

## ＜その２＞ 器具・容器包装におけるジフェニルカーボネート、ビスフェノール A 及びアミン類の改良分析法の検討

研究分担者	片岡 洋平	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	四柳 道代	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	近藤 翠	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	阿部 裕	国立医薬品食品衛生研究所
研究代表者	六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所

### A. 研究目的

食品衛生法では、ポリカーボネート(PC)を主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装の材質試験としてジフェニルカーボネート(DPC)、ビスフェノール A(BPA)、フェノール(PH)及び *p-tert*-ブチルフェノール(BuPH)並びにアミン類としてトリエチルアミン(TEA)及びトリブチルアミン(TBA)の残存量の規格が設定されている。規格値はDPCとBPAでは各500 µg/g(ただし、BPAはPH及びBuPHを含む合算値)、アミン類では1 µg/g(TBA及びTEAの合算値)とされている。

DPC及びBPAの告示試験法は分析操作及び測定条件が同じである。試料をジクロロメタンに溶解後、アセトンでポリマー等の不要物を沈殿として析出させた後、上清を分取し減圧濃縮器で濃縮する。アセトニトリルと水で定容後、高速液体クロマトグラフ(HPLC)で測定する。

アミン類の告示試験法は、試料をジクロロメタンに溶解後、アセトンでポリマー等の不要物を沈殿として析出させた後、上清を分取するところまではDPC及びBPAと同じである。上清を濃縮しジクロロメタンで定容後、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器(GC-FID)で測定する。

このうちDPCについては、標準溶液中のDPCがその調製後に分解されることで検量線の直線性が悪いため、分析値の真度

が低いことが指摘されている。また、アミン類についても、TEAの高揮発性による揮散やTEA及びTBAが共に3級アミンの塩基性物質であることから分析に使用する器具等への吸着などにより分析値の真度が低いことが指摘されている。

そこで本研究では、DPC分解の問題点を解消したうえでBPA(PH及びBuPHを含む)も同時に分析可能な改良DPC分析法を検討し、その性能を評価した。同様にアミン類についても、揮散や吸着の問題点を解消し、質量分析計(MS)やタンデム型質量分析計(MS/MS)を利用した改良アミン類分析法を検討し、その性能を評価した。また、改良アミン類分析法については11試験所が参加した室間共同実験を行い他試験所での適用性を検証した。

### B. 研究方法

#### 1. 改良DPC分析法

##### 1) 試薬、試液等

##### ①試薬及び試液

- ・水：オルガノ株式会社製超純水装置ピューリック ω で精製した超純水
- ・メタノール及びアセトニトリル：LC-MS用、BPA標準品：環境分析用、PH標準品：特級、BuPH標準品：環境分析用、関東化学株式会社製
- ・DPC標準品：>99.0%、ジエチレングリコール：>99.5%、東京化成工業株式会社製

- ・酢酸：特級、ジクロロメタン：残留農薬・PCB分析用、富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・アセトン：残留農薬・PCB分析用、シグマアルドリッチ社製
- ・4 vol%酢酸・50 vol%アセトニトリル：酢酸 20 mL 及びアセトニトリル 250 mL に水を加えて混和し、正確に 500 mL とした。
- ・10 vol%ジエチレングリコール・アセトン溶液：ジエチレングリコール 10 mL にアセトンを加えて混和し、正確に 100 mL とした。

## ②標準原液及び標準溶液

- ・1000 µg/mL 混合標準原液：BPA 標準品、PH 標準品、BuPH 標準品及び DPC 標準品各 100 mg をとり、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。
- ・100 µg/mL 混合標準溶液：1000 µg/mL 混合標準原液 5 mL を正確にとり、4 vol%酢酸・50 vol%アセトニトリルを加えて正確に 50 mL とした。
- ・添加用標準溶液 A(濃度：500 µg/mL)：1000 µg/mL 混合標準原液 10mL を正確にとり、アセトニトリルを加えて正確に 20 mL とした。
- ・添加用標準溶液 B(濃度：100 µg/mL)：1000 µg/mL 混合標準原液 2 mL を正確にとり、アセトニトリルを加えて正確に 20 mL とした。
- ・添加用標準溶液 C(濃度：800 µg/mL)：1000 µg/mL 混合標準原液 20 mL を正確にとり、アセトニトリルを加えて正確に 25 mL とした。

## ③装置等

- ・遠心分離機：H-80R、株式会社コクサン製
- ・水浴：SB-1300、エバポレーター：N-1300E、以上、東京理化学器械株式会社製
- ・HPLC：紫外吸光度検出器付、Agilent 1260

Infinity シリーズ、Agilent Technologies 社製

## 2) 試料

4 化合物(DPC、BPA、PH、BuPH)の残存量が規格値(500 µg/g)の 1/50 以下である食品用 PC 製耐熱ボール(株式会社エンテック、PB-417 クックボール(17 cm))を試料とした。

また、この試料を 5 mm 角以下に細切後、添加用標準溶液 A、B 又は C を 1 mL 添加し、よく混合したものを添加試料とした。添加濃度は、規格値相当(500 µg/g)及び、その 0.2 倍濃度(100 µg/g)と 1.6 倍濃度(800 µg/g)の 3 濃度とした。

## 3) 測定溶液の調製

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。

## 4) 検量線用測定溶液の調製

100 µg/mL 混合標準溶液を 1、2、3、4、5、6、8 及び 10 mL ずつ量りとり、4 vol%酢酸・50 vol%アセトニトリルで 20 mL に定容したものを検量線用測定溶液とした(各溶液の 4 化合物の濃度は、5、10、15、20、25、30、40 及び 50 µg/mL)。また、25

μg/mL 検量線用測定溶液 2 mL を量りとり、4 vol%酢酸・50 vol%アセトニトリルで 20 mL に定容した(4 化合物の濃度は、2.5 μg/mL)。これら溶液を検量線用測定溶液とした。また、0 μg/mL 検量線用測定溶液として 4 vol%酢酸・50 vol%アセトニトリルを用いた。

## 5) 定量

検量線用測定溶液を HPLC に注入し、以下の分析条件を用いて各分析対象化合物のピーク面積値と濃度との 1 次回帰式を求め、各分析対象化合物の検量線を作成した。各試料から調製した測定溶液を測定し、作成した各検量線に測定溶液の各分析対象化合物のピーク面積値を内挿して分析値を算出した。

### 分析条件

- ・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℃
- ・移動相 A：アセトニトリル、移動相 B：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 μL
- ・測定波長：217 nm

## 6) 性能評価

ブランク試料と添加試料の分析をそれぞれ 1 日 2 併行で 5 日間実施した。各添加試料から得られた分析値をブランク試料から得られた分析値の平均値によって補正し、補正值の平均値の添加量に対する比率を真度(%)とした。また、補正值を一元配置の分散分析により解析し、算出された分散に基づき、併行精度(RSD%)及び室内精

度(RSD%)を推定した。

## 2. 改良アミン類分析法

### 1) 試薬、試液等

#### ①試薬及び試液

以下に示すもの以外は、1. 改良 DPC 分析法の検討と同じものを用いた。

- ・トリエチルアミン塩酸塩：>99.0%、シグマアルドリッチ社製
- ・トリブチルアミン：特級、ギ酸：LC/MS 用、1 mol/L ギ酸アンモニウム溶液：高速液体クロマトグラフ用、富士フイルム和光純薬株式会社製
- ・12.5 mM ギ酸アンモニウム・0.1 vol%ギ酸：1 mol/L ギ酸アンモニウム溶液 12.5 mL 及びギ酸 1 mL に水を加え正確に 1000 mL とした。
- ・0.1 vol%ギ酸アセトニトリル：ギ酸 1 mL にアセトニトリルを加えて正確に 1000 mL とした。
- ・2 vol%ギ酸：ギ酸 20 mL に水を加えて混和し、正確に 1000 mL とした。
- ・2 vol%ギ酸・アセトニトリル：ギ酸 20 mL にアセトニトリルを加えて混和し、正確に 1000 mL とした。
- ・2 vol%ギ酸/アセトニトリル(1:1)：2 vol%ギ酸 500 mL にアセトニトリル 500 mL を加えて混和した。

#### ②標準原液及び標準溶液

- ・1000 μg/mL トリエチルアミン標準原液：トリエチルアミン塩酸塩 68.0 mg をとり、2 vol%ギ酸・アセトニトリルを加えて正確に 50 mL とした。
- ・1000 μg/mL トリブチルアミン標準原液：トリブチルアミン 50 mg をとり、2 vol%ギ酸・アセトニトリルを加えて正確に 50 mL とした。
- ・50 μg/mL 混合標準溶液：1000 μg/mL トリエチルアミン標準原液及び 1000 μg/mL トリブチルアミン標準原液各 1

