

の試料で形状の変形が認められたが、3 種については若干の褐変が認められるものの大きな物性変化は認められなかった。そこで、これらの試料に菌液を接種し、菌数変動を観察したところ、菌液接種後 7 日目に増菌が認められたものの、その後 28 日目まで安定して接種菌を回収することができた。さらに、菌液接種後 28 日目において公定法に従い大腸菌群検査を行った結果、*K. oxytoca* 接種群において BGLB 培地での増菌、ガス産生が認められ、その後の選択培地上での典型集落の形成を認めた。以上のことから、今回試作した魚肉練り製品は大腸菌群検査に十分に耐えるものと判断された。しかし、今後の食品衛生外部精度管理調査の実施にあたり、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かつ安定した調査試料の作製を今後も継続して検討する必要があるものと考えられた。これにより、日常の検査試料に近似した調査試料を提供することが可能となり、さらに向上した精度管理の実施が遂行されると考えられる。3)アレルギー関連物質検査のための適正試料の作製— スキムミルク粉末を用いて自家製抽出液(乳)を作製することにより、化学的方法および ELISA 法のいずれにおいても回収率が良く、しかも変性が少ないことが確認された。自家製抽出液(乳)は $-80^{\circ}\text{C}$ で 12 週まで、これを添加した食材は $-20^{\circ}\text{C}$ で 12 週まで安定であることが確認された。ウェスタンブロット法にも対応できるように調製したマッシュポテト基材にスキムミルク粉末の水溶液を混合した試料でも $-20^{\circ}\text{C}$ で 12 週まで安定であることが確認さ

れ、ウェスタンブロット法では、カゼイン抗体、 $\beta$ -ラクトグロブリン抗体とも  $5\mu\text{g/g}$  までバンドが検出できた。一方、自家製抽出液(卵)を添加した試料について安定性を検討した結果、 $-20^{\circ}\text{C}$ で 14 週までの保存安定性が確認できた。また、ウェスタンブロット法にも対応できるように、マッシュポテト基材に全卵の水溶液を混合して調製した試料では、ELISA 法において $-20^{\circ}\text{C}$ で 12 週までの安定性が確認でき、さらにウェスタンブロット法では卵白アルブミン抗体、オボムコイド抗体とも  $5\mu\text{g/g}$  までバンドが検出できた。以上のことから、自家製抽出液(乳)あるいは(卵)を添加した試料およびマッシュポテト基材は、精度管理試料として使用できるものと考えられた。

#### 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 18 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
研究協力者	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

本年度から施行された農薬等のポジティブリスト制による農薬数の増加に伴い、検査機関では、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。そこで検査機関の検査精度の現状を確認するために、地方衛生研究所の9参加機関（新潟県、愛知県、神戸市、奈良県、和歌山市、広島市、徳島県、北九州市、大阪府）の協力を得て、検査の信頼性確保のための精度管理（外部精度管理及び内部精度管理）を実施した。また、検査精度を維持・向上するための主な要因（標準品、分析法、分析機器）を検討して実施した。

外部精度管理では、均質性、安定性を統計的に確認したかぼちゃ、にんじん、ほうれんそうの精度管理試料に、一律基準値（0.01ppm）付近の低濃度の添加農薬を含めた延べ12種類の結果は、全機関が添加農薬をすべて正しく検出した。各農薬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管理図による方法及び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、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も認められたが、総合成績では前年度と比較してかなり良好な結果が得られた。GC/MSとLC/MS/MSによる測定値の比較では、LC/MS/MSの測定値がGC/MSの測定値と同程度あるいはそれ以上の精度の高い結果が得られた。外部精度を相対標準偏差（RSD）で評価すると、かぼちゃ及びにんじんは全機関10%以下であった。

ほうれんそうは3機関がクロルピリホス0.01ppmで15%前後、他の6機関は10%以下であった。添加濃度の違いによる変動は概して認められず、Horwitzの各濃度のRSDと比較しても良好な結果であった。

内部精度管理では、精度管理試料を用いてGC/MSによる各機関の分析法で得られた添加回収率、HorRat値を求めた評価で、添加回収率は70~120%、HorRat値が1以下であり、妥当な分析法であることが示された。なお分析法は、厚生労働省一斉分析法に準じた方法が5機関、愛知県法、兵庫県法、SFE法、QuEChERS法変法が各1機関で実施されていた。また、内部精度評価で検討した30農薬の添加回収率は、厚生労働省一斉分析法における添加回収のA評価（平均回収率の中央値が70%~120%）と一致していた。内部精度評価と外部精度評価の関係は、内部精度評価で得られた結果が必ずしも外部精度評価の結果と一致しなかった。GC/MSシステム評価用試料でGC/MSシステムの状態評価を行った結果、食品マトリックスの影響が懸念される精度管理試料の注入後も、注入口、分離カラム部位において全機関、概ね問題なく検出され、定量値・ピーク形状も良かったことからほぼ良好な状態のGC/MSによる測定が行われていた。今回の精度管理（外部精度管理及び内部精度管理）の結果は、良好であり、検査精度を維持・向上するための主な要因である「正確な（一定の）標準品」を用いて「適正な分析法」を実施し「良好な状態の分析装置」で測定することによって信頼性のある検査データが得られることが示唆された。

## 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 日からポジティブリスト制が施行された。これに伴いすべての食品は、すべての農薬（約 800 種類、農薬は 516 種類）が測定の対象となる。そこで、ポジティブリスト制における検査機関の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（既知の農薬の添加回収試験）と外部精度評価（第三者によるブラインドスパイク試験）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。

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、精度及び定量限界を各検査機関が判断し、厚生労働省の示す一斉試験法や個別分析法と比べ、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信頼性の確保（分析法のバリデーション）をしているのが現状である。

本年度はこの内部精度管理もあわせて実施した。また、検査精度の主な要因（標準品、分析法、分析機器）について検討を行い、地方衛生研究所の検査水準の把握ならびに検査精度の維持・向上を図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、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

