル酸メチルの分析

HPLC の分析条件は、JIS T6501（義歯床用アクリル系レジン中のメタクリル酸メチルモノマーの分析）を参考に、カラムは ODS 系の 15 cm カラム、移動相はアセトニトリルを用いたグラジエント条件、検出波長は 205 nm とした。さらに、MMA は 20% EtOH 溶液中で不安定であることが判明したため、試験溶液を調製後速やかに EtOH で 10 倍以上希釈することとし、MMA 標準溶液は 20%EtOH 溶液から EtOH 溶液に変更した（図 9）。

限度分析法としての性能を評価した結果、いずれも「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて」における限度分析の目標値（ $SI_{ratio} : 0.9-1.0$ 、 $S_{standard} : < 5$ 、 $S_{sample} : < 15$ ）を満たしていた。さらに、1 日 2 併行で 5 日間分析し、定量分析法としての性能を評価した結果、真度は 98.5 及び 100.5%、 $RSD_r$  は 1.2 及び 0.6%、 $RSD_R$  は 1.9 及び 1.0%であり、改良分析法は規格を適否判定する分析法として有用であると考えられた。

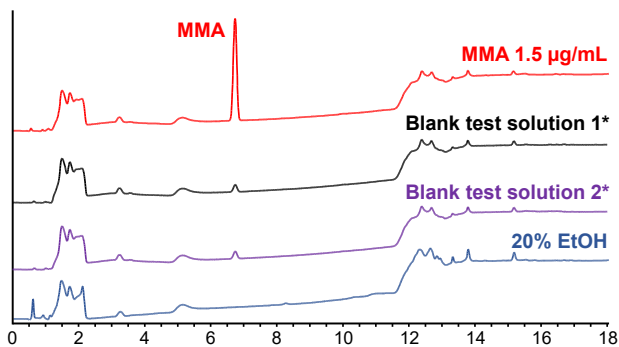


図 9 MMA 標準溶液 (1.5 µg/mL EtOH 溶液) のクロマトグラム (205 nm)

## \*ブランク溶液 1、ブランク溶液 2

## 6) 器具・容器包装におけるビスフェノール A 溶出試験に係わる試験法の性能評価

告示試験法のビスフェノール A 溶出試験について、23 機関が参加する共同試験を実施した。共同試験により得られた分析結果を、国際的なハーモナイズドガイドラインに沿って統計的に解析した。

その結果として推定された  $RSD_R$  と Horwitz/Thompson 式を用いて計算される  $PRSD_R$  から算出される HorRat 値を指標として評価した結果、浸出用液が水、4%酢酸、20%エタノールの試験溶液を分析する場合は、Codex 委員会が分析法承認のために設定している性能規準の指標値を満たしており、告示試験法の妥当性が確認された。しかし、浸出用液がヘプタンの場合の試験溶液を分析する場合は、Codex 委員会が示す分析法の性能規準の指標値を満たさない場合があり、告示試験法の妥当性は確認されなかった（表 4）。また、クロマトグラムにおける各分析対象物質のピーク形状の対称性も悪いことが確認された（図 1）。以上の結果から、浸出用液がヘプタンの場合の告示試験法については、分析法検討の必要性が考えられた。

表4 ビスフェノール A 溶出試験法性能の推定結果

(浸出用液：水)

分析対象化合物	検体1			検体2		
	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール
試験所数	19			19		
データ解析に有効な試験所数	18	18	18	18	16	19
外れ値になった試験所数	1	1	1	1	3	0
平均値 (μg/mL)	2.2567	2.2278	2.2617	0.8785	0.8608	0.8790
併行標準偏差 $s_r$ (μg/mL)	0.0071	0.0078	0.0075	0.0027	0.0015	0.0043
併行許容差 $2.8s_r$ (μg/mL)	0.0198	0.0219	0.0209	0.0074	0.0041	0.0121
併行相対標準偏差 $RSD_r$ (%)	0.31	0.35	0.33	0.30	0.17	0.49
室間再現標準偏差 $s_R$ (μg/mL)	0.063	0.087	0.056	0.025	0.036	0.025
室間再現許容差 $2.8s_R$ (μg/mL)	0.177	0.242	0.158	0.070	0.100	0.070
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ (%)	2.8	3.9	2.5	2.9	4.1	2.8
HorRat	0.18	0.27	0.18	0.18	0.25	0.17

(浸出用液：4%酢酸)

分析対象化合物	検体3			検体4		
	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール
試験所数	19			19		
データ解析に有効な試験所数	18	17	19	18	16	18
外れ値になった試験所数	1	2	0	1	3	1
平均値 (μg/mL)	2.3839	2.3256	2.3726	0.9014	0.8650	0.8957
併行標準偏差 $s_r$ (μg/mL)	0.0067	0.0038	0.0089	0.0028	0.0025	0.0051
併行許容差 $2.8s_r$ (μg/mL)	0.0187	0.0107	0.0249	0.0079	0.0071	0.0143
併行相対標準偏差 $RSD_r$ (%)	0.28	0.16	0.37	0.31	0.29	0.57
室間再現標準偏差 $s_R$ (μg/mL)	0.081	0.091	0.070	0.038	0.034	0.029
室間再現許容差 $2.8s_R$ (μg/mL)	0.227	0.254	0.195	0.106	0.096	0.081
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ (%)	3.4	3.9	2.9	4.2	4.0	3.2
HorRat	0.24	0.28	0.21	0.26	0.24	0.20

(浸出用液：20%エタノール)

分析対象化合物	検体5			検体6		
	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール
試験所数	19			19		
データ解析に有効な試験所数	18	16	18	18	17	18
外れ値になった試験所数	1	3	1	1	2	1
平均値 (μg/mL)	2.3022	2.2353	2.2936	0.8065	0.7734	0.8008
併行標準偏差 $s_r$ (μg/mL)	0.0062	0.0031	0.0076	0.0024	0.0020	0.0020
併行許容差 $2.8s_r$ (μg/mL)	0.0175	0.0086	0.0214	0.0067	0.0056	0.0056
併行相対標準偏差 $RSD_r$ (%)	0.27	0.14	0.33	0.30	0.26	0.25
室間再現標準偏差 $s_R$ (μg/mL)	0.068	0.090	0.064	0.030	0.036	0.025
室間再現許容差 $2.8s_R$ (μg/mL)	0.190	0.251	0.180	0.085	0.100	0.069
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ (%)	3.0	4.0	2.8	3.8	4.6	3.1
HorRat	0.21	0.28	0.20	0.23	0.28	0.19

(浸出用液：ヘプタン)

分析対象化合物	検体7			検体8		
	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール	ビスフェノールA	フェノール	<i>p</i> -tert-ブチルフェノール
試験所数	19			19		
データ解析に有効な試験所数	19	19	19	19	19	18
外れ値になった試験所数	0	0	0	0	0	1
平均値 (μg/mL)	1.728	2.285	2.440	0.643	0.745	0.777
併行標準偏差 $s_r$ (μg/mL)	0.047	0.036	0.028	0.023	0.033	0.027
併行許容差 $2.8s_r$ (μg/mL)	0.131	0.102	0.079	0.066	0.093	0.077
併行相対標準偏差 $RSD_r$ (%)	2.7	1.6	1.2	3.6	4.4	3.5
室間再現標準偏差 $s_R$ (μg/mL)	0.626	0.300	0.183	0.082	0.12	0.071
室間再現許容差 $2.8s_R$ (μg/mL)	1.752	0.839	0.512	0.231	0.33	0.197
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ (%)	36	13	7.5	13	16	9.1
HorRat	2.5	0.93	0.54	0.75	0.95	0.55

