

凍条件下では3週間程度なら比較的安定であることが明らかになり、外部精度管理用サンプルとして使用の可能性が示唆された。現在のところ安定な期間が3週間程度と短いので、更に安定に供給できるよう今後更に改良を加える必要が生じた。オカダ酸回収率の減少の原因として現在、熱によるオカダ酸の分解、濾紙による吸着性の増加等が考えられるが更に検討を要す。また、今回回収率の減少は同一期間内のバラツキが大きい結果となった。剥き身のサンプルでは40 $\mu$ g添加時には毒性が発現する時としない時があった。この理由については剥き身のサンプルではエーテル分配の行程が余分に入る事も考えられるが、今回経時的に濾紙に吸着したオカダ酸の回収率の低下傾向が観察された。今後はオカダ酸の分解、抽出基材への吸着等も考慮に入れなければならない事が示唆される結果となった。外部精度管理調査試料の調製にあたっては、オカダ酸の添加量を多めに設定する必要性が示唆された。更に昨年度までの検討で、オカダ酸の添加方法として従来サンプルビンに一定量附着させて添加する方法よりも、オカダ酸を濾紙ディスクに吸着させ、その濾紙ディスクをアッセイ時にホモジネートに添加する方法がより適切であるとの結論に達していた。濾紙ディスク法の利点は、各検査施設でのオカダ酸の添加は濾紙ディスクをサンプルビンより取り出し、ホモジネートサンプルに加える丈という簡便な操作で、サンプル管法のような抽出操作が不要であり、実際に行われている貝毒検査に近い点である。しかし今回の実験で濾紙吸着オカダ酸が減少する傾向を示したため、オカダ酸のより安定な保存方法の確立と、新しい吸着基材の検討も考慮に入れる必要性が生じた。外部精度管理調査を行う上で、貝のホモジネートサンプルの大量か

つ長期にわたる保存は不可欠であり、その保存方法の確立の必要性があった。ほたて剥き身ホモジネートはマウスアッセイで陰性であったが、ほたて中腸腺ホモジネートは陽性であった。そこで中腸腺ホモジネートに水を等量加え攪拌後再度マウスアッセイを行ったところ陰性であった。剥き身に関しては $-70^{\circ}\text{C}$ に保管すれば、1年間は精度管理用サンプルとして適する事が判明した。これについては今後さらに継続検討する予定である。一方中腸腺のサンプルについては1年経過後、そのままでは外部精度管理調査用検体として使用が不適切であったが、水で希釈することにより使用可能となった。中腸腺ホモジネートサンプルについては今後陽性化の原因追及と陽性化サンプルを希釈することの是非についてさらに検討が必要である。4) アレルギー関連物質検査のための適正試料の作製— 卵抽出液の作製に用いた Whole Egg Powder については Williams らが PBS による抽出率を BCA 法 (化学的方法) により測定しており、表示タンパク質量に対する抽出率が 24.8% であったと報告している。さらにこの低抽出率の原因として、乾燥した卵白、卵黄の溶解性が低いことおよび放射線照射滅菌によりタンパク質の構造が変化した可能性を指摘している。サンプリング量、抽出方法、タンパク質の測定方法等が異なるため単純に比較はできないが、本実験では、Watanabe らの報告<sup>2)</sup>に基づいて、抽出溶媒に 5% SDS および 2% メルカプトエタノールを加えてタンパク質の可溶化を計っており、化学的方法による Whole Egg Powder の抽出率は 80% 程度と Williams らよりも高かった。しかし、ELISA 法による抽出率は化学的方法による抽出率の約半分の 40% であった。一方、Egg Solids では化学的方法による抽出率は 85% 程度、

ELISA 法による抽出率はモリナガ FASPEK 卵 測定キットで 60~63%、FASTKIT エライザ Ver. II 卵で 73~78%と化学的方法による抽出率との差が小さかった。Egg Solids では照射滅菌が行われていないことから、Williams らに従えば、2つの卵粉末の間でみられた ELISA 法における抽出率の差は、照射滅菌によるタンパク質の構造変化に基づく可能性が高いと考えられた。Egg Solids 抽出液においてはモリナガ FASPEK 卵 測定キットの測定値は FASTKIT エライザ Ver. II 卵の測定値と比べ抽出率にして約 15%低かった。この ELISA キット間で見られた抽出率の差は ELISA キットの標準液（高濃度標準液を希釈したもの）の抽出に使用された卵検体と、Egg Solids のタンパク質の組成が同一ではないため、それぞれのキットの抗体に対する反応性が異なったことによるものと考えられた。以上卵試料により 2-D Quant Kit と ELISA 法、さらに ELISA 法間でも測定値が異なる場合があることが明らかになり、それぞれの測定値を十分把握した上で精度管理試料を調製する必要があると考えられた。高濃度標準溶液の添加回収試験で使用した食材のうちスナック菓子、ビスケット、クリームサンドクッキー、ハンバーグは2つの ELISA キットともに添加タンパク質量に対する回収率がおおむね 80%以上であった。一方これら食材に比べ、薄力粉、そば粉、スキムミルクは回収率がやや低かった。薄力粉、そば粉、スキムミルクにおいては 2-D Quant Kit により測定した基材のタンパク質濃度が他の食材よりも高かったため卵タンパク質の抽出が妨害された可能性や、いずれも粉末で表面積が大きいいため添加したタンパク質がマトリックスに吸着し抽出されにくくなった可能性等が考えられた。スナック菓子を除く食材ではいずれ

のキットにおいても添加タンパク質量が 5.9 $\mu$ g の回収率が 11.7 $\mu$ g の回収率を上回っていた。FASTKIT エライザ Ver. II 卵の測定では、ビスケット、クリームサンドクッキー、ハンバーグで、高濃度抽出液を加えない試料の吸光度が検量線の 0 の吸光度よりも少し高いのが観察されたが、これ以外の食材およびモリナガ FASPEK 卵 測定キットでは吸光度の増加は認められなかった。従って、添加量による回収率の差は食材に含まれる微量の卵タンパク質の影響よりも食材のマトリックスの影響<sup>3)</sup>によるものと考えられた。卵抽出液を使用した添加回収および保存の検討ではモリナガ FASPEK 卵 測定キットの添加量に対する回収率が低めであった。これは基材に添加するタンパク質量を 2-D Quant Kit の測定値に基づいて決めたため、表 1 に示したモリナガ FASPEK 卵 測定キットの 2-D Quant Kit に対する回収率 70%が影響したためと考えられた。一方、表 1 で 2-D Quant Kit の測定値に対する回収率が良かった FASTKIT エライザ Ver. II では本試験でも回収率が 85% 以上と良好であり、Egg Solid 抽出液を用いて添加回収試験を行う場合には FASTKIT エライザ Ver. II の測定値が回収率の良し悪しを判断する指標になるものと考えられた。