- mL を正確にとり、2 vol%ギ酸・アセトニトリルを加えて正確に 20 mL とした。
- ・ 12.5 µg/mL 混合標準溶液：50 µg/mL 混合標準溶液 5 mL を正確にとり、2 vol%ギ酸・アセトニトリルを加えて正確に 20 mL とした。
  - ・ 添加用標準溶液 D(濃度：1 µg/mL)：12.5 µg/mL 混合標準溶液 4 mL を正確にとり、2 vol%ギ酸・アセトニトリルを加えて正確に 50mL とした。
  - ・ 添加用標準溶液 E(濃度：0.2 µg/mL)：添加用標準溶液 D 5 mL を正確にとり、2 vol%ギ酸・アセトニトリルを加えて正確に 25 mL とした。
  - ・ 添加用標準溶液 F(濃度：2 µg/mL)：12.5 µg/mL 混合標準溶液 4 mL を正確にとり、2 vol%ギ酸・アセトニトリルを加えて正確に 25 mL とした。
  - ・ 0.125 µg/mL 標準溶液：12.5 µg/mL 混合標準溶液 1 mL を正確にとり、2 vol%ギ酸/アセトニトリル(1:1)を加えて正確に 100 mL とした。
  - ・ 0.1 vol%ギ酸・50 vol%メタノール：ギ酸 1 mL 及びメタノール 500 mL に水を加えて混和し、正確に 1000 mL とした。

### ③装置等

以下に示すもの以外は、1. 改良 DPC 分析法 と同じものを用いた。

- ・ HPLC：ACQUITY UPLC システム、日本ウォーターズ社製
- ・ MS 及び MS/MS：Xevo TQ-S cronos、日本ウォーターズ社製

### 2) 試料

TEA 及び TBA の残存量が規格値(1 µg/g) の 1/50 以下である PC 製ボトル(MA BOISSON(BK)500 mL) を試料とした。

また、この試料を 5 mm 角以下に細切後、添加用混合標準溶液 D、E 又は F を 1 mL 添加し、よく混和したものを添加試料とし

た。添加濃度は、規格値相当(1 µg/g)及び、その 0.2 倍濃度(0.2 µg/g) と 2 倍濃度(2 µg/g)の 3 濃度とした。

### 3) 測定溶液の調製

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 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。

### 4) 検量線用測定溶液の調製

0.125 µg/mL 標準溶液を 1、2、3、4、10 及び 20 mL ずつ量りとり、2 vol%ギ酸/アセトニトリル(1:1)で 50 mL に定容した溶液を検量線用測定溶液とした(各溶液の TEA 及び TBA 濃度は 0.0025、0.005、0.0075、0.01、0.025 及び 0.05 µg/mL)。また、0 µg/mL 検量線用測定溶液として 2 vol%ギ酸/アセトニトリル(1:1)を用いた。

### 5) 定量

検量線用測定溶液を HPLC に注入し、以下の分析条件を用いて各分析対象化合物のピーク面積値と濃度との 1 次回帰式を求め、各分析対象化合物の検量線を作成した。各試料から調製した測定溶液を測定し、作成した各検量線に測定溶液の各分析対象化合物のピーク面積値を内挿して分析値を算出した。

## 分析条件

- ・カラム： ZIC-HILIC(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3.5  $\mu\text{m}$ 、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  $\mu\text{L}$
- ・イオン化法： ESI(+)
- ・定量イオン及び定性イオン( $m/z$ )：

検出器	TEA	TBA
MS	102	186
MS/MS	定量 102→74 定性 102→58	定量 186→130 定性 186→57

## 6) 性能評価

### ① 併行精度及び室内精度

ブランク試料と添加試料の分析をそれぞれ 1 日 2 併行で 5 日間実施した。各添加試料から得られた分析値をブランク試料から得られた分析値の平均値によって補正し、補正值の平均値の添加量に対する比率を真度(%)とした。また、補正值を一元配置の分散分析により解析し、算出された分散に基づき、併行精度(RSD%)及び室内精度(RSD%)を推定した。

### ② 室間共同実験

#### (1) 参加試験所

室間共同実験の計画及びプロトコル作成は、国立医薬品食品衛生研究所で行った。室間共同実験の実施には民間の登録検査機関の 8 試験所と公的な衛生研究所などの 3 試験所の計 11 試験所が参加した。このうち改良アミン類分析法(LC-MS 法)には 10 試

験所、改良アミン類分析法(LC-MS/MS 法)には 6 試験所が参加した。なお、同一企業であっても地域が異なる試験所で実施した場合は別試験所として扱った。

#### (2) 室間共同実験の実施

室間共同実験は「<別添>ポリカーボネートを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装を対象とした材質試験の改良アミン類分析法共同実験プロトコル(以下、計画書)」に従い実施した。計画書には、分析方法の他、分析の全般、配付試料の保管、分析計画、分析実施期間、分析結果の報告に関する注意事項を示した。

分析結果の報告では、Microsoft Excel を使って作成した報告様式を配布し、分析結果の他、分析環境の情報、また分析に関して気づいた点などの情報を提供するように参加試験所に依頼した。室間共同実験の分析実施期間は、検体到着(2021 年 12 月 1 日頃)~2022 年 2 月 28 日の約 3 ヶ月間とした。

#### (3) 室間共同実験結果の解析

各試験所から報告された生データ(面積値)を国立医薬品食品衛生研究所で一律に解析して定量値を算出後、一元配置の分散分析を行って、各試験所の併行精度(RSD%)、室内精度(RSD%)、真度(%)を推定した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 改良 DPC 分析法の検討

現行の標準溶液では DPC 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。この問題点を解消したうえで、DPC だけでなく BPA(PH 及び BuPH を含む)も同時に分析可能な分析法を構築した(図 1)。

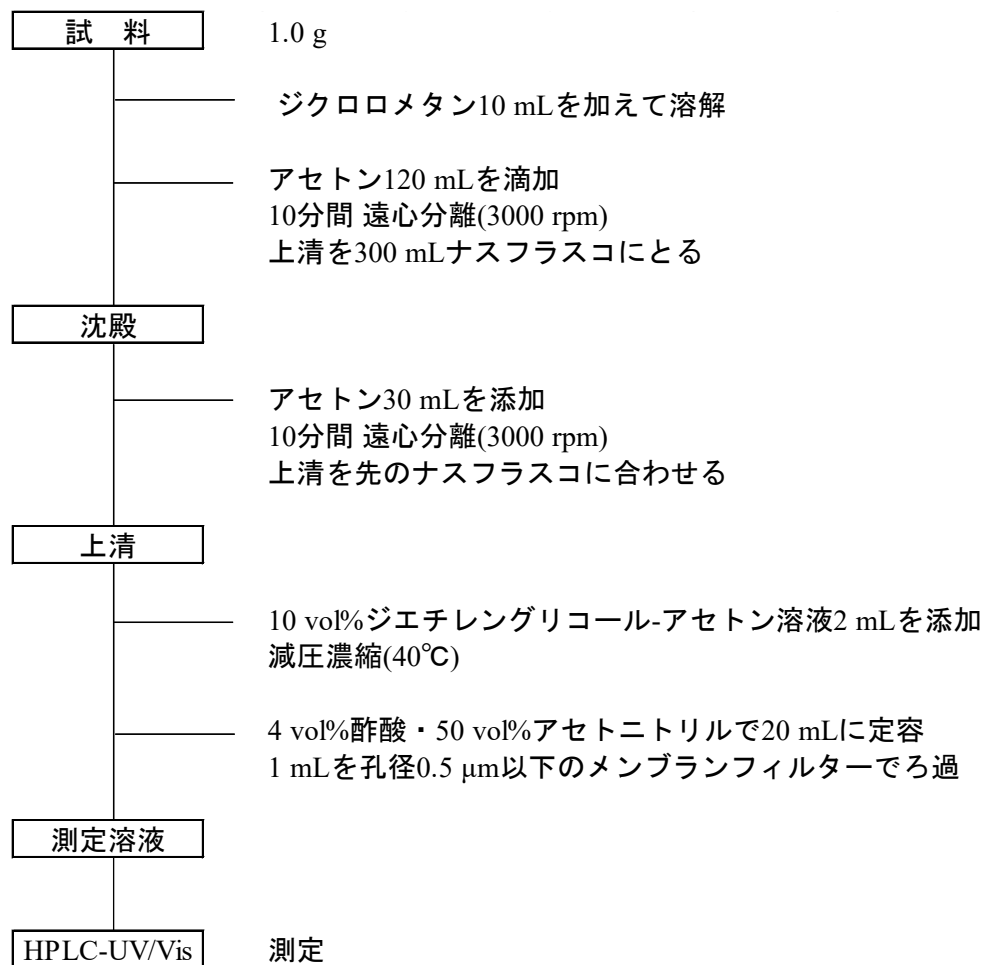


図1 改良 DPC 分析法のフローチャート

### 1) DPC の分解抑制

#### ①標準溶液調製後の保存温度

告示試験法と同様にメタノールで標準原液を調製し、これを水で希釈した標準溶液(50 μg/mL)を調製後、保存温度の違いでDPCの分解の程度に違いが生じるかを4°Cと30°Cで検討した。