## 7) 器具・容器包装におけるビスフェノール A 溶出試験に係わる改良ビスフェノール A 分析法の性能評価

全 24 試験所から報告された各試料の分析結果を用いて解析した。CXG64-1995 で示された Cochran 検定と Grubbs 検定を実施した。その結果、低濃度試料（濃度：各 0.6 µg/mL）では、3 種の分析対象化合物を通じて、最大 4 試験所の分析結果が外れ値に該当した。高濃度試料（濃度：各 2.4 µg/mL）では、3 種の分析対象化合物を通じて、最大 3 試験所の分析結果が外れ値に該当した。

低濃度試料の分析では、 $RSD_f$  は 1.7~2.3%、 $RSD_R$  は 3.6~5.4% であり、高濃度試料の分析では、 $RSD_f$  は 1.2~2.0%、 $RSD_R$  は 2.2~5.1% であった（表 5）。 $RSD_R$  は、室間共同試験を行うことでしか推定することのできない重

要な性能パラメーターである。そこで推定されたこれらの値に基づいて改良ビスフェノール A 分析法の性能を評価するために、Horwitz/Thompson 式を用いて計算される PRSD<sub>R</sub> から算出される HorRat 値を指標にした。低濃度試料及び高濃度試料の分析における HorRat 値は、0.15~0.36 の範囲にあり、Codex 委員会の指標値 2 を下回っていた。ただし、本分析法の工程は、複雑な精製や高度な測定機器を使用した検出を工程とする他の理化学分析法に比べると単純であることが、HorRat の値が 0.5 を下回った要因であると推察された。

以上の解析結果より、改良ビスフェノール A 分析法は、精確な分析法であると考えられた。

表 5 改良ビスフェノール A 分析法性能の推定結果

分析対象化合物 試験所数	低濃度試料			高濃度試料		
	ビスフェノールA	フェノール	p-tert-ブチルフェノール	ビスフェノールA	フェノール	p-tert-ブチルフェノール
データ解析に有効な試験所数	22	20	22	21	23	23
外れ値になった試験所数	2	4	2	3	1	1
平均値 (µg/mL)	0.532	0.540	0.566	2.319	2.147	2.265
併行標準偏差 $s_f$ (µg/mL)	0.012	0.010	0.010	0.027	0.042	0.034
併行許容差 $2.8s_f$ (µg/mL)	0.034	0.027	0.028	0.077	0.12	0.095
併行相対標準偏差 $RSD_f$ (%)	2.3	1.8	1.7	1.2	2.0	1.5
室間再現標準偏差 $s_R$ (µg/mL)	0.020	0.029	0.020	0.050	0.11	0.083
室間再現許容差 $2.8s_R$ (µg/mL)	0.057	0.082	0.057	0.14	0.31	0.23
室間再現相対標準偏差 $RSD_R$ (%)	3.8	5.4	3.6	2.2	5.1	3.7
HorRat	0.22	0.31	0.21	0.15	0.36	0.26

## 8) 総乳酸試験法の性能評価

26 試験所から報告された各試料の分析結果を用いて解析した結果、試料原液 1（濃度：8 µg/mL）では、2 試験所の分析結果が外れ値に該当した。試料原液 2（濃度：23 µg/mL）及び試料原液 3（濃度：30 µg/mL）では、それぞれ 1 試験所の分析結果が外れ値に該当した。試料原液 4（濃度：42 µg/mL）及び試料原液 5（濃度：57 µg/mL）では、それぞれ 5 試験所の分析結果が外れ値に該当し、試料測定溶液の取

り違い（2 施設）や検量線用測定溶液の誤調製（1 施設）が原因と推察される外れ値が存在した。

分析法の性能パラメーターを求めた結果、最終推定された  $RSD_f$  は 0.48~2.26%、 $RSD_R$  は 1.00~4.03% であった（表 6）。最終推定された  $RSD_f$ 、 $RSD_R$  の値は、初期推定の値と比較し最大で約 1/15 の値である場合も確認され、外れ値となった分析値は、試験所内及び試験所間のばらつきが大きかった。試料原液 1 か



ら試料原液 5 の HorRat 値は、0.12~0.35 の範囲にあり、Codex 委員会の指標値 2 を下回っていたが、本分析法の工程は単純であること

が要因と推察された。

以上の解析結果より、総乳酸定量分析法は、精確な分析法であると考えられた。

表 6 総乳酸分析法性能の推定結果

分析対象試料	試料原液 1	試料原液 2	試料原液 3	試料原液 4	試料原液 5
試験所数	26				
データ解析に有効な試験所数	24	25	25	21	21
外れ値になった試験所数	2	1	1	5	5
平均値(μg/mL)	8.12	23.0	29.9	42.0	56.8
併行標準偏差 S <sub>r</sub> (μg/mL)	0.18	0.19	0.20	0.20	0.45
併行許容差 2.8S <sub>r</sub> (μg/mL)	0.51	0.53	0.56	0.56	1.26
併行相対標準偏差 RSD <sub>r</sub> (%)	2.26	0.83	0.66	0.48	0.79
室間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (μg/mL)	0.33	0.40	0.44	0.44	0.57
室間再現許容差 2.8S <sub>R</sub> (μg/mL)	0.92	1.13	1.22	1.23	1.59
室間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	4.03	1.74	1.45	1.05	1.00
HorRat	0.35	0.18	0.15	0.12	0.12

### 9) 洗浄剤におけるメタノール分析法の性能評価

10 試験所から報告された各試料の分析結果について、CXG64-1995 で示された Cochran 検定と Grubbs 検定を実施した。その結果、低濃度試料 (MeOH 濃度 : 0.300 mg/g) では、2 試験所の分析結果が外れ値に該当した。高濃度試料 (MeOH 濃度 : 1.00 mg/g) では外れ値は存在しなかった。

低濃度試料 (MeOH 濃度 : 0.300 mg/g) では、外れ値と判定された 2 試験所の結果を除外して解析した結果、併行相対標準偏差 (RSD<sub>r</sub> %) は 1.9%、室間再現相対標準偏差 (RSD<sub>R</sub> %) は 5.2% となった (表 7)。また、分析値の平均値は 0.295 mg/g となり、調製濃度 (0.300 mg/g) と非常に近い数値が得られた。高濃度試料 (MeOH 濃度 : 1.00 mg/g) の最終推定の結果、RSD<sub>r</sub> は 4.7%、RSD<sub>R</sub> は 10.2% であった。また、分析値の平均値は 1.01 mg/g

