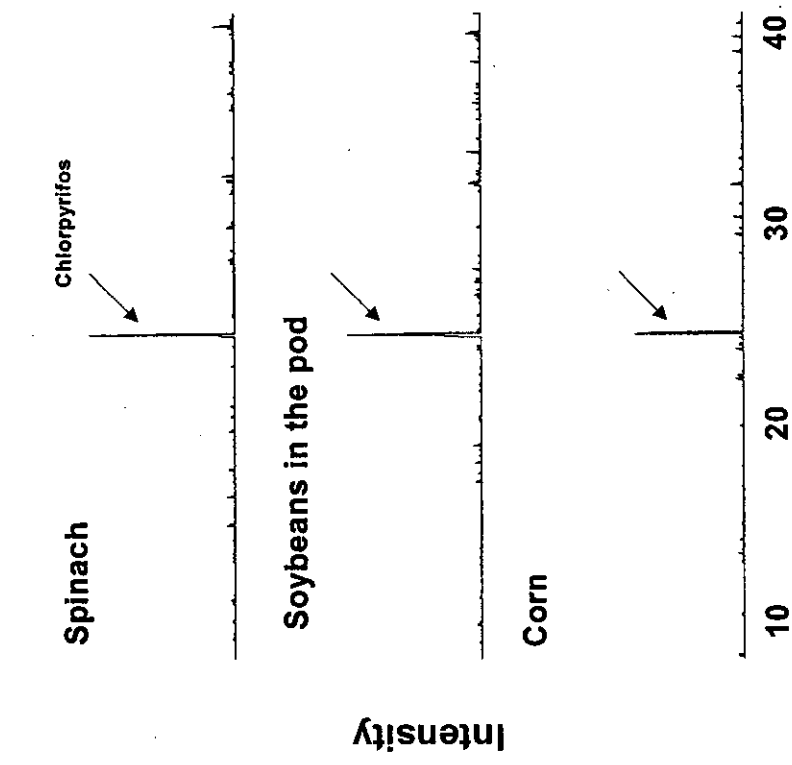


GC/MS/MS (m/z 286)



GC/MS-SIM (m/z 286)

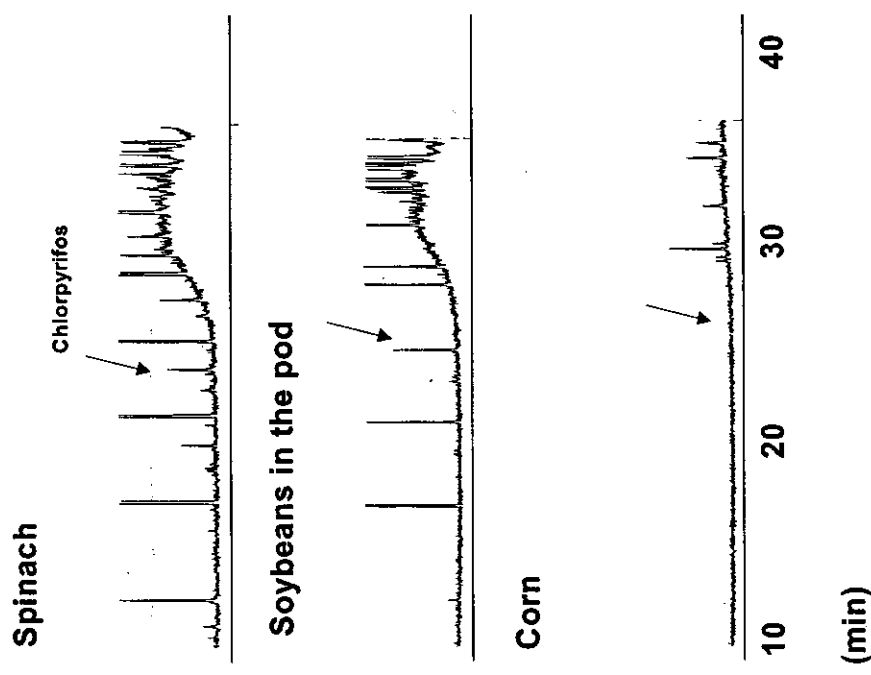
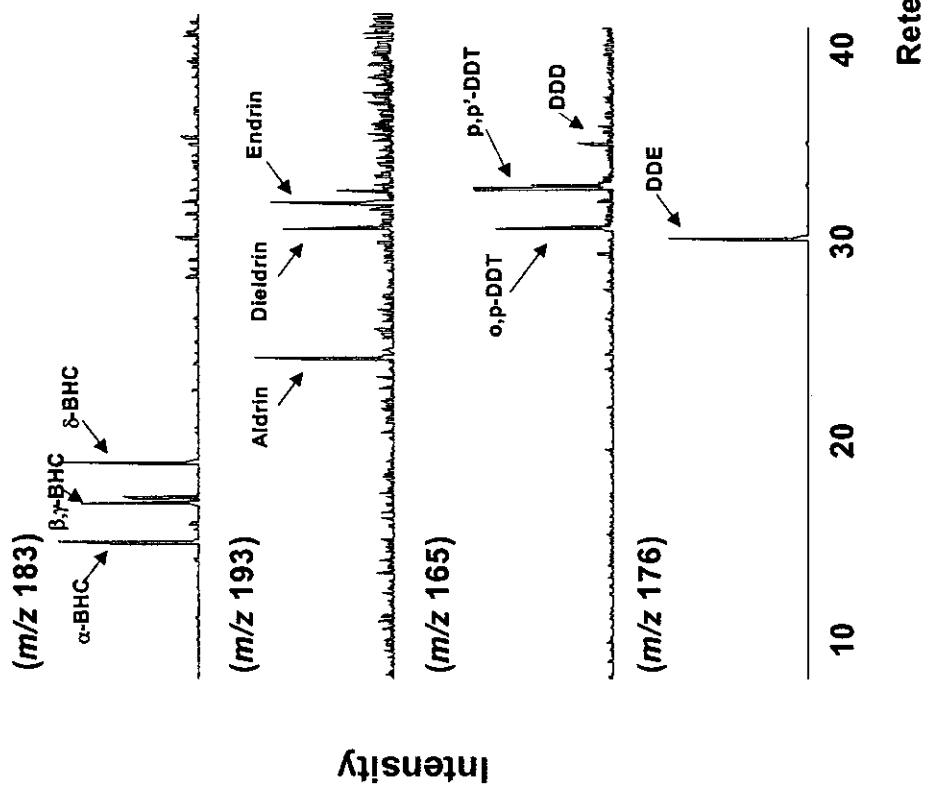


