

の不純物を精製するにはその精製技術に加え、多大な時間と経費が必要になるため、高品質な標準品は、現実的には、極めて高価なものに成り、特に、食品分野の農薬検査のように膨大な検査対象項目があるような場合には、すべての標準物質について高度な純度を求めるのは無理な面も多い。そこで、純度表示に当たっては、ひとつの条件下での純度を示すのではなく、可能な限りの物理化学的手法を駆使して、いくつかの視点から純度を検証することで、少なくとも使用者により多くの情報を与えることが必要なのではないだろうか。

また、輸入検査（命令検査）のように、時には、輸出国と輸入国の2国間での紛争になるような重要な検査においては、精度管理による検査手法の精確さの確認や合理的な違反判定の基準の設定は無論のこと、定量検査における正確さの根本となる標準品の純度も紛争時の重要なポイントになると思われ、可能ならば、標準品の純度測定方法については、ガイドライン等で統一した手法が提示されることが望ましいのではないだろうか。

平成19年度は、さらに新しい農薬種を加えて引き続き純度の検討を継続するとともに、今までの結果の再検討を実施する予定である。

F 健康危機に関する情報

なし

G 研究発表

1 論文発表

なし

2 学会発表

なし

H 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

- 1 特許取得
なし
- 2 実用新案登録
なし
- 3 その他
なし

表1 通知法(平成17年1月25日付け食監発第0125001号)により規定された純度およびメーカーの純度表示値と今回実施したHPLC、GCの純度測定結果

	純度 規定値	純度表示値			HPLC			GC		
		A社	B社	C社	A社	B社	C社	A社	B社	C社
メトラクロール	≥97	99.4	98.4	/	99.0	99.2	/	98.1	96.9	/
メタミドホス	≥99	96.5	98.4	99.4	85.1	95.1	95.1	90.7	79.4	78.6
フルシトリネート	≥98	94.5	—	99.6	94.7	98.8	98.8	92.0	99.0	99.0
フェンバレレート	≥98	98.0	99.8	99.8	99.4	99.4	99.5	99.2	98.6	98.1
フェノブカルブ	≥98	98.6	98.2	99.7	97.8	94.0	97.5	96.1	93.5	96.9
トルクロホスメチル	≥99	99.9	99.2	99.1	99.4	99.3	97.4	98.3	98.5	97.4
ピラクロホス	≥99	99.3	97.6	99.8	99.6	99.7	99.9	98.4	98.2	98.5
メフェナセット	≥99	99.8	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8	99.2	99.1	99.3
フルバリネート	≥92	98.2	93.1	97.6	98.2	96.7	98.4	93.0	88.5	91.4
ピリミジフェン	≥99	99.9	/	99.6	99.7	/	99.6	99.6	/	99.5
フェナリモル	≥99	99.9	99.8	/	99.4	98.5	/	99.9	99.7	/
テニルクロール	≥99	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
デルタメトリン	≥98	99.0	99.8	99.5	99.8	98.3	99.5	100.0	99.3	100.0
ジフェノコナゾール	≥97	99.9	97.3	99.8	97.6	97.2	99.8	98.2	97.8	100.0
クロロプロファミ	≥99	99.3	99.9	100.0	99.7	100.0	100.0	99.4	99.7	99.8
イミベンコナゾール	≥99	99.9	99.7	100.0	99.9	99.3	100.0	100.0	99.6	100.0
アセタミプリド	≥99	99.9	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
エトプロホス	≥98	92.0	93.1	98.8	97.9	96.9	99.1	96.8	95.1	99.1
クロルフェンビンホス	≥97(E、Z)	96.6	97.2	/	95.6	95.3	/	97.8	99.5	/
ピリフェノックス	≥99(E、Z)	96.5	95.0	/	98.6	96.2	/	99.2	100.0	/
ピリフェノックス(Z)	≥99	/	/	100.0	/	/	100.0	/	/	100.0
ピリフェノックス(E)	≥99	/	/	99.1	/	/	98.9	/	/	/

