

ミネラルウォーター類中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル試験法の 妥当性評価について

池田 耕介、山本 直美、藤原 遥香、北吉 姫乃、田畑 佳世、神藤 正則

要旨

令和3年6月に食品、添加物等の規格基準が一部改正¹⁾され、ミネラルウォーター類中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの基準値が新たに設定された。当所において、ミネラルウォーター類中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル試験法の検査実施標準作業書を作成するにあたり、「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²⁾(以下、ガイドライン)」に従って妥当性評価を実施した。結果、真度、併行精度及び室内精度について、ガイドラインの目標値を満足しており、本試験法の妥当性が確認された。

キーワード：ミネラルウォーター類、妥当性評価、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、GC-MS

1. はじめに

令和3年6月にミネラルウォーター類の規格基準の一部改正¹⁾が行われ、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの基準値が「0.07 mg/L以下であること」と新たに設定された。

これに伴って、「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について」³⁾を基に、ミネラルウォーター類中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル試験法の検査実施標準作業書を新規で作成することとなった。試験法が妥当であるかどうかを、ガイドラインに基づき確認を行ったので報告する。

2. 材料および方法

1) 器具等

分析者の手指、器具類、試薬及び試験室

環境などからの汚染を防ぐため、合成樹脂製の器具を使用せず、フタル酸エステル類が含まれていない手袋を着用した。また、操作で使用するガラス器具類は、使用直前に少量のアセトン及びヘキサンで数回洗浄したものを使用した。

2) 標準品及び試薬

(1) 標準品

関東化学株式会社製のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル標準原液（水質試験用）(1,000 mg/L)を用いた。

(2) 内部標準物質

関東化学株式会社製のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3, 4, 5, 6-d₄（環境分析用）を用いた。

(3) 試薬等

関東化学株式会社製のヘキサン、塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリ

ウム（フタル酸エステル試験用）、富士フィルム和光純薬株式会社製のアセトン（残留農薬・PCB試験用）を用いた。

3) 標準液の調製

(1) 標準溶液の調製

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル標準原液（1,000 mg/L）をヘキサンで希釈し、10 mg/L となるように調製した。続いてヘキサンで希釈し、1 mg/L 及び 0.1 mg/L となるように調製した。

(2) 内部標準原液及び内部標準溶液の調製

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3, 4, 5, 6-d₄ 標準物質をヘキサンで 100 mg/L となるように調製したものを内部標準原液とした。内部標準原液をアセトンで希釈し、4 mg/L となるように調製したものを内部標準溶液とした。

(3) 検量線用標準溶液の調製

検量線用標準溶液は、0.005、0.01、0.025、0.05 及び 0.1 mg/L となるようにヘキサンで調製した。これらの標準溶液は、内部標準物質 0.1 mg/L を含む。

4) 試料

市販のミネラルウォーター（殺菌又は除菌を行うもの）を用いた。

5) 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、図 1 のフローに従って実施した。分液ロートに試料 20 mL を正確に量りとり、そこに内部標準溶液（4 mg/L）を 0.5 mL、塩化ナトリウム 10 g、ヘキサン 20 mL を正確に加え、5 分

間激しく振とうした。静置した後、水層を捨て、ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、800×g、3 分間、20°C で遠心分離し、その液を試験溶液とした。

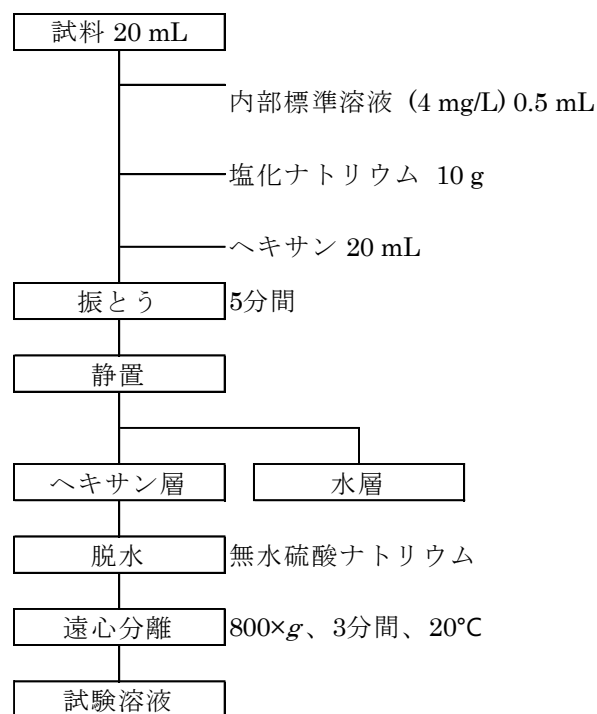


図 1 試験溶液の調製方法

6) 装置及び測定条件

GC-MS 装置及び測定条件を、表 1 及び表 2 に示す。

表 1 GC-MS 装置及び測定条件

GC	株式会社島津製作所製 Nexis GC-2030
MS	株式会社島津製作所製 GCMS-QP2020 NX
分離カラム	アジレントテクノロジー株式会社製 DB-5ms 内径0.25 mm 長さ30 m 膜厚0.25 μm
キャリアーガス	ヘリウム
キャリアーガス流量	1 mL/分
注入口温度	250°C
注入方式	パルスドスプリットレス
注入量	1 μL
カラムオープン温度	50°C (1分)→20°C/分→200°C (0分) →10°C/分→300°C (5分)
インターフェース温度	230°C
イオン源温度	250°C

表 2 対象物質と測定イオン

対象物質	測定イオン (m/z)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	149 (TI)、167 (QI)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3,4,5,6-d ₄	153 (TI)、171 (QI)

7) 妥当性評価

選択性について、試料を 3 併行で測定し、定量を妨害するピークがないか、ある場合はそのピークが添加濃度のピークの 1/10 未満であることを確認した。

真度及び精度について、試料に標準溶液を基準値濃度となるように添加し、添加回収試験を実施した。真度は、添加回収試料の測定値から、未添加試料 3 併行の測定値を平均したものを減算して求めた。ガイドラインに基づき、担当者 1 名が、2 併行 5 日間の添加回収試験を実施し、表 3 に従って評価した。

表 3 真度及び精度の目標値

対象物質	濃度	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	基準値	90~110	室内精度の目標値以下	10>

3. 結果及び考察

選択性について、定量を妨害するピークが見られたが、そのピークは添加濃度のピークの 1/10 未満であり、ガイドラインの基準を満たしていることを確認した。

実施した添加回収試験の真度、併行精度及び室内精度を表 4 に示した。

真度 102%、併行精度 1.5%、室内精度 2.5%であり、ガイドラインの目標値を満たしていた。よって、今回評価した試験法は、妥当であると確認することができた。

表 4 妥当性評価結果

対象物質	添加濃度 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.07	102	1.5	2.5

4. まとめ

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル試験法の検査実施標準作業書の作成にあたり、妥当性評価を実施した。ガイドラインの目標値を満たし、試験法は妥当であると評価することができた。

5. 参考文献

- 1) 食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について（清涼飲料水の規格基準の一部改正）（令和 3 年 6 月 29 日付け生食発 0629 第 4 号）
- 2) 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（平成 26 年 12 月 22 日付け食安発 1222 第 7 号）
- 3) 清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について（平成 26 年 12 月 22 日付け食安発 1222 第 4 号）