となり、調製濃度 (1.00 mg/g) と非常に近い数値が得られた。低濃度試料および高濃度試料の分析における HorRat 値は、それぞれ 0.8 および 1.8 であり、いずれも Codex 委員会の指標値 2 を下回っていた。

以上の解析結果より、本共同試験で用いた MeOH 分析法は、精確な分析法であると考えられた。

表 7 メタノール分析法性能の推定結果

試験所数	低濃度試料	高濃度試料
	10	
データ解析に有効な試験所数	8	10
平均値 (mg/g)	0.295	1.01
併行標準偏差 (s <sub>r</sub> , mg/g)	0.006	0.05
併行許容値 (2.8s <sub>r</sub> , mg/g)	0.016	0.13
併行相対標準偏差 (RSD <sub>r</sub> , %)	1.9	4.7
室間再現標準偏差 (s <sub>R</sub> , mg/g)	0.015	0.10
室間再現許容差 (2.8s <sub>R</sub> , mg/g)	0.043	0.29
室間再現相対標準偏差 (RSD <sub>R</sub> , %)	5.2	10.2
HorRat	0.8	1.8

\*外れ値を除外した分析結果による推定結果

## 2. 市販製品に残存する化学物質に関する研究

### 1) 食品衛生法における酸性食品の食品区分とその擬似溶媒に関する検討

日本、米国及び欧州連合における酸性食品の区分とその食品擬似溶媒は整合化されておらず、器具・容器包装の輸出入時の規格適合性確認、並びに新規物質の健康影響評価の円滑な運用を妨げる可能性がある。そこで、食品衛生法の器具・容器包装の規格基準における酸性食品の区分と溶出試験で用いる浸出液の検討を行った。

食品の製造基準ではボツリヌス食中毒の発生防止という観点から pH 4.6 を指標として殺菌条件及び保存条件を区分している。容器包装について規定の殺菌条件や保存条件等に対して耐久性を有するものを選択して使用する必要があるため、酸性食品の指標となる pH 値を現行の 5 から 4.6 へ変更することが望ましいと考えられた。その際、pH 4.6~5.0 の食品はその区分が変わるが、該当する食品は油脂含量が低い調味料類に限定的であり、影響は小さいと考えられた。

食品擬似溶媒の国際整合化を目的として、3%酢酸と 4%酢酸の同等性を検証したが、物質の分配係数によって溶出傾向が異なることから、これらを同等と見なすことができなかった。各種飲料への溶出量を対照として食品擬似溶媒としての妥当性を検証したところ、保守的な管理という観点では、大部分の物質に対して実際よりも多い溶出量が得られる 4%酢酸が酸性食品の食品擬似溶媒として妥当と考えられた。一方、国際整合性及び現実的な溶出量による管理という観点では、3%酢酸を食品擬似溶媒とすることも可能と考えら

れた。しかし、いずれの場合であっても、個別の物質に対して溶出量の規格を設定する際は、その物質の物性等を考慮して実際の食品への移行量と同程度の溶出量が得られる食品擬似溶媒（浸出用液）を設定すべきと考えられる。

### 2) 合成樹脂製器具・容器包装に含有される非意図的添加物質の探索

#### ①市販製品の分析

PP 製品 24 検体について網羅的分析法を用いて含有される化学物質の把握を行った。PP 製品のトータルイオンクロマトグラムにおいて多数のピークが検出されたことから、手動による解析ではなく Unknowns Analysis ソフトウェアによる自動定性解析を試みた。解析条件として、マススペクトルと RI とを組み合わせることで精度を向上させた。さらに推定候補物質の実測値と登録値の RI 比が 0.9~1.1 のものに絞り込むことによって正確性をより向上させた。

その結果、多岐に渡る直鎖及び分岐鎖を含む POH や脂肪族アルコールは、そのマススペクトルより POH 類であることは判別できたが、物質の正確な推定は難しいことが示された。その他検出された物質はその半分が PL 収載物質であり、滑剤のステアリン酸やオレアミド、界面活性剤のモノパルミチン及びモノステアリン、酸化防止剤の Irgafos 168 等が推定または同定された。非 PL 収載物質については、酸化防止剤や滑剤に由来する NIAS が推定または同定されたが、比較的ピーク強度が小さく、検出頻度が低い物質の同定とその由来を特定することはできなかった（表 8）。