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. 実施概要及び日程

本研究における 2 年目の実施概要を図 1 に示した。日常よく食する農作物 3 種類に添加農薬延べ 12 種類を添加し、GC/MS、LC/MS/MS による外部精度管理調査等を実施した。表 1 に示した実施日程で精度管理調査を実施した。平成 18 年 8 月 28 日に冷凍宅急便で内部精度管理試料、関東化学製農薬標準混合液 31 及び 32（140 種類）、林純薬工業製 GC/MS システム評価用試料（以下、クライテリアサンプル）を送付した。平成 18 年 10 月 10 日に冷凍宅急便で外部精度管理試料を送付し、分析結果等の報告期限は同年 12 月 15 日とした。

精度管理調査の実施と併せて、検査精度に影響を及ぼす主な要因（標準品、分析法、分析機器）について検討した概要を資料 1 に示した。

#### B-4. 添加農薬

添加農薬は、農薬標準混合液 31 及び 32 の 140 種類から 30 種類の添加農薬指定リストに設定した(表 2)。この 30 種類の中から、かぼちゃ、にんじん、ほうれんそうの 3 食品について 4 種類の農薬を添加する方法で実施した。添加農薬はアトラジン、エチオン、クロルピリホス、チオベンカルブ、テルブホス、ブプロフェジン、フルシトリネート、プロピサミド、マラチオン、メタラキシルとした。メタラキシルは、3 食品に同一濃度(0.1ppm)で添加した。

平成 17 年度の事前調査では 9 研究機関で実施している農薬検査項目は延べ 197 種類で、9 機関全てが測定していた農薬は 23 種類であった。本年度の 30 種類の中では 10 種類が該当したが、その内、4 種類の農薬を添加した。また、事前調査時には 9 機関とも検査していない農薬 3 種類を添加した。

厚生労働省から示された情報から該当する 30 種類の添加農薬指定リストの GC/MS・LC/MS/MS の測定条件、回収率判定についても考慮した。

#### B-5. 試料の調製及び送付方法

##### 1. 試料食材および試薬

試料食材は、かぼちゃ、にんじん、ほうれんそうの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。精度管理用試料はロット差のない均質な必要量を確保するために業務用の食材を用いた。

アトラジン、エチオン、クロルピリホス、チオベンカルブ、テルブホス、ブプロフェジン、フルシトリネート、プロピサミド、マラチオン、メタラキシル：和光純薬製残留農薬試験用試薬、農薬混合液31及び32：関東化学、クライテリアサンプルmix：林純

薬工業、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

実際の検査で検出され比較的良好な報告のある農薬を添加した。濃度については食品衛生法で定められた残留基準値や各検査機関の定量下限値を考慮した濃度設定にした。

かぼちゃにはアトラジン0.05ppm(暫定基準値0.02ppm)、チオベンカルブ0.05ppm(残留基準値0.2ppm)、ブプロフェジン0.3ppm(暫定基準値1ppm)、メタラキシル0.1ppm(暫定基準値2ppm)の4種類の農薬を添加した。

にんじんにはエチオン0.2ppm(暫定基準値0.3ppm)、プロピサミド0.1ppm(暫定基準値0.1ppm)、マラチオン0.2ppm(残留基準値0.5ppm)、メタラキシル0.1ppm(暫定基準値0.05ppm)の4種類の農薬を添加した。

ほうれんそうにはクロルピリホス0.01ppm(残留基準値0.005ppm)、テルブホス0.01ppm(暫定基準値0.3ppm)、フルシトリネート0.2ppm(残留基準値0.50ppm)、メタラキシル0.1ppm(暫定基準値2ppm)の4種類の農薬を添加した。

混合液の調製はアトラジン、エチオン、クロルピリホス、チオベンカルブ、テルブホス、ブプロフェジン、フルシトリネート、プロピサミド、マラチオン、メタラキシルの1mg/mLのアセトン溶液をまず調製した。その後、各々食品毎に添加する農薬の混合液を調製した。

かぼちゃ用ではアトラジン溶液1mL、チオベンカルブ溶液1mL、ブプロフェジン6mL、メタラキシル溶液2mLを20mLのメスフラスコに入れ、アセトンで定容した。各々の濃度はそれぞれ50ppm、50ppm、300ppmおよび

100ppmとなる。このように調製した農薬のアセトン混合溶液を食品1kgにつき1mLの割合で添加した。同様な方法でにんじん用ではエチオン、プロピサミド、マラチオン、メタラキシルの各濃度が200ppm、100ppm、200ppm、100ppmになるように調製した。ほうれんそう用も同様にクロルピリホス、テルブホス、フルシトリネート、メタラキシルの各濃度が10ppm、10ppm、200ppm、100ppmになるように調製した。

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、ホールペットで正確に量りとった農薬混合アセトン溶液2mLを徐々に滴下させ加えた。以上と同一の操作を4回行いそれらの全量を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、250mL容器に入れたもの（約200g）2個ずつ配付することとし、配付分18個と均質性と安定性を調べるために15個分を小分けした。小分けした精度管理用の試料は-20℃で冷凍庫に保管した。

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、均質性試験では試料を解凍後、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℃で冷凍庫に保管して1ヶ月後に、各々の添加農薬の安定性試験を同様な方法で確認した。

### 3. 送付方法

内部精度管理では、無添加のかぼちゃ、にんじん、ほうれんそう各々250mL容器に小分けしたものを各2個ずつを、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。

外部精度管理では、農薬添加のかぼちゃ、にんじん、ほうれんそう各々250mL容器に小分けしたものを各2個ずつを内部精度管理と同様にして送付した。

### B-6. 検査方法

外部精度管理では、各参加機関が規定している検査標準作業書（SOP）で行い、測定はGC/MSとLC/MS/MSで行うこととした。測定は5回の並行測定とした。

内部精度管理は、かぼちゃ、にんじん、ほうれんそうの3食品に0.1ppmの農薬混合標準液を添加し、無添加の食品の分析を並行してGC/MSによる測定により回収率を求めた。1食品に3機関が担当した。

