

表22 ジャガイモ(プロチオホス)

添加量 0.1 μ g/g

| 機関名 | A | B | C | D | E | F | G | H | I | 全体 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0660 | 0.0829 | 0.0846 | 0.1000 | 0.0654 | 0.0935 | 0.0501 | 0.0487 | 0.0813 | |
| 2 | 0.0704 | 0.0803 | 0.0838 | 0.0965 | 0.0736 | 0.0871 | 0.0578 | 0.0549 | 0.0889 | |
| 3 | 0.0742 | 0.0794 | 0.0841 | 0.0947 | 0.0735 | 0.0845 | 0.0616 | 0.0512 | 0.0871 | |
| 4 | 0.0690 | 0.0816 | 0.0843 | 0.0952 | 0.0679 | 0.0831 | 0.0540 | 0.0487 | 0.0863 | |
| 5 | 0.0618 | 0.0798 | 0.0924 | 0.0967 | 0.0669 | 0.0910 | 0.0585 | 0.0496 | 0.0804 | |
| 平均(μ g/g) | 0.0683 | 0.0808 | 0.0858 | 0.0966 | 0.0695 | 0.0871 | 0.0570 | 0.0506 | 0.0848 | 0.0756 |
| 標準偏差(μ g/g) | 0.0047 | 0.0014 | 0.0037 | 0.0021 | 0.0038 | 0.0046 | 0.0049 | 0.0026 | 0.0037 | 0.0152 |
| 変動係数(%) | 6.84 | 1.78 | 4.29 | 2.14 | 5.53 | 5.29 | 8.57 | 5.14 | 4.41 | 20.12 |
| 最大値(μ g/g) | 0.0742 | 0.0829 | 0.0924 | 0.100 | 0.0736 | 0.094 | 0.0616 | 0.0549 | 0.0889 | 0.1 |
| 最小値(μ g/g) | 0.0618 | 0.0794 | 0.0838 | 0.0947 | 0.0654 | 0.0831 | 0.0501 | 0.0487 | 0.0804 | 0.0487 |
| 回収率(%) | 68.28 | 80.80 | 85.84 | 96.62 | 69.46 | 87.05 | 57.00 | 50.62 | 84.80 | 75.61 |
| Zスコア | -0.482 | 0.342 | 0.674 | 1.383 | -0.404 | 0.753 | -1.224 | -1.643 | 0.605 | |

表23 ジャガイモ(フェンバレート)

添加量 0.05 $\mu\text{g/g}$

| 機関名 | A | B | C | D | E | F | G | H | I | 全体 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0368 | 0.0527 | 0.0401 | 0.120 | 0.0302 | 0.0422 | 0.0358 | 0.0352 | 0.0318 | |
| 2 | 0.0335 | 0.0504 | 0.0407 | 0.115 | 0.0301 | 0.0438 | 0.0395 | 0.0364 | 0.0400 | |
| 3 | 0.0353 | 0.0513 | 0.0439 | 0.118 | 0.0330 | 0.0403 | 0.0391 | 0.0357 | 0.0330 | |
| 4 | 0.0348 | 0.0526 | 0.0459 | 0.112 | 0.0312 | 0.0419 | 0.0377 | 0.0326 | 0.0404 | |
| 5 | 0.0317 | 0.0513 | 0.0453 | 0.128 | 0.0271 | 0.0469 | 0.0392 | 0.0334 | 0.0382 | |
| 平均($\mu\text{g/g}$) | 0.0344 | 0.0517 | 0.0432 | 0.1183 | 0.0297 | 0.0430 | 0.0383 | 0.0347 | 0.0368 | 0.0478 |
| 標準偏差($\mu\text{g/g}$) | 0.0019 | 0.0010 | 0.0026 | 0.0069 | 0.0018 | 0.0025 | 0.0015 | 0.0016 | 0.0045 | 0.0272 |
| 変動係数(%) | 5.59 | 1.89 | 6.13 | 5.87 | 5.97 | 5.81 | 4.03 | 4.61 | 12.14 | 56.93 |
| 最大値($\mu\text{g/g}$) | 0.037 | 0.053 | 0.046 | 0.128 | 0.031 | 0.047 | 0.040 | 0.036 | 0.040 | 0.128 |
| 最小値($\mu\text{g/g}$) | 0.032 | 0.050 | 0.040 | 0.112 | 0.027 | 0.040 | 0.036 | 0.033 | 0.032 | 0.0271 |
| 回収率(%) | 68.84 | 103.32 | 86.36 | 236.50 | 59.30 | 86.04 | 76.52 | 69.32 | 73.60 | 95.53 |
| Zスコア | -0.492 | 0.142 | -0.170 | 2.590 | -0.667 | -0.176 | -0.351 | -0.483 | -0.404 | |

表24 ラウンド1の評価

| | 添加農薬の検出 | Xbar管理図 (添加量の70%~120%) 添加回収率の平均値の変化 | R管理図 最大値と最小値の差 範囲(range)Rの変化 | Zスコア |
|---------------------|--------------|--|------------------------------------|------------------------------|
| トマトジュース クロルピリホス | 全機関 CLEAR | 上部境界線を越える 適正域 CLEAR 下部境界線を越える 2機関 | 適正域を外れる 適正域 CLEAR 8機関 | 全機関 $ Z \leq 2$ CLEAR |
| トマトジュース ダイアジノン | 全機関 CLEAR | 上部境界線を越える 適正域 CLEAR 下部境界線を越える 3機関 | 適正域を外れる 適正域 CLEAR 8機関 | 全機関 $ Z \leq 2$ CLEAR |
| トマトジュース フェニトロチオン | 全機関 CLEAR | 上部境界線を越える 適正域 CLEAR 下部境界線を越える 1機関 | 適正域を外れる 適正域 CLEAR 8機関 | 全機関 $ Z \leq 2$ CLEAR |
| レッドピーマン シペルメトリン | 全機関 CLEAR | 上部境界線を越える 適正域 CLEAR 下部境界線を越える 1機関 | 全機関 CLEAR | 全機関 $ Z \leq 2$ CLEAR |
| レッドピーマン ジメトエート | 全機関 CLEAR | 上部境界線を越える 適正域 CLEAR 下部境界線を越える 1機関 | 全機関 CLEAR | 全機関 $ Z \leq 2$ CLEAR |
| レッドピーマン ダイアジノン | 全機関 CLEAR | 上部境界線を越える 適正域 CLEAR 下部境界線を越える 2機関 | 全機関 CLEAR | 全機関 $ Z \leq 2$ CLEAR |

表25 ラウンド2の評価

| | 添加農薬の 検出 | Xbar管理図 (添加量の70%~120%) 添加回収率の平均値の変化 | R管理図 最大値と最小値の差 範囲(range)Rの変化 | Zスコア |
|----------|-------------|---|------------------------------------|--|
| 野菜ジュース | 全機関 | 上部境界線を越える 1機関 適正域 CLEAR 7機関 下部境界線を越える 1機関 | 全機関 CLEAR | $2 < Z < 3$ $ Z \geq 2$ CLEAR 1機関 8機関 |
| クロルピリホス | CLEAR | | | |
| 野菜ジュース | 全機関 | 上部境界線を越える 2機関 適正域 CLEAR 7機関 下部境界線を越える 0機関 | 適正域を外れる 1機関 適正域 CLEAR 8機関 | 全機関 $ Z \geq 2$ CLEAR |
| ジメトエート | CLEAR | | | |
| 野菜ジュース | 全機関 | 上部境界線を越える 1機関 適正域 CLEAR 8機関 下部境界線を越える 0機関 | 全機関 CLEAR | $2 < Z < 3$ $ Z \geq 2$ CLEAR 1機関 8機関 |
| シペルメトリン | CLEAR | | | |
| 野菜ジュース | 全機関 | 上部境界線を越える 0機関 適正域 CLEAR 8機関 下部境界線を越える 1機関 | 適正域を外れる 1機関 適正域 CLEAR 8機関 | 全機関 $ Z \geq 2$ CLEAR |
| EPN | CLEAR | | | |
| ジャガイモ | 全機関 | 上部境界線を越える 0機関 適正域 CLEAR 8機関 下部境界線を越える 1機関 | 全機関 CLEAR | $ Z \geq 2$ CLEAR 8機関 $-3 < Z < -2$ 1機関 |
| クロルピリホス | CLEAR | | | |
| ジャガイモ | 全機関 | 上部境界線を越える 1機関 適正域 CLEAR 7機関 下部境界線を越える 1機関 | 適正域を外れる 1機関 適正域 CLEAR 8機関 | $ Z \geq 2$ CLEAR 8機関 $-3 < Z < -2$ 1機関 |
| マラチオン | CLEAR | | | |
| ジャガイモ | 全機関 | 上部境界線を越える 0機関 適正域 CLEAR 5機関 下部境界線を越える 4機関 | 全機関 CLEAR | 全機関 $ Z \geq 2$ CLEAR |
| プロチオホス | CLEAR | | | |
| ジャガイモ | 全機関 | 上部境界線を越える 1機関 適正域 CLEAR 5機関 下部境界線を越える 3機関 | 適正域を外れる 1機関 適正域 CLEAR 8機関 | $2 < Z < 3$ $ Z \geq 2$ CLEAR 1機関 8機関 |
| フェンバレレート | CLEAR | | | |