単位：%

表2 含量比

	A社		B社		C社	
	HPLC	GC	HPLC	GC	HPLC	GC
メトラクロール	99.6	98.7	100.8	98.5		
メタミドホス	88.2	94.0	96.6	80.7	95.7	79.1
フルシトリネート	100.2	97.4	—	—	99.2	99.4
フェンバレレート	101.4	101.2	99.6	98.8	99.7	98.3
フェノブカルブ	99.2	97.5	95.7	95.2	97.8	97.2
トルクロホスメチル	99.5	98.4	100.1	99.3	98.3	98.3
ピラクロホス	100.3	99.1	102.1	100.6	100.1	98.7
メフェナセット	100.0	99.4	99.9	99.2	100.0	99.5
フルバリネート	100.0	94.8	103.9	95.0	100.8	93.6
ピリミジフェン	99.8	99.7			100.0	99.9
フェナリモル	99.5	100.0	98.7	99.9		
テニルクロール	100.0	100.0	100.1	100.1	100.0	100.0
デルタメトリン	100.8	101.0	98.5	99.5	100.0	100.5
ジフェノコナゾール	97.7	98.3	99.9	100.5	100.0	100.2
クロロプロファミ	100.4	100.1	100.1	99.8	100.0	99.8
イミベンコナゾール	100.0	100.1	99.6	99.9	100.0	100.0
アセタミプリド	100.1	100.1	100.1	100.1	100.0	100.0
エトプロホス	106.4	105.2	104.1	102.1	100.3	100.3
クロルフェンビンホス	99.0	101.2	98.0	102.4		
ピリフェノックス	102.2	102.8	101.3	105.3		
ピリフェノックス (Z)					100.0	100.0
ピリフェノックス (E)					99.8	

※ 含量比・・・HPLCまたはGCによる純度測定値/各メーカーの純度表示値(%)

表3 各メーカーで実施した純度測定方法と今回実施したHPLCの純度測定時に用いたUV波長

	A社	B社	C社	今回実施したUVの波長
メトラクロール	GC-FID HPLC-DAD	HPLC-UV (220nm)		265nm
メタミドホス	GC-MSD	GC-FID	GC-FID	213nm
フルシトリネート	HPLC-UV (290nm)	添付資料なし	HPLC-UV (276nm)	276nm
フェンバレレート	GC-MSD HPLC-DAD	HPLC-UV (264nm)	GC-FID	236nm
フェノブカルブ	HPLC-UV (260nm)	HPLC-UV (205nm)	GC-FID	262nm
トルクロホスメチル	GC-FID	HPLC-UV (217nm)	化学分析による	208nm
ピラクロホス	HPLC-UV (290nm)	HPLC-UV (254nm)	HPLC-UV (254nm)	266nm
メフェナセット	HPLC-UV (254nm)	HPLC-UV (240nm)	GC-FID	215nm
フルバリネート	HPLC-UV (220nm)	HPLC-UV (220nm)	GC-FID	258nm
ピリミジフェン	HPLC-UV (254nm)		GC-FID	244nm
フェナリモル	GC-FID	HPLC-UV (225nm)		210nm
テニルクロール	HPLC-UV (254nm)	—	HPLC-UV (260nm)	261nm
デルタメトリン	HPLC-DAD (201nm)	HPLC-UV (225nm)	GC-FID	230nm
ジフェノコナゾール	GC-FID	HPLC-UV (230nm)	GC-FID	200nm
クロロプロファミ	HPLC-UV (254nm)	GC-FID	GC-FID	238nm
イミベンコナゾール	HPLC-UV (254nm)	—	GC-FID	246nm
アセタミプリド	GC-FID	—	GC-FID	246nm
エトプロホス	HPLC-UV (211nm)	HPLC-UV (200nm)	GC-FID	228nm
クロルフェンビンホス	GC-FID IR	HPLC-UV (240nm)		228nm
ピリフェノックス	HPLC-UV (210nm)	GC-FID	GC-FID	200nm

検査機関の信頼性確保に関する研究

研究協力報告書

市販農薬標準試薬の純度比較に関する研究（2）

主任研究者	遠藤 明	(財) 食品薬品安全センター
分担研究者	松木 容彦	日本食品衛生協会食品衛生研究所
協力研究者	中澤 裕之	星薬科大学 薬品分析化学教室
協力研究者	斉藤 貢一	星薬科大学 薬品分析化学教室
協力研究者	伊藤 里恵	星薬科大学 薬品分析化学教室
協力研究者	岩崎 雄介	星薬科大学 薬品分析化学教室
協力研究者	竹熊 美貴子	埼玉県衛生研究所 生体影響担当
協力研究者	大村 厚子	埼玉県衛生研究所 薬品担当

研究要旨

分析値の信頼性確保のためより高感度・高精度・簡便な分析法が構築され、採用されている。しかし、分析に使用される標準試薬の純度の客観的な評価は、従来ほとんど行われていない。本研究では、市販農薬標準品に関して純度測定を実施し、表示純度との比較を行った。測定はガスクロマトグラフ-水素炎イオン検出器（GC-FID）および高速液体クロマトグラフ-フォトダイオードアレイ検出器（HPLC-PDA）を用いた。純度比較を行ったところ、概ね表示純度の±2%以内であったため、市販農薬標準品の純度は保証されていると考えられた。