## E. 結論

1. 田中分担研究： 外部精度管理試料調製方法の妥当性ならびに調製試料の均質性および安定性について検討を行った。調製した試料は満足な定量値が得られており、試料調製方法の妥当性が確認された。5検体から得られた定量値に対し一元配置の分散分析を行った結果、検体間の有意差は認められず、試料の均質性が確認された。また、-20℃で 1 ヶ月間保存した場合にも定量値に変動が見られず、試料の安定性が確認された。外部精度管

理試験の結果からは、添加農薬について全機関が正確に言い当てた。全体の平均値では良好な結果が得られた一方で、Xbar-R 管理図を代用する方法および検査精度の相対的な判定に有効な Z-スコアで評価したところ、各検査項目で適正でないと判断された機関があった。これらの要因について探索的データ分析（ビジュアルデータマイニング）の手法を用いて解析したところ、特に担当者の農薬検査の経験年数、アセトニトリル抽出回数、最終検液・検量線濃度など GC への負荷（リスク）の程度、機関特異的また使用機種特異的な問題などが関与して精度に影響を及ぼしていることがうかがえた。このように 2 回実施した外部精度管理調査より、内部精度管理では解明できない情報が得られ、各検査機関の標準作業書（SOP）のバイアスや測定値の傾向などを捉えることができた。検査水準の把握ならびに分析技術の確認・向上の契機にすることが期待される結果を得た。

2. 中澤分担研究： 本年度は、次の 2 つの課題についての研究を行った。まず、PBDEs（HpBDE #183、DeBDE #209）、HBB および TBBPA の脂肪細胞の分化に及ぼす影響を検討した結果、いずれの化学物質も、細胞の分化自体を誘導する作用を有していないことが示唆された。しかし、分化誘導刺激を与えて脂肪細胞へと分化させた後、TBBPA を添加すると、インスリン非存在下においても GPDH 活性の上昇が認められた。このことから、TBBPA が脂肪細胞内への脂肪蓄積を促進する作用を有していることが示唆された。

また、測定器具由来のデータのばらつきなど基礎的な精度管理問題を考察するために、メスフラスコやピペットを用いた室内再現精度を測定した。その結果、使用する器具による測定値のばらつき及び個々の試験者の技量の差に起因する測定

値のばらつきが観察された。本研究では、従来あまり省みられてこなかった測定器具由来のデータのばらつきなど基礎的な精度管理問題を考察することによって新たな知見が得られ、今後の精度管理に有益な情報を提供することができ、更に測定データの精度向上も期待される。

3. 松木分担研究： 本年度は、3 大メーカーから販売されている残留農薬標準品、13 種をターゲットとし、GC 並びに LC 分析法による純度比較試験を試み、メーカー表示の純度との比較並びに各社間の純度の違いについて調べた結果、残留農薬分析に用いる標準品の純度規格を満たしていない農薬として、フェニトロチオン、ピリミホスメチルおよびホサロンの 3 種が確認された。その他、GC 分析において熱分解様相を呈する農薬あるいは今回の検討条件下では LC の電気的レスポンスが過飽和な状態を呈したため、今後再測定が必要な農薬等もあり、今回の解析結果については、再分析するなどして精査し直す要素を含んでいる。農薬各種の性状について十分考慮し、新しい農薬標準品についても引き続き純度の検討が必要と考える。

4. 米谷分担研究： 技能試験の結果から、TEQ が 5 pg/g 程度の魚試料において、TEQ の試験室間の変動は 7 %程度であることが示され、我が国における食品中のダイオキシン類分析値の信頼性が保証された。異性体によっては、大きく外れた報告値があり、小数の機関から統計量を求める際に、大きな SD を与えた。その結果として、外れた値の Z-スコアも 3 以下となった。頑健な統計量を用いることにより、外れた値には 3 を超える Z-スコアが計算された。外部精度管理の目的は、他機関と比較して分析上の問題点を見だし、是正していくことである。この目的から、参加数機関数が少なく、外れ値の発生が予想されるような

分析の外部精度管理においては、頑健な統計量による評価の方が望ましいと考えられる。5. 渡邊分担研究： DNA 抽出法が定量PCR法により得られるGMトウモロコシ定量値に与える影響について明らかにすることを目的に、公定分析法に規定されている4種のDNA抽出法について、DNAの質、収量、DNA分解の程度、およびGMトウモロコシ定量値について詳細な解析を行った。その結果、CTAB法とWIZARD法において、DNAの質の評価基準とされる吸光度比のうち、260 nm/ 230 nm 比が顕著に低下することが示された。また、DNAの収量に関しては、4種のDNA抽出法の間でばらつきに差は認められなかったが、CTAB法を用いた場合の平均収量が明らかに少なくなることが示された。さらに、電気泳動により分離し得られた像から判断するかがり、DNA分解の程度に明確な差は認められなかった。MAXI法により得られた定量値を比較中心とて、一般的な統計解析手法により有意差を検定した結果、mini法ならびにCTAB法を用いて得られる定量値との間に有意差が認められた。定量値の算出に使用される換算係数である内標比がDNA抽出法ごとに変動し、定量値に大きな影響を与える可能性が考えられたため、各DNA抽出法により調製したDNAごとに内標比を計測し、それらを用いて定量値を再解析した。しかし、再解析された定量値を検定してもなお、一般的な統計解析手法を用いた場合には有意差が認められた。これらの結果から、DNA抽出法が異なることによる定量値への影響を評価するためには、それに特化した評価手法が必要ではないかと考えられた。さらに、本研究で検討したDNA抽出法を含む分析方法の全体、試料、分析者等複数の要因が定量値に与える影響を不確かさとして加味した上で評価手法を開発していくことが、新たに開発される定量PCR法

の妥当性をより適切に評価するため、また外部精度管理試験においてより適正な管理をおこなうためには必要であると考えられた。

6. 大島分担研究：1) 理化学検査のための適正試料の作製— 精度管理調査においては、調査対象項目の濃度の均一性および調査期間中の濃度の安定性の確保が必須であり、外部調査および内部調査を問わず、いかに適正な調査試料が提供できるかが重要な課題である。適正な調査試料を使用した調査であれば、最適な調査結果を得ることができる。この様な観点から以下の結論を得た。あらかじめカドミウムを添加して作製した精米にカドミウム無添加精米を加えて、遠心粉砕機で粉砕・混合する方法が、目的とする作製予定濃度の試料が作製できること、および濃度の均一性が確保できる適切な方法であることが分かった。収穫後に水蒸気処理を行ったほうれん草のペースト（スープ用食材の市販品）に有機リン系農薬（クロルピリホスおよびダイアジノン）を添加してハンドミキサーで攪拌して作製する方法により、均一な濃度の試料を作製できることが分かった。また、今回検討した水蒸気処理したほうれん草では、冷蔵、冷凍保存してもクロルピリホスおよびダイアジノン濃度が、ほぼ安定であることが分かった。液卵に残留動物用医薬品（フルベンダゾール）を添加する方法で、濃度の均一性および安定性において適切な調査試料を作製できることが分かった。2) 微生物学検査のための適正試料の作製— 食品衛生外部精度管理調査の特定微生物検査用調査試料として、これまでマッシュポテトを基材とした均一で安定な調査試料を提供してきたが、実食材を基材とした調査試料配布の要望に対応するためサルモネラ属菌検査用試料として殺菌液卵（鶏卵）を選択し調査試料作製、並びに接種菌の推移、検

