

令和 6 年度 厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品衛生検査施設等の検査の信頼性確保に関する研究

研究分担報告書

外部精度管理調査プログラム用適正試料の改善と開発に関する研究
ー器具・容器包装の原材料の材質別規格に関する調査試料作製検討(2)ー

研究代表者	渡辺 卓穂	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	副所長
研究分担者	梶原 三智香	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	室長
研究協力者	高坂 典子	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	室長
	平林 尚之	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	研究員
	池田 真季	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	研究員

研究要旨

食品衛生法第 4 条 6 項に、食品衛生とは、食品、添加物、器具及び容器包装を対象とする飲食に関する衛生をいうと定義されており、器具・容器包装は食品衛生の 3 本柱の 1 つと言える。これまでは、この食品衛生法第 7 条 1 項及び第 10 条の規定に基づき制定される「食品、添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示第 370 号）」で定める食品中の残留農薬基準や添加物の使用基準を参考に外部精度管理調査のための実施プログラムを検討してきた。本研究では「器具・容器包装」を対象に新たな外部精度管理調査プログラムの実施を試みるべく、カドミウムおよび鉛の調査試料を作製し、作製容器内（1 シート）内の均質性確認試験および作製容器間（10 シート間）の均質性および安定性確認試験を実施した。また、作製容器間の試験に用いた試料については溶解溶媒（ジクロロメタン）の残存率についても確認した。さらに今年度はそれらを用い、公的検査機関等（自治体および登録検査機関）25 機関を対象に当該試料の技能試験用試料としての妥当性を確認するため、食品衛生法において合成樹脂一般を対象とした一般規格の材質試験としてカドミウムおよび鉛の定量検査として室間共同試験（パイロットスタディ）を実施した。その結果、1 シート内の均質性確認試験におけるカドミウムおよび鉛は $42.8 \mu\text{g/g} \pm 1.18 \mu\text{g/g}$ ($n=10$) および $43.4 \mu\text{g/g} \pm 0.72 \mu\text{g/g}$ ($n=10$)、10 シート間の均質性確認試験では $43.0 \mu\text{g/g} \pm 1.45 \mu\text{g/g}$ ($n=10$) および $43.2 \mu\text{g/g} \pm 1.08 \mu\text{g/g}$ ($n=10$)、安定性確認試験では $42.1 \mu\text{g/g} \pm 1.65 \mu\text{g/g}$ ($n=10$) および $42.1 \mu\text{g/g} \pm 1.30 \mu\text{g/g}$ ($n=10$) であり、いずれもカドミウムおよび鉛で良好な均質性および安定性が得られ、理論作製濃度（カドミウムおよび鉛各 $50 \mu\text{g/g}$ ）に対していずれの重金属も 80%以上の回収が得られた。また溶解溶媒の残存率は、均質性確認試験では 2.17～3.13%、安定性確認試験では 1.65～1.99%といずれも低い残存性が示された。パイロットスタディで 25 機関から回収したデータの統計解析および評価法は、当財団が実施している食

品衛生外部精度管理調査で採用している手法を用いた。すなわち、各検査機関の報告値の機関別平均値の平均値を付与値として、得られた標準偏差を用いて算出する z -スコアおよび $\bar{X}-R$ 管理図を代用する方法により評価した。 z -スコアについては参考として、ロバスト方式による解析も行った。解析の結果、機関間で前処理方法や測定機器等の採用手法の相違があるものの、ヒストグラムにおいては概ね正規分布を示し、正規確率プロット中のデータ分布においてもいずれの測定対象物質でも概ね直線状に分布しており、妥当な結果が得られたと考えられた。以上より、本作製による調査試料は外部精度管理用調査試料として、各機関が一般的に用いる各種試験法に対応可能な堅牢性を有し、十分に適用できることが示唆された。今後は、理論作製濃度を変えたパイロットスタディを検討する。

A. 研究目的

厚生省告示第370号で規定される器具及び容器包装に関する規格基準には、「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格」、「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格」、「E 器具又は容器包装の用途別規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」があり、この中でも「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格」の合成樹脂製器具・容器包装の全合成樹脂に共通して規定される材質試験としてのカドミウムおよび鉛の規格に着目した。昨年度の検討では、ABSペレットおよびASペレットを用いて作製したシート状試料のカドミウムおよび鉛の濃度確認および残留溶媒測定を行った。検討結果から、試料基材にABSペレット、作製容器にステンレス製バットを用いることで濃度確認では1シート内の部位による濃度差が小さく良好な結果が得られ、残留溶媒測定では、ポリマーの溶解に用いる有機溶媒（以下、溶解溶媒）残存率を室温下で減圧乾燥することにより低減化が可能であることが示唆された。今年度はこれらの結果から

ABSペレットのシート状試料を作製し、パイロットスタディとして室間共同試験を行った。なお、調査試料の品質評価として1個の作製容器内（1シート）のカドミウムおよび鉛の均質性の確認試験、また、10個の作製容器間（10シート）のカドミウムおよび鉛の均質性および安定性の確認試験を行うと同時にジクロロメタンの残留溶媒測定を実施した。

B. 方法

1. 試料基材、器材、試薬および標準品

試料基材に、ABS ペレットとしてデンカABS（電気化学工業）を用いた。

器材として作製容器に、ステンレス製バット（外寸 21.7 cm×17.6 cm×3.0 cm、アズワン、以下、ステンレスバット）を用いた。同じく器材としてシート状の試料作製に、ろ紙（No. 2、ADVANTEC）、セラミックガラス板（アズワン）および垂平器を用いた。

試料基材の溶解溶媒に、ジクロロメタン（試薬特級、富士フイルム和光純薬）を用いた。

ポリマーに添加する標準品として、カドミウムは 5000 µg/g Cadmium (Base Oil 75、SPEX CertiPrep)、鉛は 5000 µg/g Lead (Base Oil 75、SPEX CertiPrep) を用いた。

2. 使用機器

調査試料作製用機器として、Fisher Scientific 製マグネチックスターラー (Isotemp) を、秤量には、メトラー・トレド製電子天秤 (PR803) およびタニタ製デジタルクッキングスケール (KD-321) を、減圧乾燥には東京理化器械製真空定温乾燥器 (VOS-310C) を用いた。

3. 調査試料の作製

作製法の概略を図1に示す。

試料基材のポリマー質量に対して目的となる容量の溶解溶媒をとり、これにカドミウムおよび鉛標準液を添加し、均質な標準溶液添加溶解溶媒を調製した。これにポリマーを添加し、溶解して均質なポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をステンレスバットの作製容器に一定量を分注した後、ろ紙 (1枚) およびセラミックガラス板の順で作製容器を覆い、局所排気装置内で自然乾燥により溶解溶媒を揮発させた。その後、作製容器から取り出し、減圧乾燥し、シート状の調査試料を作製した (理論作製濃度カドミウムおよび鉛各 50 µg/g)。

作製用容器への分注量は、乾燥後、ポリマー相当量として 25 g となるように分注し、分注した作製容器は垂平に静置できるように予め確認・調整した。シート状試料作製後は恒量 (秤量前後の質量差 0.1w/w%以下) となるまで自然乾燥 (室

温) し、それ以降はデシケータ (シリカゲル) および真空定温乾燥器を用いて減圧下で3回乾燥 (室温、5 hr/回) した。

4. 調査試料の品質評価

1) 1シート内の均質性確認試験

調査試料について1容器 (1シート) 内の均質性について確認した。分析試料は1容器 (1シート) を10分画 (図2) し、外部委託先に送付した (測定は1分画につき、 $n=2$)。送付の際は、アルミホイルで包み、チャック付ビニール袋に入れて送付した (常温便)。測定は外部委託先の方法 (硫酸を用いた乾式灰化後、ICP-OESによる測定) により行った。均質性の確認は、Journal of AOAC International, Vol. 76, No. 4, 926-940 (1993) の方法に従い、一元配置分散分析 (F検定) により評価した (Microsoft Excel)。

2) 10シート間の均質性確認試験および安定性確認試験

調査試料について、均質性 (作製直後) および安定性確認試験 (検査機関からのデータ回収後) を実施した。分析試料は1容器 (1シート) を10分画し、各シートにつき1分画を外部委託先に送付した (測定は1分画につき、 $n=2$)。送付は、4.1) と同様とした (常温便)。測定および均質性の確認は 4.1) と同様とし、安定性の確認は、JIS Z 8405:2021 (ISO 13528:2015) 試験所間比較による技能試験のための統計的方法、附属書B (規定) 試料の均質性試験および安定性確認試験、B.5 安定性確認の評価基準により評価した。