標準溶液の調製直後の濃度に対する経過時間後のDPCの濃度比(%)を求めた。その結果、DPCは30°Cの方が4°Cよりもより分解されたことから温度が高いと分解が促進されやすくDPCの安定性は温度により影響を受けることを確認した(図2)。

#### ②標準原液及び標準溶液の調製溶媒

告示試験法は標準原液をメタノールで調製し、水で希釈することになっているが、HPLCの移動相はアセトニトリルが用いら

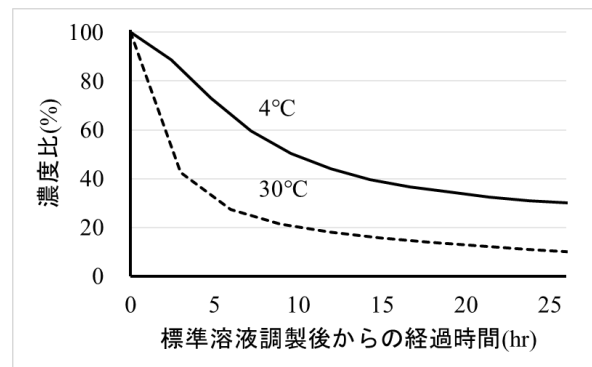


図2 温度の違いによるDPC標準溶液の安定性(メタノール溶液、濃度：50 μg/mL)

れている。そこで、アセトニトリルで標準原液を調製し、①標準溶液調製後の温度の検討と同様の手順でDPC標準溶液(50 μg/mL)を調製後に保存温度の違いで分解の程度に違いが生じるかを4°Cと30°Cで検討した。その結果、30°Cでは分解による濃

度の減少がみられたが、4℃では24時間後でもDPC濃度は減少せず、分解しないことを確認した(図3)。また、調製溶媒をメタノールからアセトニトリルに変更したことで、標準品の溶解のしやすさが格段に改善した。以上の結果から、標準原液の調製溶媒としてアセトニトリルを選択した。

次いで、標準溶液のアセトニトリル濃度を検討した。標準溶液のアセトニトリル濃度を変化させて標準溶液(50 µg/mL)を調製し、4℃における調製直後の濃度に対する経過時間後のDPCの濃度比(%)を求めた。その結果、DPCの分解を抑制するためには、標準溶液のアセトニトリル濃度が25 vol%以上必要であった(図4)。また、25 vol%及び50 vol%アセトニトリル濃度の標準溶液のクロマトグラムを比較した結果、ピークの対称性が50 vol%アセトニトリル濃度の方がよいことを確認した。

以上の結果より、標準溶液のアセトニトリル濃度は50 vol%とした。

### ③室温における標準溶液の分解抑制

上記の検討結果から標準溶液のアセトニトリル濃度が25 vol%以上であれば4℃で測定することによりDPCの分解を抑制できることを確認した。しかし、試験所によっては冷却機能付きオートサンプラーを所持していないなど、標準溶液及び試験溶液を4℃以下に保つことが困難となる可能性がある。そこで、室温でもDPCが分解しない条件を検討した。

DPCはその構造から中性～アルカリ性で分解されやすいと考えられたことから、食品衛生法の器具容器包装の部 C 試薬・試液等に記載されている4 vol%酢酸を用いて標準溶液(50 µg/mL)を調製し、30℃における調製直後の濃度に対する経過時間後のDPCの濃度比(%)を求めた。その結果、標準溶液中のアセトニトリル濃度が50 vol%かつ、酢酸濃度が4 vol%であることで、

30℃でもDPCの分解を抑制できた(図5)。なお、4 vol%酢酸の添加は、BPA(PH及びBuPHを含む)の安定性には影響しなかった。

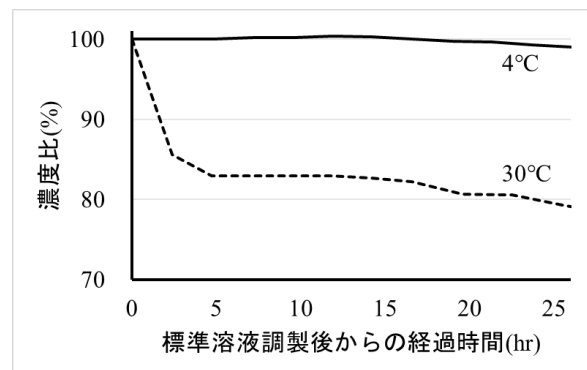


図3 温度の違いによるDPC標準溶液の安定性(アセトニトリル溶液、濃度：50 µg/mL)

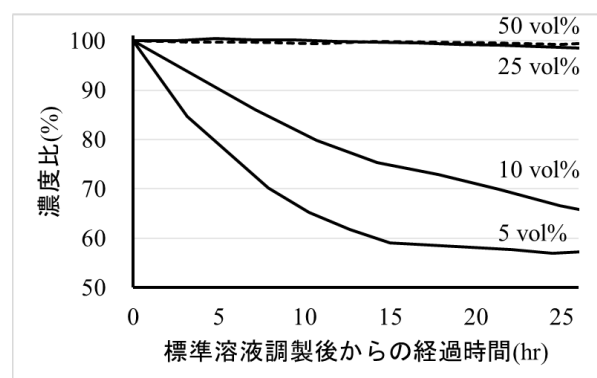


図4 アセトニトリル濃度の違いによるDPC標準溶液の安定性(4℃、濃度：50 µg/mL)

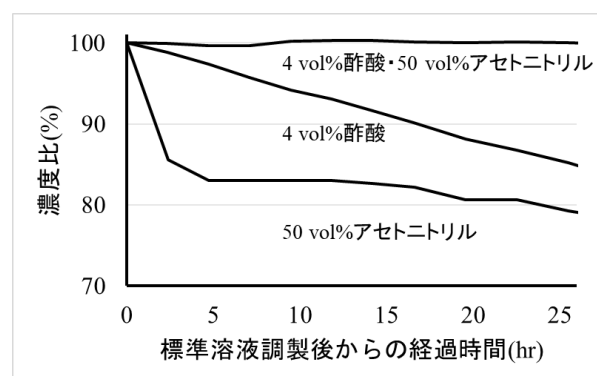


図5 液性の違いによるDPC標準溶液の安定性(30℃、濃度：50 µg/mL)

以上の結果より、標準溶液は 4 vol%酢酸・50 vol%アセトニトリルで調製することにした。

## 2) 試料測定溶液調製法

### ①溶解再沈法における溶媒量

告示法では試料を溶かす溶媒(ジクロロメタン 20 mL)に対してポリマーを析出させるために添加する貧溶媒(アセトン 100 mL)の比率は 5 倍であるが、通常は 10 倍以上の貧溶媒の方がよいとされる<sup>1)</sup>。そこで、適切な溶解溶媒と貧溶媒の量を検討した。告示試験法の溶媒量[試料の溶解溶媒(20 mL)：貧溶媒(100 mL)=1：5]と試料の溶解溶媒と貧溶媒の比が 10 以上になるような溶媒量[試料の溶解溶媒(10 mL)：貧溶媒(120 mL)=1：12]によるポリマー析出後の状態を比較した結果、後者では、図 6 に示すように析出後の上清が澄んでいるだけでなく、告示試験法よりも析出量が多く(図 7)、より多くのポリマーを除去できることを確認した。

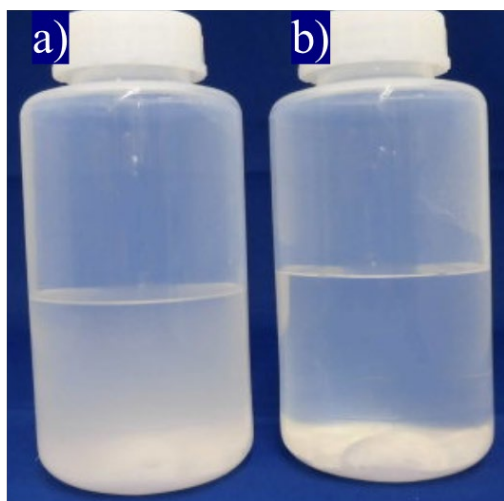


図 6 アセトン添加によるポリマー等の析出後の状態

- a) 告示試験法 (試料の溶解溶媒(20 mL)：貧溶媒(100 mL)=1：5)
- b) 改良 DPC 分析法 (試料の溶解溶媒(10 mL)：貧溶媒(120 mL)=1：12)