出方法について検討した。サルモネラ属菌検査のための調査試料として殺菌液卵（鶏卵）を採用して検討した結果、安定化剤の添加によって4℃保存下で約4週間、接種菌の死滅は抑制することが可能であった。しかしながら、調査試料を宅配便にて輸送する場合、実験室での一定温度保存と異なり、温度変化が大きく、基材中の試験菌が増殖または死滅するリスクが高い。輸送条件を出来るだけ一定温度にして、配布が可能であれば、特に生菌数の変動に大きな影響を及ぼさないものと考えるが、温度管理は非常に困難を極める。したがって、輸送の温度条件に極端に依存しない調査試料が必要となる。検査実施施設からは、添加菌量を低濃度にして欲しいとの要望もあるため、 $10^1/\text{mL}$  レベルから  $10^4/\text{mL}$  レベルまでの接種菌量を設定して輸送前後における生菌数の変動と添加菌の検出確認を行った。殺菌液卵を基材としたサルモネラ属菌検査試料は、前増菌培地や選択増菌培地中で試験菌の十分な発育を認め、サルモネラ属菌検査用調査試料として配布することは可能である。しかしながら、基材への低接種菌数（ $10^1/\text{mL}$  レベル）では、秤量が25gであるため、理論上は前増菌培地中に約  $10^2$  個オーダーの菌が添加されていることになるが、選択増菌または確認培地の培地の性能によっては十分な検出菌数で無い場合も考えられる。実際問題として菌種によってはRVで選択増菌した後、MLCB培地を仮に選択した場合、検出できないリスクが非常に高い。液卵のサルモネラ属菌検査における推奨培地の記載は、緩衝ペプトンによる前増菌、TTやRVでの選択増菌、DHL、ESサルモネラまたはESサルモネラIIのような確認培地が示されているが、食肉ではMLCBやDHLなど硫化水素産生確認を指標にした培地が記載されている。調査

試料中の菌数を一定範囲のコントロールすることが出来、輸送による菌数変動を極力小さくして調査試料を配布しても、選択される培地の組み合わせによっては添加した試験菌が検出できない場合も生じる。調査試料中の接種菌数をある程度確保し、輸送によって大きな変動を生じないようは調査試料の作製は、基本的な事項ではあるが、選択される標準菌株の性状も検査成績に対して重要な影響を与える要因となっており、加えて検査施設において選択される検査法や培地の種類によっても検査成績が大きく異なる場合があることを留意しなければならない結果であった。今後の食品衛生外部精度管理調査の実施に当たり、食品の規格基準に示されている食品カテゴリーを参考とした調査試料作製のための実食材の選択とそれらを基材とした均一で安定な調査試料作製を継続して検討する必要がある。これまで問題とされてきている「指定された特定微生物に対する検査方法の適正とその検査方法の検証」、「標準菌株の選択と採用検査方法による特定微生物の検出の検証」、「調査試料の輸送条件における試験菌数の変動」など様々な局面を考慮して、外部精度管理調査の目的に応じて適切な標準菌株を選択し、日常の検査試料に近い調査試料を提供することにより、さらに向上した精度管理の実施が遂行されるものとする。3) 貝毒検査用調査試料の作製— 現在問題となることが予想される下痢性貝毒調査用試料の検討課題として、濾紙ディスクに吸着させたオカダ酸が保存中、輸送中、精製操作中に本来の力価が失われる可能性があり、また、陰性サンプルを長期冷凍保存するとマウスアッセイ変動の要因となることが危惧される。そこでそれらの問題を確認して解決するために、今年度の検討課題として①蛍光HPLC法によるオカ

ダ酸の測定法の確立を行い、濾紙に吸着させたオカダ酸の定量法の確立を行う。

②濾紙中に吸着させたオカダ酸の回収率の経時変化を冷凍、冷蔵、室温の3条件について3ヶ月追跡調査する。

③ホタテ中腸腺ホモジネート及び剥き身ホモジネートの長期(1年)冷凍保存サンプルについて精度管理調査用サンプルとして適切かどうか検討を加えることにした。オカダ酸はADAM試薬による蛍光誘導体化によるHPLC分析により確立されたが、条件検討中に測定のパラツキが観察された。オカダ酸測定上のパラツキの要因として、HPLCの平衡待ち時間、吸着濾紙の種類、精製時に用いるメンブランフィルターの種類等が今回の実験で示唆された。再現性の良い測定データを得るためには、これらの点に関して細心の注意を払って測定する必要性があった。オカダ酸の回収率の経時変化を冷凍、冷蔵、室温の3条件について比較検討した。今回の実験では結果をより早くモニターするために、実際予定される添加量の1/4で行った事も原因の一つに挙げられるが、オカダ酸はどの条件でも経時的に緩徐に減少することが明らかになった。冷蔵及び冷凍条件下では3週間程度なら比較的安定であることが明らかになり、外部精度管理用サンプルとして使用の可能性が示唆された。現在のところ安定な期間が3週間程度と短いので、更に安定に供給できるよう今後更に改良を加える必要が生じた。また、今回経時的に濾紙に吸着したオカダ酸の回収率の低下傾向が観察されたので、今後はオカダ酸の分解あるいは抽出基材への吸着等も考慮に入れて精度管理用リファレンスマテリアルを作成しなければならない結果となった。外部精度管理調査を行う上で、生鮮海産物のホモジネートサンプルの大量かつ長期にわたる保存は不可欠であり、その保存