表27 ラウンド1・2のアンケートおよび標準作業書(SOP)からの調査

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
|--------------------|----------------------|---------------------------------|---------------|----------------------|--------------|---------------------------------|---------------|-----------|-------------------------|
| ラウンド1 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 |
| 試料受領日 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 | H17.9.14 |
| 検査開始日 | H17.9.20 | H17.9.15 | H17.9.15 | H17.9.15 | H17.9.20 | H17.9.15 | H17.9.20 | H17.9.14 | H17.9.14 |
| 検査終了日 | H17.9.29 | H17.9.20 | H17.9.30 | H17.9.26 | H17.10.7 | H17.10.4 | H17.9.28 | H17.10.3 | H17.9.16 |
| 所要日数 | 7 | 3 | 10 | 6 | 13 | 12 | 6 | 12 | 3 |
| ラウンド2 | H17.11.22 | H17.11.22 | H17.11.22 | H17.11.22 | H17.11.22 | H17.11.22 | H17.11.22 | H17.11.22 | H17.11.22 |
| 試料受領日 | H17.11.24 | H17.11.28 | H17.11.28 | H17.12.5 | H17.11.24 | H17.11.28 | H17.11.25 | H17.11.22 | H17.11.24 |
| 検査開始日 | H17.11.28 | H17.11.30 | H17.12.5 | H17.12.8 | H17.12.13 | H17.12.9 | H17.12.5 | H17.12.16 | H17.11.29 |
| 検査終了日 | 3 | 3 | 6 | 4 | 14 | 10 | 7 | 18 | 4 |
| 所要日数 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 4 | 6 |
| スタッフ数 | 155 | 250 | 65 | 189 | 30 | 70 | 37 | 142 | 320 |
| 昨年度検査件数 | 2 | 3 | 5 | 2 | 5 | 7 | 3 | 5 | 3 |
| 5検体ぐらゐの場合の検査所要日数 | 9 | 3 | 148 | 20 | 2 | 8 | 1 | 6 | 1 |
| 標準作業書(SOP)の種類 | 液一液分配と固相抽出の併用 | 固相抽出とGPC | 液一液分配と固相抽出の併用 | SFE | 固相抽出 | 液一液分配と固相抽出の併用 | 液一液分配と固相抽出の併用 | 液一液分配とGPC | 固相抽出 |
| 野菜・果実類の検査の前処理法 | GC/MSとGC-FPD,NPD,ECD | GC/MSとGC-FPD,NPD,EODとHPLC-UV,FL | GC/MS | GC/MSとGC-FPD,NPD,EOD | GC/MSとLC/MS | GC/MSとGC-FPD,NPD,EODとHPLC-UV,FL | GC/MS | GC/MS | GC/MSとGC-FPDとHPLC-UV,FL |
| 使用する分析機器の種類数 | 2 | 4 | 1 | 4 | 2 | 3 | 2 | 1 | 4 |
| その分析機器 | GC/MSとGC-FPD,NPD,ECD | GC/MSとGC-FPD,NPD,EODとHPLC-UV,FL | GC/MS | GC/MSとGC-FPD,NPD,EOD | GC/MSとLC/MS | GC/MSとGC-FPD,NPD,EODとHPLC-UV,FL | GC/MS | GC/MS | GC/MSとGC-FPDとHPLC-UV,FL |
| ラウンド1 担当者の農業検査経験年数 | 1 | 14 | 10 | 3 | 4 | 5 | 0.5 | 0.5 | 14 |
| ラウンド2 担当者の農業検査経験年数 | 1 | 14 | 10 | 3 | 4 | 5 | 0.5 | 2.5 | 14 |
| (SOP情報より) | 20g | 50g | 20g | 5g | 25g | 50g | 50g | 50g | 50g |
| 試料量 | アセトニトリル | アセトニトリル | アセトニトリル | SFE抽出 | アセトニトリル | アセトニトリル | アセトニトリル | アセトン | アセトニトリル |
| 抽出溶媒 | 1 | 2 | 2 | 2(ヘキササン) | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| 抽出回数 | 5g/ml | 2g/ml 4g/ml | 2g/ml | 5g/ml | 10g/ml | 5g/ml | 5g/ml | 20g/ml | 1g/ml |
| 最終検液 | 0.1~1ppm | 0.2~1.5ppm | 0.05~1ppm | 0.5~1ppm | 0.001~0.1ppm | 0.2~1ppm | 0.1~2ppm | 1~10ppm | 0.02~0.2ppm |
| 検量線 | 無 | 無 | 有 | 無 | 無 | 無 | 有 | 無 | 無 |
| 内部標準物質の使用の有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 | 無 | 無 |
| マトリックス標準使用の有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 | 無 | 無 | 有 |

表28 データマイニングによる解析の対象にした主な項目

| 機関名 | 平均適正率 (%) | ①経験年数 | ②経験年数 | 抽出溶媒 | 抽出回数 | 最終液 (g/ml) | 検査線 (ppm) | ①管理所要日数 | ②管理所要日数 | 平均管理所要日数 | 検査所要日数 | SOPの種類 | 前処理法 | 分析機器数 | 分析機器 | 試料量(g) | 内部標準物質の使用 | マトリックス標準の使用 |
|-----|-----------|-------|-------|---------|----------|------------|-----------|---------|---------|----------|--------|--------|--------|-------|--------------|--------|-----------|-------------|
| A | 95.85 | 1 | 1 | アセトニトリル | 一回 | 5 | 0.1~1 | 7 | 3 | 5 | 2 | 9 | 液液と固相 | 2 | GC/MSとGC-FPD | 20 | 無 | 無 |
| B | 100 | 14 | 14 | アセトニトリル | 二回 | 2と4 | 0.2~1.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 固相とGPC | 4 | GC/MSとGC-FPD | 50 | 無 | 無 |
| C | 100 | 10 | 10 | アセトニトリル | 二回 | 2 | 0.05~1 | 10 | 6 | 8 | 5 | 148 | 液液と固相 | 1 | GC/MS | 20 | 有 | 無 |
| D | 79.15 | 3 | 3 | SFE抽出 | 二回(ヘキサン) | 5 | 0.5~1 | 6 | 4 | 5 | 2 | 20 | SFE | 4 | GC/MSとGC-FPD | 5 | 無 | 無 |
| E | 81.25 | 4 | 4 | アセトニトリル | 一回 | 10 | 0.001~0.1 | 13 | 14 | 13.5 | 5 | 2 | 固相 | 2 | GC/MSとLC/MS | 25 | 無 | 無 |
| F | 97.9 | 5 | 5 | アセトニトリル | 一回 | 5 | 0.2~1 | 12 | 10 | 11 | 7 | 8 | 液液と固相 | 3 | GC/MSとGC-FPD | 50 | 無 | 有 |
| G | 85.4 | 0.5 | 0.5 | アセトニトリル | 二回 | 5 | 0.1~2 | 6 | 7 | 6.5 | 3 | 1 | 液液と固相 | 2 | GC/MS | 50 | 有 | 無 |
| H | 70.85 | 0.5 | 2.5 | アセトン | 二回 | 20 | 1~10 | 12 | 18 | 15 | 5 | 6 | 液液とGPC | 1 | GC/MS | 50 | 無 | 無 |
| I | 91.65 | 14 | 14 | アセトニトリル | 一回 | 1 | 0.02~0.2 | 3 | 4 | 3.5 | 3 | 1 | 固相 | 4 | GC/MSとGC-FPD | 50 | 無 | 有 |