Fig. 3. Effect of component from food extracts on the determination of chlorpyrifos by GC/MS/MS and GC/MS-SIM
0.1 ml of chlorpyrifos standard solution (0.1 $\mu\text{g/ml}$) was spiked with 0.9 ml of each extract from spinach, soybeans in the pod and corn.

GC/MS/MS



GC/MS-SIM

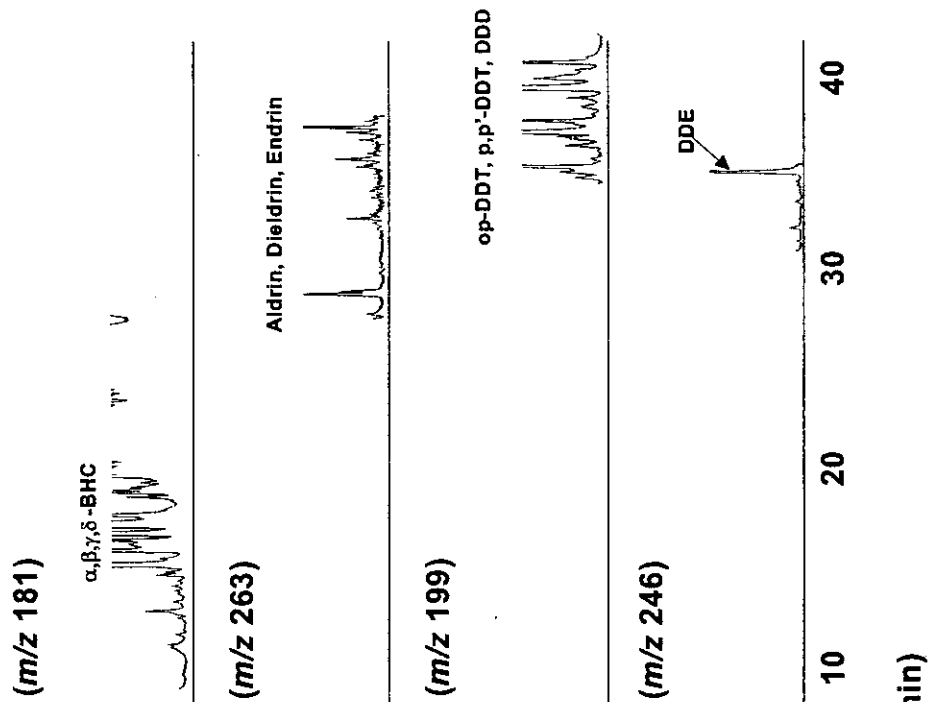


Fig. 4. Effect of component from black tea extract on the determination of 11 kinds of organochlorine pesticides by GC/MS/MS and GC/MS-SIM
 0.1ml of α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, aldrin, dieldrin, o,p-DDT, p,p'-DDT, DDD and DDE standard solution (0.1 μ g/ml) with the exception of 0.1 ml of endrin (0.2 μ g/ml) was spiked with 0.9ml of black tea extract.