外部、内部精度管理で得られた分析値、SOP、機器の測定条件等を、所定の様式により郵送、E-mail等で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 :

各参加機関の平均値 (x) の平均値 × 1.2

下部管理限界 LCL :

各参加機関の平均値 (x) の平均値 × 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、以下の通りである。

$|Z| \leq 2$  : 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。

$$Z = (x - \bar{X}) / s$$

x : 各参加機関の報告値の平均値

$\bar{X}$  : 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。

内部精度評価 (添加回収率) では、併行再現性、室間再現性、HorRat 値を代用する方法を用いた。1 食品につき 3 機関と例数が少ないことや各機関の SOP が異なっていること、マトリックスの有無の違いによる定量値等、原則から無理があるが、参加機関は同一精度を有する機関とみなせ、GLP で管理状態にあると判断して併行再現性の相対標準偏差 (RSDr, %)、室間再現性の相対標準偏差 (RSDR, %)、HorRat 値 =

$$\text{RSDR\% (observed) / RSDR\% (predicted)}$$

$$\text{RSDR\% (predicted) = } 2C^{-0.1505}$$

C = 実測値の平均値等を求めて数値化した。

#### **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 91.5%~98.9% の平均回収率であった。変動係数は 1.5~6.7% 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)。

試料の均質性試験の一元配置分散分析を行った結果を表 4、表 5 に示した。各々の農薬添加濃度の有意確率は、0.05 (5% の有意水準) より大きく、農薬添加濃度に差があるとは言えず均質性が確認されたと判断した。

#### 2. 試料の安定性

試料の安定性試験を保存前と -20℃、1ヶ月間冷凍庫で保存後で統計上の差異は認められなかった。これより少なくとも検査期間内の安定性が確認された (表 6、表 7)。

#### 3. 外部精度管理調査

##### 3-1 分析法、使用機種及び測定条件

外部精度管理調査における参加協力機関



の分析法フローシートを資料2-1～資料2-9に示した。分析法（SOP）は、厚生労働省一斉分析法に準じた方法が5機関、愛知県法、兵庫県法、SFE法、QuEChERS法変法が各1機関で実施されていた。GC/MS、LC/MS/MSの使用機種及び測定条件を資料3～6に示した。

### 3-2 添加農薬の検出

かぼちゃに添加した農薬（アトラジン、チオベンカルブ、ブプロフェジン、メタラキシル）、にんじんに添加した農薬（エチオン、プロピサミド、マラチオン、メタラキシル）、ほうれんそうに添加した農薬（クロルピリホス、テルブホス、フルシトリネート）を全機関がすべて検出した。

### 3-3 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。

### 3-4 Xbar-R管理図及びZスコアによる評価

GC/MS、LC/MS/MSにXbar-R管理図及びZスコアによる食品毎の評価を以下に述べる。なお、GC/MSは全機関（9機関）、LC/MS/MSは報告があった4～5機関のデータである。

#### 3-4-1 かぼちゃ

##### (1)アトラジン（表8～9、図2～3）

アトラジンの添加量 $0.05 \mu\text{g/g}$ に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は $0.0475 \mu\text{g/g}$ （回収率95%）であった。Xbar管理図及びR管理図は全機関において「良好」であった。Zスコアは絶対値が2以上の機関が1機関あった。LC/MS/MSによる測定値では5機関の平均値は $0.053 \mu\text{g/g}$ （回収率106.7%）であった。Xbar管理図は「良好」であった。R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは「良好」であった。

##### (2)チオベンカルブ（表10～11、図4～5）

チオベンカルブの添加量 $0.05 \mu\text{g/g}$ に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は $0.052 \mu\text{g/g}$ （回収率104.7%）であった。Xbar管理図は全機関において「良好」であった。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。LC/MS/MSによる測定値では平均値は $0.055 \mu\text{g/g}$ （回収率109.7%）であった。Xbar管理図は「良好」であった。R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは「良好」であった。

##### (3)ブプロフェジン（表12～13、図6～7）

ブプロフェジンの添加量 $0.3 \mu\text{g/g}$ に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は $0.257 \mu\text{g/g}$ （回収率85.8%）であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは全機関において「良好」であった。LC/MS/MSによる平均値は $0.269 \mu\text{g/g}$ （回収率89.7%）であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは「良好」であった。

##### (4)メタラキシル（表14～15、図8～9）

メタラキシルの添加量 $0.1 \mu\text{g/g}$ に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は $0.094 \mu\text{g/g}$ （回収率94.3%）であった。Xbar管理図及びR管理図は全機関において「良好」であった。Zスコアは絶対値が2以上の機関が1機関あった。LC/MS/MSの平均値は $0.102 \mu\text{g/g}$ （回収率101.6%）であった。Xbar管理図及びZスコアは「良好」であった。R管理図で適正域を外れたのは1機関あった。

#### 3-4-2 にんじん

##### (1)エチオン（表16～17、図10～11）

エチオンの添加量 $0.2 \mu\text{g/g}$ に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は $0.165 \mu\text{g/g}$ （回収率82.4%）であった。Xbar管理

図は全機関において「良好」であった。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。

LC/MS/MSによる測定値では5機関の平均値は0.172  $\mu\text{g/g}$  (回収率86.1%) であった。Xbar管理図は全機関において「良好」であった。R管理図で適正域を外れたのは1機関、Zスコアは「良好」であった。

#### (2) プロピサミド (表18~19、図12~13)

プロピサミドの添加量0.1  $\mu\text{g/g}$  に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は0.086  $\mu\text{g/g}$  (回収率85.9%) であった。Xbar管理図は、全機関において「良好」であった。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以上の機関が1機関あった。LC/MS/MSによる測定値では5機関の平均値は0.0944  $\mu\text{g/g}$  (回収率94.4%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは「良好」であった。