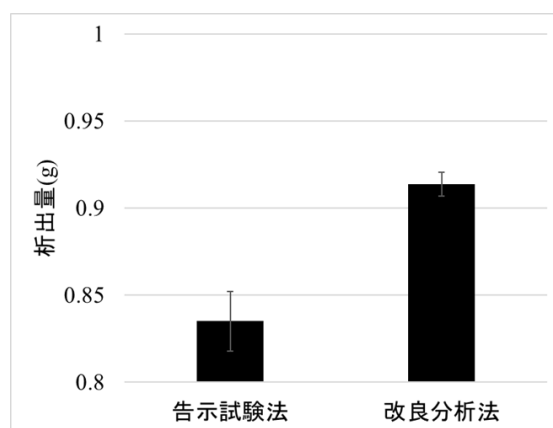


図 7 アセトン添加によるポリマー等の析出量の比較(試料数：n=5)

したがって、改良分析法ではジクロロメタン 10 mL で試料を溶解させ、アセトン 120 mL でポリマー等を析出させることにした。

### ②溶媒留去時のキーパー添加

ポリマー析出後のジクロロメタン溶液は HPLC で測定できないため、ジクロロメタンを留去し、水系溶媒の試験溶液とする必要があるが、PH は揮散しやすく、ジクロロメタン留去の際に一部が消失してしまう。そこで、キーパーとしてジエチレングリコールを添加し、PH の揮散抑制を試みた。各濃度のジエチレングリコール-アセトン溶液をポリマー析出後の上清に添加し、ジクロロメタン留去後の PH の残存率を確認した(図 8)。その結果、2 vol%ジエチレングリコール-アセトン溶液 10 mL、10 vol%ジエチレングリコール-アセトン溶液 2 mL、または 20 vol%ジエチレングリコール-アセトン溶液 1 mL を添加した時に PH の揮散が抑制できた。なお、ジエチレングリコールの添加は BPA、BuPH の定量にまったく影響を及ぼさなかった。

今回開発した改良法では、扱いやすさと添加操作を考慮して、10 vol%ジエチレングリコール-アセトン溶液 2 mL を選択し、ポリマー析出後の上清に添加してジクロロ



メタンを留去することとした。

### 3) 改良 DPC 分析法の性能評価

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、DPC は併行精度 0.1~0.3%、室内精度 0.3~0.9%、真度 98~100%、BPA は併行精度 0.2~0.3%、室内精度 0.3~1.5%、真度 101~102%、PH は

併行精度 0.2~0.4%、室内精度 0.4~0.7%、真度 97~98%、BuPH は併行精度 0.2~0.4% 室内精度 0.2~0.4% 真度 99~100%と推定された(表 1)。

以上の結果より、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。

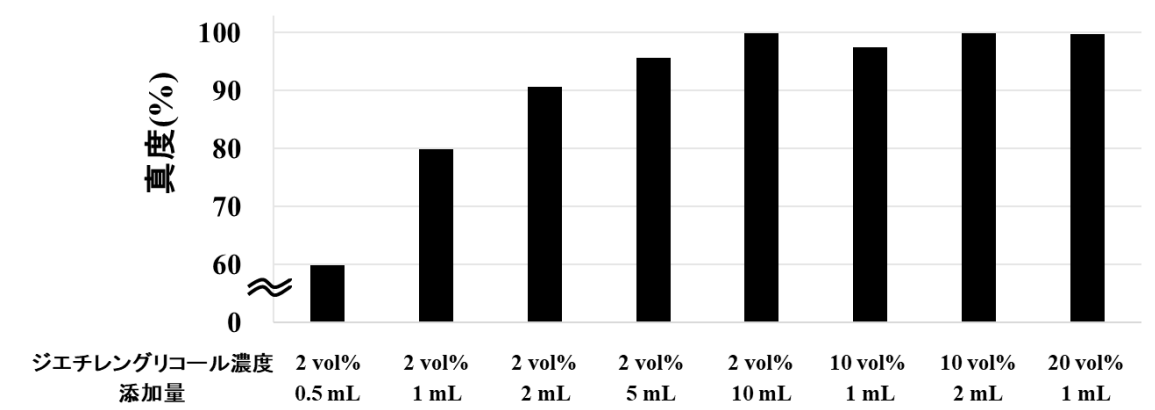


図 8 ジエチレングリコール-アセトン溶液の添加濃度と添加量の検討結果(PH)

表 1 改良 DPC 分析法の性能評価結果

分析対象化合物	添加濃度 (μg/g)		濃度(μg/g)					平均値 (μg/g)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)
			1st	2nd	3rd	4th	5th				
PH	100	sample 1	97.2	98.0	96.1	96.4	96.2	96.9	0.4	0.7	97
		sample 2	97.8	97.4	96.2	96.8	96.8				
	500	sample 1	487	490	484	483	484	486	0.2	0.6	97
		sample 2	489	491	485	484	485				
	800	sample 1	785	786	786	785	786	787	0.4	0.4	98
		sample 2	791	789	791	789	784				
BPA	100	sample 1	100	102	104	103	103	102	0.2	1.5	102
		sample 2	101	101	104	103	103				
	500	sample 1	504	506	508	505	507	506	0.2	0.3	101
		sample 2	504	505	506	507	507				
	800	sample 1	803	804	805	810	812	807	0.3	0.4	101
		sample 2	808	803	810	811	807				
BtPH	100	sample 1	98.0	99.3	98.2	98.4	98.9	98.7	0.4	0.4	99
		sample 2	99.0	99.2	98.7	98.5	98.7				
	500	sample 1	499	500	499	497	500	499	0.2	0.2	100
		sample 2	499	499	497	499	500				
	800	sample 1	796	799	800	803	805	801	0.3	0.3	100
		sample 2	802	799	803	803	801				
DPC	100	sample 1	98.1	99.0	98.8	99.2	99.8	99.2	0.3	0.7	99
		sample 2	98.5	99.3	99.0	99.8	100				
	500	sample 1	496	497	498	499	507	499	0.1	0.3	100
		sample 2	497	498	497	499	501				
	800	sample 1	776	777	780	794	786	783	0.3	0.9	98
		sample 2	777	783	780	791	787				

## 2. 改良アミン類分析法の検討

また、アミン類告示試験法の問題点として既報<sup>2)</sup>により、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、コンタミネーションの可能性が考えられた。そこで、既報及び、環境省の報告書<sup>3) 4)</sup>を参考にアミン類は TEA と TBA の合算値で規格値(1 µg/g)が設定されていることを考慮し、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9)。

### 1) TEA 標準品

TEA は常温で液体の物質であり、告示試験法では TEA の標準原液は 99%以上を含む TEA を精密に量りとることで調製することになっている。しかし、TEA は揮発性が高く秤量中に揮散し、精密に量りとることが困難である。このため、調製に使用する標準品を揮発性がなく、常温で固体である TEA 塩酸塩(CAS RN: 554-68-7)に変更した。