注1) 平均適正率はラウンド1・ラウンド2の適正率の平均。
 注2) ①②を付けた項目は①はラウンド1、②はラウンド2を意味する。
 注3) 管理所要日数は精度管理時の所要日数、検査所要日数は通常検査における検査所要日数を意味する。

表29 GC/MS農薬データベース(内標検量線)解析ソフトによる農薬検出濃度の比較

| 調整試料名 | 添加農薬名 | 設定濃度 | 9機関平均値 (n=5) | ・GC/MS Agilent5973シリーズ EI-SCANを使用 ・農薬約300DB解析ソフト(内標検量線) (商品名:NAGINATA) ・農薬のリストは教えてない ・調査試料の最終検液(1g/1ml)を送付 | | | |
|---------|----------|------|-----------------|---|-------------|-------------|--------------------------|
| | | | | Y社 (n=1) | N社 (n=1) | S社 (n=1) | 大阪府立 公衆衛生研究所 (n=1) |
| トマトジュース | ダイアジン | 0.10 | 0.09 | 0.19 | 0.17 | 0.18 | 0.11 |
| | クロルピリホス | 0.40 | 0.36 | 0.53 | 0.49 | 0.52 | 0.49 |
| | フェニトロチオン | 0.25 | 0.26 | 0.54 | 0.49 | 0.53 | 0.38 |
| レッドピーマン | ダイアジン | 0.10 | 0.09 | — | 0.19 | — | 0.11 |
| | ジメトエート | 0.40 | 0.44 | — | 0.77 | — | 0.44 |
| | シペルメトリン | 0.80 | 0.75 | — | 1.08 | — | 0.41 |
| 野菜ジュース | ジメトエート | 0.40 | 0.42 | 0.66 | 0.76 | 0.65 | 0.50 |
| | クロルピリホス | 0.40 | 0.35 | 0.48 | 0.49 | 0.46 | 0.44 |
| | EPN | 0.10 | 0.09 | 0.24 | 0.27 | 0.18 | 0.15 |
| | シペルメトリン | 0.50 | 0.45 | 0.61 | 0.65 | 0.60 | 1.00 |
| | クロルピリホス | 0.20 | 0.17 | 0.24 | 0.27 | 0.23 | 0.22 |
| じゃがいも | マラチオン | 0.10 | 0.08 | 0.16 | 0.17 | 0.14 | 0.12 |
| | プロチオホス | 0.10 | 0.08 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.09 |
| | フェンバレレート | 0.05 | 0.05 | ND | ND | 0.10 | 0.04 |

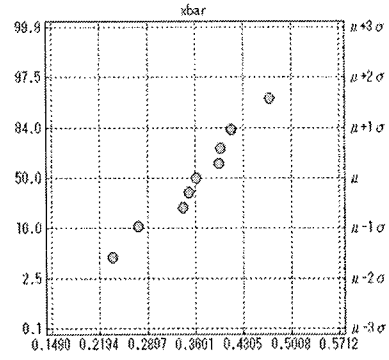
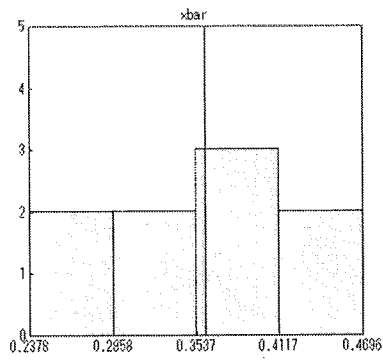