表8 ポリプロピレン製品 24 試料において推定・同定された化学物質

No.	RT	RI		物質名	Cas No.	分子式	PL収載	標準品による同定	結果			備考
		実測値	ライブラリ値						検出検体数	エリア 10 <sup>7</sup> 以上	エリア 10 <sup>7</sup> 未満	
1	9.507	1081	1219	Cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-	62199-50-2	C12H24	×	—	1	0	1	
2	10.807	1164	1041	Silane, cyclohexyldimethoxymethyl-	17865-32-6	C9H20O2Si	×	—	1	0	1	
3	11.673	1222	1208	Benzaldehyde, 3,4-dimethyl-	5973-71-7	C9H10O	×	—	1	0	1	
4	12.948	1316	1378	Ethanone, 1,1'-(1,4-phenylene)bis-	1009-61-6	C10H10O2	×	—	3	0	3	
5	13.517	1442	1378	Ethanone, 1,1'-(1,4-phenylene)bis-	1009-61-6	C10H10O2	×	—	10	0	10	
6	13.509	1483	1433	Ethanone, 1-[4-(1-hydroxy-1-methylethyl)phenyl]-	54549-72-3	C11H14O2	×	—	11	0	11	
7	15.250	1489	1685	2,5-cyclohexadiene-1,4-dione, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-(2-methyl-2-propen-1-yl)-	40088-60-6	C14H18O2	×	—	1	0	1	
8	15.564	1515	1555	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	C14H22O	○	○	16	0	16	酸化防止剤
9	15.641	1521	1668	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0	C15H24O	○	○	12	0	12	酸化防止剤(BHT)
10	17.374	1669	1654	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	556-68-3	C16H48O8Si8	×	—	1	0	1	
11	18.351	1757	1769	Tetradecanoic acid	544-63-8	C14H28O2	○ <sup>1</sup>	○	1	0	1	滑剤(ミリスチン酸)
12	18.581	1779	1856	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	1620-98-0	C15H22O2	×	—	1	0	1	
13	18.733	1793	1907	E-15-Heptadecenal	944581-82-2	C17H32O	×	—	1	0	1	
14	18.886	1807	1846	2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene	6362-80-7	C18H20	×	—	1	0	1	
15	19.328	1850	1864	2,4-Diphenyl-4-methyl-2(E)-pentene	22768-22-5	C18H20	×	—	1	0	1	
16	20.152	1933	2081	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3	C17H24O3	×	—	2	1	1	Irganox 1010の分解物
17	20.356	1953	2134	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	6386-38-5	C18H28O3	△ <sup>2</sup>	—	2	0	2	
18	20.407	1959	1968	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	C16H32O2	○ <sup>1</sup>	○	6	0	6	滑剤(パルミチン酸)
19	20.815	1999	2007	13-Octadecenal, (Z)-	58594-45-9	C18H34O	×	—	1	0	1	
20	21.630	2086	2053	1-Octadecanol	112-92-5	C18H38O	○ <sup>3</sup>	○	1	1	0	滑剤(ステアリルアルコール)
21	21.630	2087	2064	9-Octadecenenitrile, (Z)-	112-91-4	C18H33N	×	—	4	0	4	
22	21.035	2023	1999	Octadecanal	638-66-4	C18H36O	×	—	1	0	1	
23	22.318	2163	2167	Octadecanoic acid	57-11-4	C18H36O2	○ <sup>1</sup>	○	4	1	3	滑剤(ステアリン酸)
24	22.327	2163	2029	Palmitoleamide	106010-22-4	C16H31NO	○ <sup>4</sup>	—	3	0	3	
25	23.236	2267	2594	Tributyl acetylacrylate	77-90-7	C20H34O8	○	○	1	0	1	可塑剤(ATBC)
26	24.085	2370	2228	9-Octadecenamide, (Z)-	301-02-0	C18H35NO	○ <sup>4</sup>	○	6	5	1	滑剤(オレアミド)
27	24.264	2391	2220	Octadecanamide	124-26-5	C18H37NO	○ <sup>4</sup>	○	4	0	4	滑剤(ステアミド)
28	25.241	2514	2482	Glycerol 1-palmitate	542-44-9	C19H38O4	○ <sup>5</sup>	○	6	2	4	界面活性剤(モノパルミチン)
29	26.796	2725	2681	Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester	123-94-4	C21H42O4	○ <sup>5</sup>	—	8	4	4	界面活性剤(モノステアリン)
30	27.263	2792	2625	13-Docosenamide, (Z)-	112-84-5	C22H43NO	○ <sup>4</sup>	○	3	1	0	滑剤(エルカ酸アミド)
31	27.271	2788	2915	Cyclotrisiloxane, 2,4-dimethyl-2,4,6,6-tetrahenyl-	17210-14-9	C26H26O3Si3	×	—	1	0	1	
32	27.619	2838	2914	Squalene	111-02-4	C30H50	○ <sup>6</sup>	○	1	0	1	
33	28.189	2920	2753	Succinic acid, di(2-tert-butylphenyl) ester	—	C24H30O4	×	—	1	1	0	
34	28.537	2968	2972	Hexadecanoic acid, dodecyl ester	42232-29-1	C28H56O2	○ <sup>7</sup>	—	1	0	1	
35	29.811	3125	3499	Decanedioic acid, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) ester	52829-07-9	C28H52N2O4	○	○	2	1	1	光安定剤(Tinuvin 770)
36	30.210	3167	3171	Octadecanoic acid, dodecyl ester	5303-25-3	C30H60O2	○ <sup>7</sup>	—	2	0	2	
37	33.549	3444	3397	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite (3:1)	31570-04-4	C42H63O3P	○	○	24	12	12	酸化防止剤(Irganox 168)
38	36.837	>3600	>3600	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate	95906-11-9	C42H63O4P	×	○	24	7	17	Irganox 168の酸化体

PLに収載されていない物質を網掛で示した

1:「脂肪酸(C8~C24)」として収載、2:収載されているが、使用制限量は樹脂区分1のみ(ポリプロピレンに該当する区分6はなし)、3:「脂肪酸-価アルコール(直鎖飽和C=8~24)」として収載、4:「脂肪酸アミド(C=8~22)」として収載

5:「脂肪酸(C=2~24)とグリセロール又はジグリセロールのエステル」として収載、6:「食用油脂」または「動物性油脂」として収載、7:「脂肪酸(飽和C=4~22)と脂肪酸-価アルコール(直鎖C=1~18)のエステル」として収載

## ②PP ペレット及びモデル試料の分析

PP ペレット、添加剤及びそれらから作製した試験片に含有される化合物を解析した。なお、PP ペレットと無添加試験片の含有化合物を比較することで、主にペレットから試験片に加工する際に生成したポリマー由来の NIAS を調査した。また、無添加試験片と添加剤試験片の含有化合物を比較することで添加剤を練りこんで試験片に加工する際に生成する添加剤由来の NIAS を調査した。さらに、添加剤自体に不純物や分解物等の NIAS が含まれている可能性があることから、添加剤由来の NIAS についても測定を行った。

その結果、ペレットから無添加試験片を作製した際に増加・生成した化合物は非常に少なく、ポリマー由来である POH や、ペレットに元々含有されていた添加剤の変化は見られなかった。これより、新たに添加剤を加えずにペレットから試験片に加工する工程においては、NIAS が大きく増加・生成することはないことが示された。一方、5 種類の汎用添加剤を練りこんだ試験片の作製工程における含有化合物の変化を確認した結果、種々の化合物が確認された。その由来として、練りこんだ添加剤に元々含まれていた不純物や添加剤の分解物のほか、由来が不明なものもあった。また、試験片の作製工程において混入が疑われたものもあった。

NIAS を把握するためには測定原理の異なる複数の機器を使用することが重要であることが示された。しかしながら、LC-QTOFMS では、NIAS 探索のためのライブラリーの整備が不十分であり、マススペクトルライブラリーの作成や、過去に検出された NIAS 情報についてのデータベース作成が必要であることが示された。

## 3) 食品用器具・容器包装に使用される添加剤に対する電子レンジ使用時のマイクロ波の影響

2) 合成樹脂製器具・容器包装に含有される非意図的添加物質の探索において検出された添加剤等の中から、酸化防止剤 6 種（フェノール系 3 種、チオール系 2 種、リン酸系 1 種）、紫外線吸収剤 2 種、可塑剤 2 種、界面活性剤 1 種および滑剤 1 種を選択し、これらを代表添加剤として、マイクロ波処理（500W・1 分間×3 回）を行い、GC-MS により変化の有無を確認した。その結果、いずれの添加剤においてもマイクロ波処理による変化は認められず、分解物等のピークも確認されなかった。したがって、一般的な使用条件では、マイクロ波は添加剤に対して直接影響を与えないと考えられた（図 10）。

電子レンジで使用可能な PP 製品 4 検体を対象に、一般的な使用を想定したマイクロ波処理の有無により製品中の添加剤の含有量および溶出量に変化が生じるかの確認を行った。その結果、いずれの試料においても含有される物質および溶出する物質に変化はなく、分解物等のピークは確認されなかった。したがって、今回検討したような一般的な使用範囲でのマイクロ波の照射であれば、製品に含有される成分に対して直接影響を与えないと考えられた。

このように、今回一般的な使用を想定してマイクロ波を照射したが製品に含有される成分の溶出挙動に変化はなかった。したがって、通常使用する程度のマイクロ波は製品の物性やポリマー構造に対しても、食品衛生上問題となるような影響を及ぼさないと考えられた。