方法の確立の必要性があった。そこで今年度は長期保管に関して予備的に検討するために、昨年調製したほたて剥き身ホモジネートとほたて中腸腺ホモジネートを $-70^{\circ}\text{C}$ で一年保管しマウスアッセイを行い精度管理用サンプルとして適するかどうか検討を加えることにした。剥き身に関しては $-70^{\circ}\text{C}$ に保管すれば、1年間は精度管理用サンプルとして適する事が判明した。これについては今後さらに長期にわたり継続検討する必要がある。一方、中腸腺のサンプルについては1年経過後下痢性貝毒試験で毒性が観察されたので、そのままでは外部精度管理調査用検体として使用が不適切であったが、水で希釈することにより使用可能となった。これらの長期保存サンプルについては、試験的にサンプルを試験機関に配布し問題点を更に確認するよう目下検討中である。また貝毒検査全体について云える事であるが、海産生鮮食品マトリックス独特の不可解な要素の存在を払拭しきれず、今後更にリファレンスマテリアル作成には難航が予想されるが、検討を充分に加えることにより解決するものと思はれる。更に、毒性の評価をより正確に行うために、LC-MS等による活性成分の多成分同時分析法を導入することも不可欠である。

4) アレルギー関連物質検査のための適正試料の作製—2種の卵粉末からタンパク質を抽出し、化学的方法とELISA法によりタンパク質を測定した結果、Egg Solidsで両者の測定値の乖離が小さかったためEgg Solidsを用いて卵抽出液を作製することとした。

Egg Solidsの抽出液を使用し、2種の食材について実施した添加回収および保存の検討の結果、いずれの試料においても試料間の再現性、添加回収率ともに良好であり、 $-20^{\circ}\text{C}$ 、1ヶ月間の保存の安定性についても確認できたことから、精度

管理に対応できる試料が作製できたと考えられた。

F. 健康危険情報  
特になし

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

なし

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

「検査機関の信頼性確保に関する研究」

平成 17 年度

分担研究報告書

農薬等のポジティブリスト化に伴う検査の精度管理に関する研究

分担研究者 田中 之雄



検査機関の信頼性確保に関する研究

分担研究報告書

農薬等のポジティブリスト化に伴う検査の精度管理に関する研究

主任研究者	遠藤	明	財団法人食品薬品安全センター	理事長
分担研究者	田中	之雄	大阪府立公衆衛生研究所	食品化学課長
協力研究者	酒井	洋	新潟県保健環境科学研究所	
	上野	英二	愛知県衛生研究所	
	田中	敏嗣	神戸市環境保健研究所	
	宇野	正清	奈良県保健環境研究センター	
	宇治田	正則	和歌山市衛生研究所	
	佐々木	珠生	広島市衛生研究所	
	堤	泰造	徳島県保健環境センター	
	衛藤	修一	北九州市環境科学研究所	

研究要旨

平成15年5月の食品衛生法の改正により、いよいよ平成18年5月をもって「農薬等のポジティブリスト制」がスタートする。この改正に伴い、対象となる農薬数は現行の250種類から516種類に倍増し、検査機関では食品に残留する多くの農薬を測定する必要に迫られている。施行後はリストにない農薬が残留した場合やリストにあっても基準値を越えた場合は原則流通禁止となる。そのため検査結果により、輸入食品の場合は国際問題に、国内でも裁判に発展した場合は、検査データの信頼性が厚生労働省や地方行政機関などの多方面から問われることとなり、検査の精度確保は重要な課題である。そこで、農薬等のポジティブリスト化に伴う検査機関の検査精度の現状を確認するために、9機関の地方衛生研究所の参加協力を得て、農薬検査の外部精度管理調査を2回実施した。実施に際し、精度管理用試料の調製方法の妥当性ならびに調製試料の均質性および安定性について検討を行った。調製した試料は設定添加量の92%~112%の定量値が得られ、試料調製方法の妥当性が確認された。試料の均質性は、一元配置分散分析を行った結果、試料間の有意差は見られず均質性が確認された。試料の安定性は、-20℃で1ヶ月間保存した場合にも定量値に大きな変動がなく、少なくとも検査期間(2-3週間)内の安定性が確認され、適正な調査試料を参加機関に提供できた。外部精度管理試験の

結果より、全機関が添加された農薬の種類をすべて正しく検出した。5回測定値の平均値について、異常値の有無の検定(有意水準 5%)を行ったが、棄却された値はなかった。各検査項目の全体の平均値は良好な結果が得られた一方で、品質管理などに用いられている Xbar-R 管理図による方法および各機関における検査精度の相対的な判定に有効な Z スコアによる方法で評価したところ、各検査項目で、Xbar-R 管理図および Z スコアで適正域に入っていない機関が認められた。これらの要因について探索的データ分析(ビジュアルデータマイニング: 視覚化データ処理技術)の手法を用いて解析したところ、特に担当者の農薬検査の経験年数、アセトニトリル抽出回数、最終検液・検量線濃度など GC への負荷の程度などが関与して精度に影響を及ぼしていると考えられた。このように内部精度管理では得られない各検査機関の標準作業書(SOP)のバイアスや測定値の傾向が外部精度管理調査を実施したことにより得られた。

## A. 研究目的

厚生労働省は平成 15 年 5 月に食品中の農薬等残留基準を改正し、平成 18 年 5 月 29 日にポジティブリスト制が施行される。これに伴いすべての食品は、暫定案で提示されたすべての農薬等(約 800 種類、農薬は 516 種類)が測定の対象となる。そこで、検査機関における農薬検査の信頼性を確保するために、検査の精度管理について検証することが必要となった。精度管理には、内部精度評価(添加回収試験、分析者自身が農薬を添加)と外部精度評価(ブラインドスパイク試験、分析者は添加されている農薬の種類および濃度を知らない)があるが、従来から外部精度評価の重要性が指摘されている。

平成 9 年度以降、外部精度管理の一環として(財)食品薬品安全センターが実施している「食品衛生外部精度管理調査」があり、多くの検査機関が参加しているが各機関への報告はあっても、参加者自身が地方衛生研究所間の結果を比べ、検証することはできない。そこで検査精度の水準を把握するために地方衛生研究所

に共同研究を募り、農薬検査の精度管理に関する検討を分担実施した。地方衛生研究所をはじめとする検査機関では農薬検査にあたり、独自の検査標準作業書(SOP)を作成し、その手順に従い、検査を行っている。その試験法の真度、精度及び定量限界は各検査機関が判断し、厚生労働省の示す個別分析法や一斉試験法と比べ、同等又はそれ以上の性能を有するものとして農薬検査を実施しているのが現状である。各検査機関では内部精度管理により、検査の信頼性を確保しているが、内部精度管理用の試料は多くの場合、既知の農薬を既知の濃度添加し、その回収量により判定している。そのため、回収率にフレが認められた場合、真値に近づけるために、心理的意図が働き修正されがちである。そのため SOP の評価が正確でない場合がある。そこで、検査機関の SOP などのバイアスや測定値の傾向などを直ぐに捉えることができるブラインドスパイク試験による測定結果を解析し、地方衛生研究所の検査水準の把握ならびに分析技術の確認・向上の契機にす