図1 ラウンド1トマトジュースのクロルピリホスの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

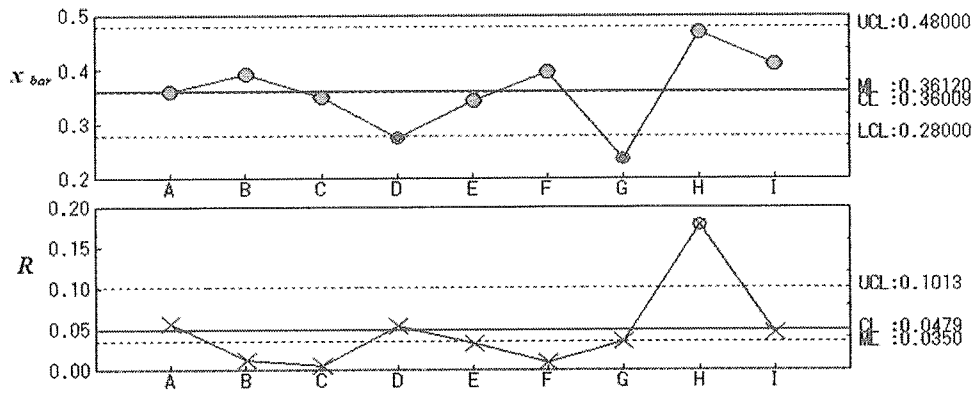


図2 ラウンド1トマトジュースのクロルピリホスの測定におけるX-R管理図

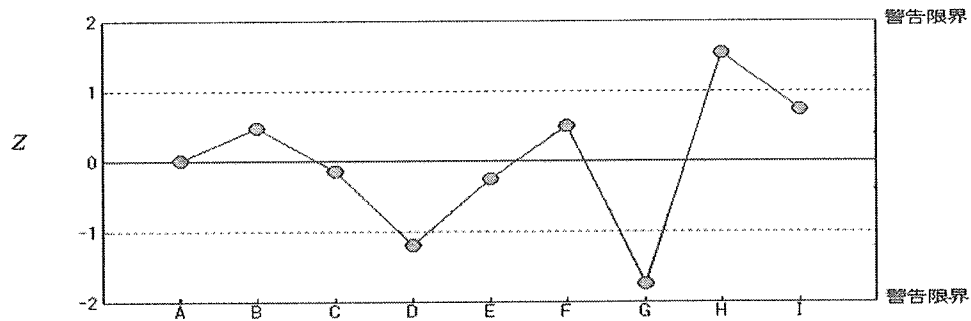


図3 ラウンド1トマトジュースのクロルピリホスの測定におけるZ-スコア

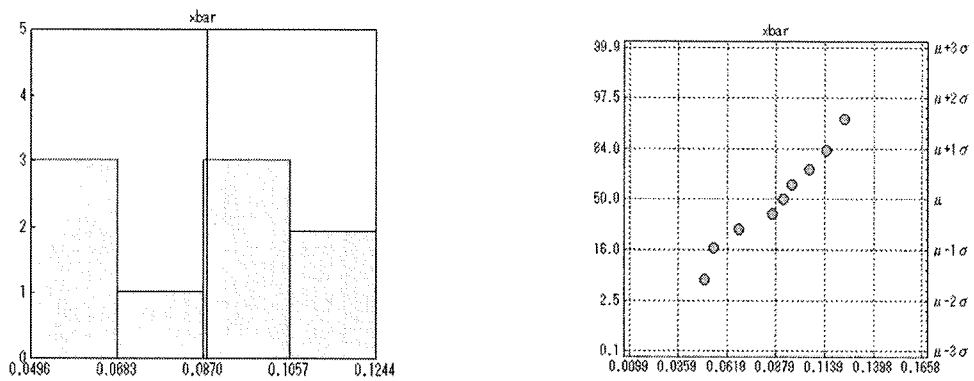


図4 ラウンド1トマトジュースのダイアジンの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

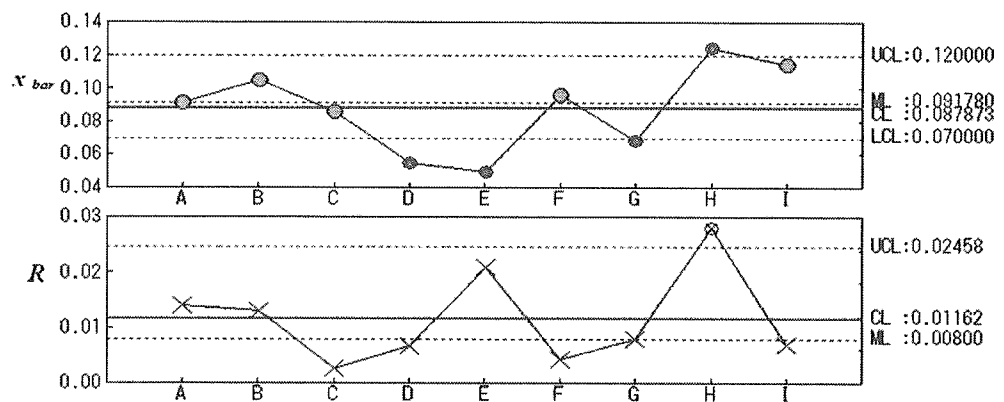


図5 ラウンド1トマトジュースのダイアジンの測定におけるX-R管理図

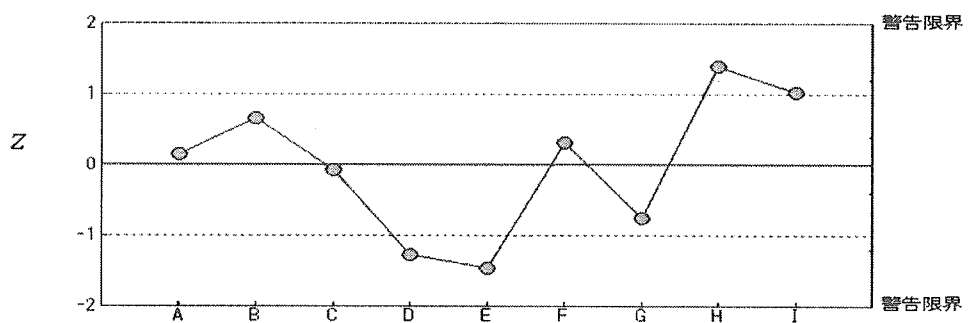


図6 ラウンド1トマトジュースのダイアジンの測定におけるZ-スコア

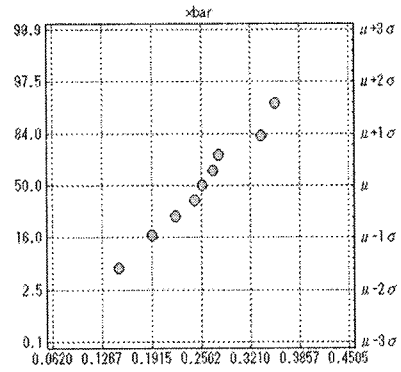
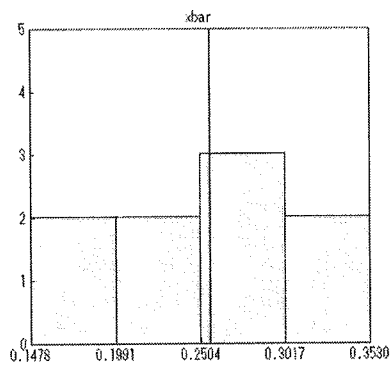