A. 研究目的

我々の食卓に上る食品の安定した供給には、農薬や動物用医薬品の使用が不可欠になっている。しかし、過量の農薬や動物用医薬品の使用は食品中への残留を招き、その結果としての健康被害が懸念されている。平成 13 年後半より、輸入農産物中の残留農薬の基準値違反や未登録農薬の使用などが報道され、社会問題となってきた。また、これらの法的な違反事例ばかりでなく、残留基準値が設定されていない農薬の検出も頻繁に報告されており、農薬汚染に対する消費者の不安や不信感は高まっている。そ

のため厚生労働省は、平成 18 年 5 月より食品に残留する農薬等に関するポジティブリスト制度を施行した。ポジティブリスト制度の下では、残留基準値の設定されている農薬については基準値以上、残留基準値の設定されていない農薬については一律基準（0.01 ppm）以上の濃度で検出された場合、その食品の流通が禁止される。食品の流通禁止は、消費者や生産者の生活に多大な影響を及ぼす恐れがあるため、この残留分析には高精度かつ信頼性のある分析法が必要とされる。

厚生労働省が公表した残留報告は、主に

公定法の分析法による測定結果に基づいている。一方、大学や研究機関では、分析技術の発達に伴い、より高感度・高精度・簡便な分析法が構築され、これに基づいた多くの分析結果が報告されている。しかし、農薬や動物用医薬品など、分析に使用される標準試薬の純度については供給メーカーが独自の方法で測定した値で表示されており、客観的な品質評価が困難な場合が多い。標準試薬の純度は定量値にも影響すると考えられる。また、生物学的な試験法を実施する場合には、たとえ微量であっても不純物の混入が擬陽性や擬陰性など検出感度に影響を及ぼすことも危惧される。そこで本研究では、分析に供される市販農薬標準品に対して、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン検出器 (GC-FID) および高速液体クロマトグラフ-フォトダイオードアレイ検出器 (HPLC-PDA) を用いて純度試験とその評価を行った。

B. 研究方法

市販農薬標準品の純度比較

GC-FID および HPLC-PDA により市販農薬標準品を測定し、得られた総ピーク面積に対する目的物質のピーク面積の比から試薬純度の計算を行った。また、計算により得られた純度と試薬に表記された純度を比較した。

a. 測定対象農薬

S・メトラクロル、インドキサカルブ、ウニコナゾール-P、カルベタミド、クロジナホップ酸、クロジナホッププロパルギル、ジクロロプロップ-P、シハロホップブチル、ジメテナミド-P、フェナミドン、フェノキサプロップ-P、プロパキサホップ、メコプロップ-P およびメタラキシル-M を測定対象農薬とした。農薬標準品は林純薬工業株式会社、関東化学株式会社および和光純薬工業株式会社

から提供されたものを使用した。

b. 試験方法

残留農薬分析用の市販標準品の化学的性状に関する調査研究 (食品衛生研究 52-4号 (2002)) に準じて試薬の純度評価を行った。試験のプロトコールを Fig. 1 に示す。

c. 測定条件

i. GC-FID

測定装置として横河アナリティカルシステムズ株式会社製 HP 6890 シリーズ ガスクロマトグラフィー-FID を用いた。キャリアガスには He を使用し、流量を 1.0 mL/min とした。分析カラムには DB-5ms (0.25 mm × 30 m, 0.25 μL) を用いた。注入量は 1 μL とし、スプリットレスモードで測定を行った。カラムオーブンの昇温プログラムは 40°C (1 min) → 10°C/min → 300°C (30 min) とした。標準品の希釈溶媒は和光純薬工業株式会社製アセトン 300 を使用した。

ii. HPLC-PDA

分析用ポンプとして島津製作所社製 LC-10AS および検出器には SPD-M10A_{VP} を用いた。カラムには WakoPak Navi C-18 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) を使用し、移動相は 10 % アセトニトリル (0 min) → 90 % アセトニトリル (20 min) → 90 % アセトニトリル (30 min) のグラジェント溶出を行った。測定波長はそれぞれの極大吸収波長および 200 nm で測定した。標準品の希釈溶媒は和光純薬工業株式会社製アセトニトリル 300 を使用した。