ることを目的とした。

## B. 研究方法

### B-1. 実施機関

大阪府立公衆衛生研究所が、外部精度管理調査の実施機関を担当した。調査試料の調製・送付、均質性・安定性試験および結果の取りまとめを担当したが、同研究所の別の班が外部精度管理調査の測定に参加協力機関としても加わった。同研究所内で測定に参加した班は、添加農薬の種類および濃度を知ることがないように十分に留意して行った。

### B-2. 参加協力機関

外部精度管理調査に参加した研究協力機関は、新潟県保健環境科学研究所、愛知県衛生研究所、神戸市環境保健研究所、奈良県保健環境研究センター、和歌山市衛生研究所、広島市衛生研究所、徳島県保健環境センター、北九州市環境科学研究所、大阪府立公衆衛生研究所の計9機関の地方衛生研究所である。

### B-3. 実施日程

表1に示す実施日程で、2回に分けて外部精度管理調査を実施した。平成17年度外部精度管理調査第1回実施(ラウンド1と略す)は、平成17年9月14日午前中必着になるように冷凍宅急便で試料を送付し、結果の報告期限を平成17年10月11日とした。結果の報告を受けた2週間後に、本精度管理調査の結果成績(速報)を報告した。速報の内容は、各機関における平均値などの基本統計量、検査精度の相対的な判定に有効なZスコアによる評価、また品質管理に用いられている $\bar{X}$ -R管理図で管理線を定め、機関内変

動と機関間の変動を客観的な評価で行った。各機関から提出された結果に直接介入することや自己評価の提出などは行わなかった。速報による評価から一ヶ月後に、外部精度管理調査第2回を実施(ラウンド2と略す)した。実施日は、平成17年11月22日午前中必着になるように冷凍宅急便で試料を送付し、報告の提出期限は平成17年12月13日とした。

### B-4. 添加農薬

9研究機関で現在、実施している農薬検査項目の事前調査を行い、全機関が共通する農薬を添加農薬に決めた。その結果を表2に示した。延べ197種類の農薬があったが、9機関全てが測定していた農薬は、23種類であった。そこでこの23種類の中からラウンド1では10種類を、ラウンド2では23種類を添加農薬指定リストとして、その中から3、4種類の農薬を添加する方法で実施した。

### B-5. 試料の調製及び送付方法

#### 1. 試料食材および試薬

精度管理用試料はロット差のない均質な必要量を確保できなければならないので、試料食材としてトマトジュース、野菜ジュース、レッドピーマンおよびジャガイモを使用することとし、トマトジュースと野菜ジュースは市販品をレッドピーマン及とジャガイモについては冷凍磨砕マイクロペースト状食材(株式会社新進)を使用した。クロルピリホス、馬拉チオン、ダイアジノン、ジメトエート、フェニトロチオン、プロチオホス、EPN、シペルメトリン、フェンバレート：和光純薬製残留農薬試験用試薬、アセトン：和光純薬製残留農薬・PCB試験用

アセトン5000を使用した。

## 2. 試料調製

比較的検出されやすい農薬および食品衛生法で定められた残留基準値に近い濃度あるいは残留基準値を超える農薬が検出されるケースを想定して、濃度設定は基準値の0.2~2倍の試料調製にした(表3、表4、表5)。

ラウンド1では、指定農薬リスト10種類からトマトジュースには3種類の有機リン系農薬を、レッドピーマンには2種類の有機リン系および1種類のピレスロイド系農薬を添加した。

ラウンド2の指定農薬リスト23種類から野菜ジュースには3種類の有機リン系および1種類のピレスロイド系農薬、ジャガイモには3種類の有機リン系および1種類のピレスロイド系農薬を添加した。レッドピーマン、ジャガイモについては冷凍品を一昼夜、冷蔵庫中で解凍後使用した。

ジャガイモについては2kgにつき400mLの水を加え、ケンミックス・アイコー KM-800(愛工舎製作所)で攪拌し均質化を行った。4度同一の操作を行いそれらの全てを10L容量半寸胴型鍋に入れ、さらにステンレス製のひしゃくで攪拌後、均質なジャガイモの試料に農薬を添加した。レッドピーマンについては解凍品をトマトジュース及び野菜ジュースについては常温のものを試料としてジャガイモと同様、農薬を添加した。添加農薬はそれぞれ食品別に添加する混合溶液を調製し、その混合液を添加した。

混合液の調製はクロルピリホス、マラチオン、ダイアジノン、ジメトエート、

フェニトロチオン、プロチオホス、EPN、シペルメトリン、フェンバレレートの1000 $\mu$ g/mLのアセトン溶液をまず調製した。その後、各々の混合液はトマトジュース用ではダイアジノン溶液1mL、フェニトロチオン溶液2.5mL及びクロルピリホス溶液4mLを20mLのメスフラスコに入れ、アセトンで定容した。

同様の方法でレッドピーマン用ではダイアジノン溶液1mL、ジメトエート溶液4mL及びシペルメトリン溶液8mLをアセトンで20mLに定容した。野菜ジュース用ではクロルピリホス溶液10mL、ジメトエート溶液10mL、シペルメトリン溶液12.5mL及びEPN溶液2.5mLを、ジャガイモ用ではクロルピリホス溶液5mL、マラチオン溶液2.5mL、プロチオホス溶液2.5mL及びフェンバレレート溶液1.25mLをアセトンで50mLに定容した。

精度管理用の試料は食品2kgをケンミックス・アイコーKM-800付属のステンレス容器(容量7L)に入れ攪拌しながら、ホールピペットで正確に量りとった農薬混合アセトン溶液4mLを徐々に滴下させ加えた。4度同一の操作を行いそれらの全てを10L容量半寸胴型鍋に入れ、攪拌後ポリプロピレン製の容器に小分けした。研究協力機関への送付分として、500mL容器に入れたもの10個と均質性と安定性を調べるために200mL容器に入れたもの15個分を小分けした。小分けした精度管理用の試料は-20 $^{\circ}$ C、冷蔵庫に保管した。保管後、均質性と安定性を調べるため無作為に5個の容器を選び、試料を解凍後、それぞれ繰り返し2回ずつ採取し、各々の農薬を大阪府立公衆衛生研究所の農薬標準

作業書に準じて測定した。残りの容器は-20℃、冷凍庫に保管して1ヶ月後に、各々の濃度の安定性を同様に調べた。

### 3. 送付方法

ラウンド1では、農薬添加トマトジュース 500 g・無添加トマトジュース 200 g、農薬添加レッドピーマン 500 g・無添加レッドピーマン 200 gの4個を、ビニールに入れて真空パックにして固定した後、発泡スチロール製の送付箱に入れて午前中必着になるように冷凍宅急便で試料を送付した。ラウンド2では、農薬添加野菜ジュース 500 g・無添加野菜ジュース 200 g、農薬添加ジャガイモ 500 g・無添加ジャガイモ 200 gについてもラウンド1と同様に送付した。