図7 ラウンド1トマトジュースのフェニトロチオンの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

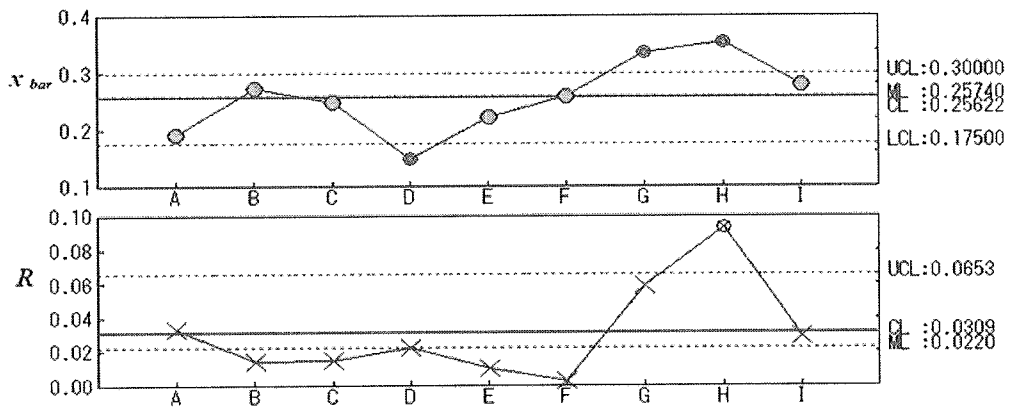


図8 ラウンド1トマトジュースのフェニトロチオンの測定におけるX-R管理図

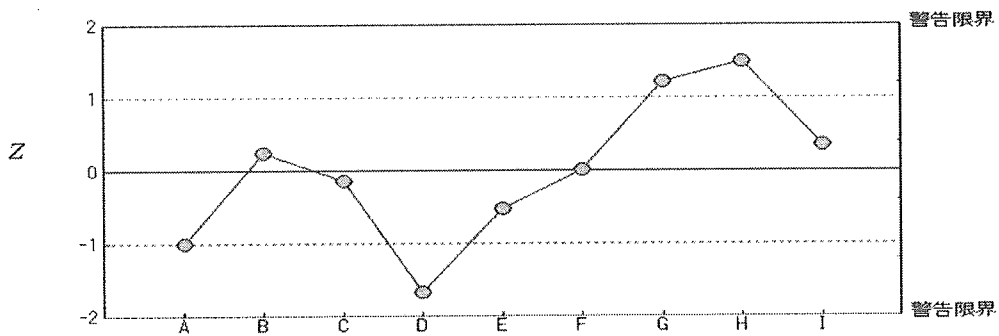


図9 ラウンド1トマトジュースのフェニトロチオンの測定におけるZスコア

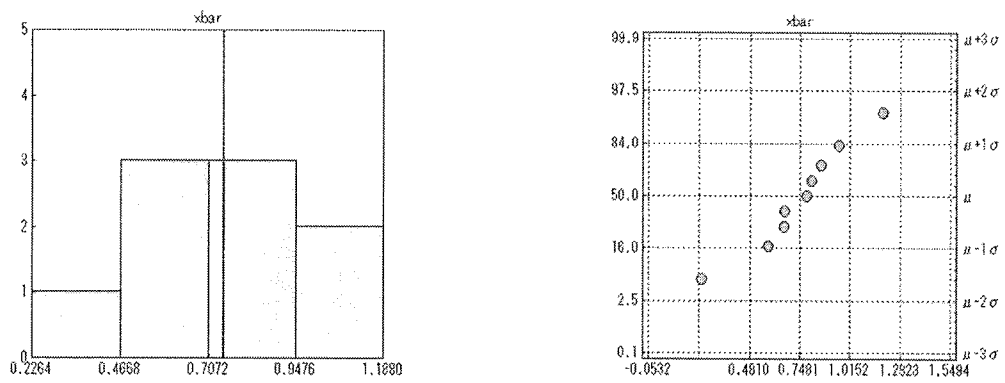


図10 ラウンド1レッドピーマンのシペルメトリンの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

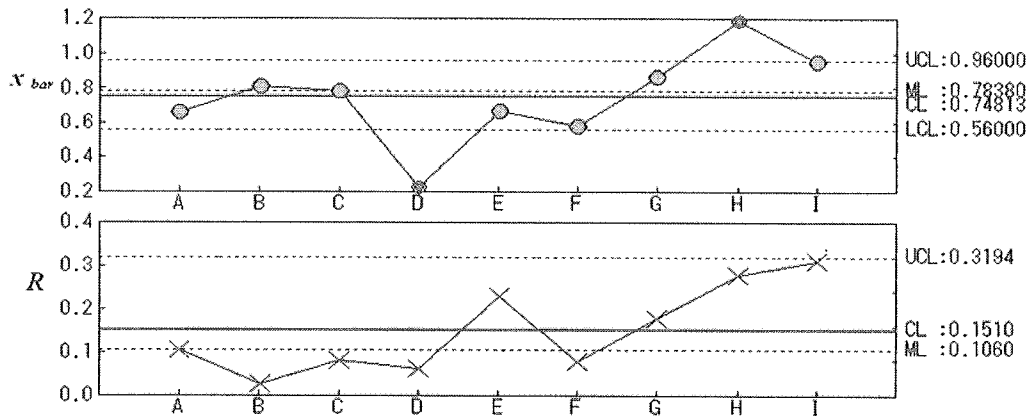


図11 ラウンド1レッドピーマンのシペルメトリンの測定におけるX-R管理図

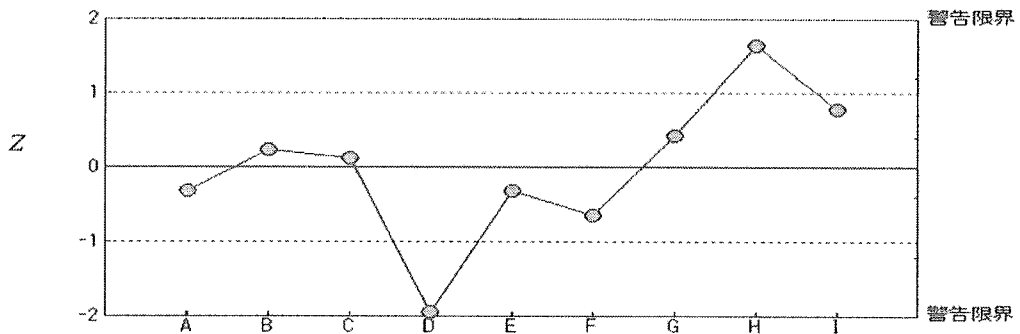


図12 ラウンド1レッドピーマンのシペルメトリンの測定におけるZスコア

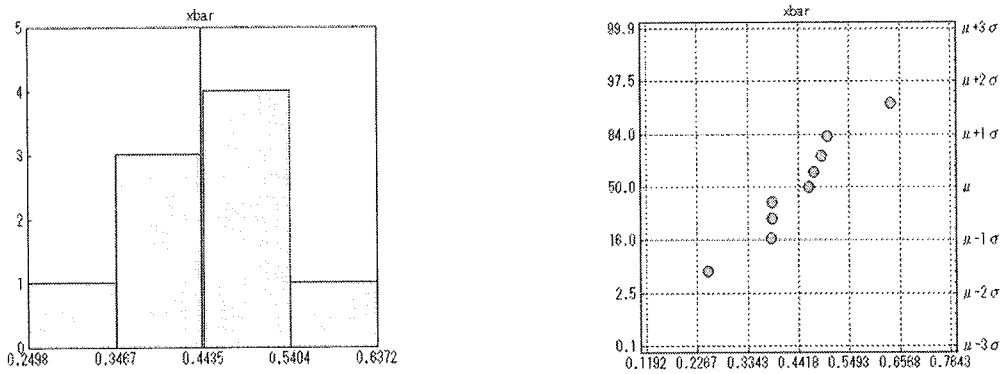


図13 ラウンド1レッドピーマンのジメエートの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

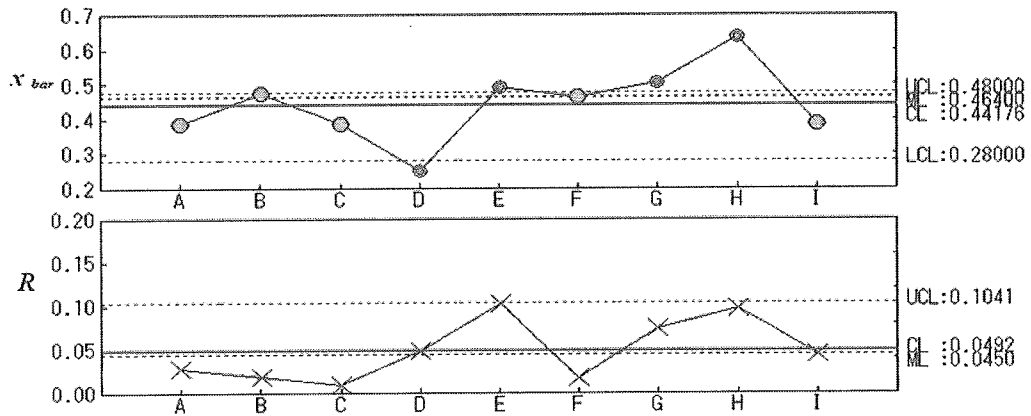


図14 ラウンド1レッドピーマンのジメエートの測定におけるX-R管理図

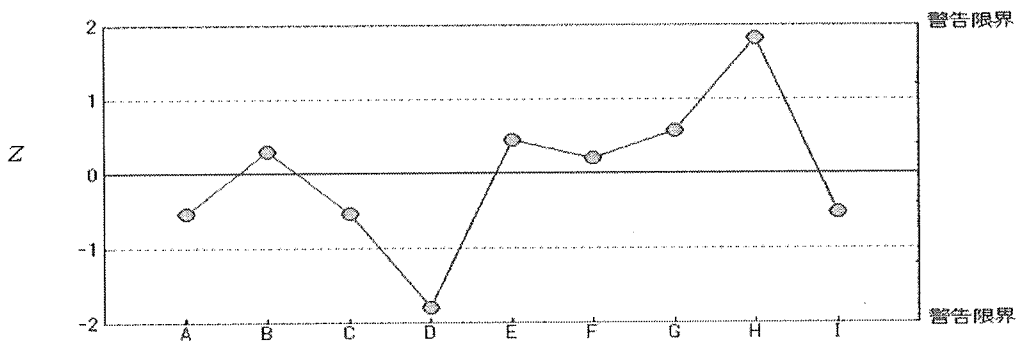


図15 ラウンド1レッドピーマンのジメエートの測定におけるZ-スコア

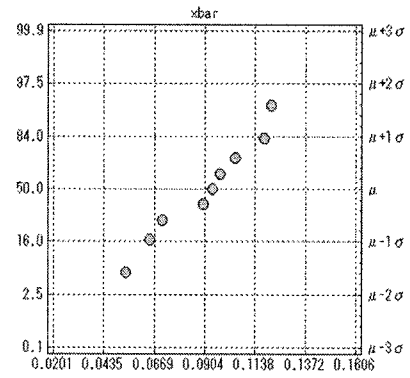
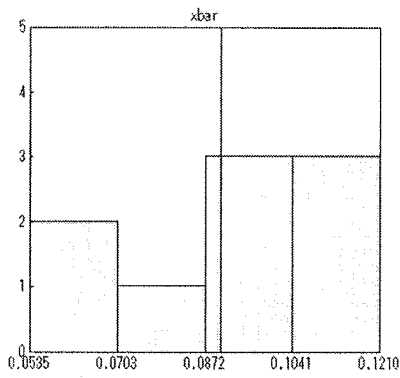