3) 調査試料の残留溶媒測定

分析試料は4.2) で用いた試料と同一とし、均質性確認試験時は1分画につき、 $n=1$ で測定することとし、安定性確認試験時はランダムに選択した3分画とした。送付は、4.1) と同様とし（常温便）、測定は外部委託先の方法（*N,N*-ジメチルホルムアミドで溶解後、GCによる測定）により行った。

5. パイロットスタディ（室間共同試験）

器具・容器包装検査のパイロットスタディとして公的機関等25機関を対象に室間共同試験を実施した。検査機関には調査試料を1セット（約2 g/シート、3シート）ずつ配付〔2024年10月29日発送、ヤマト運輸宅急便コンパクト〕した。測定対象物質はカドミウムおよび鉛とし、いずれか一方での参加も可能とした。試料処理および測定操作は各機関の方法で実施することとし、併行分析数を5とした。検査結果報告、経過記録およびアンケートは専用フォームでの電子回収とし、測定結果の生データは専用の返信用封筒で回収した。なお、検査結果等の提出期限は2024年12月13日とした。

6. データの解析

解析は当財団が実施している食品衛生外部精度管理調査で採用している以下①に述べる従来方式による手法を主に、参考として、②ロバスト方式による解析を行った。また、経過記録およびアンケートについてもとりまとめ、解析を行った。

①従来方式（算術平均値および標準偏差を用いた評価方法）

各検査機関よりデータを回収後、データ・クリーニング（添加量の1/10以下および10倍以上の報告値を除外）を行い、この範囲外となる報告値および欠測値のある報告値（5個未満）については、以後の解析対象から除外した。次いで各検査機関間および検査機関内の変動について $\bar{X}-R$ 管理図を代用する方法で観察した後、各検査機関からの報告値の平均値について、基本統計量、順序統計量、ヒストグラムおよび正規確率プロットを作成することによりデータ全体の様相を把握した。分布に極端な歪みや尖りが観察された場合には2シグマ（総平均値 $\pm 2 \times$ 標準偏差）以上の値を報告した検査機関を除外した後、同様の処理を行った。最終的に各検査機関の z -スコアと $\bar{X}-R$ 管理図に基づいて各検査機関の解析を行った。

②ロバスト方式（Huber's H15のロバスト平均値およびロバスト標準偏差を用いた評価方法）

①で得られた解析対象データについて、IUPAC、AOAC、ISO等により提唱されているロバスト統計量のうち、Huber's Proposal 2を用いたロバスト方式により、メジアン $\pm$ メジアン $\times 50\%$ の範囲を超える報告値を除外した後、ロバスト統計量に基づく z -スコアを算出し、各検査機関の評価（参考値）を行った。

（倫理面への配慮）

特定化学物質（第2類分類）の使用に際し、使用者への暴露、環境への発散およ

び漏洩の防止に努めた。有機溶媒を取扱う際は、ドラフト内等、局所排気装置を使用し、保護具を着用して極力暴露に留意して行った。

C. D. 研究結果および考察

1. 調査試料の作製

シート状試料を10容器分（10シート）作製し、1容器（1シート）につき10分画とした。調査試料1個当たり約6 gとなるようにシート状試料を切り出し薬包紙で包み、チャック付ビニール袋に入れて包装した。

2. 調査試料の品質評価

1 シート内の均質性確認試験の結果を表1に、10シート間の均質性確認試験の結果を表2に、また10シート間の安定性確認試験の結果を表3に示す。

1) 1シート内の均質性確認試験

一元配置分散分析による1シート内の均質性の判定は、評価基準であるF値<F境界値（3.020）、かつP-値>0.05を満たし、均質であると判断した。

2) 10シート間の均質性確認試験および安定性確認試験

一元配置分散分析による調査試料の均質性の判定は、評価基準であるF値<F境界値（3.020）、かつP-値>0.05を満たし、10個の異なる容器で作製したシートは同等であり本作製で均質であると判断した。また、検査機関からの結果回収後に実施した安定性確認試験では、JIS Z 8405:2021（ISO 13528:2015）附属書B.5 安定性確認の評価基準の評価式が成立したため調査期間中の安定性にも問

題はなかったと判断した。

3) 調査試料の残留溶媒測定

結果を表4～5に示す。

測定結果より、均質性確認試験時の10試料は2.17～3.13%とばらつきは小さく、いずれのシートも95%以上の溶媒は揮散したと考えられた。安定性確認試験時の3試料も1.65～1.99%であり、均質性確認試験時の結果と同様の傾向が見られた。経時変化によって安定性確認試験時の測定結果でより低い残存率となった。

3. 室間共同試験

対象とした全25機関から結果を回収した。測定対象物質はカドミウムおよび鉛のうち、いずれか一方での参加も可能としたが、すべての機関において両測定対象物質の結果が報告された。解析の結果および評価一覧を図3～10および表6～7に、報告値の相関性を図11に示す。

4. データの解析

25機関から回収した結果より解析を行った。カドミウムの結果を表6に、鉛の結果を表7に示す。いずれにおいても、データ・クリーニングおよび欠測値により除外される機関はなかった。

① 従来方式

2シグマ処理により両測定対象物質において同一の1機関が低値側で除外された。

他の24機関について検査機関内の変動を $\bar{X}-R$ 管理図を代用する方法で観察した（図5、8）。

カドミウムについて、 $\bar{X}$ 管理図において低値側で管理限界外となった2機関の機関別平均値は理論作製濃度の50 $\mu\text{g/g}$ に対し

て32.16 µg/g、33.86 µg/gといずれも70%未満であった。この機関はR管理図でも同様に管理限界外であり、各検査機関 ($n=5$) 内の最大値と最小値の差は管理限界線4.5 µg/gに対して22.6 µg/gおよび18.4 µg/gと約4~5倍の値が報告された。一方、鉛についても、 $\bar{X}$ 管理図、R管理図ともにカドミウムと同一の2機関が低値側で管理限界外となった。この2機関の機関別平均値は理論作製濃度の50 µg/gに対して31.74 µg/gおよび32.52 µg/g、各検査機関 ($n=5$) 内の最大値と最小値の差は16.3 µg/gおよび16.7 µg/gであり、2機関ともに $n=5$ の各測定値において、カドミウムと同様の濃度の傾向が見られた。 $\bar{X}$ -R管理図において2機関が $\bar{X}$ 管理図およびR管理図のいずれも管理限界外となった。両機関の共通点としてカドミウムおよび鉛で共通の前処理をしており、試料1 g以上を採取し、乾式灰化法において、450°Cで約20時間の灰化を行っていた。均質性確認試験において機関に配付した試料全体の代表となるよう抽出した試料において、良好な均質性が確認されていることから、これらは前処理を含む定量のプロセスに問題があった可能性が考えられた。

機関別平均値について、ヒストグラムおよび正規確率プロットを作成した (図3~4)。図中のデータ分布を観察したところ、いずれの測定対象物質においても概ね直線状に分布しており、おおよそ正規分布であると考えられた。

z -スコアは、機関別平均値の平均値を付与値としてみなし、この平均値と従来方式における参加機関の標準偏差を用

いて算出した。その結果、管理限界外機関数は、 $2 \leq |z\text{-スコア}| < 3$ に該当する機関がカドミウムで3機関、鉛で2機関であった。これら該当機関のうち2機関はカドミウムおよび鉛いずれも管理限界外であった。カドミウムにおいて1機関が高値側で z -スコアが管理限界外となったが、カドミウムに対応する鉛の報告値には相関が見られず、カドミウムにおいて、 $n=5$ の報告値とも理論作製濃度を上回った原因は明らかにならなかった。なお、いずれにおいても $|z\text{-スコア}| \geq 3$ に該当する機関はなかった。

報告値の相関性について、カドミウムと鉛の両方で正の相関が認められ、類似した傾向の測定値 (すなわちカドミウムにおいて平均値よりも高い値を報告した検査機関では、鉛においても高い値を報告した、あるいは両方で低めの値を報告した) となる検査機関が多かった。なお、カドミウムと鉛ともに管理限界外となった検査機関は、 z -スコア、 $\bar{X}$ 管理図ともに2機関認められた。

② ロバスト方式

ロバスト方式についても①と同様にヒストグラムおよび正規確率プロットを作成した (図3~4)。なお、ロバスト方式の図中の青線は、解析手順に従い一定範囲を超えたデータを置換した後の最小値および最大値を示す。ロバスト方式により解析した結果、いずれもメジアン・クリーニングで1機関が除外され、当該機関は①従来方式で2シグマ処理により除外された機関と同一であった。得られたロバスト平均値を付与値としてみなし、この平均値とロバスト標準偏差を用いて z -ス

コアを算出したところ、管理限界外機関数は、 $2 \leq |z\text{-スコア}| < 3$ に該当する機関がカドミウム、鉛ともに2機関、 $|z\text{-スコア}| \geq 3$ に該当する機関がカドミウムで2機関であり、鉛では該当する機関はなかった。