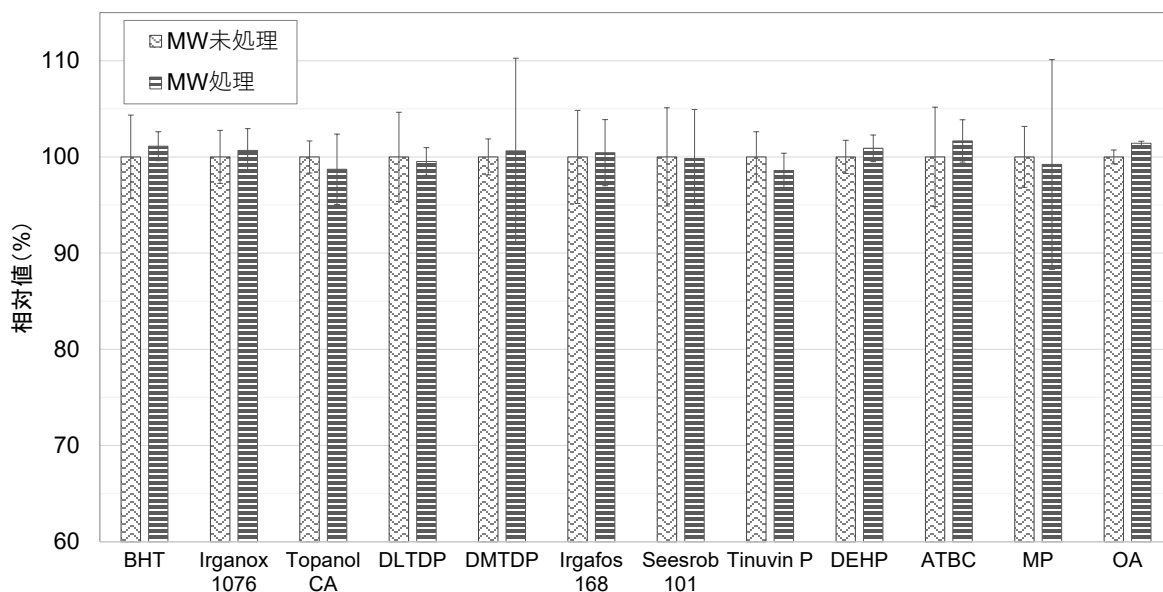


図10 マイクロ波処理による添加剤への影響  
 数値は、各化合物のマイクロ波未処理のピーク面積値を100としたときの相対値 (n=3)

#### 4) 電子レンジ対応 PET ボトルの安全性に関する検証

マイクロ波によるポリマー構造の変化の有無、並びに電子レンジ加温を含む種々の加温条件における化合物の溶出量を比較し、電子レンジ対応 PET ボトルの安全性について検証した。

電子レンジ対応 PET ボトルを用いて、マイクロ波照射後のポリマー構造および電子レンジ加温による溶出量の変化を確認した。その結果、製品に表示されている条件ではマイクロ波を直接の要因とするポリマーの分解反応は起きていないと推測され、製品中に含有される可能性がある Ge、Sb、FA、AA、モノマー類およびオリゴマー類の溶出量の増加もみられなかった。

以上の結果から、電子レンジ対応 PET ボトルを本製品の記載通りに使用している限り食品衛生上の懸念は生じないと考えられた。

#### 5) 容器の材質、内容物等の違いによる電子レンジ加温時の温度の違い

様々な容量、形状、材質の容器に水を入れて

電子レンジで加熱し、液体または液状の食品を電子レンジ加熱する際の条件とその設定根拠を検証した。その結果、内容物の上部中央が最も温度が上がりやすかった(表9)。出力数と加熱時間は理論通り反比例の関係にあったことから(表10)、加熱時間の調整が容易であった。また、材質の違いが加熱対象物の温度に与える影響も小さいと考えられた。

一方、加熱対象物の形状や量が変わるとマイクロ波を受ける面積が変わるため、加熱時間は対象物の表面積を考慮して設定する必要がある。また、酒類や油分を含む食品を加熱する場合は、加熱しすぎないように加熱時間を調節する必要がある。

表9 100℃に到達したときの時間 (秒)

センサー位置	左	中	右
上	217	209	214
中	219	210	221
下	223	220	226

表 1 0 各温度に到達した時間 (出力数別)

出力数 (W)	40°C	60°C	80°C	100°C	40→80°C*
150	103	268	476	-**	373
250	62	159	266	418	204
500	37	88	141	209	104
750	30	67	105	148	75
1000	23	49	76	106	54

\*40°Cから80°Cに到達した時間

\*\*加熱に伴って量が減ったため80°Cで加熱を停止した。

### 6) 乳幼児用玩具における過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量の関係

KMnO<sub>4</sub>消費量は、軟質 PVC 製品 118 検体全ての試料において 0.78~14.3 μg/mL であった。一方、硬質 PVC 製品 8 検体及び PE 製品 81 検体ではいずれも定量下限未満であった。TOC量は、軟質 PVC 製品 118 検体全ての試料において 0.50~17.5 μg/mL であった。一方、硬質 PVC 製品 8 検体及び PE 製品 81 検体ではいずれも定量下限未満であった。

軟質 PVC 製品 118 検体から得られた KMnO<sub>4</sub>消費量と TOC 量の相関を検証した結果、両者の回帰直線の相関係数 (r) は 0.639 となり、正の相関が確認された (図 1 1)。また、KMnO<sub>4</sub>消費量と TOC 量の比 (TOC 量 / KMnO<sub>4</sub>消費量) は 0.27~2.6 であった。続いて、厚さが 0.03mm 以下の浮き輪や空気注入玩具のみ (浮き輪等) の場合と、これらを除いたボール、人形、風呂用玩具等のみ (ボール等) の場合とに分け、それぞれの回帰直線から相関係数を求めたところ、いずれにおいても 0.920 となり、強い正の相関が確認された。

### 7) PVC 製乳幼児用おもちゃに使用される可塑剤の実態調査

軟質 PVC 製の指定おもちゃ 146 検体における可塑剤の検出率及び含有量を調査した結果、

国内で規制対象の 6 種のパタル酸エステル (PAEs) は本研究においても検出されなかったが、DIBP が検出率 4.2%で検出し、平均含有量 22.2wt%、最大含有量 35.4wt%であった。PAEs 以外の可塑剤としては DEHTP が主に使用されており、DINCH や ATBC も引き続き使用されていた。一方、ATBC が TBC へ切り替わっている可能性、アジピン酸エステル系の可塑剤の使用頻度の減少、及び PAEs の一種と推定される新たな可塑剤が使用されている可能性が明らかとなった (表 1 1)。

軟質 PVC 製の指定外おもちゃ 63 検体における可塑剤の検出率及び含有量を調査した結果、PAEs はこれまでの調査と同じ DBP、DINP、DIBP 及び DEHP が検出された。PAEs 以外の可塑剤としては指定外おもちゃにおいても DEHTP が主に使用されており、ATBC から TBC への切り替えの可能性、アジピン酸エステル系可塑剤の使用減、PAEs の一種と推定される新しい可塑剤が確認された (表 1 2)。

また、1 検体あたりの使用量も 2009 年度調査に比べ低いレベルで推移していることが示唆された。一方、「ATBC-TBC」と記載されている一部の製品では ATBC が使用されていない場合があった。