GC/MS/MS

GC/MS-SIM

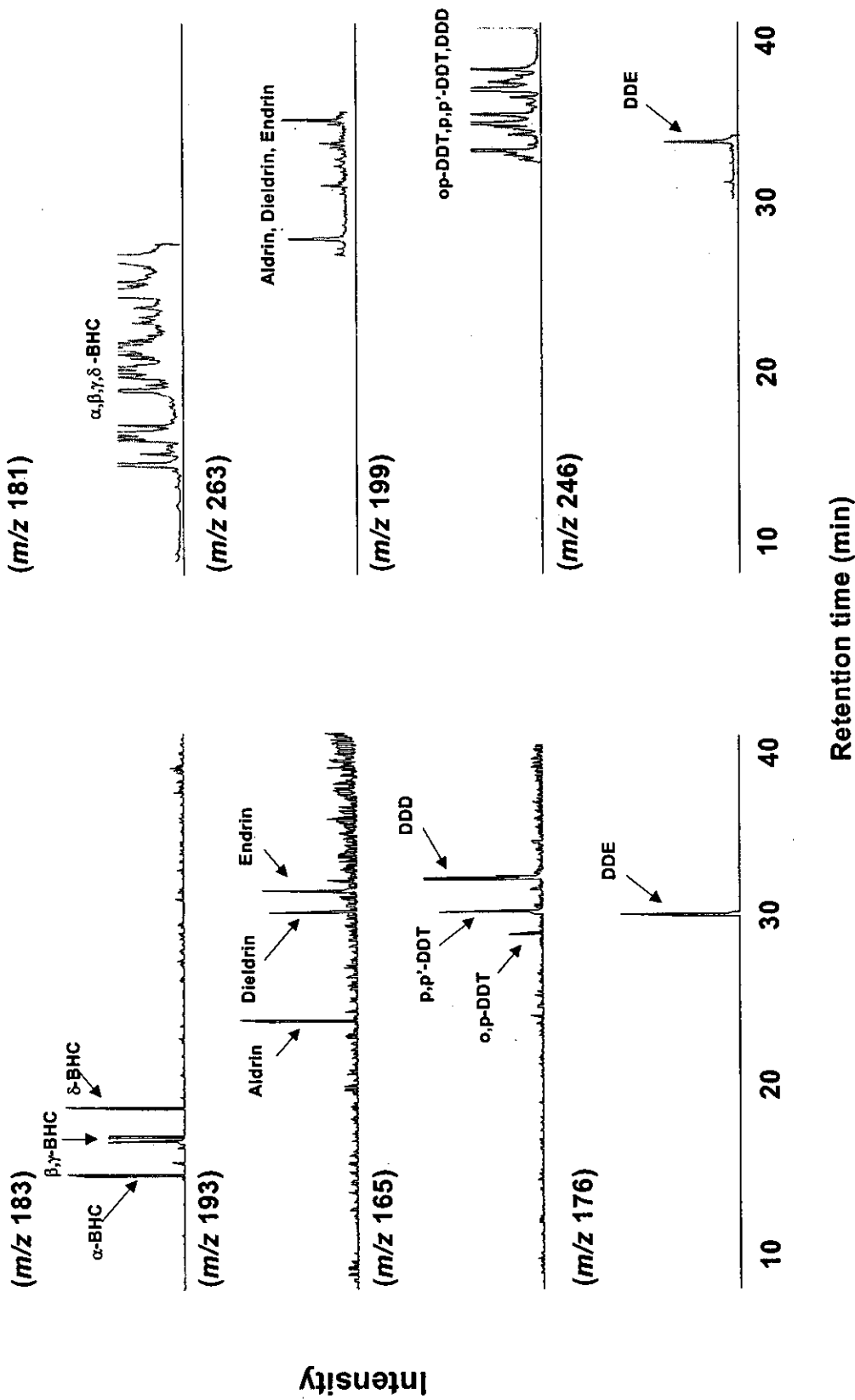


Fig. 5. Effect of component from oolong tea extract on the determination of 11 kinds of organochlorine pesticides by GC/MS/MS and GC/MS-SIM
 0.1ml of α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, aldrin, dieldrin, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDD and DDE standard solution (0.1 μ g/ml) with the exception of 0.1 ml of endrin (0.2 μ g/ml) was spiked with 0.9ml of oolongs tea extract.