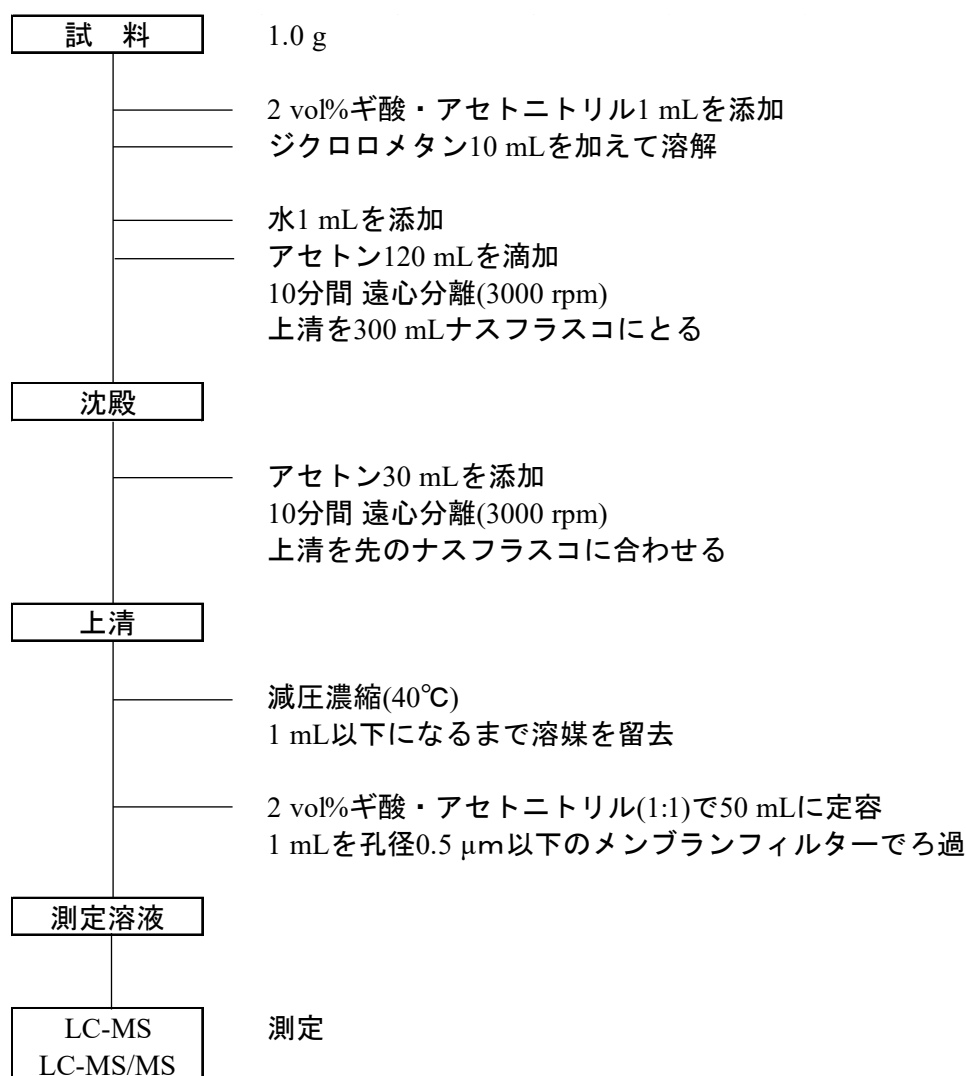


図9 改良アミン類分析法のフローチャート

## 2) 試料測定溶液調製法

### ①溶解再沈法における溶媒量

溶解再沈法における溶媒量は、1. 改良DPC分析法と同じとした。

### ②TEAの揮散抑制

TEAの揮散防止及び分析操作中のガラス器具への吸着抑制を目的に、既報に従いキーパーとして2 vol%濃度となるようにギ酸の添加を検討した。TEAの揮散への対策としては、ギ酸存在下で各分析操作が行われるように、試料測定溶液の調製の開始時(試料のジクロロメタンによる溶解時)からギ酸を添加することにした。

### ③分析器具への吸着抑制

分析器具への吸着の対応策として、使用するガラス器具及びバイアルを全て最低2 vol%ギ酸以上の水溶液に一晩浸漬し、水で濯いだ後に使用した。

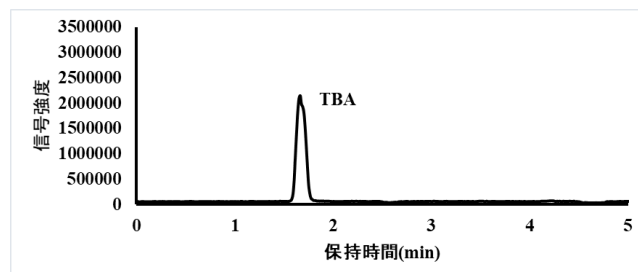
さらに、器具への吸着抑制と分析操作の効率化のため、告示試験法の三角フラスコからフッ素樹脂製遠心瓶の使用、及び遠心から綿栓ろ過への分析工程の変更を検討した。その結果、吸着によるコンタミネーションも抑制され、告示試験法よりも短時間で分析可能となった。なお、分析操作時の遠心分離後または綿栓ろ過後の溶液に析出後の沈殿が混入しても、その後の分析操作や分析値に影響はなかった。

## 3) 標準溶液及び試料測定溶液の定容溶媒

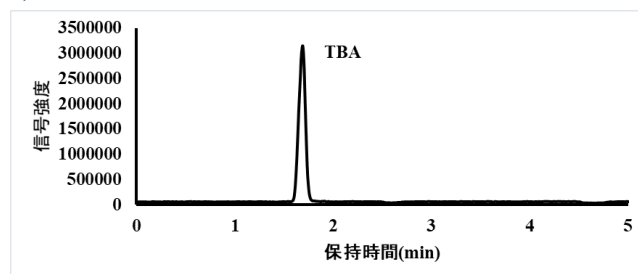
環境省の報告書では、標準溶液及び試料溶液の定容時の溶媒は2%ギ酸である。この時、クロマトグラム上では2化合物のピークの近傍に大きな非特異ピークの出現、ベースラインの落ち込み、ピーク形状の対称性が悪い等の現象が確認された。この原因として、移動相と測定溶液との組成の違いによる影響が考えられた。そこで、定容に用いる溶媒を移動相の組成と近い2 vol%ギ酸/アセトニトリル(1:1)に変更した。

その結果、ピーク形状が改善し、LC-MS(/MS)測定時の感度が上昇した。さらに、ベースラインの落ち込みや非特異ピークの出現も低減化できた(図10)。

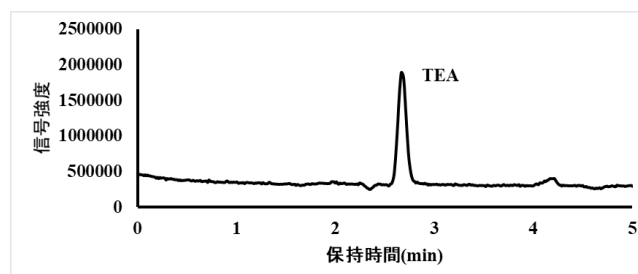
a) 定容溶媒：2 v/v%ギ酸



b) 定容溶媒：2 v/v%ギ酸・アセトニトリル(1:1)



c) 定容溶媒：2 v/v%ギ酸



d) 定容溶媒：2 v/v%ギ酸・アセトニトリル(1:1)

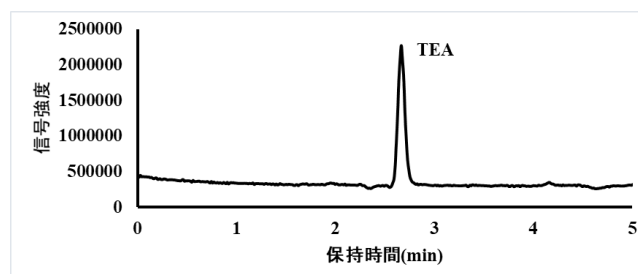


図10 TEA及びTBAのクロマトグラム (SIM)

#### 4) 測定機器及び測定条件

既報及び環境省の報告書でも使用されているように、告示試験法では検出器としてアルカリ熱イオン化検出器(FTD) または NPD が用いられているが、汎用性が低く、所有している試験機関が限られている。そこで、近年普及しており、より高感度で測定可能な LC-MS(/MS)を測定機器として選択し、その分析条件を検討した。

既報では、LC-MS の移動相に 0.1%TFA を用いているが、0.1%ギ酸等と比較して感度が 1/10 程度に低下することが判明している。実際に、この条件で規格値の 1/5 濃度を測定したところ、感度不足により性能評価が困難であった。そこで環境省の報告書をもとに、親水性相互作用クロマトグラフィー(HILIC)による分析条件を検討した。

カラムは各種官能基を検討した結果、2 化合物が最も保持された ZIC-HILIC カラムを用い、移動相は水-アセトニトリル系に変更した。さらに、環境省の報告書と同様の送液条件下で移動相に添加するギ酸及びギ酸アンモニウム濃度を検討した結果、ギ酸及びギ酸アンモニウム濃度が高くなるにつれて、キャリアオーバーが抑制されたが、ピーク割れ及び感度の低下が確認された。そこで、キャリアオーバーが抑制されつつ、定量可能な感度が得られ、ピーク割れが発生しない至適濃度であるギ酸 0.1 vol%、ギ酸アンモニウム 12.5 mM を移動相への添加濃度として選択した。

また、TEA はオートサンプラーのニードル内に残留しやすいことから、ニードルの洗浄液にもギ酸を添加するとともに、TEA が溶解しやすいメタノールも洗浄液に添加した。0.1 vol%ギ酸・50 vol%メタノールを洗浄液とした結果、ニードル内への残留に起因するキャリアオーバーが抑制された。ただし、測定機器により注入口の構造や注入様式や異なるため、洗浄液の組成は

測定機器ごとに最適化する必要があると考えられる。

#### 5) 改良アミン類分析法の性能評価

##### ①併行精度及び室内精度

改良アミン類分析法の性能評価として、1 日 2 併行で 5 日間の分析を行った。その際、HPLC への注入量を 2、5 及び 10  $\mu$ L、アミン類の添加濃度を 0.2、1 及び 2 $\mu$ g/g とした。その結果、TEA はいずれの注入量においても、十分な真度が得られたが、TBA は注入量が 5 及び 10  $\mu$ L の場合は真度が 90%未満となる場合があった(表 2)。そのため注入量 2  $\mu$ L の分析値を用いて併行精度と室内精度を解析した。

3 濃度を通じて 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(表 2)、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。

##### ②室間共同実験

TEA 及び TBA はガラス器具や装置に吸着しやすく、その程度は試験機関によって大きく異なる可能性があるため、他の試験機関においても同様の性能評価を実施した。各試験所の分析値の解析結果を表 3 に示した。なお、LC-MS 法では 10 試験所中 2 試験所、LC-MS/MS 法では 6 試験所中 1 試験所が共同実験期間中に分析環境が整えられず、分析が成立していなかったことから、解析から除外した。