なお参考として、表8～10に本調査研究における採用手法の質問内容一覧および表11～13に採用手法の度数表を示す。

E. 結論

「食品、添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）」で定める「器具・容器包装」の規格として、本研究では「器具・容器包装」を対象に新たな外部精度管理調査プログラムの実施を試みるべく、昨年度の検討結果より食品衛生法において合成樹脂一般を対象とした一般規格の材質試験として室間共同試験（パイロットスタディ）を実施し以下の結論を得た。

作製した試料は、1個の作製容器内および10個の作製容器間のいずれでもカドミウムおよび鉛で良好な均質性および安定性が得られた。作製直後に行った均質性確認試験で得られた各濃度（平均値）は理論作製濃度に対し、いずれも回収率80%以上であり、作製濃度のコントロールも可能であると考えられた。この方法で作製した調査試料を用いて室間共同試験を実施した結果、正規確率プロット中のデータ分布においてもいずれの測定対象物質でも概ね直線状に分布しており、妥当な結果が得られたと考えられた。また、試料採取量が0.1 g以上0.3 g未満で3機関、0.5 g以上0.7 g未満で3機関あり、公定法

の1 gより少量であったが、いずれの機関でもカドミウムおよび鉛ともに $n=5$ のばらつきに問題なく、 $n=5$ の平均値も妥当な結果であった。今回の25機関中、1機関がエネルギー分散型蛍光X線装置による定量値を報告していたが、特に鉛において理論作製濃度とよく一致していた。カドミウムにおいても全体で見ると高濃度側の測定値を報告しており、理論作製濃度に近似する傾向があった。この傾向は1機関のみのデータであり、今後も蛍光X線装置によるデータの蓄積は必要である。全体25機関で使用された測定装置は原子吸光分光光度計（フレイム方式）が12機関で最も多く、次いで、ICP-OESが9機関、ICP-MSが3機関、蛍光X線装置が1機関であった。データ数は異なるが本調査研究結果では、原子吸光分光光度計、ICP-OESおよびICP-MSの装置において、報告値に明らかな差は認められなかった。これらの結果より、本作製による調査試料は外部精度管理用調査試料として各機関が一般的に用いる各種試験法に対応可能な堅牢性を有し、十分に適用できることが示唆された。

以上より、今後は、理論作製濃度を変えて同様に試料を作製し、これらのカドミウムおよび鉛の均質性および安定性の確認試験を行い、本試料を用いたパイロットスタディの実施を計画する。

F. 健康危険情報

ポリマーの溶解溶媒に特定化学物質（第2類物質）である、ジクロロメタンを使用した。安全保護具を着用の上、局所排気装置内で操作を行った。

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

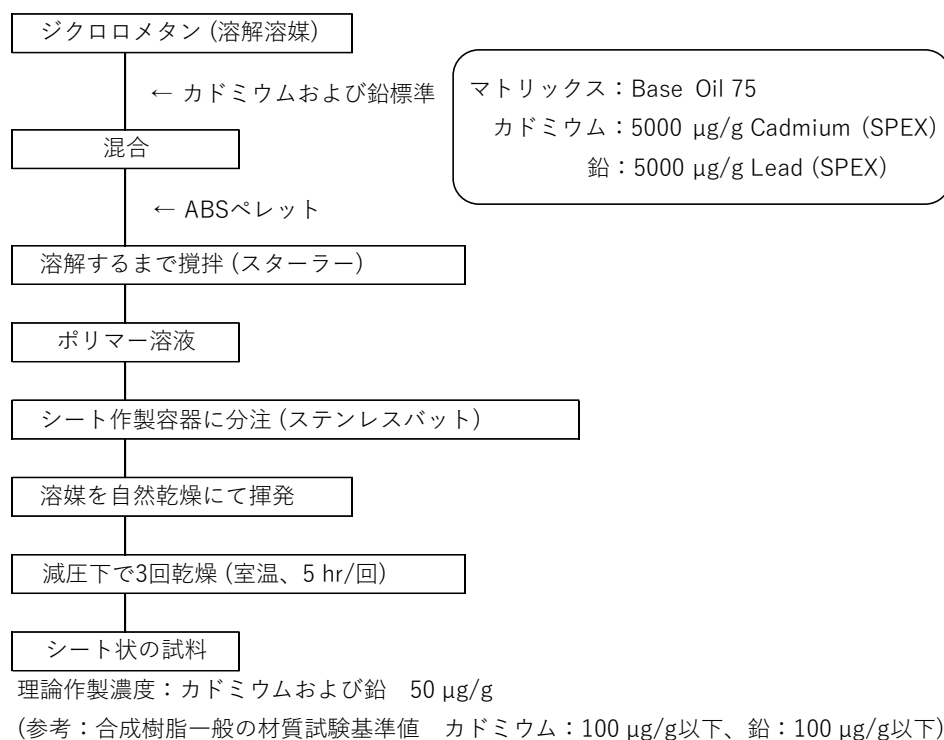


図1 シート状試料の作製法概要

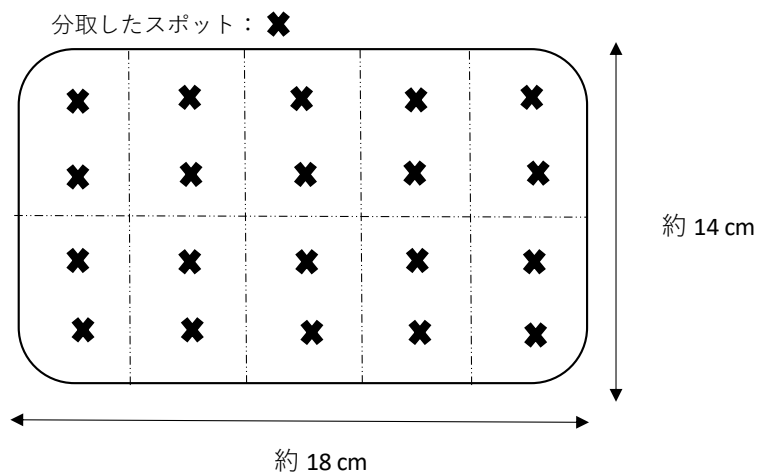
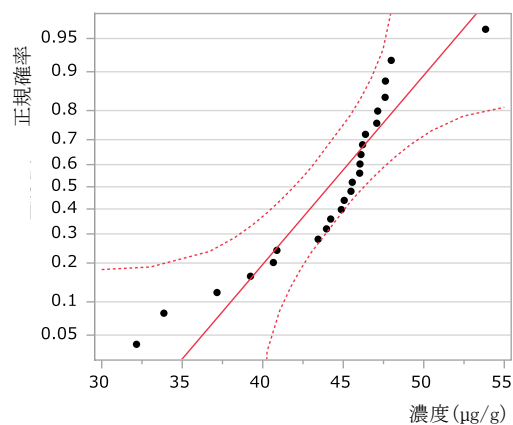
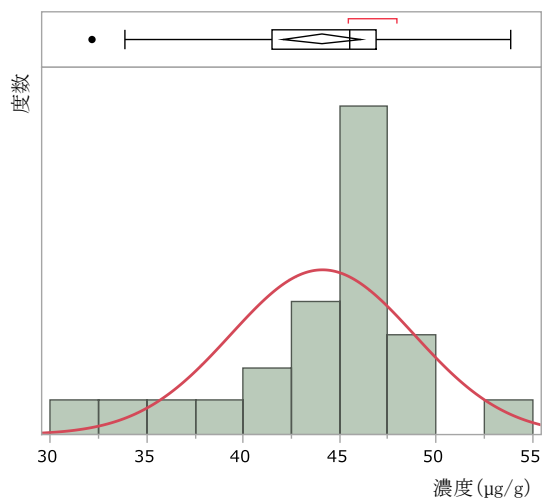
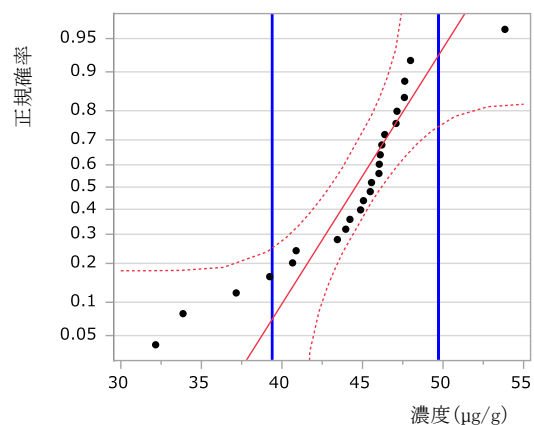
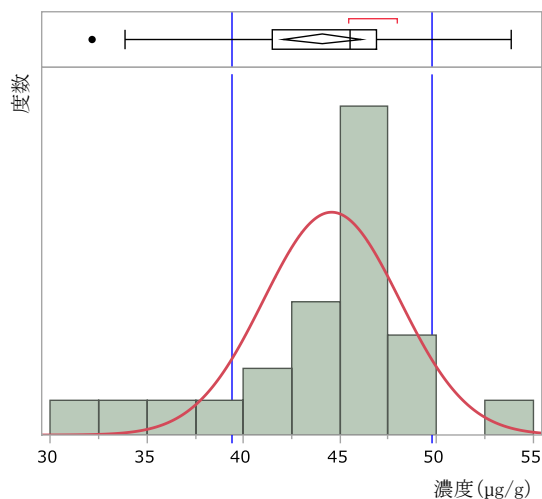