#### (3) マラチオン (表20~21、図14~15)

マラチオンの添加量0.2  $\mu\text{g/g}$  に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は0.166  $\mu\text{g/g}$  (回収率82.8%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは全機関において「良好」であった。LC/MS/MSによる測定値では4機関の平均値は0.175  $\mu\text{g/g}$  (回収率87.3%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは「良好」であった。

#### (4) メタラキシル (表22~23、図16~17)

メタラキシルの添加量0.1  $\mu\text{g/g}$  に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は0.091  $\mu\text{g/g}$  (回収率91.1%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは全機関において「良好」であった。LC/MS/MSによる測定値では5機関の平均値は0.0981  $\mu\text{g/g}$  (回収率98.1%) であった。Xbar管理図、R管理

図及びZスコアは「良好」であった。

#### 3-4-3 ほうれんそう

##### (1) クロロピリホス (表24~25、図18~19)

クロロピリホスの添加量0.01  $\mu\text{g/g}$  に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は0.0103  $\mu\text{g/g}$  (回収率102.8%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアで1機関が適正域を外れた。LC/MS/MSによる測定値では5機関の平均値は0.00865  $\mu\text{g/g}$  (回収率86.5%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは「良好」であった。

##### (2) テルブホス (表26~27、図20~21)

テルブホスの添加量0.01  $\mu\text{g/g}$  に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は0.0105  $\mu\text{g/g}$  (回収率104.5%) であった。Xbar管理図で上部境界線を超えたのは2機関あった。R管理図及びZスコアは全機関「良好」であった。LC/MS/MSによる測定値では5機関の平均値は0.0091  $\mu\text{g/g}$  (回収率90.6%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは「良好」であった。

##### (3) フルシトリネート

フルシトリネートの添加量0.2  $\mu\text{g/g}$  に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は0.168  $\mu\text{g/g}$  (回収率84.0%) であった。Xbar管理図で上部境界線を超えたのは1機関、R管理図及びZスコアは全機関「良好」であった。LC/MS/MSによる測定値では4機関の平均値は0.168  $\mu\text{g/g}$  (回収率83.8%) であった。Xbar管理図、R管理図及びZスコアは「良好」であった (表28~29、図22~23)。

##### (4) メタラキシル (表30~31、図24~25)

メタラキシルの添加量0.1  $\mu\text{g/g}$  に対し、GC/MSによる測定値では全機関の平均値は0.0901  $\mu\text{g/g}$  (回収率90.1%) であった。Xbar管理図は全機関において「良好」であった。

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。LC/MS/MSによる測定値では5機関の平均値は0.1005  $\mu\text{g/g}$  (回収率100.5%) であった。Xbar管理図及びR管理図で適正域を外れたのは1機関であった。Zスコアは「良好」であった。

### 3-5 外部精度管理の総合評価

外部精度管理における GC/MS による機関別の評価のまとめを表 32 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一方で、Xbar 管理図、R 管理図及び Z スコアの評価ですべて「良好」が 4 機関あった。4 機関の中で 2 機関は 2 年連続で「良好」であった。また昨年度と比較しても全体で良好な結果であった。LC/MS/MS による機関別の評価のまとめを表 33 に示した。適正域に入っていない機関がわずかに認められるが、全体で良好な結果であった。

### 3-6 GC/MS、LC/MS/MS による測定値の比較

GC/MS と LC/MS/MS による測定値の比較では、LC/MS/MS の測定値が GC/MS の測定値と同程度あるいはそれ以上の精度が得られた。(図 26~28)。この理由として、LC/MS/MS による測定をした 5 機関のすべてが GC/MS における最終液よりも 2~20 倍も希釈された最終液になっており、食品マトリックスが薄められたことや MS/MS によってマトリックス由来のイオンが排除されたことで定量性、再現性において GC/MS と同等以上の信頼性の高い結果が得られたものと考えられる。

### 3-7 外部精度管理の精度

外部精度管理の精度を相対標準偏差 (RSD) で評価すると、かぼちゃ及びにんじんは全機関 10%以下であった (図 29~30)。

ほうれんそうは 3 機関がクロルピリホス 0.01ppm で 15%前後、他の 6 機関は 10%以下であった(図 31)。添加濃度 (0.01~0.3ppm) の違いによる変動は概して認められず、Horwitz の各濃度の RSD と比較しても良好な結果であった。

4. 内部精度管理と適切な分析法について  
各機関の分析法の信頼性 (Validation) を確認する (Verification) 目的から、1作物毎に3機関が担当して添加回収試験を実施した。農薬混合標準液の添加濃度0.1ppmの回収率とそれらの平均値、併行再現性の相対標準偏差 (RSDr, %)、室間再現性の相対標準偏差 (RSDR, %)、HorRat値＝

$$\text{RSDR\% (observed) / RSDR\% (predicted)} \\ \text{RSDR\% (predicted)} = 2C^{-0.1505}$$

C=実測値の平均値を表34~36に示した。

かぼちゃの30農薬の平均回収率は90.3%~101.8%と良好であった。RSDrは1.3%~11.7%であった。RSDRは1.9%~12.0%であった。HorRat値は1未満と室間再現性は良好であった。

にんじんの平均回収率は80.8%~97.0%と良好であった。RSDrは3.2%~7.6%であった。RSDRは1.7%~19.3%であった。HorRat値は1未満と室間再現性は良好であった。

ほうれんそうの平均回収率は91.8%~97.6%と良好であった。RSDrは1.2%~3.17%であった。RSDRは7.2%~13.0%であった。HorRat値は1未満と室間再現性は良好であった。以上から各機関の分析法の妥当性が確認された。

前年度からSOPの変更あった3機関は、前年度の適正率81.3%から今年度の適正率95.8%、同じく70.9%から91.7%、同じく91.7%から100%と本年度の成績がさらに良くなっ