LC-MS 法における TEA は併行精度 0.9~13%、室内精度 1.4~15%、真度 68~100%、TBA は併行精度 0.5~7.6%、室内精度 1.9~32%、真度 59~101%と推定された。

LC-MS/MS法のTEAは併行精度 0.6~11%、室内精度 2.7~17%、真度 78~102%、TBAは併行精度 1.0~6.0%、室内精度 1.9~17%、真度 67~116%と推定された。精度は、LC-MS法では8試験所中7試験所、LC-MS/MS法では全6試験所の結果が分析対象物質及び添加濃度をとおして室内精度が20%以内であった。真度は、LC-MS法では8試験所中6試験所、LC-MS/MS法では6試験所中5試験所の結果が真度70~120%の範囲内であった。また、検証濃度におけるCodexの規準値設定のためのガイドライン<sup>4)</sup>の値(80~110%)と比較すると、LC-MS法では5試

験所、LC-MS/MS法では3試験所の結果が分析対象物質及び添加濃度をとおして、このガイドライン値を満たしていた。

以上の結果より、半数以上の試験所において、一定の性能で分析が可能であったことから改良アミン類分析法はLC-MS法、LC-MS/MS法のいずれも規格の適否を判定する分析法として有用であると考えられた。ただし、十分な性能が得られない試験所があったことから、引き続き器具類への吸着を低減させるための対処法を検討する必要があると考えられた。

表2 改良アミン類分析法の性能評価結果

a) LC-MS法

分析対象 化合物(m/z)	注入量 ( $\mu$ L)	添加濃度 ( $\mu$ g/g)	濃度( $\mu$ g/g)					平均値 ( $\mu$ g/g)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
			1st	2nd	3rd	4th	5th					
TEA (102)	2	0.2	sample 1	0.202	0.184	0.183	0.189	0.196	0.193	1.9	4.8	96
			sample 2	0.209	0.188	0.189	0.187	0.201				
		1	sample 1	0.947	0.945	0.953	0.969	0.966				
			sample 2	1.042	0.964	0.964	0.970	1.009				
		2	sample 1	1.92	1.93	1.98	1.99	1.94				
			sample 2	1.95	1.93	1.99	1.97	2.00				
	5	0.2	sample 1	0.180	0.181	0.178	0.188	0.194	0.187	2.7	3.2	94
			sample 2	0.188	0.187	0.190	0.188	0.196				
		1	sample 1	0.993	0.961	0.967	0.931	0.959				
			sample 2	0.990	0.961	0.985	0.948	0.993				
		2	sample 1	1.93	1.86	2.05	1.98	1.94				
			sample 2	1.94	1.92	2.04	2.00	1.93				
	10	0.2	sample 1	0.192	0.179	0.180	0.183	0.186	0.187	2.2	2.7	93
			sample 2	0.195	0.188	0.190	0.186	0.188				
		1	sample 1	0.985	0.973	0.966	0.970	0.954				
			sample 2	0.990	0.979	0.961	0.976	0.973				
		2	sample 1	1.96	1.90	1.93	1.98	1.91				
			sample 2	1.93	1.92	1.96	1.98	1.93				
TBA (186)	2	0.2	sample 1	0.203	0.182	0.185	0.187	0.200	0.191	1.1	4.4	96
			sample 2	0.197	0.185	0.188	0.185	0.201				
		1	sample 1	0.967	0.954	0.947	0.962	0.956				
			sample 2	1.036	0.941	0.952	0.963	0.982				
		2	sample 1	1.88	1.89	1.91	1.98	1.93				
			sample 2	1.91	1.91	1.88	1.95	2.02				
	5	0.2	sample 1	0.176	0.171	0.166	0.178	0.180	0.175	1.0	2.7	87
			sample 2	0.179	0.172	0.170	0.177	0.179				
		1	sample 1	0.934	0.907	0.906	0.898	0.920				
			sample 2	0.933	0.912	0.913	0.923	0.952				
		2	sample 1	1.84	1.75	1.93	1.84	1.87				
			sample 2	1.84	1.84	1.89	1.89	1.88				
	10	0.2	sample 1	0.162	0.157	0.158	0.157	0.159	0.159	0.8	1.2	79
			sample 2	0.162	0.161	0.159	0.157	0.159				
		1	sample 1	0.859	0.840	0.846	0.837	0.848				
			sample 2	0.875	0.832	0.839	0.837	0.833				
		2	sample 1	1.70	1.69	1.69	1.80	1.70				
			sample 2	1.72	1.72	1.65	1.82	1.75				

b) LC-MS/MS 法

分析对象 化合物(m/z)	注入量 ( $\mu$ L)	添加濃度 ( $\mu$ g/g)	濃度( $\mu$ g/g)					平均值 ( $\mu$ g/g)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	
			1st	2nd	3rd	4th	5th					
TEA (74)	2	0.2	sample 1	0.207	0.180	0.180	0.189	0.201	0.193	2.0	7.3	96
			sample 2	0.213	0.184	0.181	0.183	0.209				
		1	sample 1	0.950	0.943	0.935	0.974	0.974				
			sample 2	1.046	0.946	0.966	0.956	1.002				
		2	sample 1	1.92	1.97	1.97	1.97	1.96				
			sample 2	1.93	1.92	1.98	1.95	2.03				
	5	0.2	sample 1	0.183	0.178	0.173	0.193	0.188	0.186	3.4	3.4	93
			sample 2	0.185	0.189	0.189	0.190	0.191				
		1	sample 1	0.983	0.968	0.959	0.945	0.973				
			sample 2	0.991	0.970	0.975	0.960	0.988				
		2	sample 1	1.94	1.86	2.06	2.00	1.95				
			sample 2	1.94	1.92	2.06	2.00	1.93				
	10	0.2	sample 1	0.193	0.189	0.170	0.179	0.185	0.186	2.1	4.5	93
			sample 2	0.196	0.193	0.181	0.180	0.190				
		1	sample 1	0.982	0.979	0.948	0.963	0.957				
			sample 2	1.000	0.992	0.945	0.969	0.966				
		2	sample 1	1.97	1.90	2.00	2.02	1.87				
			sample 2	1.94	1.91	2.00	2.03	1.90				
TEA (58)	2	0.2	sample 1	0.204	0.184	0.180	0.186	0.198	0.193	2.9	6.8	97
			sample 2	0.216	0.191	0.184	0.183	0.208				
		1	sample 1	0.951	0.943	0.934	0.965	0.977				
			sample 2	1.044	0.968	0.957	0.966	1.002				
		2	sample 1	1.92	1.93	1.96	1.99	1.96				
			sample 2	1.94	1.91	1.98	1.97	2.02				
	5	0.2	sample 1	0.181	0.182	0.174	0.191	0.185	0.186	3.3	3.3	93
			sample 2	0.185	0.193	0.187	0.187	0.193				
		1	sample 1	0.981	0.964	0.974	0.943	0.962				
			sample 2	0.992	0.960	0.988	0.957	1.003				
		2	sample 1	1.92	1.85	2.07	2.00	1.95				
			sample 2	1.93	1.92	2.06	2.02	1.94				
	10	0.2	sample 1	0.194	0.191	0.174	0.184	0.184	0.188	2.7	3.8	94
			sample 2	0.199	0.194	0.187	0.189	0.189				
		1	sample 1	0.993	0.985	0.943	0.972	0.961				
			sample 2	0.995	0.987	0.945	0.972	0.972				
		2	sample 1	1.97	1.89	1.98	2.00	1.87				
			sample 2	1.92	1.92	2.00	2.02	1.91				
TBA (130)	2	0.2	sample 1	0.201	0.181	0.180	0.181	0.199	0.189	1.6	5.7	95
			sample 2	0.199	0.185	0.183	0.181	0.206				
		1	sample 1	0.970	0.968	0.937	0.980	0.974				
			sample 2	1.038	0.959	0.953	0.969	0.996				
		2	sample 1	1.87	1.91	1.91	1.96	1.98				
			sample 2	1.91	1.92	1.86	1.93	2.06				
	5	0.2	sample 1	0.176	0.179	0.165	0.184	0.180	0.177	1.6	3.3	88
			sample 2	0.174	0.181	0.171	0.178	0.178				
		1	sample 1	0.950	0.919	0.925	0.912	0.936				
			sample 2	0.964	0.925	0.922	0.954	0.969				
		2	sample 1	1.84	1.76	1.94	1.86	1.89				
			sample 2	1.83	1.83	1.92	1.87	1.89				
	10	0.2	sample 1	0.161	0.158	0.150	0.159	0.156	0.157	0.5	2.7	79
			sample 2	0.161	0.160	0.151	0.159	0.155				
		1	sample 1	0.867	0.862	0.842	0.852	0.850				
			sample 2	0.889	0.849	0.832	0.849	0.832				
		2	sample 1	1.71	1.69	1.75	1.82	1.69				
			sample 2	1.71	1.70	1.68	1.84	1.74				
TBA (57)	2	0.2	sample 1	0.203	0.180	0.182	0.184	0.200	0.190	1.1	5.1	95
			sample 2	0.198	0.183	0.186	0.185	0.201				
		1	sample 1	0.977	0.971	0.954	0.977	0.960				
			sample 2	1.036	0.969	0.948	0.966	0.978				
		2	sample 1	1.92	1.92	1.93	2.00	1.94				
			sample 2	1.94	1.92	1.89	1.97	2.03				
	5	0.2	sample 1	0.172	0.174	0.171	0.183	0.181	0.176	1.3	2.3	88
			sample 2	0.174	0.175	0.175	0.178	0.179				
		1	sample 1	0.951	0.925	0.926	0.914	0.946				
			sample 2	0.941	0.928	0.937	0.942	0.974				
		2	sample 1	1.83	1.76	1.92	1.87	1.90				
			sample 2	1.82	1.84	1.90	1.90	1.88				
	10	0.2	sample 1	0.161	0.155	0.155	0.155	0.156	0.157	0.4	1.8	78
			sample 2	0.162	0.157	0.154	0.155	0.156				
		1	sample 1	0.880	0.859	0.859	0.852	0.857				
			sample 2	0.894	0.853	0.844	0.853	0.841				
		2	sample 1	1.71	1.69	1.71	1.80	1.70				
			sample 2	1.73	1.72	1.65	1.84	1.76				