図2 1個の作製容器内 (1シート) の均質性確認試験用の分画
および採取したスポット



(有効機関数:24機関)
(2シグマ処理除外機関数:1機関)

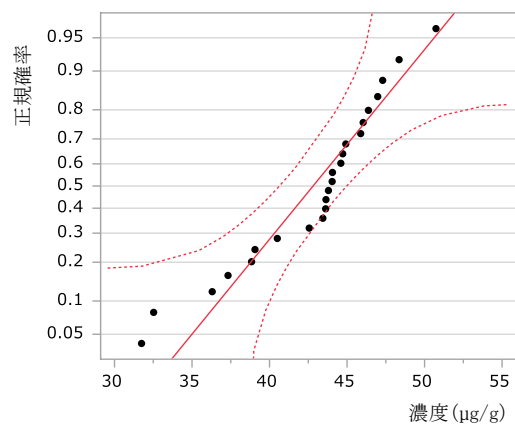
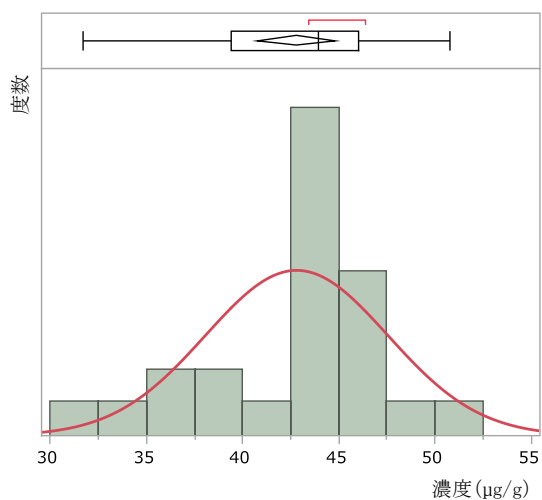
従来方式



(有効機関数:24機関)
(メジアン・クリーニング除外機関数:1機関)

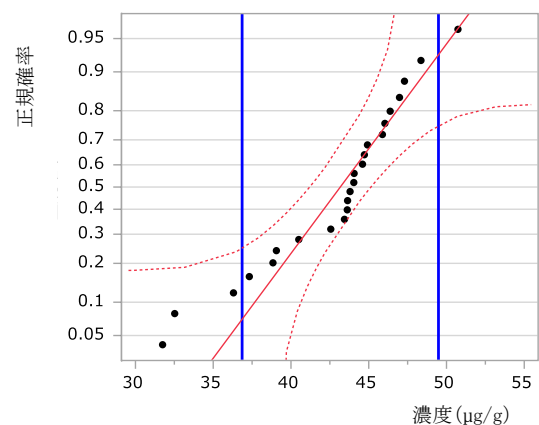
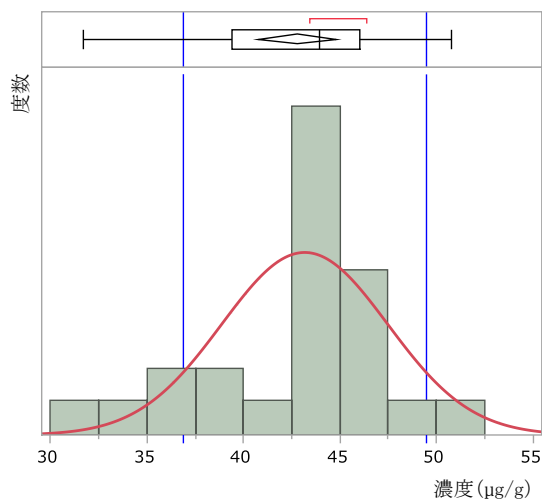
ロバスト方式

図3 カドミウムの定量におけるヒストグラムおよび正規確率プロット



(有効機関数:24機関)
(2シグマ処理除外機関数:1機関)

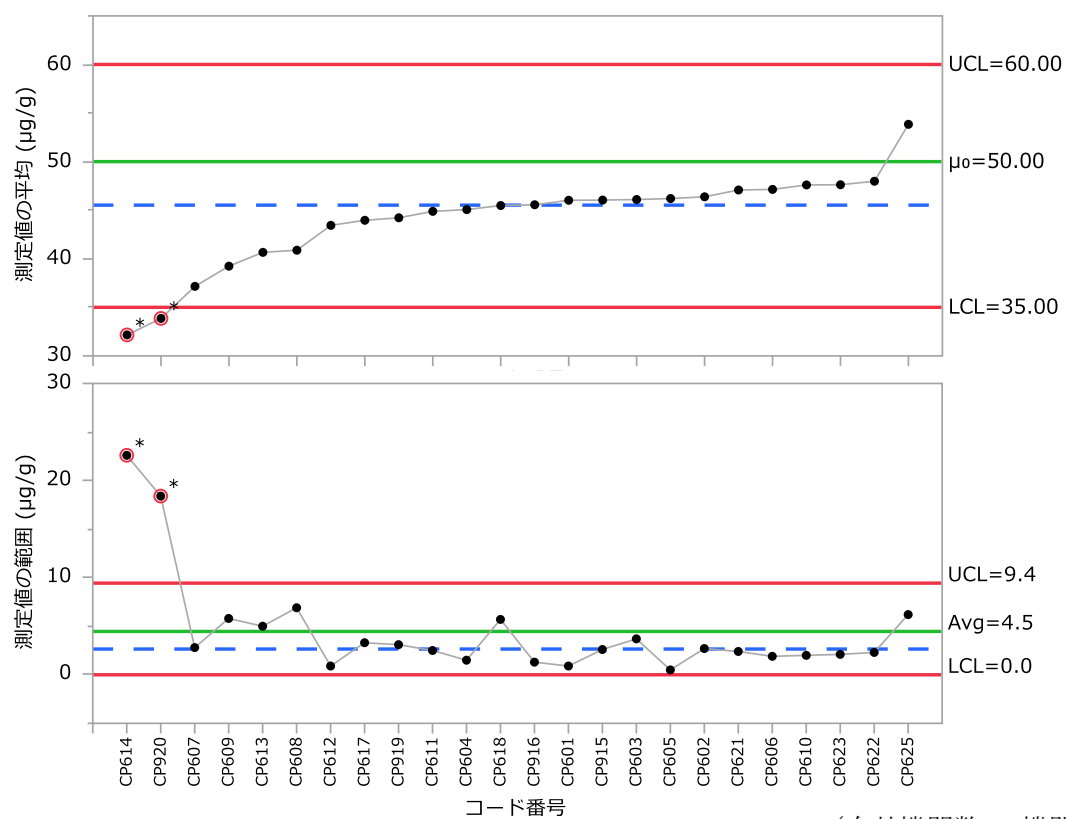
従来方式



(有効機関数:24機関)
(メジアン・クリーニング除外機関数:1機関)

ロバスト方式

図4 鉛の定量におけるヒストグラムおよび正規確率プロット



(有効機関数:24機関)

(2シグマ処理除外機関数:1機関)

$\bar{X}$ 管理図における μ_0 は添加濃度 (50.0 µg/g)、UCL は上部管理限界線 (添加濃度の 120 % : 60.00 µg/g)、LCL は下部管理限界線 (添加濃度の 70 % : 35.00 µg/g)、 R 管理図における UCL は管理限界線を示す。