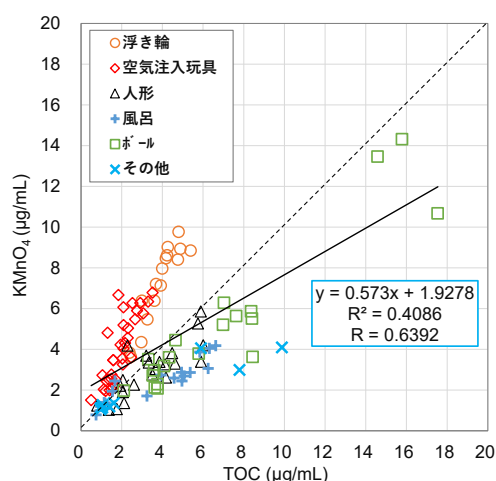


図 1 1 軟質 PVC 製おもちゃの KMnO<sub>4</sub>消費量と TOC 量の関係 (実線は回帰直線、破線は y=x)

表 1 1 軟質 PVC 製の指定おもちゃから検出された可塑剤の検出率及び含有量

Plasticizer	This study (n=146)				Year 2014 (n=259) <sup>*1</sup>				Year 2009 (n=46) <sup>*2</sup>				
	Detection ratio (%)	Content (wt%)			Detection ratio (%)	Content (wt%)			Detection ratio (%)	Content (wt%)			
		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum	
PAEs													
<u>DIBP</u>	4.2	22.2	35.4	2.3	0.3	0.12	0.12	0.12	0	ND	ND	ND	
<u>DBP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
<u>BBP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
<u>DEHP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
<u>DNOP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
<u>DINP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
<u>DIDP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
DNPenP	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	
DNHexP	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	
DCHP	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	
Other plasticizers													
DEHTP	71.2	15.0	29.1	0.09	60.3	11.9	40.3	0.07	37.0	19.6	39.1	0.68	
TMPD	66.4	2.3	14.3	0.06	24.1	3.7	19.0	0.06	67.4	3.9	22.6	0.05	
DINCH	34.2	14.9	47.4	0.05	28.5	10.0	39.8	0.27	28.3	19.5	48.9	1.4	
ATBC	28.8	6.4	24.7	0.05	40.0	9.2	29.0	0.05	45.7	16.0	34.7	0.21	
TBC	13.7	21.2	45.3	0.07	2.0	3.3	13.5	0.3	28.3	2.0	11.1	0.05	
DBS	7.5	0.07	0.09	0.06	10.8	0.06	0.16	0.05	6.5	0.07	0.07	0.06	
DINA	6.8	0.92	7.1	0.06	21.7	7.5	18.4	0.11	21.7	11.2	15.5	0.52	
DEHA	2.7	0.14	0.17	0.11	1.4	9.1	13.4	0.1	4.3	5.2	10.3	0.13	
TEHTM	2.7	0.1	0.1	0.05	0.3	0.2	0.2	0.2	10.9	15.2	29.3	0.05	
DPEHF	2.1	4.7	9.7	0.51	—	—	—	—	0	ND	ND	ND	
Unknown	2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
DALG	0.7	23.5	23.5	23.5	—	—	—	—	2.2	47.7	47.7	47.7	
ASP <sup>*3</sup>	—	—	—	—	2.7	50.3	60.8	37.1	—	—	—	—	
DPGDB <sup>*4</sup>	—	—	—	—	2.0	3.4	7.5	0.07	4.3	0.61	1.1	0.12	

The underline shows the six PAEs regulated in Japan.

—: Not determined, ND: Not detected (Under the limit of quantification (0.05 wt%)).

<sup>\*1</sup> Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe *et al.* <sup>5)</sup>

<sup>\*2</sup> Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe *et al.* <sup>4)</sup>

<sup>\*3</sup> ASP: alkylsulfonic acid phenyl ester

<sup>\*4</sup> DPGDB: dipropylene glycol dibenzoate

表 1 2 軟質 PVC 製の指定外おもちゃから検出された可塑剤の検出率及び含有量

Plasticizer	This study (n=63)				Year 2014 (n=199) <sup>*1</sup>				Year 2009 (n=51) <sup>*2</sup>				
	Detection ratio (%)	Content (wt%)			Detection ratio (%)	Content (wt%)			Detection ratio (%)	Content (wt%)			
		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum		Average	Maximum	Minimum	
PAEs													
<u>DBP</u>	6.3	12.6	24.3	0.08	2.8	17.6	38.3	0.10	12.7	7.5	26.3	0.05	
<u>DINP</u>	4.8	7.4	11.3	0.4	2.8	4.8	5.4	4.1	25.5	9.8	31.8	0.19	
<u>DIBP</u>	3.2	23.5	34.6	12.3	3.8	14.4	34.1	0.05	12.7	11.5	21.6	0.12	
<u>DEHP</u>	1.6	21.0	21.0	21.0	15.5	6.8	17.8	0.05	41.8	12.8	27.0	0.08	
<u>BBP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
<u>DNOP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
<u>DIDP</u>	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	
DNPenP	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	
DNHexP	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	
DCHP	0	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	
Other plasticizers													
DEHTP	88.9	16.7	28.2	0.12	73.7	14.6	41.3	0.06	40.0	21.3	51.2	0.07	
TMPD	12.7	1.2	5.7	0.12	5.2	1.9	8.3	0.05	14.5	0.19	0.32	0.10	
DPEHF	7.9	0.07	0.08	0.05	—	—	—	—	7.3	0.06	0.05	0.07	
TBC	6.3	28.7	40.3	7.3	4.7	25.3	32.7	3.4	14.5	11.8	46.7	0.16	
ATBC	4.8	3.8	6.1	0.12	21.6	7.7	29.2	0.11	16.4	21.2	50.5	0.07	
DINCH	4.8	2.8	8.4	0.05	8.0	10.0	23.4	0.05	7.3	22.4	32.3	1.4	
Unknown	3.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
DEHA	1.6	0.6	0.6	0.6	5.2	5.8	21.5	0.05	9.1	9.9	25.6	0.07	
TEHTM	1.6	0.07	0.07	0.07	1.9	1.9	3.8	0.09	1.8	0.09	0.09	0.09	
DINA	0	ND	ND	ND	1.4	1.6	1.7	1.5	5.5	4.4	7.0	3.1	
DPGDB <sup>*3</sup>	—	—	—	—	0.9	0.10	0.11	0.08	1.8	0.06	0.06	0.06	
DBS	0	ND	ND	ND	0.9	0.10	0.12	0.07	0	ND	ND	ND	
DALG	—	—	—	—	—	—	—	—	1.8	0.41	0.41	0.41	

The underline shows the six PAEs regulated in Japan.

—: Not determined, ND: Not detected (Under the limit of quantification (0.05 wt%)).