図16 ラウンド1レッドピーマンのダイアジノンの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

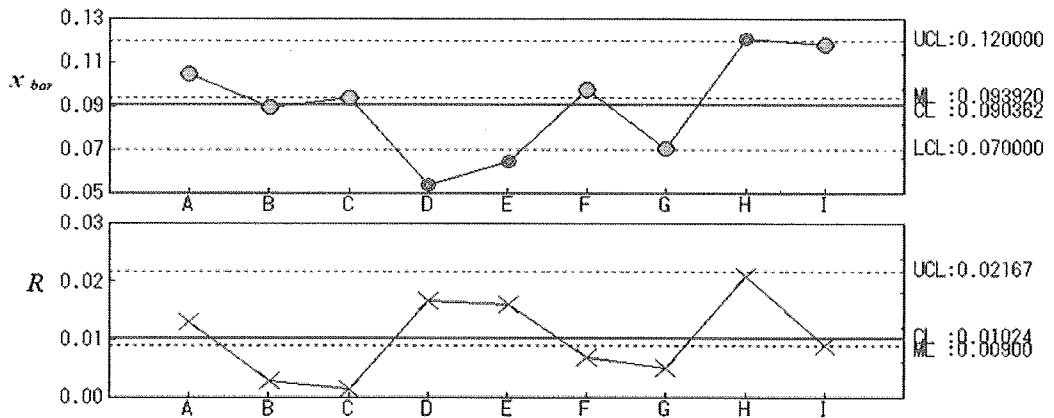


図17 ラウンド1レッドピーマンのダイアジノンの測定におけるX-R管理図

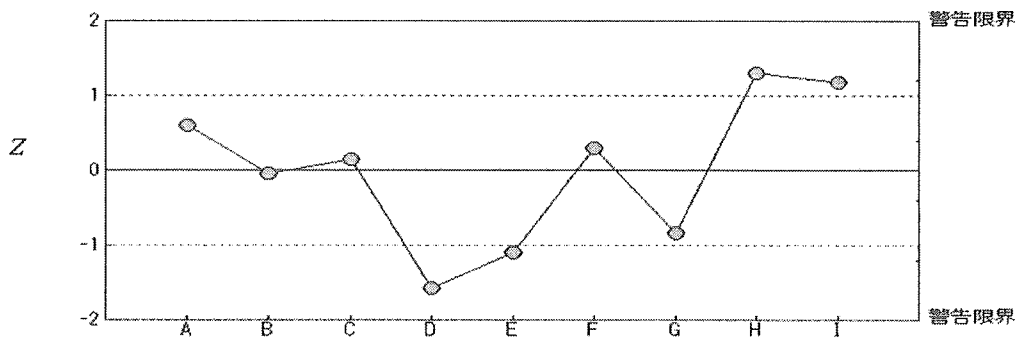


図18 ラウンド1レッドピーマンのダイアジノンの測定におけるZスコア

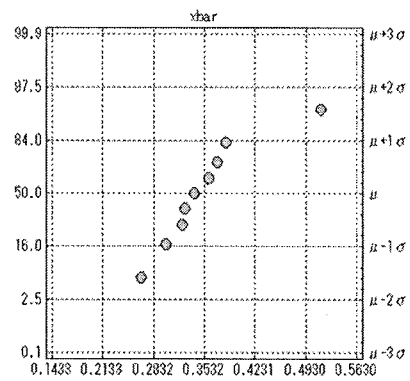
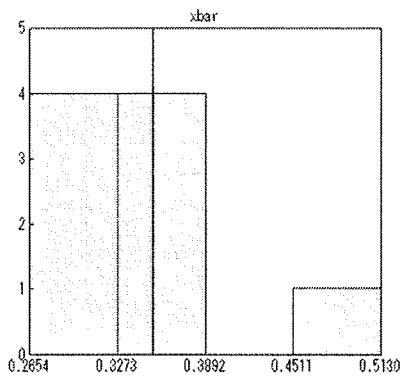