### B-6. 検査方法

検査方法は、各参加機関の通常行っている標準作業書(SOP)で行うこととした。検査回数は5回行い、3週間以内に結果報告書、アンケート、標準作業書、標準および試料のガスクロマトグラムの写し、分析機器の測定条件など5種類のデータ提出書類を郵送またはE-mailにデータファイルを添付して報告することとした。

### B-7. 結果集計と評価方法

各機関から報告された定量値について統計処理(基本統計量、ヒストグラム、正規確率プロット、Xbar-R管理図の作成およびZスコアの算出)を行った。

各々の検査項目毎にGrubbsの方法(有意水準5%)により異常値の棄却検定を行った後、品質管理などに用いられているXbar-R管理図を代用する方法で管理線を定め、機関内変動と機関間の変動を比較した。「精度管理の一般ガイドライン」

では回収率に関して少なくとも70%~120%の範囲を確保することとされている。このXbar-R管理図および各機関における検査精度の相対的な判定に有効なZスコアによる評価をJUSE-StatWorksV4.0の外部精度管理を用いて行った。

### Xbar 管理図

中心線(CL) : 各参加機関の報告値の平均値(x)の平均値

メジアン(ML) : 各参加機関の報告値のメジアン(中央値)の平均値

上部管理限界 UCL : 添加量×1.2

下部管理限界 LCL : 添加量×0.7

### R 管理図

中心線 : rの合計/参加機関数

上部管理限界 UCL : 2.114×R

r : 範囲(各参加機関の報告値の最大値と最小値の差)

2.114 : 管理限界のための係数(n=5回)

R : rの合計/参加機関数

### Zスコア

Zスコアの評価基準は、以下のとおりである。

$|Z| \leq 2$  : 十分管理されている  
(satisfactory)

$2 < |Z| < 3$  : 疑問点が示唆される  
(questionable)

$|Z| \geq 3$  : 管理されていない  
(unsatisfactory)

Zスコアは、以下の式により求めた。

$$Z = (x - X) / s$$

x : 各参加機関の報告値の平均値

X : 各参加機関の報告値の平均値(x)の平均値

s : 標準偏差(各参加機関の報告値の平均値(x)の標準偏差)

均質性試験の一元配置分散分析および安定性試験の平均値の比較などの統計処理はSPSS11.5J for Windowsを用いて行い、統計的な検定の有意水準は、すべて5%とした。

機関別における検査方法などのアンケート調査および提出された標準作業書(SOP)からの主な項目の傾向分析にはビジュアル分析ソフト スプレッドサーチ V1.0 for Windowsにより探索的なデータ分析を行った。

### C. D. 研究結果および考察

#### 1. 試料調製方法の妥当性と試料の均質性

調製した試料中の各農薬検査項目は、設定添加量に対して92%~112%の平均回収率であった。標準偏差は0.001~0.045、変動係数は1.00~8.64%であり、いずれの農薬についても変動係数が10%以内と小さいことから、設定濃度に近似した試料を調製することができた(表3)。

試料の均質性は、200mL 容器に入れた精度管理用試料15個分から無作為に5個の容器を選び、試料を解凍後、この各容器からそれぞれ繰り返し2回ずつ採取して測定した。ラウンド1および2の一元配置分散分析を行った結果を表6、表7に示した。各々の農薬添加濃度の有意確率(数値が1に近いほど異なっているとは言えない。数値が0に近いほど異なっていると言える。)は、0.05(5%の有意水準)より大きいので農薬添加濃度に差があるとは言えない。したがって、一元配置分散分析を行った結果、試料間の有意差は見られないので均質性が確認されたと判

断した。また有意確率の数値からラウンド1ではトマトジュースの方がレッドピーマンよりも均質性がよいという結果になった。ラウンド2ではジャガイモの方が野菜ジュースよりも均質性がよいという結果になった。

#### 2. 試料の安定性

試料の安定性を各機関へ配布後、引き続き1ヶ月間の保存試験を実施した。-20°C、1ヶ月間冷凍庫で保存した場合、ラウンド1では、トマトジュースのダイアジノン、フェニトロチオンに、5%の有意確率で1ヶ月保存後の定量値が小さいという結果となったが、その違いは著しい影響を及ぼすものではなくダイアジノンの定量値0.09980→0.09567 μg/g、フェニトロチオンの定量値0.27300→0.25723 μg/gであり、「精度管理の一般ガイドライン」における回収率に関して少なくとも70%~120%の範囲を確保するには支障がないものと判断した。その他のラウンド1の各検査項目およびラウンド2については統計上の差異は認められなかった。これより大きな変動が確認されず、少なくとも検査期間(2-3週間)内の安定性が確認された(表8、表9)。

#### 3. 外部精度管理試験

##### 1) 添加農薬の検出

ラウンド1およびラウンド2に添加した農薬クロルピリホス、マラチオン、ダイアジノン、ジメトエート、フェニトロチオン、プロチオホス、EPN、シペルメトリン、フェンバレレートを生産機関がすべて検出した。

##### 2) 異常値の有無

各々の検査項目毎に各機関の5回測定

値の平均値について、異常値の有無の検定(有意水準5%)により行ったところ、棄却された値は、全機関ともなかった。

3) Xbar-R管理図およびZスコアによる評価

ラウンド1 トマトジュース

(1) クロルピリホス (表10、図1~3)

クロルピリホスの添加量 $0.4 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.360 \mu\text{g/g}$  (回収率90.0%)であった。Xbar管理図で下部境界線を越えたのは2機関、R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは絶対値が2以上の機関はなく全機関において「良好」であった。

(2) ダイアジノン (表11、図4~6)

ダイアジノンの添加量 $0.1 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.088 \mu\text{g/g}$  (回収率87.9%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは1機関で下部境界線を越えたのは3機関、R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは全機関において「良好」であった。

(3) フェニトロチオン (表12、図7~9)

フェニトロチオンの添加量 $0.25 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.256 \mu\text{g/g}$  (回収率102.5%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは2機関で下部境界線を越えたのは1機関、R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは全機関「良好」であった。

ラウンド1 レッドピーマン

(4) シペルメトリン (表13、図10~12)

シペルメトリンの添加量 $0.8 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.748 \mu\text{g/g}$  (回収率93.5%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは1機関で下部境界線を

越えたのは1機関、R管理図とZスコアは全機関「良好」であった。

(5) ジメトエート (表14、図13~15)

ジメトエートの添加量 $0.4 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.442 \mu\text{g/g}$  (回収率110.4%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは3機関で下部境界線を越えたのは1機関、R管理図とZスコアは全機関「良好」であった。

(6) ダイアジノン (表15、図16~18)

ダイアジノンの添加量 $0.1 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.090 \mu\text{g/g}$  (回収率90.4