<sup>\*1</sup> Recalculated from the results of previous study (2014) by Abe *et al.* <sup>5)</sup>

<sup>\*2</sup> Recalculated from the results of previous study (2009) by Abe *et al.* <sup>4)</sup>

<sup>\*3</sup> DPGDB: dipropylene glycol dibenzoate



### 3. ポジティブリスト制度施行に伴う分析法の開発

#### 1) GC-MS による分析

228 物質の標準品のうち、アセトンまたはヘキサンに溶解した 201 物質を測定対象とした。取得されたマススペクトルを比較したところ、検出されるイオンやその強度比は全メーカーでほとんど同じであり、およそ 130 物質について測定限界を決定した。さらに、140 物質の化合物について RI 情報を得ることができ、得られた RI は 800~4000 の間に含まれていた。平均値と標準偏差から相対標準偏差を求めたところ、最大で 1.3% でほとんどが 1% 未満であった。

#### 2) HS-GC/MS による分析

水に溶解した 120 物質の標準品について、HS-GC/MS で分析し、その保持時間およびマススペクトルを取得した。さらに、これらについて定量イオンを選択し、SIM モードにおける S/N 比からおよその定量下限を算出した。その結果、およその定量下限は、37 種類は 0.01  $\mu\text{g/mL}$  以下、54 種類は 0.01~1  $\mu\text{g/mL}$ 、29 種類は 1  $\mu\text{g/mL}$  以上であった。これにより、既報のものとおおよそ約 350 種類について GC/MS 分析における情報を取得した。

#### 3) LC-MS/MS による分析

収集した 228 物質の標準品のうち、メタノールまたはアセトニトリルに溶解した 204 物質を測定対象とした。全てのメーカーで Pos もしくは Neg でマススペクトルが取得できたのは 95 物質であった。3 メーカー以上で取得できたものを加えると 154 物質となり約 75% に相当した。プリカーサーイオンは、ほとんどの場合が  $[\text{M}+\text{H}]^+$  または  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  に相当するイオンであった。また、これらのプリカーサーイオンから生成したプロダクトイオンの強

度比は異なっていたが、大部分はメーカー間で共通していた。およそ 110 物質について測定限界を決定した。

#### 4) 紫外可視吸収スペクトルの測定

収集した 228 物質の標準品のうち、メタノールまたはアセトニトリルに溶解した 213 物質の紫外可視吸収スペクトルを測定した。分子内に芳香族環を有する化合物は特徴的な吸収を示し、これらの紫外可視吸収スペクトルは LC-UV 測定の際の化合物同定のための参考情報となりえると考えられた。

### D. 結論

器具・容器包装等の安全性確保に資する研究として、規格試験法の性能に関する研究、市販製品に残存する化学物質に関する研究及びポジティブリスト制度施行に伴う分析法の開発を実施した。

規格試験法の性能に関する研究では、器具・容器包装のビスフェノール A 溶出試験法、ジブチルスズ化合物試験法、フタル酸エステル試験法、ジフェニルカーボネート試験法、アミン類試験法、メタクリル酸メチル試験法の改良法の開発、ビスフェノール A 溶出試験法、改良ビスフェノール A 溶出試験法、総乳酸試験法、並びに洗浄剤におけるメタノール分析法の性能評価を実施した。その結果、規格試験法の性能把握や問題点の抽出を行うことができた。また、開発した改良法を規格試験として採用することにより、試験精度の向上、試験時間の短縮、試験経費の削減などの効果が見込まれる。この成果は及び試験検体数の増加にもつながるため厚生労働行政に大きく貢献できるほか、消費者の市販製品の安全性に対する信頼性の確保に貢献できる。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、食品衛生法における酸性食品の食品区

分とその擬似溶媒に関する検討、合成樹脂製器具・容器包装に含有される非意図的添加物質の探索、食品用器具・容器包装製品に使用される添加剤に対する電子レンジ使用時のマイクロ波の影響、電子レンジ対応 PET ボトルの安全性に関する検証、容器の材質、内容物等の違いによる電子レンジ加温時の温度の違い、乳幼児用玩具における溶出液中の過マンガン酸カリウム消費量と総有機炭素量の関係性の確認、PVC 製乳幼児用おもちゃに使用される可塑剤の実態調査を実施した。その結果、規格基準が設定されていない物質等について、製品中の残存量や食品等への移行量の実態を明らかにした。これらの結果は、器具・容器包装等の安全性を確保及び向上させるための規格基準の改正や製品の検査・監視等に有用である。

ポジティブリスト制度施行に伴う分析法の開発では、GC-MS、ヘッドスペース (HS)-GC/MS、LC-MS/MS による分析を試み、保持時間、マススペクトル、測定限界等の分析に関する情報を収集した。これらの情報に、化合物情報 (化合物名、CAS No.、組成式、分子量、構造等)、PL 記載情報および各化合物の紫外可視吸収スペクトルを加えたデータベースを作成した。本データベースは PL 制度における物質の同定や確認等の分析を行う際の参考情報となりうる。

## E. 健康危害情報

なし

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 尾崎麻子、岸映里、大嶋智子、角谷直哉、阿部 裕、六鹿元雄、山野哲夫：ヘッドスペース-GC/MS による食品用ラミネートフィルム中の残留有機溶剤の分析、食品衛生学雑誌、60、73-81 (2019)
- 2) 河村葉子、和田岳成、山口未来、六鹿元雄：油脂および脂肪性食品用合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験に関する考察、食品衛生学雑誌、60、82-87 (2019)
- 3) 阿部 裕、山口未来、大野浩之、阿部智之、六鹿元雄、佐藤恭子：ポリスチレン製食品用器具・容器包装の揮発性物質試験におけるスチレンのキャリーオーバーの低減化に関する検討、日本食品化学学会誌、27、173-177 (2020)
- 4) 阿部 裕、山口未来、大野浩之、阿部智之、六鹿元雄、佐藤恭子：ナイロン製食品用器具・容器包装の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 測定条件の検討、日本食品化学学会誌、27、178-183 (2020)
- 5) Yutaka Abe, Miku Yamaguchi, Hiroyuki Ohno, Yohei Kataoka, Motoh Mutsuga, Kyoko Sato: Validation of the testing method for the determination of dibutyltin compounds in food utensils, containers, and packaging products made from polyvinyl chloride using gas chromatograph-mass spectrometry with nitrogen as a carrier gas, Japanese Journal of Food Chemistry and Safety, 28, 16-22 (2021)
- 6) 尾崎麻子、六鹿元雄、岸 映里、阿部智之、阿部 裕、安藤景子、石原絹代、牛山温子、内田晋作、大坂郁恵、大野浩之、風間貴充、加藤千佳、小林 尚、佐藤 環、柴田 博、関戸晴子、高島秀夫、田中 葵、外岡大幸、花澤耕太郎、山口未来、山田悟志、吉川光英、渡辺一成、佐藤恭子：合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証、食品衛生学雑誌、印刷中
- 7) 阿部 裕、阿部智之、大野浩之、大橋公泰、尾崎麻子、風間貴充、片岡洋平、鈴木公美、永井慎一郎、花澤耕太郎、早川雅人、平林直之、山口未来、渡辺一成、六鹿元雄、佐