図 5 カドミウムの定量における $\bar{X}-R$ 管理図

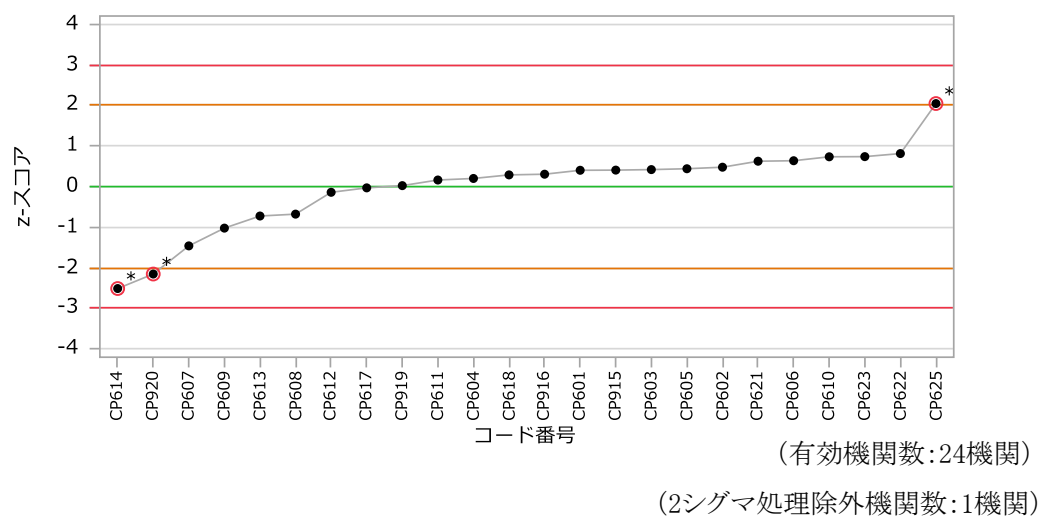


図6 カドミウムの定量における従来方式での z スコアの順位

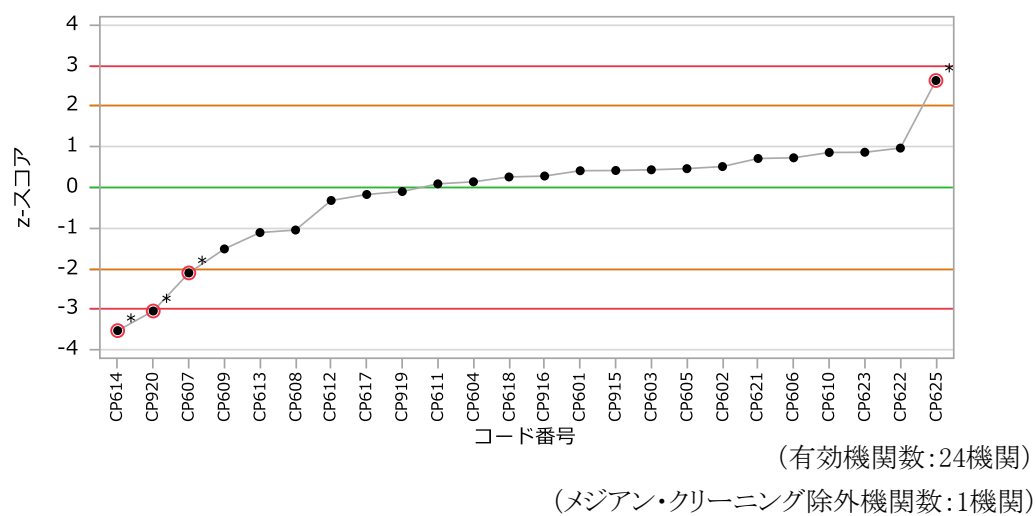
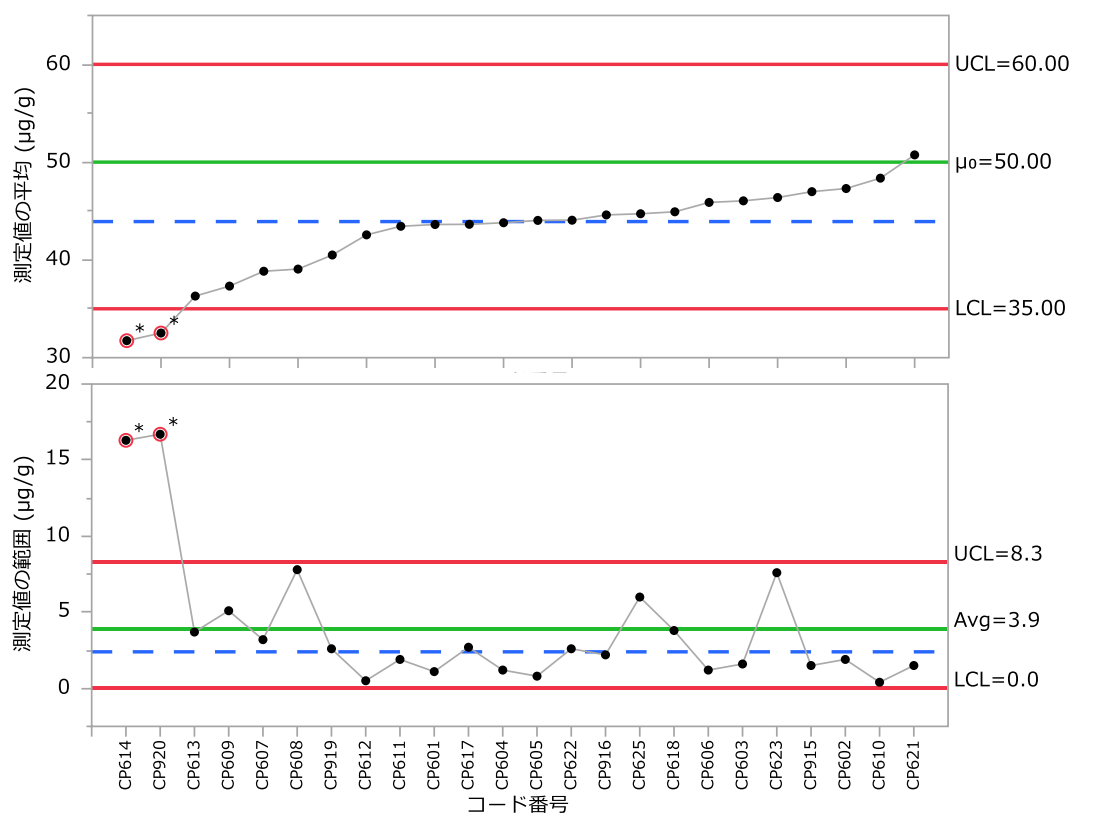


図7 カドミウムの定量におけるロバスト方式での z スコアの順位



(有効機関数:24機関)

(2シグマ処理除外機関数:1機関)

$\bar{X}$ 管理図における μ_0 は添加濃度 (50.0 $\mu\text{g/g}$)、UCL は上部管理限界線 (添加濃度の 120 % : 60.00 $\mu\text{g/g}$)、LCL は下部管理限界線 (添加濃度の 70 % : 35.00 $\mu\text{g/g}$)、 R 管理図における UCL は管理限界線を示す。