図19 ラウンド2野菜ジュースのクロロフィルホスの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

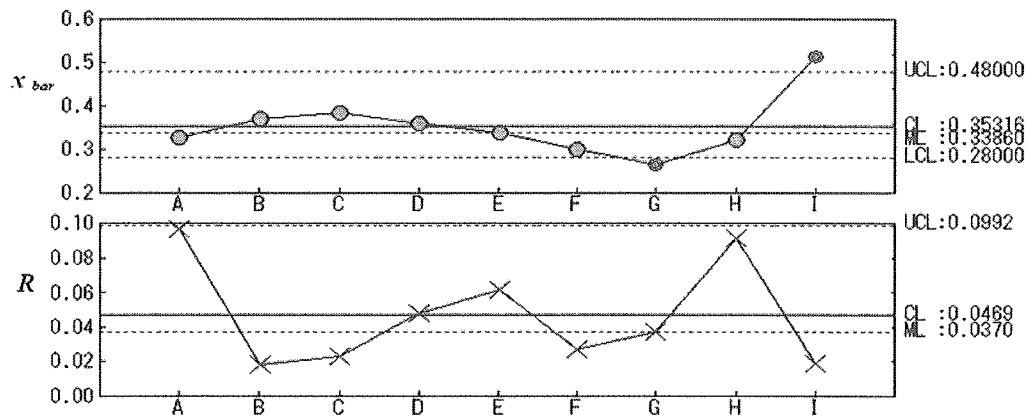


図20 ラウンド2野菜ジュースのクロロフィルホスの測定におけるX-R管理図

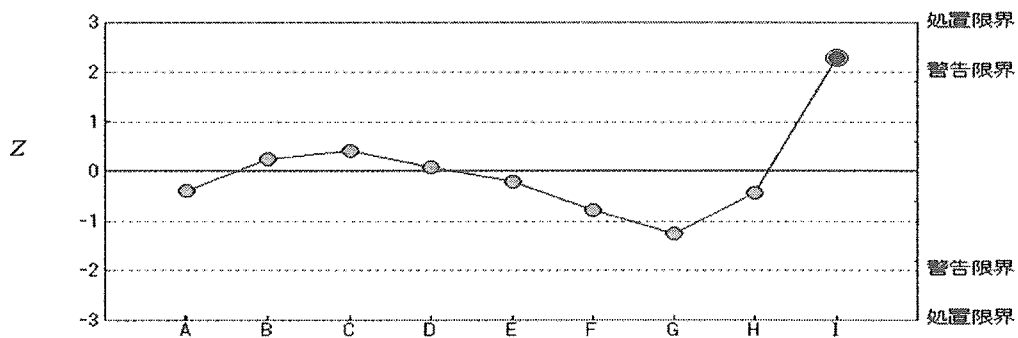


図21 ラウンド2野菜ジュースのクロロフィルホスの測定におけるZ-スコア

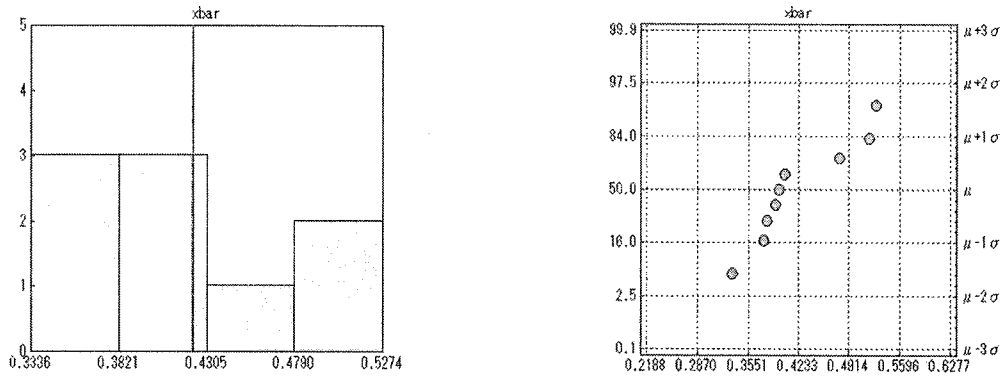


図22 ラウンド2野菜ジュースのジメエートの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

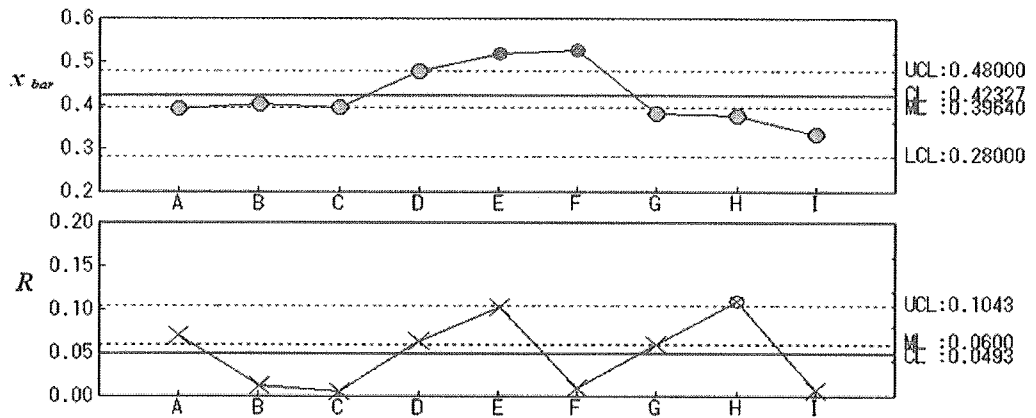


図23 ラウンド2野菜ジュースのジメエートの測定におけるX-R管理図

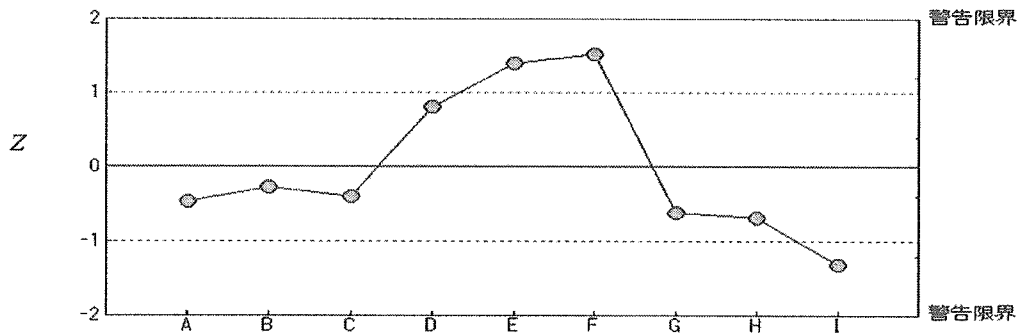


図24 ラウンド2野菜ジュースのジメエートの測定におけるZスコア

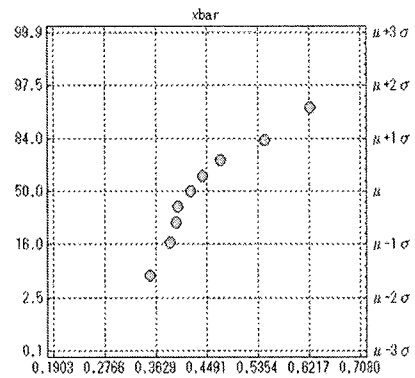
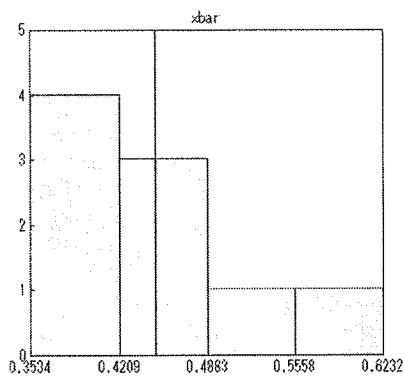


図25 ラウンド2野菜ジュースのシペルメトリンの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

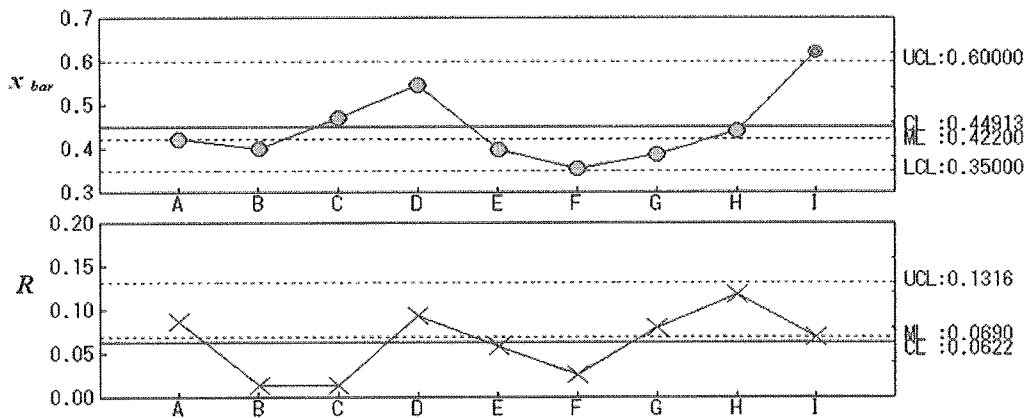


図26 ラウンド2野菜ジュースのシペルメトリンの測定におけるX-R管理図

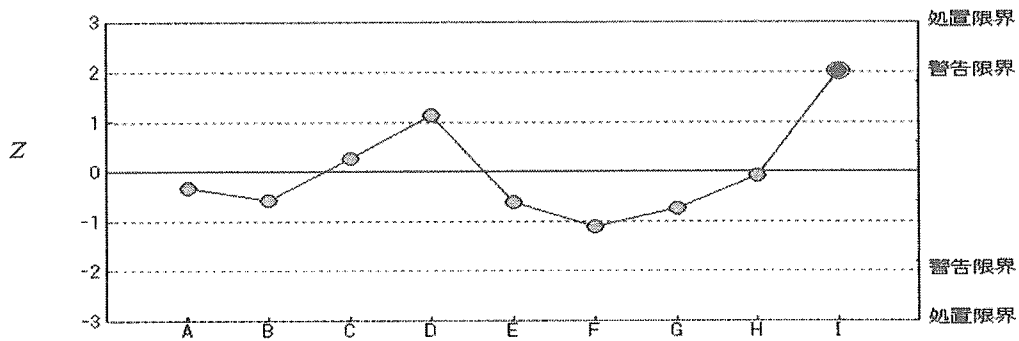


図27 ラウンド2野菜ジュースのシペルメトリンの測定におけるZ-スコア

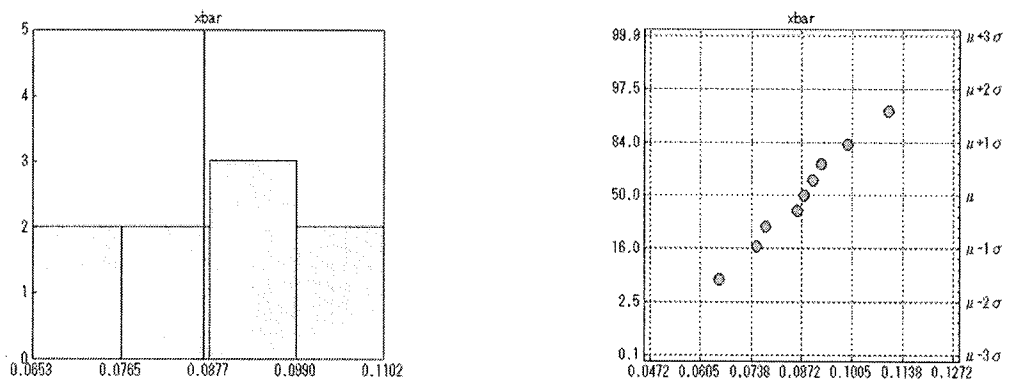


図28 ラウンド2野菜ジュースのEPNの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

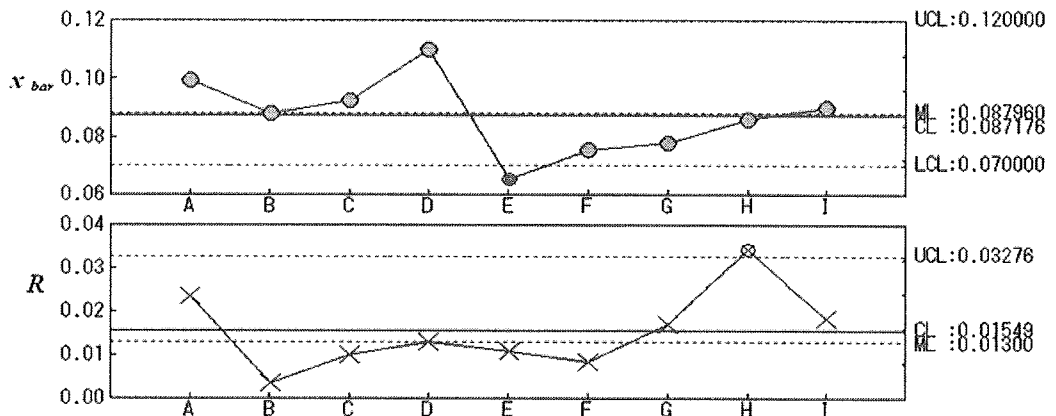


図29 ラウンド2野菜ジュースのEPNの測定におけるX-R管理図

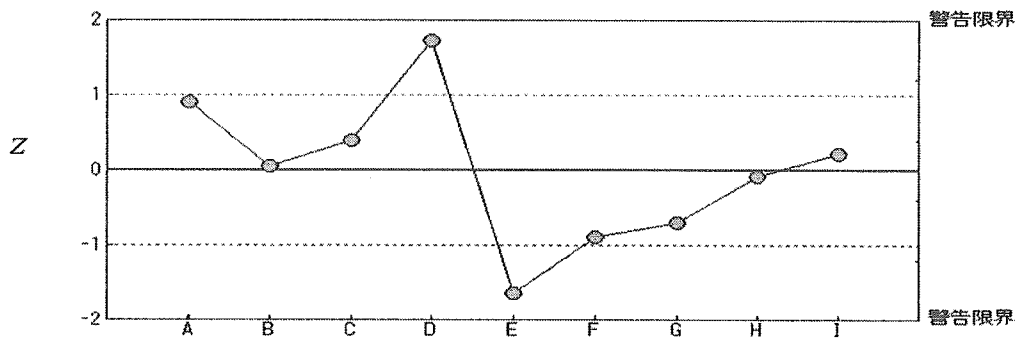


図30 ラウンド2野菜ジュースのEPNの測定におけるZ-スコア

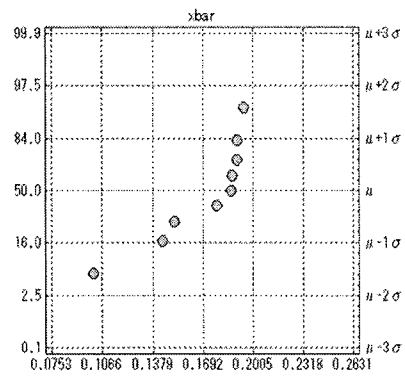
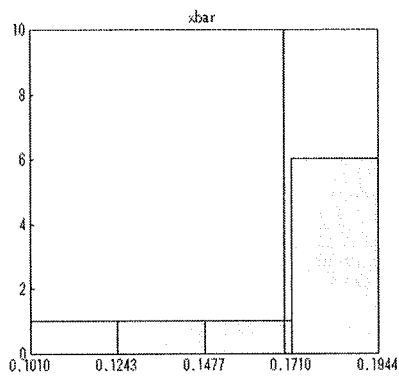