藤恭子：台所用洗淨剤中のメタノール改良分析法の室間共同実験、食品衛生学雑誌、印刷中

## 2. 講演、学会発表等

- 1) 六鹿元雄：食品用器具・容器包装におけるポジティブリスト制度の導入について、第92回日本産業衛生学会シンポジウム (2019.5)
- 2) 大野浩之、鈴木昌子、山口未来、六鹿元雄：蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討、第115回日本食品衛生学会学術講演会 (2019.10)
- 3) 尾崎麻子、六鹿元雄、岸 映里、阿部智之、阿部 裕、安藤景子、石原絹代、牛山温子、内田晋作、大坂郁恵、大野浩之、大野雄一郎、風間貴充、加藤千佳、小林 尚、佐藤 環、柴田 博、菌部博則、関戸晴子、高島秀夫、田中 葵、外岡大幸、花澤耕太郎、山口未来、山田悟志、吉川光英、渡辺一成、佐藤恭子：合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証、第115回日本食品衛生学会学術講演会 (2019.10)
- 4) 六鹿元雄：器具・容器包装におけるポジティブリスト制度の最新情報、日本食品衛生学会第22回特別シンポジウム (2020.2)
- 5) 片岡洋平、阿部智之、阿部 裕、安藤景子、石原絹代、牛山温子、内山陽介、大野浩之、木村亜莉沙、小林 尚、佐々木達也、佐藤 環、高橋良幸、武田勝久、田中 葵、棚橋高志、谷 拓哉、永井慎一郎、中西 徹、野村千枝、八田淳司、早川雅人、六鹿元雄、山田恭平、吉川光英、四柳道代、渡辺一成、佐藤恭子：器具・容器包装におけるビスフェノール A 溶出試験の室間共同試験、日本食品化学学会 第26回学術大会 (2020.8)
- 6) 六鹿元雄：食品用器具・容器包装のポジティブリスト制度に関する国内外の動向、JATAFF 安全性・品質保証部会講演会 (2020.9)
- 7) 六鹿元雄：食品用器具・容器包装のポジティブリスト制度について、令和2年度「地域保健総合推進事業」第1回関東甲信静ブロック会議 (2020.9)
- 8) 六鹿元雄：食品に使用される器具・容器包装のポジティブリスト化について、令和2年度地方衛生研究所全国協議会九州支部専門家会議 (2020.11)
- 9) 六鹿元雄：器具・容器包装のポジティブリスト制度について、第11回FDSC食品衛生精度管理セミナー (2020.12)
- 10) 片岡洋平：ビスフェノール A 告示試験法（溶出試験）の試験室間共同試験、令和2年度「器具・容器包装研修会」(2021.2)
- 11) 阿部 裕：GC-MS を用いる試験法への窒素キャリアガスの適用性の検討、令和2年度「器具・容器包装研修会」(2021.2)
- 12) 六鹿元雄：食品用器具・容器包装のポジティブリスト制度とその運用について、第45回分析展と講演・技術発表会 (2021.2)
- 13) 山口未来、阿部 裕、大野浩之、片岡洋平、六鹿元雄、佐藤恭子：窒素キャリアガスを用いたジブチルスズ化合物試験法の妥当性確認、日本食品化学学会第27回総会・学術大会 (2021.6)
- 14) 片岡洋平、阿部智之、阿部 裕、牛山温子、内山陽介、大野浩之、大橋公泰、風間貴充、木村亜莉沙、小林保志、佐藤 環、座間俊輔、高橋良幸、竹澤有紗、田中 葵、照井善光、永井慎一郎、野村千枝、花澤耕太郎、早川雅人、藤吉智治、平林尚之、堀田沙希、宮川弘之、六鹿元雄、村山悠子、四柳道代、渡辺一成、佐藤恭子：器具・容器包装の溶出試験における改良ビスフェノール A 分析法の室間共同実験、日本食品衛生学会第117回学術講演会 (2021.10)
- 15) 阿部 裕、阿部智之、大野浩之、大橋公泰、

尾崎麻子、風間貴充、片岡洋平、鈴木公美、永井慎一郎、花澤耕太郎、早川雅人、平林尚之、山口未来、渡辺一成、六鹿元雄、佐藤恭子：台所用洗浄剤における改良メタノール分析法の検討および室間共同実験、日本食品衛生学会第 117 回学術講演会 (2021.10)

16) 片岡洋平、四柳道代、近藤 翠、阿部裕、六鹿元雄、佐藤恭子：ポリカーボネート製器具・容器包装のジフェニルカーボネート

及びビスフェノール A 分析法の検討、第 58 回全国衛生化学技術協議会年会 (2021.11)

17) 山口未来、阿部裕、片岡洋平、六鹿元雄、佐藤恭子：電子レンジ調理時の食品の温度変化、第 58 回全国衛生化学技術協議会年会 (2021.11)

#### **G. 知的財産権の出願・登録状況**

なし

## 研究成果の刊行に関する一覧表

### 雑 誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
尾崎麻子、岸 映里、 大嶋智子、角谷直哉、 阿部 裕、六鹿元雄、 山野哲夫	ヘッドスペース-GC-MSによる食 品用ラミネートフィルム中の残留 有機溶剤の分析	食品衛生学 雑誌	60	73-81	2019
河村葉子、和田岳成、 山口未来、六鹿元雄	油脂および脂肪性食品用合成樹脂 製器具・容器包装の蒸発残留物試 験に関する考察	食品衛生学 雑誌	60	82-87	2019
阿部 裕、山口未来、 大野浩之、阿部智之、 六鹿元雄、佐藤恭子	ポリスチレン製食品用器具・容器 包装の揮発性物質試験におけるス チレンのキャリーオーバーの低減 化に関する検討	日本食品 化学学会誌	27	173-177	2020
阿部 裕、山口未来、 大野浩之、阿部智之、 六鹿元雄、佐藤恭子	ナイロン製食品用器具・容器包装 の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測定条件 の検討	日本食品 化学学会誌	27	178-183	2020

<p>Yutaka Abe, Miku Yamaguchi, Hiroyuki Ohno, Yohei Kataoka, Motoh Mutsuga, Kyoko Sato</p>	<p>Validation of the testing method for the determination of dibutyltin compounds in food utensils, containers, and packaging products made from polyvinyl chloride using gas chromatograph-mass spectrometry with nitrogen as a carrier gas</p>	<p>Japanese Journal of Food Chemistry and Safety</p>	<p>28</p>	<p>16-22</p>	<p>2021</p>
<p>尾崎麻子、六鹿元雄、 岸 映里、阿部智之、 阿部 裕、安藤景子、 石原絹代、牛山温子、 内田晋作、大坂郁恵、 大野浩之、風間貴充、 加藤千佳、小林 尚、 佐藤 環、柴田 博、 関戸晴子、高島秀夫、 田中 葵、外岡大幸、 花澤耕太郎、山口未来、 山田悟志、吉川光英、 渡辺一成、佐藤恭子</p>	<p>合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証</p>	<p>食品衛生学 雑誌</p>	<p>63</p>	<p>51-61</p>	<p>2022</p>
<p>阿部 裕、阿部智之、 大野浩之、大橋公泰、 尾崎麻子、風間貴充、 片岡洋平、鈴木公美、 永井慎一郎、花澤耕太郎、 早川雅人、平林直之、 山口未来、渡辺一成、 六鹿元雄、佐藤恭子</p>	<p>台所用洗浄剤中のメタノール改良分析法の室間共同実験</p>	<p>食品衛生学 雑誌</p>	<p>63</p>	<p>97-103</p>	<p>2022</p>