表3 改良アミン類分析法の室間共同実験の結果

## a) LC-MS 法

分析対象 化合物(m/z)	試験所 Code	添加濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	濃度( $\mu\text{g/g}$ )					平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)		
			1st	2nd	3rd	4th	5th						
TEA (102)	A	0.2	sample 1	0.202	0.184	0.183	0.189	0.196	0.193	1.9	4.8	96	
			sample 2	0.209	0.188	0.189	0.187	0.201					
		1		sample 1	0.947	0.945	0.953	0.969	0.966	0.973	3.4	3.4	97
				sample 2	1.042	0.964	0.964	0.970	1.009				
	B	0.2		sample 1	0.193	0.193	0.190	0.199	0.183	0.192	1.9	2.4	96
				sample 2	0.190	0.189	0.195	0.197	0.192				
		1		sample 1	0.993	0.974	0.931	0.966	0.915	0.957	1.2	3.2	96
				sample 2	0.998	0.982	0.942	0.938	0.934				
	C	0.2		sample 1	0.163	0.184	0.174	0.190	0.188	0.181	4.1	6.8	91
				sample 2	0.172	0.171	0.182	0.205	0.186				
		1		sample 1	0.868	0.924	0.935	0.922	0.892	0.894	3.5	5.2	89
				sample 2	0.785	0.938	0.910	0.878	0.894				
	D	0.2		sample 1	0.191	0.184	0.189	0.187	0.186	0.187	0.9	1.4	93
				sample 2	0.186	0.183	0.189	0.188	0.186				
		1		sample 1	0.931	0.940	0.950	0.932	0.938	0.941	1.5	1.5	94
				sample 2	0.951	0.973	0.927	0.942	0.930				
	E	0.2		sample 1	0.199	0.211	0.195	0.197	0.183	0.201	5.0	7.8	100
				sample 2	0.220	0.223	0.180	0.212	0.188				
		1		sample 1	0.924	0.940	0.931	0.970	0.898	0.941	2.9	3.7	94
				sample 2	0.986	0.901	0.925	1.000	0.934				
	F	0.2		sample 1	0.123	0.187	0.144	0.144	0.149	0.145	7.0	14.2	72
				sample 2	0.112	0.157	0.145	0.143	0.144				
		1		sample 1	0.855	0.855	0.838	0.835	0.816	0.832	3.0	3.6	83
				sample 2	0.790	0.888	0.816	0.830	0.799				
G	0.2		sample 1	0.125	0.137	0.147	0.156	0.144	0.143	6.1	9.7	71	
			sample 2	0.124	0.158	0.152	0.156	0.128					
	1		sample 1	0.852	0.580	0.616	0.773	0.821	0.742	4.3	14.8	74	
			sample 2	0.837	0.659	0.663	0.762	0.859					
H	0.2		sample 1	0.106	0.149	0.142	0.098	0.166	0.136	12.0	15.4	68	
			sample 2	0.135	0.150	0.144	0.132	0.141					
	1		sample 1	0.538	0.612	0.596	0.698	0.858	0.699	12.5	15.2	70	
			sample 2	0.609	0.794	0.764	0.749	0.768					
TBA (186)	A	0.2	sample 1	0.203	0.182	0.185	0.187	0.200	0.191	1.1	4.4	96	
			sample 2	0.197	0.185	0.188	0.185	0.201					
		1		sample 1	0.967	0.954	0.947	0.962	0.956	0.966	2.4	2.8	97
				sample 2	1.036	0.941	0.952	0.963	0.982				
	B	0.2		sample 1	0.188	0.186	0.195	0.186	0.183	0.187	1.8	1.9	93
				sample 2	0.185	0.185	0.187	0.190	0.184				
		1		sample 1	1.001	0.957	0.949	0.951	0.927	0.961	1.7	2.4	96
				sample 2	0.985	0.979	0.943	0.945	0.970				
	C	0.2		sample 1	0.166	0.182	0.196	0.196	0.195	0.185	1.7	6.7	93
				sample 2	0.165	0.180	0.191	0.188	0.194				
		1		sample 1	0.852	0.929	0.942	0.946	0.896	0.900	3.8	5.6	90
				sample 2	0.802	0.921	0.940	0.853	0.920				
	D	0.2		sample 1	0.191	0.192	0.192	0.183	0.190	0.190	0.5	2.2	95
				sample 2	0.193	0.191	0.193	0.182	0.191				
		1		sample 1	0.996	0.987	0.982	0.958	0.962	0.972	1.1	2.0	97
				sample 2	0.994	0.985	0.947	0.957	0.954				
	E	0.2		sample 1	0.174	0.165	0.234	0.228	0.215	0.203	1.9	16.6	101
				sample 2	0.169	0.161	0.231	0.237	0.213				
		1		sample 1	0.962	0.929	0.985	0.968	0.933	0.950	3.6	5.3	95
				sample 2	0.984	0.825	0.987	0.973	0.955				
	F	0.2		sample 1	0.176	0.231	0.174	0.176	0.158	0.179	7.6	11.9	90
				sample 2	0.177	0.188	0.175	0.178	0.156				
		1		sample 1	0.901	0.963	0.893	0.941	0.863	0.912	1.2	5.0	91
				sample 2	0.886	0.991	0.896	0.928	0.857				
G	0.2		sample 1	0.207	0.073	0.129	0.166	0.195	0.157	5.9	32.1	78	
			sample 2	0.195	0.086	0.144	0.183	0.189					
	1		sample 1	0.772	0.417	0.442	0.547	0.756	0.592	2.6	29.8	59	
			sample 2	0.796	0.394	0.451	0.573	0.777					
H	0.2		sample 1	0.151	0.154	0.143	0.129	0.166	0.150	2.7	10.7	75	
			sample 2	0.152	0.153	0.139	0.131	0.178					
	1		sample 1	0.858	0.812	0.859	0.835	0.899	0.864	3.4	3.6	86	
			sample 2	0.889	0.900	0.851	0.840	0.898					

b) LC-MS/MS 法 (TEA の分析結果)