ていることから、適切な分析法を用いることで検査精度の正確さ・精密さに寄与していることが示唆された。

内部精度評価で検討した30農薬の添加回収率は、厚生労働省一斉分析法における添加回収のA評価（平均回収率の中央値が70%～120%）と一致した（表37）。

#### 5. 内部精度評価と外部精度評価の関係

内部精度評価と外部精度評価の関係をみるために内部精度評価の平均回収率（n=3）と外部精度評価の平均回収率（n=5）の各機関の成績をプロットし線で結んで示した（図32～図34）。

かぼちゃでは、0.3ppm添加濃度（外部精度評価）のブプロフェジンが内部精度評価では良好な結果を示したが外部精度評価の成績で70%を下回り、内部精度評価の成績が反映されない機関があった。添加濃度が外部精度評価と内部精度評価で同一濃度0.1ppmのメタラキシルでは、同程度の成績であった。外部精度評価で0.05ppmのアトラジンでは、内部精度評価の成績が異なっていたが、外部精度評価の成績ではほぼ100%付近であった。同じ0.05ppmのチオベンカルブでは、内部精度評価で100%付近であったが外部精度評価の成績では内部精度評価より高めであった。

にんじんでは、0.2ppm添加濃度（外部精度評価）のエチオンが、内部精度評価と外部精度評価で同程度の成績の機関もあれば、外部精度評価の成績で大きく下回る機関もあった。0.2ppm添加濃度（外部精度評価）のマラチオンでは、ほぼ同程度の成績であった。添加濃度が外部精度評価と内部精度評価で同一濃度0.1ppmのプロピサミドでは、内部精度評価では85%付近で集中していた

が外部精度評価の成績でさらに上回る機関と下回る機関に分かれた。メタラキシルでは、内部精度評価の成績が70%台、80%台、90%台にそれぞれ分かれており、外部精度評価の成績でも上回る機関と下回る機関に分かれた。

ほうれんそうでは、0.2ppm添加濃度（外部精度評価）のフルトリネートでは、内部精度評価の成績が外部精度評価では低くなる傾向になった。添加濃度が外部精度評価と内部精度評価で同一濃度0.1ppmのメタラキシルでは、外部精度評価で良好な成績を出していた。外部精度評価で0.01ppmのクロルピリホス、外部精度評価で0.01ppmのテルブホスもほぼ同程度の成績であった。

分析法は同じで、添加量が既知（known）と未知（unknown）の違いで結果が異なっているケースが認められ、「精度管理の一般ガイドライン」の70%～120%の範囲を確保することに止まらず、真値に近づけるような分析法の開発を行うことも精度の向上につながると思われる。

#### 6. 正確な（一定）の標準品について

ポジティブリスト制度に対応した標準品、農薬混合標準液は、主に3社の試薬メーカー（和光純薬工業、関東化学、林純薬工業）が販売している。今回、関東化学の農薬混合液31及び32の同一ロットを使用した。その結果、各機関とも検量線の濃度範囲が数ppb～数100ppbの3点以上の検量線濃度で行っており、10ppmの市販の農薬混合標準液からほぼ同程度の濃度に調製されていた。農薬混合標準液を使用したことにより、標準品による各機関の検査精度のばらつきによるファクタが少なくなり、検査精度に大きく寄与したものと思われる。また、ポジテ

イブリスト制度に対応した数多くの標準品からの調製、保存、スペース、時間の短縮等のメリットがあるので、検査機関では農薬混合標準液の活用が多くなると思われる。リファレンス機関によって認証された農薬混合標準液がさらに望まれる。

#### 7. GC/MS システムの「良好さ」について

GC/MS システム状態の良好であること（一定レベルであること）の客観的かつ簡便な評価を目的とした GC/MS システム評価用試料（クライテリアサンプル）が西川計測（株）・林純薬工業（株）から開発され実用化されている。このクライテリアサンプルを各機関に配布し、精度管理試料測定前と測定後のピーク形状（クロマトグラム）とピーク強度（定量値）を各機関から提出してもらった。1 機関のクロマトグラムを図 35 に示した。全機関の定量値を表 38-1、表 38-2 に、機関間の装置状態の結果を表 39 に示した。

本クライテリアサンプルでは、注入口をカプタホル及びイソキサチオン、カラム注入口側をペンタクロロフェノール、2,4-ジニトロアニリンおよびシマジンの 3 成分、カラムインターフェース側はフェニトロチオンを用いて評価している。各部位毎にその劣化（ここでは汚染および活性点が生じること総称した）もしくは不具合に対して、経験的に感受性の高い化合物が選択されており、その程度に応じて測定結果の信頼性の目安にしている。

この精度管理試料を用いて各機関の GC/MS システムの評価を行った。食品マトリックス（クロロフィル、脂肪酸など）の影響が懸念されたが、精度管理試料を注入後も注入口評価のイソキサチオン、カラムの

注入口側のペンタクロロフェノール、シマジン、インターフェース側のフェニトロチオンにおいて、概ね検出され定量値・ピーク形状も良かったことから、ほぼ良好な状態の GC/MS による測定が行われていたと推察される。

カプタホル及び 2,4-ジニトロアニリンで装置の目安の程度がよくない機関もあるが、これらの化合物は、添加農薬から鑑みて劣化に対する感受性が高いと考えられる。前者については注入口インサートの形状（充てん物）も考慮する必要があると思われる。また、後者は塩基性であることから、測定系が酸性側に傾いていることが示唆されるが、これはペンタクロロフェノール（酸性）が比較的良好な結果を示していることから支持された。精度管理試料に含まれる脂肪酸等もその一因と思われた。装置状態の目安の程度が精度管理の成績に関連していなかったが、全ての機関が良好に測定されていた。この結果から、中性の水溶液から溶媒の移行が可能な化合物では装置状態が本実験で使用された程度であれば概ね問題がないと考えられた。精度管理を維持向上するためにはこのような評価用試料を用いて分析装置の管理に留意することも重要であると思われる。