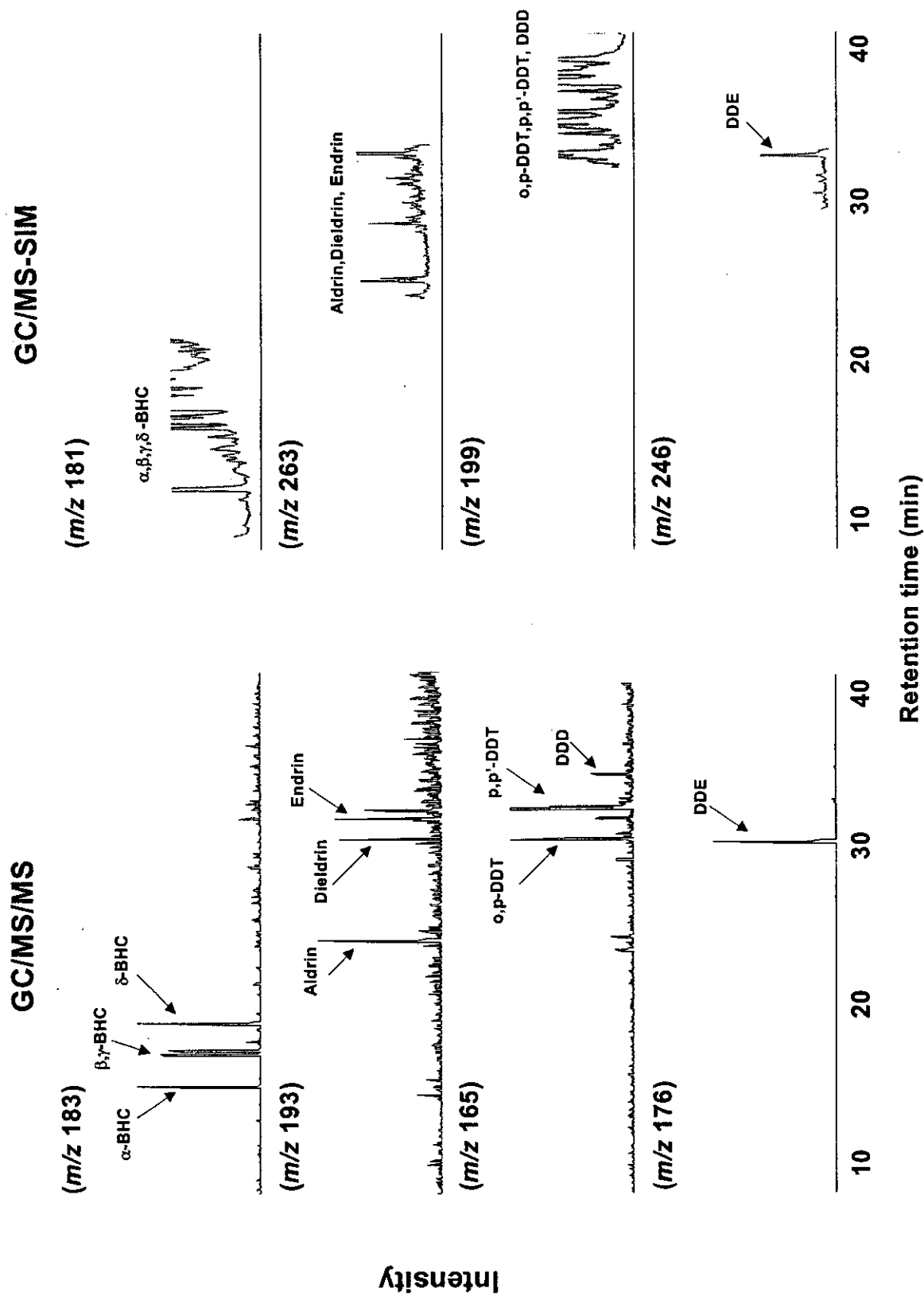


Fig. 6. Effect of component from green tea extract on the determination of 11 kinds of organochlorine pesticides by GC/MS/MS and GC/MS-SIM
 0.1ml of α -BHC, β -BHC, δ -BHC, aldrin, dieldrin, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDD and DDE standard solution (0.1 μ g/ml) with the exception of 0.1 ml of endrin (0.2 μ g/ml) was spiked with 0.9ml of green tea extract.

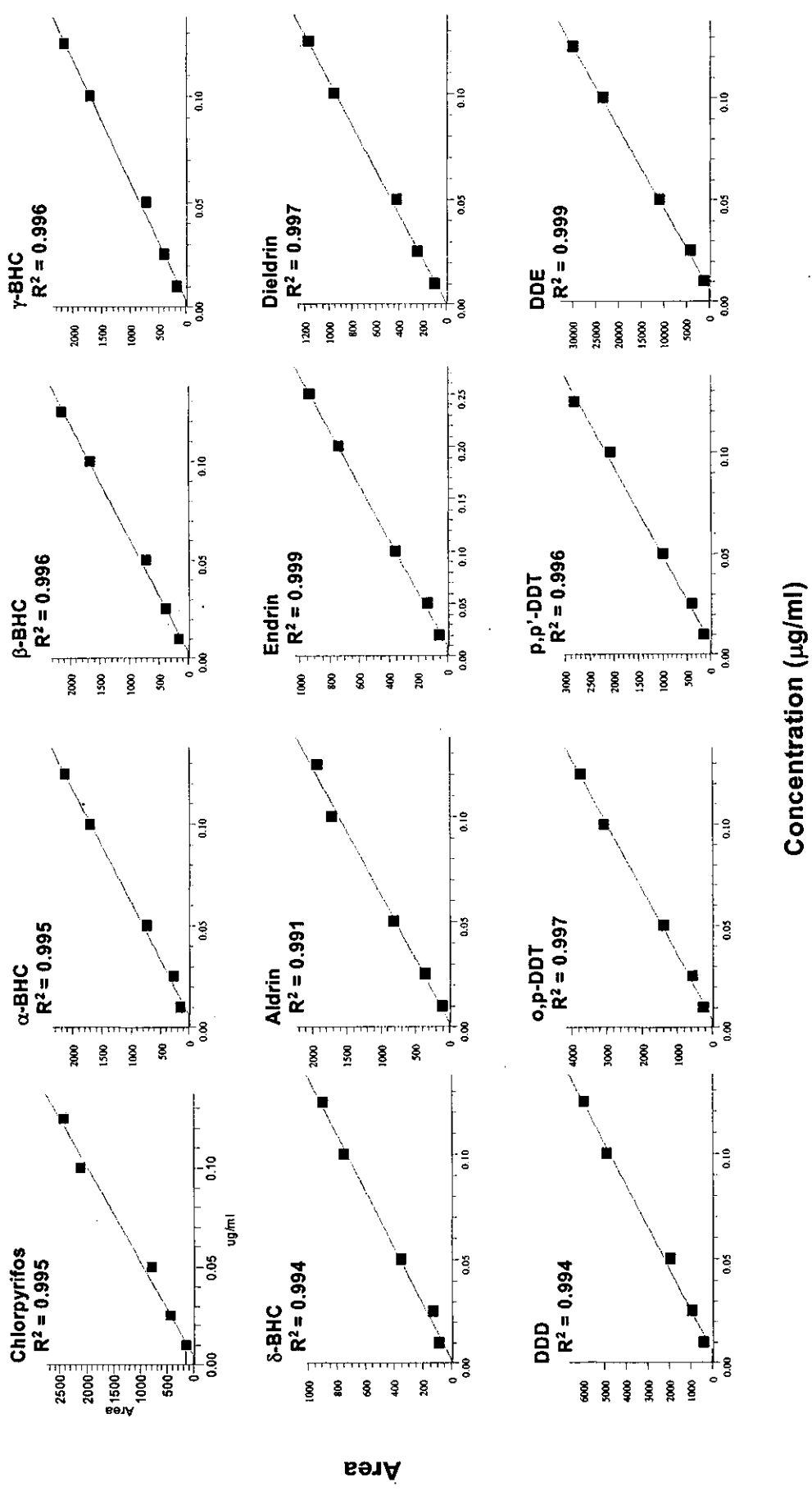


Fig. 7. Calibration curves of chlorpyrifos and 11 kinds of organochlorine pesticides by GC/MS/MS