C. D. 研究結果および考察

市販農薬標準品の純度比較

純度測定を行ったほぼ全ての標準品において、表示純度の ±2 % 以内の純度が得られた (Table 1 および Table 2)。GC-FID および HPLC-PDA の異なる測定方法でも大き

な差が見られなかったことから、市販農薬標準品の純度は保証されていると考えた。

HPLC-PDA の測定では、一部測定した純度が表示純度+2 %以上の農薬があった。PDA の純度測定は波長 200 nm で測定したピークを基に行ったが、物質ごとに感度が異なるため不純物ピークの面積が採否基準に満たず純度計算に用いられなかったために、試薬純度が高くなったと考えられた。

GC-FID のカルベタミドの測定結果は、表示純度の 50 %未満であった。カルベタミドは熱により分解することが報告されていることから、GC-FID による測定では、測定器の注入口部分で農薬自身の分解が起こり、分解物ピークが検出されたため測定純度が低くなったものと考えられる (Fig. 2)。そこでカルベタミドを GC-MS により測定し、検出されたピークの同定を行った。得られたピークの MS スペクトルを解析したところ (Fig. 3)、peak C はカルベタミド (M.W. : 236) であり、peak A はカルベタミドの熱分解物のフェニルイソシアネート (M.W. : 119) と確認された。なお peak C に関しては、MS で分子量を確認することは不可能であった。カルベタミドの熱分解が確認されたことから、分解物の存在によりカルベタミドの純度が低下したと推察された。他方、HPLC-PDA の測定結果は表示純度に近い値が得られた。HPLC-PDA による測定では、GC のように試料を加熱する過程がないため、カルベタミドの分解が起こらず、不純物ピークが生じなかったものと考えられる。得られた結果より、純度試験では測定対象物質の物性を考慮し、適切な分析法を選択する必要があると考えられる。

E. 結論

残留農薬試験に使用される市販農薬標準試薬について純度試験を実施した。GC-FID 及び HPLC-PDA で測定した多くの農薬標準試薬において、表示純度の±2 %以内と良好な結果が得られた。また、GC-FID および HPLC-PDA の両分析法で測定可能であった標準試薬に関して、分析法の違いによる純度の差が見られなかったことから、標準試薬の表示純度は保証されていると考えられる。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

2. 学会発表 なし

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 |

Table 1 Analysis of purity of pesticides determined by GC-FID

	HAYASHI PURE CHEMICAL IND.		KANTO CHEMICAL CO.		WAKO PURE CHEMICAL IND.	
	measured purity	difference	measured purity	difference	measured purity	difference
show purity	show purity		show purity			
Carbetamide	44.1	-53.4	38.4			
	97.5		98.0			
Clodinafop-propargyl	99.2	-0.4	99.6	+1.6		
	99.6		98.0			
Cyhalofop butyl	99.3	+1.0	99.9	+0.9	99.8	+0.8
	98.3		99.0		99.0	
Dimethenamid-P	99.5	+0.4				
	99.1					
Fenamidone	99.8	+0.2	99.6	+2.1	99.7	+2.2
	99.6		97.5		97.5	
Indoxacarb	98.9	-0.3	98.6	-0.9	99.6	+0.6
	99.2		99.5		99.0	
Metalaxyl M	97.9	-1.3	97.7	+1.2		
	99.2		96.5			
Propaquizafop	100.0	+0.5	99.0	±0.0		
	99.5		99.0			
S-Metolachlor	97.9	-0.5	94.3	-1.7		
	98.4		96.0			
Uniconazole-P	100.0	+0.1			100.0	+2.0
	99.9				98.0	

Table 2 Analysis of purity of pesticides by HPLC-PDA

	HAYASHI PURE CHEMICAL		KANTO CHEMICAL CO.		WAKO PURE CHEMICAL IND.	
	measured purity	difference	measured purity	difference	measured purity	difference
	show purity		show purity		show purity	
Carbetamide	96.1	-1.4	98.2	+0.2		
	97.5		98.0			
Clodinafop			98.0	-0.9		
			98.9			
Clodinafop-propargyl	99.1	-0.5	98.4	+0.4		
	99.6		98.0			
Cyhalofop butyl	98.8	+0.5	99.7	+0.7	99.7	+0.7
	98.3		99.0		99.0	
Dichloroprop-P	99.9	±0	100.0	+2.5		
	99.9		97.5			
Dimethenamid-P	97.1	-2.0				
	99.1					
Fenamidone	99.7	+0.1	100.0	+2.5	100.0	+2.5
	99.6		97.5		97.5	
Fenoxaprop-P	97.4	+0.1	99.4	+0.4		
	97.3		99.0			
Indoxacarb	98.2	-1.0	98.2	-1.3	99.9	+0.9
	99.2		99.5		99.0	
Mecoprop-P	99.1	-0.8	99.3	+0.3		
	99.9		99.0			
Metalaxyl M	97.4	-1.8	97.8	+1.3		
	99.2		96.5			
Propaquizafop	99.4	-0.1	98.7	-0.3		
	99.5		99.0			
S-Metolachlor	96.4	-2.0	96.8	+0.8		
	98.4		96.0			
Uniconazole-P	98.9	-1.0			100.0	+2.0
	99.9				98.0	