#### 8. 内部標準定量法

外部精度管理試料に全てメタラキシルを添加し、その濃度を 0.1ppm とした目的は、0.1ppm による添加回収率（内部精度管理）の比較と全体的な感度変動等の補正に内部標準物質としてみることも考慮した。各機関で独自の内部標準物質を使用して補正値を定量値として算出している機関は絶対検量線法による定量法よりも精度が高い結果

を示した。メタラキシルを内部標準物質としてにんじんのエチオンの定量値を補正すると信頼性の高いデータとなった(表40)。

#### 9. GC/MS農薬データベース解析法(TDB法)による濃度の比較

本外部精度管理試料の最終液(1g/mL)を添加農薬名及び添加量をブラインドで分析機器メーカー4社に送付し、GC/MS農薬データベース解析法(TDB法)による測定を行った。スプリットレス3社及び大量注入3社による定性能力・定量性について検証した結果を表41に示した。添加農薬の種類を全て正しく検出しており定性(スクリーニング)能力が高く、3社間による定量値は全般的によく一致していた。前述のクライテリアサンプルを用いてGC/MSの装置状態を一定にすることにより、各機関の測定値と同様な結果が得られている。この結果からTDBによる相対定量法の実用性があることが確認できた。定量性においても添加農薬のうち2,3種類が少し一致しない定量値が得られているが、TDB補正等を併用することにより定量値が一致することが示唆された。大量注入法ではスプリットレス注入法と比べ夾雑物の影響も大きくなるが、低濃度化合物(ほうれんそう中のクロルピリホスなど)ではS/Nが向上しており、適切な精製法と組み合わせることにより検出下限が向上することが確認された。

TDB法は農薬のスクリーニングとして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。前述のクライテリアサンプルによるGC/MS装置状態の自動化ならびに数値による客観的評価、データ解析の自動化などが可能とな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であると思われた。

#### E. 結論

外部精度管理では、均質性、安定性を統計的に確認したかぼちゃ、にんじん、ほうれんそうの精度管理試料に、一律基準値

(0.01ppm)付近の低濃度の添加農薬を含めた延べ12種類の結果は、全機関が添加農薬をすべて正しく検出した。各農薬の全体の平均値は良好な結果が得られた。

Xbar-R管理図、Zスコアによる評価で適正域に入っていない機関も認められたが、総合成績では前年度と比較してかなり良好な結果が得られた。GC/MSとLC/MS/MSによる測定値の比較では、LC/MS/MSの測定値がGC/MSの測定値と同程度あるいはそれ以上の精度の高い結果が得られた。相対標準偏差(RSD)で外部精度管理の評価をすると、添加濃度の違いによる変動は概して認められず、Horwitzの各濃度と比較しても良好な結果であった。

内部精度管理では、分析法(SOP)は、厚生労働省一斉分析法に準じた方法が5機関、独自法(愛知県法、兵庫県法、SFE法、QuEChERS法変法)が各1機関で実施されており、精度管理試料を用いてGC/MSによる各機関SOPで得られた添加回収率、HorRat値を求めた評価で、妥当な分析法(SOP)であることが示された。内部精度評価で検討した30農薬の添加回収率は、厚生労働省一斉分析法における添加回収のA評価(平均回収率の中央値が70%~120%)と一致した。

内部精度評価と外部精度評価の関係は、内部精度評価で得られた結果が必ずしも外

部精度評価の結果と一致しなかった。

クライテリアサンプルによる装置性能評価では、比較的食品マトリックスの影響が懸念される精度管理試料の注入後も、注入口あるいは分離カラムの評価用化合物が、全機関概ね問題なく検出され定量値・ピーク形状も良かったことから良好な状態のGC/MSによる測定が行われていたと推察される。装置の目安の程度が精度管理の成績に関連していなかったが、中性の水溶液から溶媒への移行が可能な農薬における分析装置の状態の目安を把握できた。

今回の精度管理（外部精度管理及び内部精度管理）の結果は良好であり、「正確な（一定の）標準品」を用いて「適正な分析法」を実施し「良好な状態の分析装置」で測定することによって信頼性のある検査データが得られることが示唆された。

## F. 健康危険情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) Eiji Ueno†, Harumi Oshima, Hiroshi Matsumoto, Isao Saito\*1, Hiroto Tamura\*2  
\*1Food Safety and Quality Research Center, Tokai COOP Federation  
\*2Faculty of Agriculture, Meijo University  
Determination of spinosad in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with UV and mass spectrometric detection after gel

permeation chromatography and solid-phase extraction cleanup on a 2-layered column

J. AOAC Int., 89: 1641-1649, 2006.

- 2) 斎藤 勲、上野英二†、大島晴美、松本浩、佐々木久美子\*1、米谷民雄\*1  
\*1 国立医薬品食品衛生研究所  
HPLCによる食品中メトプレンの分析法, 食品衛生学雑誌, 47: 173-177, 2006.

### 2. 学会発表

- 1) 住本建夫<sup>1</sup>、織田 肇<sup>1</sup>、岩上正藏<sup>1</sup>、田中之雄<sup>1</sup>、村田 弘<sup>1</sup>、起橋雅浩<sup>1</sup>、高取 聡<sup>1</sup>、北川陽子<sup>1</sup>、岡本 葉<sup>1</sup>、酒井洋<sup>2</sup>、上野英二<sup>3</sup>、田中敏嗣<sup>4</sup>、宇野正清<sup>5</sup>、宇治田正則<sup>6</sup>、佐々木珠生<sup>7</sup>、堤 泰造<sup>8</sup>、衛藤修一<sup>9</sup>（<sup>1</sup>大阪府立公衆衛生研究所、<sup>2</sup>新潟県保健環境科学研究所、<sup>3</sup>愛知県衛生研究所、<sup>4</sup>神戸市環境保健研究所、<sup>5</sup>奈良県保健環境研究センター、<sup>6</sup>和歌山市衛生研究所、<sup>7</sup>広島市衛生研究所、<sup>8</sup>徳島県保健環境センター、<sup>9</sup>北九州市環境科学研究所）：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（第1報），全国衛生化学技術協議会年会第43回（鳥取）（2006）
- 2) 高取 聡、起橋雅浩、北川陽子、岡本 葉、柿本幸子、村田 弘、住本建夫、田中之雄（大阪府立公衆衛生研究所）：QuEChERS法を活用した残留農薬分析法の検討，農薬残留分析研究会29回（大阪）（2006）
- 3) Y. Ueda, M. Ito, N. Kojima, T. Tanaka a) i, T. Yamagami, Y. Ogawa, Y. Ono, S. Nakashima) b), S. Naka, K. Toubou