Table 2. Recovery of sample extract spiked with 12 kinds of pesticides by GC/MS/MS

Pesticide	Recovery (%)		
	Spinach	Soybeans in the pod	Corn
Chlorpyrifos	107.9±0.3	111.0±6.2	103.0±9.5
	Black tea	Oolong tea	Green tea
α-BHC	74.4±14.2	74.5± 8.1	71.4± 9.5
β-BHC	78.5± 8.3	86.9± 4.9	61.2± 9.2
γ-BHC	87.3±10.9	110.0± 4.8	67.5± 9.7
δ-BHC	80.2± 9.9	102.0±10.0	89.4± 6.0
Aldrin	87.0±10.2	85.9± 3.4	87.5±14.1
Dieldrin	100.3± 9.7	68.4±15.4	106.0±10.0
Endrin	96.3± 9.0	92.4± 3.5	91.9± 6.4
DDD	66.2± 1.2	89.8± 1.5	102.0± 5.2
o,p-DDT	138.3±13.7	118.0±10.8	116.0± 9.8
p,p'-DDT	98.0±11.3	98.5± 2.2	103.0± 7.8
DDE	99.6± 8.6	89.8± 1.5	99.2± 7.4

0.1ml of chlorpyrifos standard solution (0.1mg/ml) was spiked with 0.9ml of each extract from spinach, soybeans in the pod and corn. 0.1ml of α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, aldricin, dieldrin, o,p-DDT, p,p'-DDT, DDD and DDE standard solution (0.1mg/ml) with the exception of 0.1 ml of endrin (0.2mg/ml) was spiked with 0.9ml of green tea extract. Data were show as mean±S.D. of three samples.

分担研究報告書

中国産野菜等輸入食品中の残留物質の一斉分析法の開発に関する研究

第三章

英国環境食糧農業部中央科学研究所(CSL)が主催する食品中多成分農薬分析の技能評価スキーム(FAPAS[®]シリーズ19)の実施状況及び結果の概要

研究要旨

英国環境食糧農業部中央科学研究所(CSL)が主催する食品中多成分農薬分析の技能評価スキーム(FAPAS[®]シリーズ19)について文献調査を行った。直近8ラウンド(17~24)のレポートを文献調査したところ、果実、野菜、ワイン等が試料として用いられており、41または50の対象農薬の中から2~4農薬が0.035~0.712 ppm添加されていた。各ラウンドのデータ提出機関数は21~67機関であった。各分析値について満足なスコアの定量値を提出した機関の比率は、57~92%であった。含まれていた農薬を検出できなかった機関の比率は0~23%、含まれていない農薬を誤って検出した機関の比率は3~32%であった。これらのデータは、我が国における農薬多成分分析の精度評価の参考にできると考えられた。このシリーズは2003年度は68化合物を対象としており、その中には我が国で食品衛生法の残留基準値があるものが36項目含まれている。FAPAS[®]は我が国の残留農薬モニタリング体制の強化に活用できる可能性がある。

研究協力者

石光 進 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所
津村ゆかり 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所
吉井公彦 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所

び分析値の信頼性確保が一層強く要請されている。分析を実施する機関の数も今後飛躍的に増えることが予想される。

しかし我が国においては、試験実施機関の多成分農薬分析技能を客観的に評価する制度が未整備である。財団法人食品薬品安全センター秦野研究所は、食品衛生外部精度管理調査を実施しており、その中には残留農薬分析に関するプログラムも含まれている。しかし、

A. 研究目的

食品衛生法の大幅改正に伴い、農産物中の残留農薬の分析対象物質拡大及

その内容はコーン油中のクロルピリホス及びマラチオンの定量精度を z 値で評価するというものである（平成14年度）。含有されている農薬の種類が予め判明していて定量のみを行うこのような分析は、比較的易しい。しかし、市場に流通する農作物中の残留農薬多成分分析の最大の難しさは、食品由来の多量の妨害成分の影響を排除して微量に存在する未知の農薬を検出する点にある。このような技能を評価する制度は、国内では整備されていない。

そこで、英国環境食糧農業部中央科学研究所(CSL)が主催する食品分析技能評価スキーム(FAPAS[®]、ファーパー)の中の食品中多成分農薬分析(シリーズ19)の実施状況及び結果を文献調査することにより、我が国における精度評価の枠組みを整える方向性としてどんな可能性があるか考察した。

B. 研究方法

英国 Department for Environment, Food & Rural Affairs (DEFRA) の Central Science Laboratory (CSL) が実施する Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS[®]) のシリーズ19 (食品中の残留農薬) より、報告書執筆時点で入手できた最新のレポート8ラウンド分(ラウンド17~24)、FAPAS[®]プロトコール(第6版、2002年版)、及びFAPAS[®]/FEPAS[®]参加登録申込書(2001~2003