図31 ラウンド2ジャガイモのクロロフィルホスの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

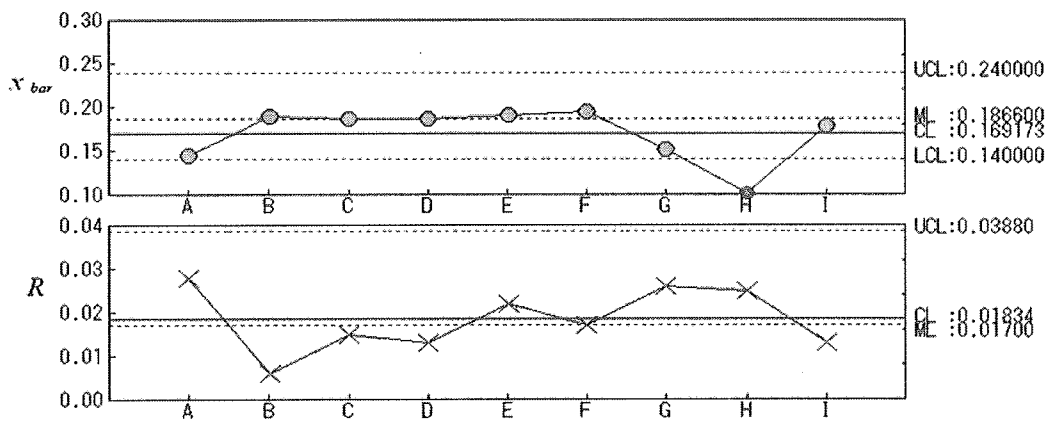


図32 ラウンド2ジャガイモのクロロフィルホスの測定におけるX-R管理図

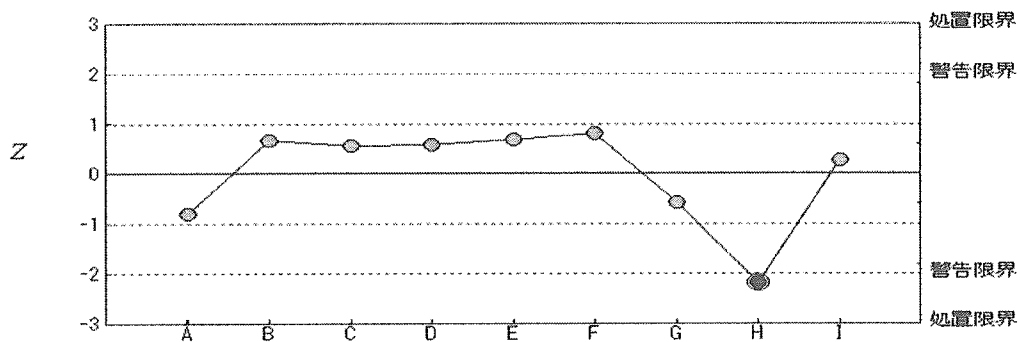


図33 ラウンド2ジャガイモのクロロフィルホスの測定におけるZ-スコア

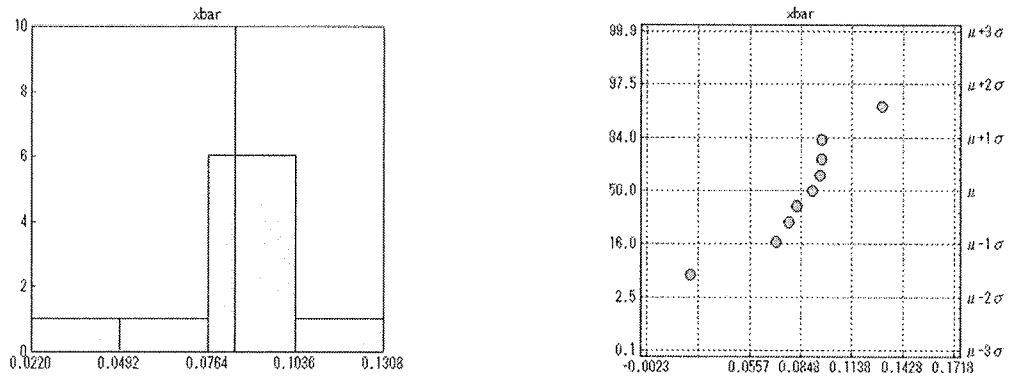


図34 ラウンド2ジャガイモのマラチオンの測定におけるヒストグラムと正規確率プロット

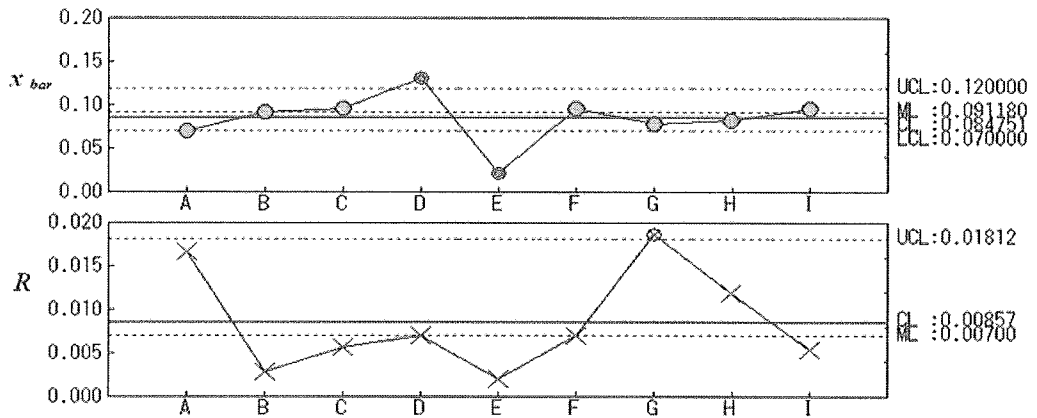


図35 ラウンド2ジャガイモのマラチオンの測定におけるX-R管理図

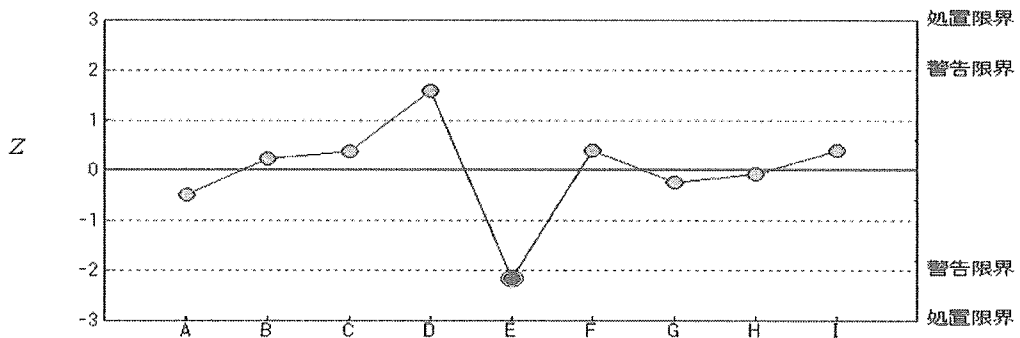


図36 ラウンド2ジャガイモのマラチオンの測定におけるZ-スコア