- c) , S. Nakamurai , N. Sakui , Y. Takigawa  
d) , S. Haradae) , T. Ueda, , Y. Kimura  
e) , D. Jinya , K. i Kadokami f) a) be  
a) Kobe Institute of Health ;  
b) Nishikawa Keisoku ; c) , Shinkawal  
Electric, Fukuoka 812- 0016 ;  
d) Agilent Technologies ; HI PURE ICAL  
e) HAYASHI PURE CHEMICAL ; f)  
f) Kitakyushu City Institute of  
Environmental Sciences:  
Easy and Intelligent Comprehensive  
Analysis by GC-MS coupled with Triple  
Database IV- Improvement of RRF  
Database for Reliable Screening  
Multi-Residues Pesticides Analysis  
in Foods. The 11th. IUPAC  
International Congress of Pesticide  
Chemistry Kobe, Japan, 2006, August  
6-11
- 4) M. Okihashi <sup>a)\*</sup>; Y. Kitagawa <sup>a)</sup>; H. Obana  
<sup>a)</sup>; Y. Tanaka <sup>a)</sup>; Y. Yamagishi <sup>b)</sup>;  
K. Sugitate <sup>b)</sup>; K. Saito <sup>b)</sup>; M. Kubota <sup>b)</sup>;  
M. Kanai <sup>b)</sup>; T. Ueda <sup>c)</sup>; S. Harada <sup>c)</sup>;  
Y. Kimura <sup>c)</sup>  
a) Osaka Prefectural Institute of  
Public Health, 1-3-69 Nakamichi,  
Higashinari-ku, Osaka, 537-0025,  
Japan;  
b) Thermo Electron K. K, C-2F, 3-9  
Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama,  
221-0022, Japan;  
c) Hayashi Pure Chemical. IND., LTD,  
3-2-12 Uchihiranomachi, Chuo-ku,  
Osaka, 540-0037, Japan  
Rapid Multiresidue Method for the  
Determination of Pesticide Residues  
in Food by GC/MS, GC/FPD and LC/MS/MS  
EUROPEAN PESTICIDE RESIDUE WORKSHOP,  
Corfu Island, Greece, 2006
- 5) Okihashi, M. <sup>1)\*</sup>; Kitagawa, Y. <sup>1)</sup>; Obana,  
H. <sup>1)</sup>; Tanaka; Y. <sup>1)</sup>; Sugitate, K. <sup>2)</sup>; Kubota,  
M. <sup>2)</sup>; Kanai, M. <sup>2)</sup>; Ueda, T. <sup>3)</sup>; Harada, S. <sup>3)</sup>;  
Kimura, Y. <sup>3)</sup>  
1. Osaka Prefectural Institute of  
Public Health, 1-3-69 Nakamichi,  
Higashinari-ku, Osaka 537-0025,  
Japan  
2. Thermo Electron K. K. C-2F, 3-9  
Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama  
221-0022, Japan  
3. Hayashi Pure Chemical. IND., LTD.  
3-2-12 Uchihiranomachi, Chuo-ku,  
Osaka 540-2237, Japan  
Rapid Multi-Class Screening Method  
for the Determination of 240  
Pesticide Residues in Food by Gas  
Chromatography Mass Spectrometry and  
Flame Photometric Detection  
29th International Symposium on  
Capillary Chromatography  
(Riva del Grade , Italy) 2006
- 6) M. Okihashi, Y. Kitagawa, H. Obana,  
Y. Tanaka a), Y. Yamagishi, K. Sugitate,  
K. Saito, M. Kubota, M. Kanai b), T. Ueda,  
S. Harada, Y. Kimura c)  
a) Osaka Prefectural Institute of  
Public Health, 1-3-69 Nakamichi,  
Higashinari-ku, Osaka, 537-0025,  
Japan;  
b) Thermo Electron K. K, C-2F, 3-9  
Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama,  
221-0022, Japan;