年版)を文献調査した。

C. 研究結果及び考察

1. CSL及びFAPAS[®]の概要

CSLは英国MAFF(農業水産食糧省)によって設立された行政法人で、現在はDEFRAの一機関である。広範囲な公的・民間部門の顧客に一連の科学的なサービス、応用研究及び技術サポートを提供している。¹⁾

FAPAS[®]はCSLが有償で実施する試験技能評価スキームである¹⁾。食品成分、アフラトキシン、アクリルアミド等、多岐にわたる試験項目が用意されており、試験の種類によって「シリーズ番号」が付けられている。各シリーズごとに繰り返しスキームが実施されるが、この単位を「ラウンド」と呼ぶ。

各ラウンドにおいて、試験品は参加機関に直接送付され、各機関が提出した試験結果をCSLが統計解析して結果のレポートを参加機関に返す。このレポート及び試験品は、参加機関以外にも有償で入手することができる。(試験品はあらかじめ多めに調製されており、売り切れるまで販売される。) FAPAS[®]の試験品は内部精度管理用標準試料としても有用である²⁾。

レポートの中で参加機関名はコード化されており、参加情報は秘密にされる。参加機関は、結果によって自機関の技能を客観的に知ることができ、ま

た、外部に対して技能を証明することもできる。

2. FAPAS[®]シリーズ19の概要

数多い FAPAS[®]シリーズの中で、残留農薬に関するものは現在 3 シリーズが行われている。シリーズ 5 は有機塩素系農薬と PCB 類が対象であり、シリーズ 9 は有機リン系農薬とピレスロイドが対象である。幅広い系統の農薬を網羅しているのはシリーズ 19 である。対象農薬の数は増加する傾向にあり、2001 年度 41 化合物³⁾、2002 年度 50 化合物⁴⁾、2003 年度 68 化合物⁵⁾である。化合物名は Table 1 にまとめて示した。これらの中から最大 6 農薬を添加した試験品が配布されることになっている。

このシリーズは 1997 年 7 月に第 1 ラウンドが実施された。2003 年度には第 28 ~ 36 ラウンドが実施される予定である。食品マトリックスの種類は、柑橘果実・ピーマン・ハーブ・りんご・レタスの各ピューレ、また、流動性食品としてワイン・紅茶・ベビーフード・蜂蜜である。

3. FAPAS[®]シリーズ19の過去の結果

直近の 8 ラウンドのレポート⁶⁻¹³⁾の概要を Table 2 にまとめた。6 種類の農薬が実際に添加されたラウンドはなく、2 ~ 4 農薬が添加されている。

添加濃度と「付与された値」は近接した値になるが同じではない。FAPAS[®]では参加機関が提出した全データから外れ値を除外したものの平均値を「付与された値」とする。この 8 ラウンドでの濃度は 35 ~ 712 μ g/kg (0.035 ~ 0.712 ppm) の範囲であった。

各農薬のデータ提出機関数は 14 ~ 55 機関の範囲にあった。同じラウンド内でも、農薬の種類によってデータ提出機関の数が異なる。これは、各参加機関のニーズによって一部の農薬を分析対象からはずす場合が多いためである。

最も参加機関数が多かったラウンド 20 (2001 年 11 月) の場合、87 の試験品セットが 32 カ国へ送付された。このうち 67 機関が、定められた期限内にデータを提出した⁹⁾。

FAPAS[®]においては、定量精度を z 値で評価する¹⁴⁾。z 値を算出するための標準偏差としては、集計データから求められる標準偏差ではなく Horwitz の式に基づくターゲット標準偏差が用いられている。そして、各データの z 値を決定し、その絶対値が 2 以下のものを「満足なスコア satisfactory score」とする。満足なスコアを提出した機関の比率は、各農薬で 57 ~ 92% の範囲に分布しており、最も多いのは 70 % 台である。

含まれていた農薬を検出できなかつ

た機関の比率は0～23%の範囲にあり、平均は9%である。含まれていない農薬を誤って検出した機関の比率は各ラウンドで3～32%の範囲にあり、食品マトリックスによって誤検出の頻度が左右されることがうかがえる。最も誤検出の頻度が高かったのはいちごピュールが用いられたラウンド18であり、65機関中21機関(32%)が、実際に含まれていた農薬以外の農薬を検出したと報告した。

3. FAPAS[®]シリーズ19の対象農薬

我が国において要請される農薬の試験項目とFAPAS[®]シリーズ19の対象農薬がどの程度一致しているかを、Table 1に示した。2003年度の場合、68化合物中31化合物が、本研究(第1章)で対象としたものと一致していた。DDT類を1項目と見なせば28項目である。また、食品衛生法の残留基準がある農薬と一致するのは36項目である。残留基準値のある農薬は今後も拡大することが予想され、またFAPAS[®]シリーズ19の対象農薬も増やされると思われるので、我が国で基準がありかつFAPAS[®]を利用して精度評価・精度管理できる農薬は今後も増加が見込まれる。