図 8 鉛の定量における $\bar{X}-R$ 管理図

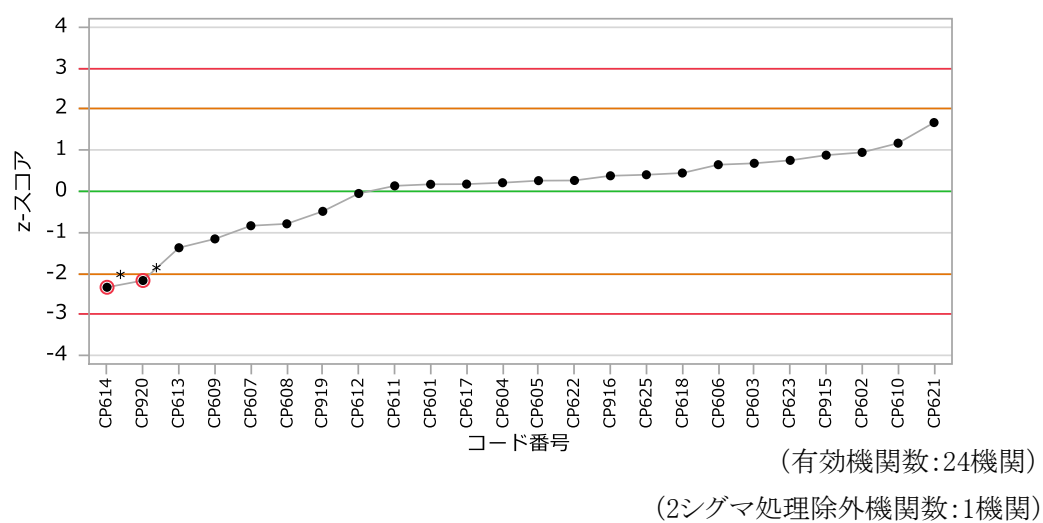


図 9 鉛の定量における従来方式での z スコアの順位

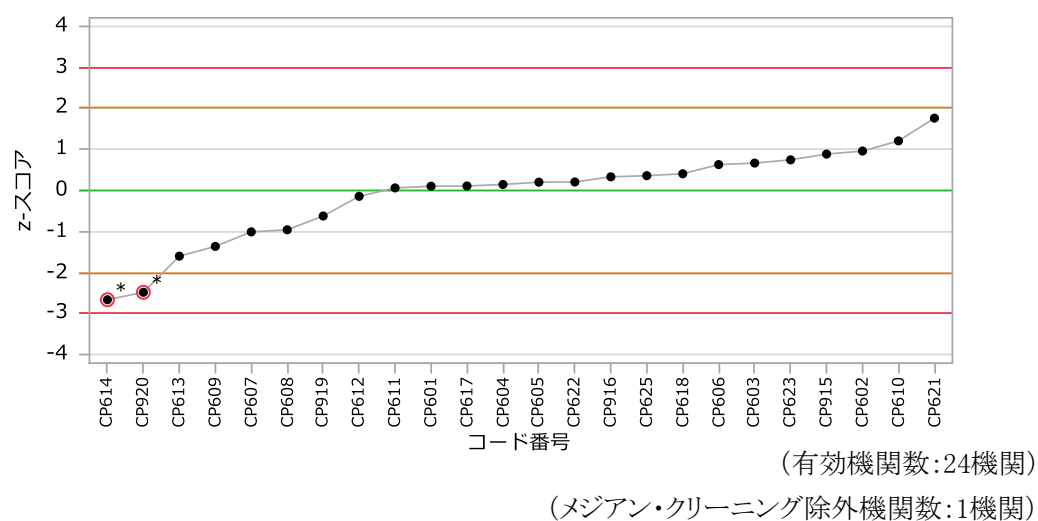


図 10 鉛の定量におけるロバスト方式での z スコアの順位

表1 1シート内の均質性確認試験結果

	カドミウム	鉛
理論作製濃度 (μg/g)	50	50
平均濃度 (μg/g)	42.8	43.4
標準偏差 (μg/g)	1.2	0.7
相対標準偏差 (%)	2.8	1.7
回収率 ^{*1} (%)	86	87
F値	2.463	0.392
P-値	0.088	0.913
F境界線	3.020	3.020

1シートを10分画し、各 $n=2$ で測定

*1：平均濃度を理論作製濃度で除した百分率、%

表2 作製容器間の均質性確認試験結果

	カドミウム	鉛
理論作製濃度 (μg/g)	50	50
平均濃度 (μg/g)	43.0	43.2
標準偏差 (μg/g)	1.5	1.1
相対標準偏差 (%)	3.4	2.5
回収率 ^{*1} (%)	86	86
F値	0.706	1.093
P-値	0.694	0.442
F境界線	3.020	3.020

1シートを10分画し、各シート1分画について各 $n=2$ で測定

*1：平均濃度を理論作製濃度で除した百分率、%

表3 作製容器間の安定性確認試験結果

	カドミウム	鉛
理論作製濃度 (μg/g)	50	50
平均濃度 (μg/g)	42.1	42.1
標準偏差 (μg/g)	1.7	1.3
相対標準偏差 (%)	3.9	3.1
F値	2.503	2.712
P-値	0.085	0.068
F境界線	3.020	3.020
均質性と安定性の 平均濃度差 ^{*2}	0.9	1.1
$0.3\sigma_{pt}$ ^{*2}	1.44	1.41
評価式の成立/不成立 ^{*2}	成立	成立

データ回収後に10試料につき、各 $n=2$ で測定

*2：JIS Z 8405:2021 (ISO 13528:2015) 附属書B B.5 安定性確認の評価基準 の評価式による
 $| \text{均質性と安定性の平均濃度差} | \leq 0.3\sigma_{pt}$ の評価式が成立する場合、安定性があると評価した
 σ_{pt} には検査機関の標準偏差（従来方式）を用いた

表4 均質性確認試験時の残留溶媒測定結果

シート No.	残存率 (%)
1	2.93
2	2.17
3	3.13
4	2.73
5	2.62
6	2.91
7	3.05
8	3.00
9	2.97
10	2.84
平均値 (%)	2.84

10シートにつき、各n=1で測定

表5 安定性確認試験時の残留溶媒測定結果

シート No.	残存率 (%)
1	1.78
2	1.99
3	1.65
平均値 (%)	1.81

均質性確認試験時の試料をランダムに3シート選択し、各n=1で測定

表6 カドミウムの定量における各検査機関の報告値および評価

	コード番号	報告値1 ($\mu\text{g/g}$)	報告値2 ($\mu\text{g/g}$)	報告値3 ($\mu\text{g/g}$)	報告値4 ($\mu\text{g/g}$)	報告値5 ($\mu\text{g/g}$)	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/g}$)	$\bar{x}$ 評価	R ($\mu\text{g/g}$)	R 評価	Z-スコア (従来法)	Z-スコア評価 (従来法)	Z-スコア (ロバスト法)	Z-スコア評価 (ロバスト法)
1	CF624†	10.9	11.3	11.9	11.8	10.5	11.28	不満足	1.4	満足	(-6.9)	不満足	(-9.4)	不満足
2	CF614	21.7	41.4	21.6	31.9	44.2	32.16	不満足	22.6	不満足	-2.5	疑わしい	-3.5	不満足
3	CF920	29.1	40.0	23.6	34.6	42.0	33.86	不満足	18.4	不満足	-2.2	疑わしい	-3.0	不満足
4	CF607	36.0	36.4	38.8	36.8	37.8	37.16	満足	2.8	満足	-1.5	満足	-2.1	疑わしい
5	CF609	38.8	37.2	37.0	42.8	40.4	39.24	満足	5.8	満足	-1.0	満足	-1.5	満足
6	CF613	39.7	40.7	40.5	43.7	38.7	40.66	満足	5.0	満足	-0.7	満足	-1.1	満足
7	CF608	39.1	39.0	40.6	39.8	45.9	40.88	満足	6.9	満足	-0.7	満足	-1.0	満足
8	CF612	43.3	43.1	44.0	43.3	43.5	43.44	満足	0.9	満足	-0.1	満足	-0.3	満足
9	CF617	42.6	45.4	44.7	45.0	42.1	43.96	満足	3.3	満足	0.0	満足	-0.2	満足
10	CF919	45.5	43.7	42.4	44.4	45.1	44.22	満足	3.1	満足	0.0	満足	-0.1	満足
11	CF611	45.6	45.1	45.4	45.2	43.1	44.88	満足	2.5	満足	0.2	満足	0.1	満足
12	CF604	45.9	45.3	44.8	44.4	44.9	45.06	満足	1.5	満足	0.2	満足	0.1	満足
13	CF618	43.5	47.2	49.0	44.4	43.3	45.48	満足	5.7	満足	0.3	満足	0.3	満足
14	CF916	44.8	45.8	45.6	46.1	45.5	45.56	満足	1.3	満足	0.3	満足	0.3	満足
15	CF601	46.5	46.1	46.1	45.8	45.6	46.02	満足	0.9	満足	0.4	満足	0.4	満足
16	CF915	45.2	44.9	45.1	47.5	47.5	46.04	満足	2.6	満足	0.4	満足	0.4	満足
17	CF603	46.9	47.8	44.1	47.0	44.7	46.10	満足	3.7	満足	0.4	満足	0.4	満足
18	CF605	46.2	45.9	46.4	46.2	46.3	46.20	満足	0.5	満足	0.4	満足	0.5	満足
19	CF602	47.1	45.7	47.5	46.8	44.8	46.38	満足	2.7	満足	0.5	満足	0.5	満足
20	CF621	47.1	47.9	48.2	45.8	46.4	47.08	満足	2.4	満足	0.6	満足	0.7	満足
21	CF606	45.9	47.0	47.4	47.6	47.8	47.14	満足	1.9	満足	0.6	満足	0.7	満足
22	CF610	48.0	48.0	46.0	48.0	48.0	47.60	満足	2.0	満足	0.7	満足	0.9	満足
23	CF623	46.7	47.8	47.8	48.8	47.0	47.62	満足	2.1	満足	0.7	満足	0.9	満足
24	CF622	48.0	49.3	48.2	47.4	47.0	47.98	満足	2.3	満足	0.8	満足	1.0	満足
25	CF625	55.3	57.7	52.9	51.5	51.8	53.84	満足	6.2	満足	2.0	疑わしい	2.6	疑わしい

†は2シグマ処理またはメジアン・クリーニングにて除外された機関、(Z-スコア)は参考値

$\bar{x}$ 評価 満足: $\text{LCL} \leq \bar{x} \leq \text{UCL}$ 不満足: $\bar{x} < \text{LCL}$ または $\text{UCL} < \bar{x}$

R 評価 満足: $R \leq \text{UCL}$ 不満足: $\text{UCL} < R$

Z-スコア評価 満足: $|Z\text{-スコア}| < 2$ 、疑わしい: $2 \leq |Z\text{-スコア}| < 3$ 、不満足: $3 \leq |Z\text{-スコア}|$