%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは1機関で下部境界線を越えたのは2機関、R管理図とZスコアは全機関「良好」であった。

ラウンド2 野菜ジュース

(7) クロルピリホス (表16、図19~21)

クロルピリホスの添加量 $0.4 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.355 \mu\text{g/g}$  (回収率88.7

%)であった。また、Xbar管理図で上部境界線を越えたのは1機関で下部境界線を越えたのは1機関、R管理図は全機関「良好」であった。Zスコアで $2 < z < 3$ が1機関あった。

(8) ジメトエート (表17、図22~24)

ジメトエートの添加量 $0.4 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.423 \mu\text{g/g}$  (回収率105.8%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは2機関で、R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは全機関「良好」であった。

(9) シペルメトリン (表18、図25~27)

シペルメトリンの添加量 $0.5 \mu\text{g/g}$ に対

し、全機関の平均値は $0.449 \mu\text{g/g}$  (回収率89.8

%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは1機関、R管理図は全機関「良好」であった。Zスコアで $2 < z < 3$ が1機関あった。

#### (10) EPN (表19、図28～30)

EPNの添加量 $0.1 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.087 \mu\text{g/g}$  (回収率87.1%)であった。Xbar管理図で下部境界線を越えたのは1機関、R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは全機関「良好」であった。

#### ラウンド2 ジャガイモ

#### (11) クロルピリホス (表20、図31～33)

クロルピリホスの添加量 $0.2 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.170 \mu\text{g/g}$  (回収率84.8

%)であった。Xbar管理図で下部境界線を越えたのは1機関、R管理図は全機関「良好」であった。Zスコアで $-3 < z < -2$ が1機関あった。

#### (12) マラチオン (表21、図34～36)

マラチオンの添加量 $0.1 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.085 \mu\text{g/g}$  (回収率84.6%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは1機関で下部境界線を越えたのは1機関、R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアで $-3 < z < -2$ が1機関あった。

#### (13) プロチオホス (表22、図37～39)

プロチオホスの添加量 $0.1 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.076 \mu\text{g/g}$  (回収率75.6%)であった。Xbar管理図で下部境界線を越えたのは4機関、R管理図とZスコアは全機関「良好」であった。

#### (14) フェンバレレート (表23、図40～42)

フェンバレレートの添加量 $0.05 \mu\text{g/g}$ に対し、全機関の平均値は $0.048 \mu\text{g/g}$  (回収率95.5%)であった。Xbar管理図で上部境界線を越えたのは1機関で下部境界線を越えたのは3機関、R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアで $2 < z < 3$ が1機関であった。

以上ラウンド1、ラウンド2のまとめを(表24～25)に、機関別の評価を(表26)に示した。Xbar-R管理図およびZスコアによる評価で各検査項目において適正域に入っていない機関が認められた。

#### 4. 平均適正率による要因分析

精度の違いを生じる要因を知るために、アンケート調査およびSOP(表27)から主な項目を選択した(表28)。重回帰分析などの多変量解析を用いるには、9機関(9例)のデータだけでは、変量を細分類した場合、データ数がさらに少なくなるので、統計解析を行ってもその信頼性が低く相当問題があると考えられたため、ここではデータの絞込みや分類による探索的データ分析(ビジュアルデータマイニング：視覚化データ処理技術)の手法を用いて精度の傾向を探索することにした。

Excelシート上の表28の全機関のアンケートおよびSOPから主な項目をスプレッドサーチすると、表データの項目が各軸になり、表データの値が軸上の点となって、各機関ごとに折れ線で結ばれた機関別の概観(全体像)が示される(図43)。平均適正率を指標にして平均適正率100%(エクセレント)、平均適正率90%台、平均適正率70%～80%台で各々の特徴を調



べた。

1) 平均適正率 100% (エクセレント) の傾向(図 44)

全体を網羅したビジュアル表示から平均適正率 100% (全項目クリアしていた) を選択してズームインすると、平均適正率 100% (エクセレント) の機関の傾向が読み取れた。B 機関と C 機関の 2 機関が該当し、分析担当者の農薬検査の経験年数が長いこと (10 年、14 年)、アセトニトリルによる抽出溶媒で抽出回数を二回しており、最終検液が 2g/ml、検量線の濃度設定も少なめで GC に負荷の少ない方法を採用していることが認められた。

2) 平均適正率 90%台の傾向(図 45)

平均適正率の軸を選択、次に 90%台の範囲を選択して拡大すると平均適正率 90%台の機関の傾向が読み取れた。A 機関、F 機関、I 機関の 3 機関が該当し、特にアセトニトリルによる一回だけの抽出が共通していた。この一回抽出が、適正率 90% 台程度の精度は出せるがパーフェクトにならない要因と推定した。

3) 平均適正率 70%~80%台の傾向(図 46)

平均適正率の軸を選択、次に 70%~80%台の範囲を選択して拡大すると平均適正率 70%~80%台の機関の傾向が読み取れた。D 機関、E 機関、G 機関、H 機関の 4 機関が該当し、特に分析担当者の農薬検査の経験年数が 4 年以下であり、最終検液が 5g/ml 以上で GC に負荷が大きく、アセトニトリル抽出以外 (アセトン、SFE)、GC/MS 以外 (LC/MS) など機関特異的また使用機種特異的な方法が浮き彫りになった。これらがやや精度を

下げている要因と推定した。

このように表データから簡単なマウスドラッグ操作で、データ間に潜む傾向を視覚化して表現でき、特徴的な情報が得られた。

5. エクセレントな機関の試験法およびレポート

二回の外部精度管理調査において管理図、Zスコアなど客観的評価で全て適正であったパーフェクト機関が 2 機関あった。この 2 機関の試験法及びレポートを示した(図 47~48) (資料 1~2)。B機関では精製工程を長くしてマトリックスの影響を極力少なくすることに留意していた。C機関では厚生労働省通知の一斉分析法であった。2 機関とも最新の農薬検査の内部精度管理 (添加回収) データにおいてもよくバリデーションされていた。これらの機関の試験法は外部精度管理調査の結果から優れている結果を出しているため、食品の農薬検査に推奨できる試験法と言える。これらの機関の実演による研修や同じ本試験法を参考にすることで精度管理の向上に大きく寄与できるものと思われる。

6. GC/MS農薬データベース解析法による濃度の比較

厚生労働省では農薬の一斉分析検査 (スクリーニング検査) でも正確な精度の対応を求めており、さらにポジティブリスト制による農薬数の増加に伴い、より確実かつ効率的な農薬の検出、確認、定量が要求されている。近年 SCAN 法による定性定量を目的とした GC/MS データベース解析ソフトが開発されている。トリプルデータベース相対定量法 (商品名:

NAGINATA、西川計測、TDB 法と略す) は、農薬成分等の保持時間、マススペクトル及び検量線情報がデータベース化され定性定量ができるとされている。今回、外部精度管理試料の最終検液 (1g/mL) を添加農薬の種類および添加量を知らせずに分析機器メーカー3社に送付し、その3社と大阪府立公衆衛生研究所との4機関で、TDB法による測定を行い、定性能力・定量性について検証した。定量値の結果を表29に示した。4機関による定量値は全般的に添加量より約1.2~2倍高い値となった。TDB法は、マトリックスなしの標準による検量線を使用しており、送付した最終検液がマトリックスの影響もあることからマトリックス標準を使用していない点を考慮すると、よく一致していると考えられた。フェンバレレート (ピレスロイド系農薬) は、2社が不検出となったがGC/MS (EI-SCAN) の感度の乏しさと沸点300°C(4.9kPa)の高さなどが考えられ、最終検液 (1g/mL) を倍にするか、SCANより50~100感度の高いSIM法を採用することで検出できるものと考えられる。以上の点から TDB 法は、定性能力が高く、定量性においても標準物質を測定し補正を行えば正確な値が得られることが示唆された。農薬の同定に補完的に利用することにより、農薬検査の有効な手段となり得るものと考えられる。GC のシステムチェック、データ解析の自動化などが出来ることから今後ますます重要視され、精度管理の一助になると考えられた。また農薬、化学物質による健康危機事例が発生したときのスクリーニング目的としても有用と思われる。

## E. 結論

外部精度管理試料調製方法の妥当性ならびに調製試料の均質性および安定性について検討を行った。調製した試料は満足な定量値が得られており、試料調製方法の妥当性が確認された。5検体から得られた定量値に対し一元配置の分散分析を行った結果、検体間の有意差は認められず、試料の均質性が確認された。また、-20°Cで1ヶ月間保存した場合にも定量値に変動が見られず、試料の安定性が確認された。

外部精度管理試験の結果からは、添加農薬について全機関が正確に言い当てた。全体の平均値では良好な結果が得られた一方で、Xbar-R管理図を代用する方法および検査精度の相対的な判定に有効なZスコアで評価したところ、各検査項目で適正でないと判断された機関があった。これらの要因について探索的データ分析 (ビジュアルデータマイニング) の手法を用いて解析したところ、特に担当者の農薬検査の経験年数、アセトニトリル抽出回数、最終検液・検量線濃度などGCへの負荷 (リスク) の程度、機関特異的また使用機種特異的な問題などが関与して精度に影響を及ぼしていることがうかがえた。このように2回実施した外部精度管理調査より、内部精度管理では解明できない情報が得られ、各検査機関の標準作業書 (SOP) のバイアスや測定値の傾向などを捉えることができた。検査水準の把握ならびに分析技術の確認・向上の契機にすることが期待される結果を得た。

## F. 健康危険情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

Masahiro OKIHASHI, Yoko

KITAGAWA, Kazuhiko AKUTSU, Hirotaka

OBANA and Yukio TANAKA : Rapid

Method for the Determination of 180

Pesticide Residues in

Foods by Gas Chromatography/Mass

Spectrometry and Flame Photometric

Detection.

*J. Pestic. Sci.*, **30**(4), 368–377 (2005)

### 2. 学会発表

- 1) 起橋雅浩, 北川陽子, 阿久津和彦, 尾花裕孝, 田中之雄 : 一日分析に主眼を置いた残留農薬分析法の検討, (社)日本食品衛生学会第 89 回 (東京) (2005)
- 2) 起橋雅浩, 北川陽子, 高取聡, 田中之雄 : 簡易抽出法による GC/MS/MS を用いた柑橘中の防カビ剤の分析, (社)日本食品衛生学会第 90 回 (埼玉) (2005)
- 3) 上田泰人, 伊藤光男, 小島信彰, 田中敏嗣 : GC/MS による農畜水産物中の残留農薬一斉分析とトリプルデータベース相対定量法の比較, (社)日本食品衛生学会第 90 回 (埼玉) (2005)
- 4) 起橋雅浩, 北川陽子, 阿久津和彦, 尾花裕孝, 田中之雄 : GC/MS と GC/FPD を用いた 240 農薬の簡易分析法の開発, 農薬残留分析研究会 28 回 (愛知) (2005)
- 5) 上野英二, 大島晴美, 松本浩, 齋藤

勲 : 選択的 GPC および CC を用いた農作物中スピノサドの分析, 農薬残留分析研究会 28 回 (愛知) (2005)

- 6) 村田弘, 住本建夫, 田中之雄 : 農薬ポジティブリストの情報分析, 全国衛生化学技術協議会年会第 42 回 (東京) (2005)
- 7) 上野英二, 椛島由佳, 大島晴美, 松本浩 : LC/MS 等による玄米中の農薬残留実態調査 (第 2 報), 全国衛生化学技術協議会年会第 42 回 (東京) (2005)
- 8) 宇治田正則 : LC/MS/MS による食品中残留農薬一斉分析法の検討, 全国衛生化学技術協議会年会第 42 回 (東京) (2005)
- 9) 酒井洋, 近藤園絵, 土田由里子 (新潟県保健環境科学研究所) 田中幸樹, 宮川治彦, 中川勝博 (株) 島津製作所 : 農作物中の残留農薬一斉分析への GC/MS (SCAN 法) の適用と作物成分の影響 (4) -EI による検討 (その 2) -, (社)日本食品衛生学会第 90 回 (埼玉) (2005)
- 10) 小林ゆかり, 近藤園絵, 土田由里子, 小林麻子, 大川妙子, 酒井洋 : GC/MS (SCAN 法) による農産物中残留農薬一斉分析法の検討, 全国衛生化学技術協議会年会第 42 回 (東京) (2005)

## 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

表 1 平成 17 年度外部精度管理調査実施日程

実施日	実施内容
平成 17 年 8 月 5 日	第 1 回班会議開催
平成 17 年 9 月 14 日	第 1 回実施(ラウンド 1)調査試料送付 調査試料 トマトジュース、レッドピーマン
平成 17 年 10 月 11 日	ラウンド 1 結果報告書などの提出
平成 17 年 10 月 25 日	ラウンド 1 結果成績速報 全機関の平均値等の基本統計量、 $\bar{X}$ -R 管理図 Z スコアによる客観的評価を報告
平成 17 年 11 月 22 日	第 2 回実施(ラウンド 2) 調査試料送付 調査試料 野菜ジュース、ジャガイモ
平成 17 年 12 月 13 日	ラウンド 2 結果報告書などの提出
平成 18 年 1 月 11 日	ラウンド 2 結果成績速報 全機関の平均値等の基本統計量、 $\bar{X}$ -R 管理図 Z スコアによる客観的評価を報告
平成 18 年 2 月 1 日	第 2 回班会議開催