4. 我が国における技能試験のあり方に関する考察

我が国においても、農作物中の残留農薬モニタリングに関して、今後継続的な技能評価が重要になると考えられるが、この点について若干の考察を記す。

現時点で利用可能な制度はほぼFAPAS[®]のシリーズ19のみであるから、試験技能を証明したい機関がこれに参加するのは現実的な方法である。ただし、このシリーズでは最大6農薬が添加されることになっているが、実際に一度に添加されていたのは2～4農薬である。従って、スクリーニング技能を証明するためには多数回のラウンドに参加する必要がある。

仮に1ラウンドで平均3農薬が添加されるとして試算する。(農薬の検出の難易度はすべて等しいと仮定。)ある機関が1ラウンドに参加して3農薬をすべて正しく検出したとすれば、その機関の検出効率の95%信頼区間は44～100%である。これで消費者の幅広い納得が得られるとは考えられない。2ラウンドに参加して6農薬をすべて正しく検出した場合は、同区間は61～100%、3ラウンド(9農薬)では70～100%と、参加ラウンドが増えるごとに信頼区間は狭くなる。しかし、1農薬でも検出漏れがあれば、信頼区間は下方へシフトするから、その場合はさらに多数回のラウンドに参加しなければ信頼区間の下限を向上させられ

ない。

ただし、上記の試算は FAPAS[®]のデータを検出効率のみに還元して適用した場合に得られる結果である。FAPAS[®]は z 値によって定量精度の信頼性を評価するものであるから、z 値とスクリーニングの検出効率の関係が明らかになれば、もっと少ないラウンド数でもスクリーニング技能を証明できると考えられる。現在のところ、そのような方法論は提案されていない。

FAPAS[®]のシリーズ 19 に多数回参加して技能の証明とする場合、必然的に生じる問題がある。それは、当該機関が良好な結果のラウンドのみの成績書を公開して不良な結果は隠し、技能を高く見せかけようとする可能性である。また、対象とされている農薬でカバーされているのは 36 項目であり、我が国の必要性と完全にマッチしていないという問題もある。

このような問題をクリアするためには、国内の実施主体が我が国の実状に応じた農薬項目を選んで、添加農薬数の多い外部精度評価を行うことが一案として考えられる。ただし、外部精度評価はスケールメリットが大きい（例えば、z スコアによる評価にはある程度以上の参加機関数が必要）ことから、既に稼働している国際的な枠組みに積極的に参加して、クライアントとして、あるいは政府として我が国の要望を反

映させるよう働きかけていく方が国際的な精度評価の発展に寄与する可能性もある。

D. 結論

FAPAS[®]シリーズ 19 の直近 8 ラウンドのレポートを文献調査したところ、2～4 農薬が 0.035～0.712 ppm 添加されていた。各ラウンドのデータ提出機関数は 21～67 機関であった。満足なスコアを提出した機関の比率は、57～92%であった。含まれていた農薬を検出できなかった機関の比率は 0～23%、含まれていない農薬を誤って検出した機関の比率は、各ラウンドで 3～32%であった。これらの数値は、我が国における農薬多成分分析の精度評価の参考にできると考えられる。このシリーズは 2003 年度は 68 農薬を対象としており、その中には我が国で食品衛生法の残留基準値があるものが 36 項目分含まれている。FAPAS[®]は我が国の残留農薬モニタリング体制の強化に活用できる可能性がある。

E. 謝辞

文献の収集に御協力いただいた(株) GSI クレオスの上橋健三様、情報を提供していただいた(財)日本食品分析センター荒木恵美子様、国立医薬品食品衛生研究所松田りえ子様に深謝いたします。

F. 参考文献

- 1) CSL のホームページより
<http://www.csl.gov.uk>
- 2) 松田りえ子「内部精度管理－食品衛生検査の実際」林純薬工業(株), 1998, 大阪, ISBN4-939027-10-4
- 3) (株) GSI クレオス, FAPAS[®]/FEPAS[®] 参加登録申込書 (2001年版)
- 4) (株) GSI クレオス, FAPAS[®]/FEPAS[®] 参加登録申込書 (2002年版)
- 5) (株) GSI クレオス, FAPAS[®]/FEPAS[®] 参加登録申込書 (2003年版)
- 6) Central Science Laboratory, Food Analysis Performance Assessment Scheme, Pesticides (fruit, vegetables, tea and wine), Series 19, Round 17, Nov. 2001.
- 7) Central Science Laboratory, Food Analysis Performance Assessment Scheme, Pesticides (fruit, vegetables, tea and wine), Series 19, Round 18, Dec. 2001.
- 8) Central Science Laboratory, Food Analysis Performance Assessment Scheme, Pesticides (fruit, vegetables, tea and wine), Series 19, Round 19, Feb. 2002.
- 9) Central Science Laboratory, Food Analysis Performance Assessment Scheme, Pesticides (fruit, vegetables, tea and wine), Series 19, Round 20, Feb. 2002.
- 10) Central Science Laboratory, Pesticide Residues in Food, FAPAS[®] Series 19 Round 21, Jul, 2002.

11) Central Science Laboratory, Pesticide Residues in Food, FAPAS[®] Series 19 Round 22, Jul, 2002.

12) Central Science Laboratory, Pesticide Residues in Food, FAPAS[®] Series 19 Round 23, Sep, 2002.

13) Central Science Laboratory, Pesticide Residues in Food, FAPAS[®] Series 19 Round 24, Sep, 2002.