表7 鉛の定量における各検査機関の報告値および評価

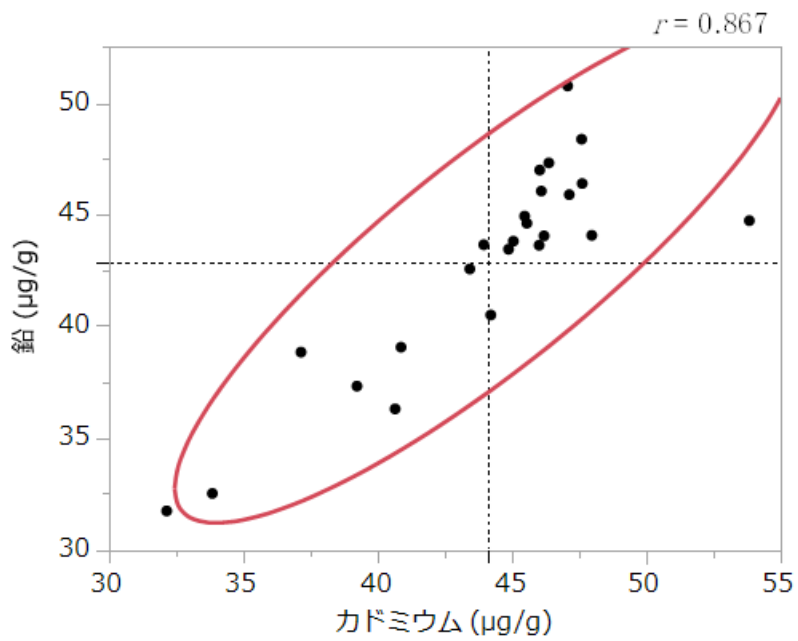
	コード番号	報告値1 (μg/g)	報告値2 (μg/g)	報告値3 (μg/g)	報告値4 (μg/g)	報告値5 (μg/g)	$\bar{x}$ (μg/g)	$\bar{x}$ 評価	R (μg/g)	R 評価	Z-スコア (従来法)	Z-スコア評価 (従来法)	Z-スコア (ロバスト法)	Z-スコア評価 (ロバスト法)
1	CP624	13.9	14.9	16.1	15.6	13.9	14.88	不満足	2.2	満足	(-5.9)	不満足	(-6.6)	不満足
2	CP614	23.1	39.4	23.2	33.8	39.2	31.74	不満足	16.3	不満足	-2.3	疑わしい	-2.7	疑わしい
3	CP920	26.3	39.4	24.1	32.0	40.8	32.52	不満足	16.7	不満足	-2.2	疑わしい	-2.5	疑わしい
4	CP613	38.5	37.3	34.8	35.1	35.8	36.30	満足	3.7	満足	-1.4	満足	-1.6	満足
5	CP609	37.0	35.8	35.3	40.4	38.1	37.32	満足	5.1	満足	-1.2	満足	-1.4	満足
6	CP607	37.6	38.9	38.9	38.0	40.8	38.84	満足	3.2	満足	-0.8	満足	-1.0	満足
7	CP608	37.7	37.1	38.3	37.3	44.9	39.06	満足	7.8	満足	-0.8	満足	-1.0	満足
8	CP919	41.8	39.8	39.2	40.6	41.1	40.50	満足	2.6	満足	-0.5	満足	-0.6	満足
9	CP612	42.9	42.4	42.4	42.4	42.7	42.56	満足	0.5	満足	-0.1	満足	-0.1	満足
10	CP611	44.3	43.6	42.4	44.0	42.9	43.44	満足	1.9	満足	0.1	満足	0.1	満足
11	CP601	44.2	43.7	43.6	43.1	43.5	43.62	満足	1.1	満足	0.2	満足	0.1	満足
12	CP617	42.7	44.7	44.2	44.6	42.0	43.64	満足	2.7	満足	0.2	満足	0.1	満足
13	CP604	44.3	43.9	44.0	43.1	43.7	43.80	満足	1.2	満足	0.2	満足	0.1	満足
14	CP605	44.1	44.4	44.1	43.6	44.0	44.04	満足	0.8	満足	0.3	満足	0.2	満足
15	CP622	43.5	43.1	43.4	44.6	45.7	44.06	満足	2.6	満足	0.3	満足	0.2	満足
16	CP916	43.7	45.9	45.1	44.4	43.9	44.60	満足	2.2	満足	0.4	満足	0.3	満足
17	CP625	40.8	45.8	43.7	46.5	46.8	44.72	満足	6.0	満足	0.4	満足	0.4	満足
18	CP618	44.8	45.7	46.6	44.7	42.8	44.92	満足	3.8	満足	0.4	満足	0.4	満足
19	CP606	45.2	45.8	46.2	45.8	46.4	45.88	満足	1.2	満足	0.6	満足	0.6	満足
20	CP603	46.3	46.8	46.4	45.5	45.2	46.04	満足	1.6	満足	0.7	満足	0.7	満足
21	CP623	44.4	45.4	51.2	43.6	47.3	46.38	満足	7.6	満足	0.8	満足	0.7	満足
22	CP915	47.3	47.6	47.4	46.1	46.5	46.98	満足	1.5	満足	0.9	満足	0.9	満足
23	CP602	48.4	47.4	46.8	47.4	46.5	47.30	満足	1.9	満足	0.9	満足	1.0	満足
24	CP610	48.2	48.2	48.6	48.6	48.2	48.36	満足	0.4	満足	1.2	満足	1.2	満足
25	CP621	50.1	50.6	50.5	50.9	51.6	50.74	満足	1.5	満足	1.7	満足	1.8	満足

†は2シグマ処理またはメジアン・クリーニングにて除外された機関、(Z-スコア)は参考値

$\bar{x}$ 評価 満足: $LCL \leq \bar{x} \leq UCL$ 不満足: $\bar{x} < LCL$ または $UCL < \bar{x}$

R 評価 満足: $R \leq UCL$ 不満足: $R > UCL$

Z-スコア評価 満足: $|Z-スコア| < 2$ 、疑わしい: $2 \leq |Z-スコア| < 3$ 、不満足: $3 \leq |Z-スコア|$



(有効機関数 : 24 機関)

図 11 器具・容器包装検査における報告値の相関性

図中の楕円は 2 変量正規分布と見なしたときの信頼度 95 % の確率楕円を示す。

表 8 本調査研究における採用手法の質問内容一覧 -1/3

- [Q1] 検査機関の情報（コード番号、検査機関名、ご担当者 部署・氏名）
- [Q2] 参加する項目の選択
① カドミウム ② 鉛
- [Q3] 検査結果入力（カドミウム検査結果 1～5、鉛検査結果 1～5、単位:μg/g）
検査結果は、統計処理の都合上、数字 3 桁でご入力ください（例:7.77、0.777、0.0777）
- [Q4] 主担当者の当該試験に係わる経験年数（月数は切り捨て）
① 0～1 年 ② 2～4 年 ③ 5～9 年 ④ 10 年以上
- [Q5] 検査期間（調査試料を採取した日、検査が終了した日）
- 前処理方法**
- 【 [Q2] で ① カドミウム および ② 鉛 の両方を選択した場合 】
- [Q6] 調査対象物質の前処理方法
① 共通の前処理方法 ② 調査対象物質ごとに異なる前処理方法
※[Q7]～[Q15] の回答が調査対象物質により異なる場合は、② を選択してください。[Q16] にて異なる前処理方法の詳細をご入力ください。
- [Q7] 試料採取量
① 0.1 g 未満 ② 0.1 g 以上 0.3 g 未満 ③ 0.3 g 以上 0.5 g 未満 ④ 0.5 g 以上 0.7 g 未満
⑤ 0.7 g 以上 1 g 未満 ⑥ 1 g 以上
- [Q8] 使用した容器の種類
① ガラス製 ② 白金製 ③ 石英製 ④ その他
- [Q9] 試料の前処理等（複数選択可）
① 湿式灰化法 【⇒[Q10]へ】 ② 乾式灰化法 【⇒[Q11] および [Q12]へ】
③ マイクロ波分解法 【⇒[Q10]へ】 ④ その他
- 【 [Q9] で ① 湿式灰化法、③ マイクロ波分解法 を選択した場合 】
- [Q10] 使用した酸の種類全て（複数選択可）
① 硝酸 ② 硫酸 ③ 過塩素酸 ④ 塩酸 ⑤ 過酸化水素 ⑥ その他
- 【 [Q9] で ② 乾式灰化法 を選択した場合 】
- [Q11] 乾式灰化における温度と時間
※複数の温度と時間の組合せで試験した場合は、以下の例に倣って入力:「150℃で 2 時間、450℃で 5 時間」の場合、温度入力欄に「150、450」、時間入力欄に「2、5」と入力
- 【 [Q9] で ② 乾式灰化法 を選択した場合 】
- [Q12] 試験溶液の調製に供した残留物について、炭塊残存の有無
① 有 ② 無
- [Q13] 残留物に加えた塩酸（1→2）の蒸発乾固の方法
① 水浴上 ② ホットプレート上 ③ その他