分析対象 化合物(m/z)	試験所 Code	添加濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	濃度( $\mu\text{g/g}$ )					平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)						
			1st	2nd	3rd	4th	5th										
TEA (74)	A	0.2	sample 1	0.207	0.180	0.180	0.189	0.201	0.193	2.0	7.3	96					
			sample 2	0.213	0.184	0.181	0.183	0.209									
		1	sample 1	0.950	0.943	0.935	0.974	0.974									
			sample 2	1.046	0.946	0.966	0.956	1.002									
		B	0.2	sample 1	0.194	0.193	0.191	0.185					0.181	0.189	0.6	2.8	94
				sample 2	0.195	0.190	0.193	0.187					0.181				
	1		sample 1	0.985	0.971	0.964	0.948	0.922									
			sample 2	0.991	0.968	0.935	0.908	0.949									
	C		0.2	sample 1	0.154	0.186	0.190	0.143	0.160	0.164	5.0	11.0	82				
				sample 2	0.160	0.186	0.167	0.147	0.149								
		1	sample 1	0.841	0.871	0.864	0.883	0.819									
			sample 2	0.826	0.870	0.868	0.852	0.781									
		D	0.2	sample 1	0.205	0.177	0.187	0.212	0.189					0.199	6.3	10.2	99
				sample 2	0.226	0.201	0.173	0.230	0.187								
	1		sample 1	0.928	0.931	0.930	0.962	0.924									
			sample 2	0.943	0.886	0.935	0.984	0.969									
	E		0.2	sample 1	0.196	0.201	0.197	0.211	0.190	0.201	4.2	4.2	101				
				sample 2	0.210	0.190	0.202	0.207	0.209								
		1	sample 1	0.948	1.024	1.064	1.021	0.982									
			sample 2	0.892	1.037	1.035	0.968	0.993									
		F	0.2	sample 1	0.185	0.174	0.170	0.184	0.189					0.181	4.6	4.6	91
				sample 2	0.196	0.180	0.185	0.171	0.177								
	1		sample 1	0.909	0.897	0.906	0.903	0.883									
			sample 2	0.970	0.863	0.894	0.905	0.882									
TEA (58)	A		0.2	sample 1	0.204	0.184	0.180	0.186	0.198	0.193	2.9	6.8	97				
				sample 2	0.216	0.191	0.184	0.183	0.208								
		1	sample 1	0.951	0.943	0.934	0.965	0.977									
			sample 2	1.044	0.968	0.957	0.966	1.002									
		B	0.2	sample 1	0.204	0.191	0.203	0.188	0.180					0.191	1.6	4.9	96
				sample 2	0.197	0.186	0.199	0.185	0.180								
	1		sample 1	0.991	0.973	0.970	0.921	0.915									
			sample 2	1.022	0.973	0.956	0.931	0.945									
	C		0.2	sample 1	0.128	0.175	0.133	0.175	0.167	0.155	4.2	17.3	78				
				sample 2	0.122	0.190	0.125	0.168	0.173								
		1	sample 1	0.796	0.890	0.767	0.858	0.826									
			sample 2	0.768	0.907	0.762	0.848	0.815									
		D	0.2	sample 1	0.180	0.180	0.183	0.235	0.177					0.204	10.8	17.2	102
				sample 2	0.205	0.215	0.178	0.283	0.204								
	1		sample 1	0.901	0.903	0.923	0.966	0.934									
			sample 2	0.914	0.876	0.933	1.016	0.968									
	E		0.2	sample 1	0.189	0.204	0.197	0.198	0.190	0.201	5.6	5.6	101				
				sample 2	0.197	0.195	0.213	0.215	0.214								
		1	sample 1	0.950	1.023	1.035	1.004	0.997									
			sample 2	0.889	1.040	1.031	0.968	0.965									
		F	0.2	sample 1	0.186	0.186	0.171	0.167	0.173					0.180	4.0	7.4	90
				sample 2	0.206	0.192	0.165	0.174	0.175								
	1		sample 1	0.928	0.893	0.882	0.889	0.853									
			sample 2	0.931	0.876	0.898	0.901	0.892									



b) LC-MS/MS 法 (TBA の分析結果)

分析対象 化合物(m/z)	試験所 Code	添加濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	濃度( $\mu\text{g/g}$ )					平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)						
			1st	2nd	3rd	4th	5th										
TBA (130)	A	0.2	sample 1	0.201	0.181	0.180	0.181	0.199	0.189	1.6	5.7	95					
			sample 2	0.199	0.185	0.183	0.181	0.206									
		1	sample 1	0.970	0.968	0.937	0.980	0.974									
			sample 2	1.038	0.959	0.953	0.969	0.996									
		B	0.2	sample 1	0.191	0.190	0.194	0.187					0.183	0.188	1.2	2.0	94
				sample 2	0.190	0.184	0.191	0.187					0.185				
	1		sample 1	1.000	0.955	1.002	0.972	0.964									
			sample 2	0.996	0.958	0.972	0.930	0.968									
	C		0.2	sample 1	0.138	0.168	0.172	0.151	0.162	0.200	2.5	8.4	79				
				sample 2	0.138	0.165	0.165	0.155	0.171								
		1	sample 1	0.831	0.919	0.685	0.876	0.716									
			sample 2	0.797	0.900	0.706	0.866	0.712									
		D	0.2	sample 1	0.172	0.175	0.218	0.236	0.231					0.202	6.0	17.3	101
				sample 2	0.177	0.145	0.195	0.241	0.226								
	1		sample 1	0.985	0.956	1.035	1.048	1.057									
			sample 2	0.996	0.853	1.042	1.039	1.044									
	E		0.2	sample 1	0.232	0.225	0.234	0.241	0.228	0.232	1.0	2.6	116				
				sample 2	0.226	0.225	0.235	0.238	0.232								
		1	sample 1	1.053	1.120	1.153	1.120	1.087									
			sample 2	0.982	1.136	1.149	1.078	1.136									
		F	0.2	sample 1	0.132	0.148	0.141	0.141	0.141					0.141	1.7	5.0	70
				sample 2	0.132	0.153	0.135	0.142	0.142								
	1		sample 1	0.920	0.913	0.955	0.910	0.889									
			sample 2	0.948	0.950	0.958	0.932	0.925									
TBA (57)	A		0.2	sample 1	0.203	0.180	0.182	0.184	0.200	0.190	1.1	5.1	95				
				sample 2	0.198	0.183	0.186	0.185	0.201								
		1	sample 1	0.977	0.971	0.954	0.977	0.960									
			sample 2	1.036	0.969	0.948	0.966	0.978									
		B	0.2	sample 1	0.192	0.187	0.192	0.190	0.184					0.190	1.2	1.9	95
				sample 2	0.195	0.187	0.195	0.192	0.189								
	1		sample 1	1.003	0.968	1.004	0.952	0.942									
			sample 2	1.010	0.950	0.963	0.934	0.968									
	C		0.2	sample 1	0.145	0.177	0.176	0.163	0.162	0.166	3.1	7.4	83				
				sample 2	0.147	0.174	0.170	0.168	0.176								
		1	sample 1	0.879	0.935	0.862	0.886	0.871									
			sample 2	0.852	0.921	0.890	0.875	0.907									
		D	0.2	sample 1	0.193	0.187	0.247	0.258	0.226					0.219	3.4	14.2	109
				sample 2	0.199	0.175	0.230	0.255	0.217								
	1		sample 1	0.981	0.980	1.040	0.954	1.044									
			sample 2	0.996	0.867	1.083	1.015	1.023									
	E		0.2	sample 1	0.228	0.222	0.224	0.238	0.235	0.231	1.3	2.8	115				
				sample 2	0.228	0.224	0.233	0.238	0.238								
		1	sample 1	1.066	1.117	1.112	1.124	1.100									
			sample 2	0.983	1.145	1.125	1.076	1.125									
		F	0.2	sample 1	0.142	0.132	0.143	0.136	0.123					0.134	4.4	7.0	67
				sample 2	0.144	0.138	0.127	0.135	0.117								
	1		sample 1	0.917	0.893	0.961	0.926	0.872									
			sample 2	0.948	0.922	0.963	0.932	0.906									

#### D. 結論

ポリカーボネートを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装の材質試験である DPC 試験法及びアミン類試験法について改良法を検討し、その性能を評価した。

現行の DPC 試験法では、標準溶液中の DPC 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。この問題点を解消したうえで BPA(PH 及び BuPH を含む)も同時に分析可能な改良分析法を構築した。その性能を評価した結果、真度、精度ともに妥当な水準にある結果が得られ、改良分析法は規格の適否判定を行うための分析法として利用可能で有用であると考えられた。

現行のアミン類試験法では、TEA の揮散や TEA 及び TBA の器具類への吸着により、分析値の真度が低いことが指摘されている。この問題点を解消したうえで、さらに高い選択性が得られる質量分析計(MS)やタンデム型質量分析計(MS/MS)を利用した改良分析法を構築した。その性能を評価した結果、規格の適否判定を行うための分析法として利用可能で有用であると考えられた。ただし、十分な性能が得られな

い試験所もあったことから、引き続き器具類への吸着を低減させるための対処法を検討する必要があると考えられた。

以上の結果より、改良 DPC 分析法及び改良アミン類分析法ともに規格試験法として適用可能な性能を有していることが考えられ、告示試験法の代替分析法としての使用が期待される。

#### E. 参考文献

- 1) 佐藤信之：高分子材料，ぶんせき，557，192-197 (2021)
- 2) Haneishi N., Kaneko R., Uematsu Y., Kawamura Y. Analytical method of triethylamine and tributylamine in polycarbonate products. *Jpn. J. Food Chem. Safety*, 20(2), 114-118 (2013)
- 3) 化学物質と環境 平成 22 年度化学物質分析法開発調査報告書，環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課，413-460 (2011)
- 4) 化学物質と環境 平成 27 年度化学物質分析法開発調査報告書，環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課，851-877 (2016)