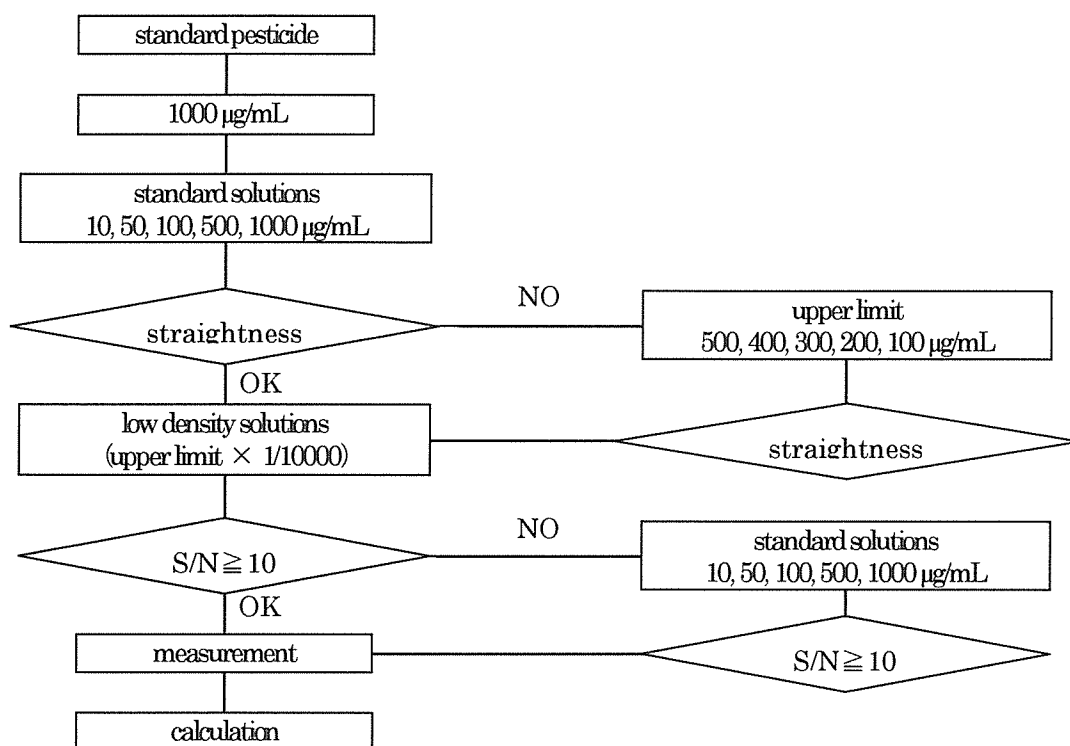


Fig. 1 Flow diagram of the method validation of resident pesticide

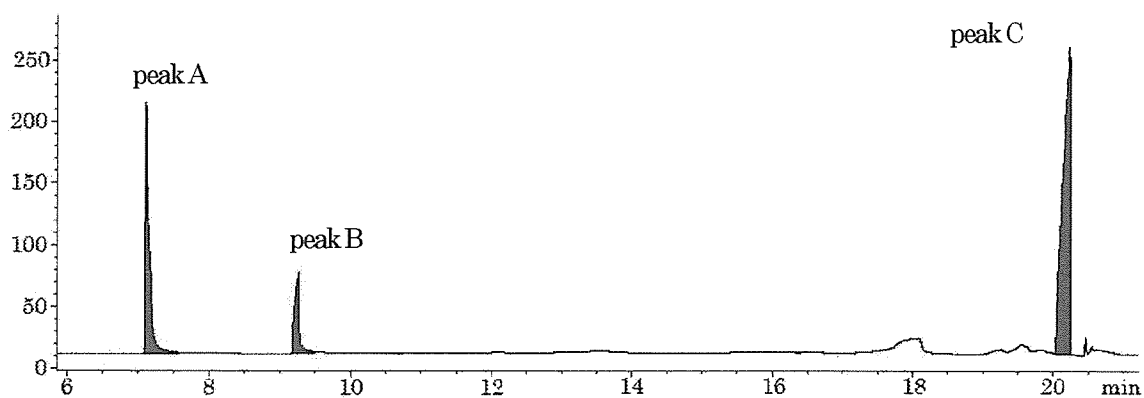


Fig. 2 Chromatogram of Carbetamide by GC-FID

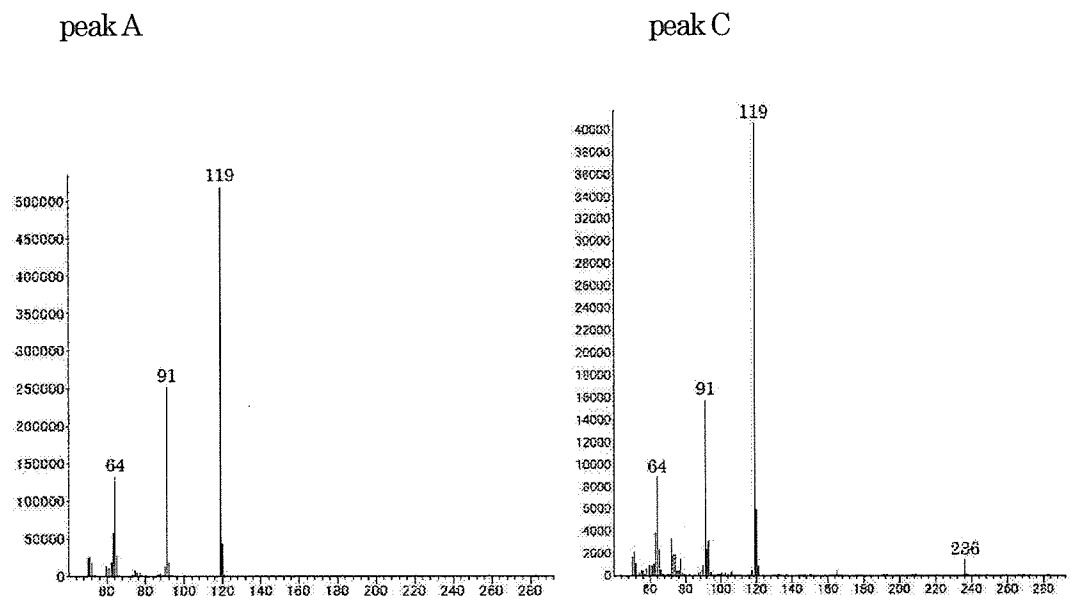


Fig. 3 Mass spectra of Carbetamide and degradation product by GC/MS

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

食品中ダイオキシン類検査の外部精度管理用適正調査試料の
作製および評価法の検討

分担研究者 米谷 民雄

検査機関の信頼性確保に関する研究

分担研究報告書

食品中ダイオキシン類検査の外部精度管理用適正調査試料の作製および評価法の検討

分担研究者 米谷 民雄 国立医薬品食品衛生研究所 食品部長
協力研究者 松田 りえ子 国立医薬品食品衛生研究所 食品部室長

研究要旨

5 カ所のダイオキシン類分析機関に試料を配布し、報告された分析結果を比較した。試料として、魚（カレイ）を凍結乾燥し均一に混合し粉末としたものを用いた。今回の試料に選んだカレイ試料の TEQ は 1.7 pg/g 程度であり、試験室間の RSD% は 4.8% であり、これまでの技能試験と比較しても良好な精度であった。試験室間の RSD% がかなり大きい異性体もあり、外れ値の存在が考えられた。参加機関数が減少しているため、解析は外れ値の影響を受けやすくなっていると考えられるが、検定で除外するとデータ数が減少し、評価結果の信頼性が低下する。そこで、外れ値の影響の少ない頑健な解析法を適用し、通常の数算法で得られた結果との比較を行った。

A. 研究目的

ヒトへのダイオキシン類曝露の主要な経路は食品であると考えられており、ダイオキシン類曝露の影響を精密に評価するためには、多数の食品の分析値や、トータルダイエット試料を分析した結果から、食品に含まれるダイオキシン類の量の分布を知り、食品からのダイオキシン類摂取による健康リスクを評価しなければならない。このため、個別食品あるいはトータルダイエット試料の分析が、実施されている。