表 9 本調査研究における採用手法の質問内容一覧 -2/3

【Q14】試験溶液中の不溶物の処理

- ① 不溶物なし ② ろ過 ③ 遠心分離 ④ その他

【Q15】測定用溶液に用いた酸溶液の種類および濃度（単位: mol/L）

【【Q6】で② 調査対象物質ごとに異なる前処理方法 を選択した場合】

【Q16】調査対象物質ごとに異なる前処理方法について、調査対象物質名、該当する設問番号および回答をご入力ください。

※カドミウム、鉛に参加し、鉛の前処理方法（試料採取量）が異なる場合の入力例：
鉛 【Q7】⑤ 0.7 g 以上 1 g 未満

測定方法

【【Q2】で① カドミウム を選択した場合】

【Q17】カドミウムの測定に用いた測定波長または質量数

- ① 214.438 nm ② 214.439 nm ③ 226.502 nm ④ 228.8 nm (228.80 nm) ⑤ 228.802 nm
⑥ m/z 111 ⑦ その他

【【Q2】で② 鉛 を選択した場合】

【Q18】鉛の測定に用いた測定波長または質量数

- ① 220.4 nm (220.40 nm) ② 283.3 nm (283.30 nm) ③ m/z 208 ④ その他

【【Q2】で① カドミウム および ② 鉛 の両方を選択した場合】

【Q19】調査対象物質の測定条件

- ① 共通の測定条件 ② 調査対象物質ごとに異なる測定条件

※【Q20】～【Q32】の回答が調査対象物質により異なる場合は、② を選択してください。【Q33】にて異なる測定条件の詳細をご入力ください。

【Q20】使用機器（種類）

- ① 原子吸光分光光度計（フレイム方式、以下、FAAS）【⇒【Q21】および【Q22】へ】
② 原子吸光分光光度計（電気加熱方式、以下、GFAAS）【⇒【Q21】、【Q22】および【Q23】へ】
③ 誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下、ICP-OES）【⇒【Q21】、【Q24】および【Q25】へ】
④ 誘導結合プラズマ質量分析計（以下、ICP-MS）【⇒【Q21】および【Q26】へ】
⑤ その他【⇒【Q21】へ】

【Q21】使用機器（メーカー・型式）

【【Q20】で① FAAS、② GFAAS を選択した場合】

【Q22】バックグラウンド補正方法

- ① 使用しなかった ② D_2 法 ③ ゼーマン法 ④ SR法 ⑤ その他

【【Q20】で② GFAAS を選択した場合】

【Q23】マトリックス修飾剤について（複数選択可）

- ① 使用しなかった ② マグネシウム ③ パラジウム ④ ニッケル
⑤ リン酸二水素アンモニウム ⑥ アスコルビン酸 ⑦ その他

【【Q20】で③ ICP-OES を選択した場合】

【Q24】バックグラウンド補正について

- ① 使用しなかった ② 使用した

表 10 本調査研究における採用手法の質問内容一覧 -3/3

【 [Q20] で ③ ICP-OES を選択した場合 】

[Q25] プラズマの観測方式 (観測方向)

① 横方向 ② 軸方向 ③ その他

【 [Q20] で ④ ICP-MS を選択した場合 】

[Q26] コリジョン／リアクションモードについて

① 使用しなかった ② 使用した

測定パラメータ

[Q27] 定量計算法

① 絶対検量線法 ② 標準添加法 ③ 内標準法 ④ その他

[Q28] 検量線作成における原点について

① 原点強制通過 ② 濃度ゼロとした溶液を測定し、その実測値を採用している

③ 原点用としての溶液は特に測定していない ④ その他

[Q29] 検量線濃度範囲 (最低濃度および最高濃度)

※ゼロ点を含めないでください。なお検量線の作成において、横軸に標準品の絶対量を用いている場合は、濃度 (μg/mL) に換算してください。

[Q30] 濃度の点数 (ゼロ点を含めないでください。なお標準添加法の場合、標準液無添加のポイントは含めないでください。)

① 1 点 ② 2 点 ③ 3 点 ④ 4 点 ⑤ 5 点 ⑥ 6 点 ⑦ 7 点以上

[Q31] 回帰式

① 一次式 ② 二次式 ③ その他

[Q32] 重み付け

① 実施せず ② 実施

【 [Q19] で ② 調査対象物質ごとに異なる測定条件 を選択した場合 】

[Q33] 調査対象物質ごとに異なる測定条件について、調査対象物質名、該当する設問番号および回答をご入力ください。

※カドミウム、鉛に参加し、鉛の測定条件 (検量線の濃度の点数) が異なる場合の入力例 : 鉛 [Q30] ③ 3 点

[Q34] 検査結果算出式

[Q35] 調査試料の破損の有無

① 破損あり【⇒[Q36]へ】 ② 破損なし

【 [Q35] で ① 破損あり を選択した場合 】

[Q36] 具体的な破損の状況

[Q37] 調査試料の送付方法

① 適切 ② 不適切【⇒[Q38]へ】

【 [Q37] で ② 不適切 を選択した場合 】

[Q38] 具体的な問題点

[Q39] 器具・容器包装検査の外部精度管理調査研究試料についてのご意見、ご要望

[Q40] 日頃の内部精度管理について (複数選択可)

① 行っていない ② 添加回収試験 ③ 認証標準物質 (CRM) の分析 ④ その他

[Q41] その他ご意見

表11 本調査研究における採用手法の度数表 -1/3

測定のカテゴリ	合計	1	2	3	4	5	6	7
経験年数	25	0～1年	2～4年	5～9年	10年以上			
		3	9	7	6			
試料採取量	25	0.1 g 未満	0.1 g ～ 0.3 g	0.3 g ～ 0.5 g	0.5 g ～ 0.7 g	0.7 g ～ 1 g	1 g 以上	
		0	3	0	3	0	19	
容器の種類	25	ガラス製	白金製	石英製	その他			
		13	2	6	4			
試料の前処理等	28	湿式灰化法	乾式灰化法	マイクロ波分解法	その他			
		7	18	2	1			
湿式灰化法、 マイクロ波分解法の場合： 酸の種類	17	硝酸	硫酸	過塩素酸	塩酸	過酸化水素	その他	
		6	7	0	4	0	0	
乾式灰化法の場合： 炭塊の残存	18	有	無					
		12	6					
塩酸 (1→2) の蒸発乾固	25	水浴上	ホットプレート上	その他				
		11	11	3				
カドミウムの定量： 測定波長または質量数	25	214.438 nm	214.439 nm	226.502 nm	228.8 nm (228.80 nm)	228.802 nm	m/z 111	その他
		0	3	1	16	1	3	1
鉛の定量： 測定波長または質量数	25	220.4 nm (220.40 nm)	283.3 nm (283.30 nm)	m/z 208	その他			
		4	11	3	7			

複数回答を含む

表12 本調査研究における採用手法の度数表 -2/3

測定のカテゴリ	合計	1	2	3	4	5	6	7
使用機器	25*1	FAAS	GFAAS	ICP-OES	ICP-MS	その他		
		12	0	9	3	1		
FAAS の場合： バックグラウンド補正	12	使用しなかった	D ₂ 法	ゼーマン法	SR 法	その他		
		1	5	6	0	0		
ICP-OES の場合： バックグラウンド補正	9	使用しなかった	使用した					
		3	6					
ICP-OES の場合： プラズマの観測方式	9	横方向	軸方向	その他				
		0	9	0				
ICP-MS の場合： コリジョン/リアクションモード	3	使用しなかった	使用した					
		0	3					
定量計算法	25	絶対検量線法	標準添加法	内標準法	その他			
		20	0	5	0			
検量線の原点	25	原点強制通過	濃度ゼロの溶液を測定	測定せず	その他			
		1	19	4	1			
カドミウムの定量： 検量線濃度の点数 (ゼロ点を含めない)	25	1点	2点	3点	4点	5点	6点	7点以上
		1	1	6	10	6	1	0
鉛の定量： 検量線濃度の点数 (ゼロ点を含めない)	25	1点	2点	3点	4点	5点	6点	7点以上
		1	1	5	11	6	1	0

*1:その他の1機関はエネルギー分散型蛍光X線装置を使用

表13 本調査研究における採用手法の度数表 -3/3

測定のカテゴリ	合計	1	2	3	4
回帰式	25*1	一次式	二次式	その他	
		23	2	0	
重み付け	25	実施せず*	実施		
		24	1		
日頃の内部精度管理	28	行っていない	添加回収試験	CRM の分析	その他
		2	17	6	3

複数回答を含む、*1:1 機関が添加物質ごとに回帰式を設定