14) Central Science Laboratory, FAPAS Proficiency testing, Protocol, Organisation and analysis of data, 6th Ed., Sep, 2002

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

Table 1 FAPAS®(2001～2003年度)シリーズ19で対象としている農薬

	年度					年度			
	2001	2002	2003	日本*		2001	2002	2003	日本*
有機リン系					含窒素系(続き)				
chlorfenvinphos			○	○	procymidone	○	○	○	○
chlorpyrifos	○	○	○	○	propamocarb			○	●
chlorpyrifos-methyl			○	○	propyzamide		○	○	
dimethoate	○	○	○	○	pyrimethanil	○	○	○	○
ethion	○	○	○		tebuconazole		○	○	○
mecarbam	○	○	○		terbutryn			○	
methamidophos			○	○	thiabendazole	○	○	○	
methidathion	○	○	○		trifloxystrobin	○	○	○	
monocrotophos	○	○	○		trifluralin		○	○	○
omethoate			○		vinclozolin	○	○	○	
parathion			○	○	含ハロゲン系				
parathion-methyl			○	○	alpha-endosulfan				○
phosalone	○	○	○	○	beta-endosulfan				○
pirimiphos-methyl	○	○	○	○	bromopropylate	○	○	○	
tolclofos-methyl		○	○	○	dicloran		○	○	
thiazophos			○	●	dicofol	○		○	○
含窒素系					op'-DDT	○	○	○	○
azoxystrobin	○	○	○	●	pp'-DDT	○	○	○	○
benalaxyl	○	○	○		pp'-DDE	○	○	○	○
bupirimate	○	○	○		pp'-TDE (DDD)	○	○	○	○
buprofezin	○	○	○		endosulfan sulfate			○	
carbaryl	○	○	○	●	quintozene	○	○	○	
carbendazim		○	○		tetradifon	○	○	○	
chlorpropham		○	○	○	ピレスロイド系				
diphenylamine	○		○		bifenthrin	○	○	○	○
dodine			○		deltamethrin	○	○	○	○
fludioxonil		○	○	○	fenvalerate	○	○	○	○
imazalil	○	○	○	●	flumethrin			○	
imidacloprid			○		lambda-cyhalothrin		○	○	
iprodione	○	○	○	●	permethrin	○	○	○	○
kresoxim-methyl	○	○	○	○	tau-fluvalinate		○	○	○
metalaxyl	○	○	○		その他				
myclobutanil	○	○	○	○	biphenyl	○			
oxadixyl	○	○	○		bromide (inorganic)			○	●
paclobutrazole		○	○	○	2-phenylphenol	○	○	○	
penconazole	○	○	○	○	propargite			○	
pendimethalin		○	○	●					
pirimicarb	○	○	○	○					

FAPAS®参加登録申込書(2001～2003年度)より作成。

窒素とハロゲンを含むものは含窒素系に分類した。ただしdicloran, quintozeneは含ハロゲン系に分類。

* 我が国で残留基準の定められているもの。本研究事業で対象とした農薬は○、対象としなかった農薬は●を付けた。(carbarylは行政から検討の要請があったが分析法の限界から除外)

biphenyl, 2-phenylphenol, thiabendazoleは、我が国では食品添加物として規制。

lambda-cyhalothrinは、シハロトリンと光学異性体の混合比が異なる。

Table 2 FAPAS® シリーズ19 ラウンド17~24 実施結果

ラウンド (年度)	試料名	添加農薬	付与された 値 \bar{x} $\mu\text{g/kg}$	データ 提出	満足な スコア	機関数			
						不検出	誤検出		
						(1)	(2)	(≥ 3)	
1917 (2001)	ほうれんそうピューレ	(全体)		48			5	0	0
		クロルピリホス	39.8	43	30	3			
		デルタメトリン	87.9	42	24	4			
		メタラキシル	71.0	36	26	2			
1918 (2001)	いちごピューレ	(全体)		65			8	6	7
		マイクロブタニル	712	43	28	1			
		ピリメタニル	230	46	36	4			
1919 (2001)	トマトジュース	(全体)		30			1	0	0
		ブピリメート	86	20	18	0			
		ペルメトリン	63	24	22	0			
		ピリミホスメチル	35	26	23	0			
1920 (2001)	りんごピューレ	(全体)		67			3	0	0
		カルバリル	50	39	26	3			
		ホサロン	69	55	39	3			
		ピリメタニル	43	30	26	1			
1921 (2002)	オレンジピューレ	(全体)		49			7	2	0
		エチオン	43.2	46	35	7			
		メカルバム	88.9	32	23	4			
		メチダチオン	178.7	47	34	6			
		ピリミホスメチル	73.6	48	35	2			
1922 (2002)	キャロットピューレ	(全体)		52			3	0	0
		クロルピリホス	51.6	50	32	4			
		テブコナゾール	83.2	35	24	8			
1923 (2002)	ワイン	(全体)		21			4	0	0
		フルジオキシニル	156	14	11	3			
		ペンコナゾール	112	20	16	1			
		ホサロン	54.6	15	13	0			
1924 (2002)	紅茶(粉末茶葉)	(全体)		21			2	0	1
		ビフェントリン	68.8	14	8	2			
		テトラジホン	118	18	14	4			

一つのラウンド内で、農薬によって参加機関数が違うのは、すべての農薬を検出対象としなかった機関があるため。「満足なスコア」とは、zスコアの絶対値が2以下の分析値を提出した機関の数。「誤検出」は、添加されていない農薬を検出したと報告した機関数。()内の数字は、検出したとする農薬の数を示す。