このような分析結果からリスクを正しく評価するためには、食品中のダイオキシン類を分析し、正確な分析値を得ることが重要である。しかし、前述のように食品からのダイオキシン類摂取量の総摂取量に対する割合は高いとはいえ、個々の食品におけるダイオキシン類の濃度は、たとえば飛灰のような環境試料と比較すると非常に低い。また、食品には多くの成分が含まれており、このような

複雑なマトリクスから極微量のダイオキシン類を抽出し、分析できる状態にまで精製するには、長時間にわたる煩雑な前処理が必要となる。このため、ダイオキシン類の分析値は、食品のマトリクスによる妨害に加えて、試験室の空気や試薬の汚染といった、分析環境からのコンタミネーションの影響を受ける可能性が高い。このように、食品中のダイオキシン類の分析結果には大きな誤差が伴う可能性があり、このような分析値に基づいたリスク評価は、誤った結論に陥る危険もある。

従って、食品からのダイオキシン類摂取量を求め、さらにその生体への影響を評価するためには、単に多数の食品中のダイオキシン類分析値を収集するだけでは、その結果の信頼性は低いものとなる。正しい評価のためには品質の保証された分析値に基づいた推定が不可欠である。

分析値の品質あるいは正当性を保証する

ために、分析の精度管理あるいは品質管理を取り入れなければならない。品質の保証された分析値を得るために、厚生省、環境庁等が作成したダイオキシン類分析に関連したガイドライン・マニュアル中には、分析法だけではなく、測定データの品質管理に関する項目が設定されている。品質管理項目としては、分析法のバリデーション、分析時の信頼性の確認、データの管理・評価、内部精度管理の実施に加えて、外部精度管理に参加することが規定されている。外部精度管理は技能試験ともいわれ、多数の試験機関が共通試料を分析した結果を相互比較する事によって、個々の分析機関の能力を客観的に評価する手法である。

本研究では、ダイオキシン類分析の技能試験方法を検討する目的で、5機関を対象として外部精度管理を実施した。試料として、ダイオキシン類の主要な摂取源である魚類(カレイ)の凍結乾燥粉末を使用した。

B. 研究方法

5カ所のダイオキシン類分析機関に試料を配布し、報告された分析結果の比較及び統計解析を実施した。

試料 カレイの筋肉部を均一に混合し粉末としたものを試料とした。

分析対象 WHO で TEF の定められた、PCDD、PCDF 及び co-planar PCB 類を分析対象とした。

技能試験結果の評価

5参加機関からの報告値について、全ての異性体ごとに、平均値、標準偏差(SD)、相対標準偏差(RSD)を求めた。参加機関数が少なく、外れ値が含まれていても一般的な検定方法を適用して除くことが困難であるため、頑健な平均、標準偏差、相対標準偏差も求めた。頑健な統計量の算出には、ISO 5725 Part-5 の algorithm A を用いた。検出下限以下の分

析値は除き、分析値が報告されたもののみについて、統計量を計算した。

さらに、通常の統計量と頑健な統計量を用いた、2種類の z-スコアを計算し、比較を行った。

C 研究結果

5参加機関全てから分析結果が報告された。

Table 1 に各機関の分析値及び全ての分析結果の平均値、SD、RSD(%で表示)、頑健な平均値、頑健な SD、頑健な統計量から計算した RSD%を示す。報告値から計算した TEQ の統計量も示した。

Table 2 には通常の統計量から計算した z-スコア、Table 3 には頑健な統計量に基づいて計算した z-スコアを示した。

D. 考察

PCDD、PCDF では、RSD%が数%程度から 70%以上の異性体があり、異性体間で室間精度が異なった。また、PCB については、ほとんどの異性体の室間精度が 30%程度の RSD%であったが、2', 3, 4, 4', 5-PeCB は 150%の RSD となった。TEQ の RSD%は 4%であった。

濃度の低い異性体が、必ずしも大きなばらつきを示すわけではなく、外れ値の存在が考えられた。ただし、参加機関数が少なく、Grubbs の検定等を用いて検定し、外れ値を除外して機関数を減らすことは適切ではないため、頑健な統計量の計算を行った。頑健な統計量は、外れ値を除外することなく、その影響を除いた平均値と標準偏差が求められる。Table 1 に示すように、通常の統計計算では 155%という大きな室間精度を示した 2', 3, 4, 4', 5-PeCB の分析結果について、頑健な統計量から RSD%を計算すると、55%となった。5箇所の参加機関中 1機関が、他の機関の 10 倍以上の値を報告しているため、通常の計算では大きな平均及び標準偏差が得