- c) Hayashi Pure Chemical. IND., LTD,  
3-2-12 Uchihiranomachi, Chuo-ku,  
Osaka, 540-0037, Japan  
Multiresidue Method for the  
Determination of Pesticide Residues  
in Food by GC/MS, GC/FPD  
and LC/MS/MS.  
11th IUPAC International Congress of  
Pesticide Chemistry, Kobe Japan,  
6-11 Aug. 2006
- 7) 上田泰人, 伊藤光男, 小島信彰,  
田中敏嗣(神戸市環境保健研究所)  
山上 仰, 中島晋也(西川計測株式会  
社) 瀧川義澄(横河アナリティカルシス  
テムズ株式会社) : GC/MSによる  
農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(II),  
(社)日本食品衛生学会第91回(東京)  
(2006)
- 8) 上田泰人, 伊藤光男, 小島信彰,  
田中敏嗣(神戸市環境保健研究所)  
小川義謙, 小野由紀子, 山上 仰, 中  
島晋也(西川計測株式会社) 中村貞夫,  
佐久井徳広, 瀧川義澄(横河アナリテ  
ィカルシステムズ株式会社) 中 聡子,  
東房健一(新川電機(株)) 陣矢大助,  
門上希和夫(北九州市立大学) : GC  
/MSトリプルデータベースによる農  
産物中残留農薬一斉分析の検討, (社)  
日本食品衛生学会第92回(愛知)(2006)
- 9) Ueno, E. 1, Saito, I. 2, Kabashima, Y. 1,  
Oshima, H. 1, Matsumoto, H. 1  
1 Aichi Prefectural Institute of  
Public Health, Nagoya 462-8576,  
Japan  
2 Tokai COOP Federation, Nagakute,  
Aichi 480-1103, Japan.  
A reliable method with GPC and  
solid-phase extraction  
cleanup for monitoring pesticides in  
brown rice by GC/MS and LC/MS.  
6th European Pesticide Residue  
Workshop, Corfu Greece, 21-25 May  
2006
- 10) E. Ueno a), Y. Kabashimaa), H.  
Oshimaa), H. Matsumotoa)  
a) Aichi Prefectural Institute of  
Public Health, Nagoya 462-8576,  
Japan. Reliable method for monitoring  
pesticide residues in foods by NCI  
mode GC/MS and dual column GC- $\mu$ ECD.  
11th IUPAC International Congress of  
Pesticide Chemistry, Kobe Japan,  
6-11 Aug. 2006
- 11) 上野英二, 梶島由佳, 大島晴美, 大野 勉  
(愛知県衛生研究所)  
GC/MS一斉分析データベースソフト  
ウェアを用いた食品中残留農薬のモニ  
タリング手法の検討. 全国衛生化学技術  
協議会年会第43回(鳥取)(2006)
- 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18年度外部精度管理調査実施日程

実施日	実施内容
平成18年7月13日	第1回班会議開催
平成18年8月28日	内部精度管理調査試料送付 調査試料 かぼちゃ、にんじん、ほうれんそう 農薬標準混合液31・32送付 GC/MS性能評価用混合標準液送付
平成18年10月10日	外部精度管理調査試料送付 調査試料 かぼちゃ、にんじん、ほうれんそう
平成18年12月15日	結果報告書などの提出
平成19年1月31日	第2回班会議開催

表2 添加農薬指定リスト

農薬名	かぼちや		にんじん		ほうれんそう		9機関 実施数	GC/MS	LC/MS/MS	厚労省 回収率判定
	添加濃度(ppm)	基準値	備考	添加濃度(ppm)	基準値	備考				
1 アセトクロール		0.01	-			0.01	0	○	○	A
2 アトラジン	0.05	0.02	暫定			0.02	0	○	○	A
3 イソフェンホス		0.01	-			0.01	8	○	○	A
4 イプロベンホス		0.01	-			0.01	4	○	○	A
5 エチオン		0.3	暫定	0.2		0.3	4	○	○	A
6 クロルピリホス		0.05				0.01	9	○	○	A
7 クロルピリホスメチル		0.03	暫定		0.01	0.03	4	○	○	A
8 シベルメトリン		5.0				2.0	9	○	○	A
9 ダイアジン		0.1				0.1	9	○	○	A
10 チオベンカルブ	0.05	0.2				0.2	6	○	○	A
11 テルブホス		0.005	暫定(B)		0.01	0.005	9	○	○	A
12 ナプロパミド		0.1	暫定			0.01	0	○	○	A
13 ピペロホス		0.01	-			0.01	1	○	○	A
14 ピリミホスメチル		1.0				1.0	8	○	○	A
15 フェナミホス		0.05	暫定			0.04	1	○	○	A
16 フェナリモル		0.5				0.5	7	○	○	A
17 フェントロチオン		0.2				0.2	9	○	○	A
18 フェンチオン		3	暫定			0.01	9	○	○	A
19 フェンハレレート		0.50				0.50	9	○	○	A
20 フサライド		0.01	-			0.01	0	○	○	A
21 プロプロフェジン	0.3	1	暫定			0.01	0	○	○	A
22 フルアクリピリム		0.01	-			0.01	0	○	○	A
23 フルシトリネート		0.05	暫定			0.01	0	○	○	A
24 フルトラニル		0.01	-		0.2	0.50	9	○	○	A
25 プロピザミド		0.1	暫定	0.1		2.0	9	○	○	A
26 プロフェノホス		0.05	暫定			0.1	1	○	○	A
27 プロポキスル		2	暫定	0.05		0.05	0	○	○	A
28 プロメトリン		0.1	暫定			2	4	○	○	A
29 マラチオン		8.0	暫定	0.05		0.05	0	○	○	A
30 メタラキシル	0.1	2	暫定	0.2	0.1	2.0	9	○	○	A
				0.1		2	0	○	○	A

表3 調査試料の調製結果

調製試料名	添加農薬名	設定添加量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	試料調製後の定量値 ( $n=5$ ) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (平均値 $\pm$ 標準偏差)	変動係数 (%)	回収率 (%)
かぼちゃ	アトラジン	50	46.49 $\pm$ 2.97	6.39	92.98
	チオベンカルブ	50	46.08 $\pm$ 2.85	6.18	92.16
	ブプロフェジン	300	274.61 $\pm$ 13.86	5.05	91.54
	メタラキシル	100	92.01 $\pm$ 5.19	5.64	92.01
にんじん	エチオン	200	192.21 $\pm$ 6.19	3.22	96.10
	プロピサミド	100	95.67 $\pm$ 3.03	3.17	95.67
	マラチオン	200	193.96 $\pm$ 4.93	2.54	96.98
	メタラキシル	100	93.69 $\pm$ 1.41	1.50	93.69
ほうれんそう	クロルピリホス	10	9.56 $\pm$ 0.46	4.79	95.61
	テルブホス	10	9.45 $\pm$ 0.58	6.11	94.53
	フルシトリネート	200	197.76 $\pm$ 7.79	3.94	98.88
	メタラキシル	100	95.28 $\pm$ 6.36	6.67	95.28