られるが、頑健な平均は通常の平均の 1/2 以下、標準偏差も 1/3 程度となり、外れ値の影響が除かれている。2', 3, 4, 4', 5-PeCB は、昨年度の調査においても大きな室間精度を与えており、妨害ピークとの分離が困難等の分析上問題のある異性体の可能性がある。しかし、今回用いたカレイ試料ではこの異性体の濃度は 20 pg/g で比較的小さく、また毒性等価係数も小さいことから、TEQ への影響は見られなかった。その他の異性体では、他の機関とかけ離れた値を報告した機関はなく、通常の統計量と頑健な統計量はほぼ一致した。

Figure 1 と 2 には、通常の統計量を用いて計算した z-スコアと、頑健な統計量を用いて計算した z-スコアを示す。通常の統計量を用いて計算した各異性体の z-スコアには 3 を超える値は現れず、外部精度管理の評価では、全ての機関が問題ないと評価される。しかし、頑健な統計量により計算した z-スコアでは、機関 3 の 2', 3, 4, 4', 5-PeCB が 15 を超える値となり、この機関の分析結果が満足できるレベルにないことが示された。

今回使用したカレイ筋肉凍結乾燥試料の TEQ は 1.7 pg/g であり、一昨年及び昨年の試料の TEQ, 7.3 pg/g 及び 5.5 pg/g に比較してやや低濃度である。しかしながら、TEQ の室間 RSD% は、一昨年及び昨年共に 7% 程度であったが、本年度は 4.8% であり良好な結果と考えられる。

E. 結論

技能試験の結果から、TEQ が 1.7 pg/g 程度の魚試料において、TEQ の試験室間の変動は 4.8 % 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。参加機関数が減少しており、技術水準の高い機関が残ったとも考えられる。

しかし、異性体によっては他機関と大きく

外れた報告値があり、5 箇所という少数の機関から統計量を求めると、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。

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

Table 1 カレイ試料を用いたダイオキシン精度管理結果 (pg/g)

分析値	1	2	3	4	5	mean	SD	RSD	Robust mean	Robust SD	Robust RSD
P	2,3,7,8-TCDD	0.073	0.071	0.070	0.068	0.068	0.002	3.4	0.070	0.003	3.9
C	1,2,3,7,8-PeCDD	0.151	0.179	0.137	0.166	0.190	0.021	12.9	0.165	0.024	14.7
D	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.039	0.062	0.038	ND	0.060	0.013	26.5	0.050	0.015	30.0
D	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.096	0.137	0.096	0.114	0.139	0.021	18.0	0.116	0.024	20.4
s	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.031	0.071	0.034	ND	0.047	0.018	39.9	0.046	0.021	45.2
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.080	0.108	0.072	0.101	0.118	0.019	20.1	0.096	0.022	22.7
	OCDD	0.100	0.110	0.152	0.146	0.124	0.023	18.9	0.124	0.027	21.4
	2,3,7,8-TCDF	1.240	1.100	1.098	1.150	1.153	0.060	5.2	1.153	0.068	5.9
P	1,2,3,7,8-PeCDF	0.207	0.225	0.184	0.237	0.240	0.023	10.7	0.218	0.026	12.1
C	2,3,4,7,8-PeCDF	0.676	0.694	0.681	0.683	0.642	0.020	3.0	0.675	0.023	3.3
C	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.083	0.061	0.071	0.079	0.094	0.012	15.7	0.078	0.014	17.8
D	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.085	0.072	0.074	0.079	0.108	0.014	17.3	0.084	0.016	19.6
F	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.004	ND	ND	0.000	ND	--	--	--	--	--
s	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.089	0.116	0.102	0.072	0.131	0.023	22.4	0.093	0.012	13.2
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.038	ND	0.055	0.041	ND	0.009	19.9	0.092	0.068	73.7
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.005	ND	ND	ND	ND	--	--	--	--	--
	OCDF	0.012	ND	ND	ND	0.201	--	--	--	--	--
ノ	3,3',4,4'-TCB	17.4	15.6	18.7	16.5	17.8	1.2	6.9	17.2	1.3	7.8
ン	3,4,4',5'-TCB	1.4	1.2	1.2	1.3	1.2	0.1	7.1	1.2	0.1	8.0
オ	3,3',4,4',5'-PeCB	7.1	7.1	6.6	7.9	7.5	0.5	6.6	7.2	0.5	7.4
ルト	3,3',4,4',5,5'-HxCB	1.75	2.44	1.96	2.39	2.18	0.29	13.5	2.14	0.33	15.3
	2,3,3',4,4'-PeCB	315	245	290	340	277	36	12.4	293	41	14.0
	2,3,4,4',5'-PeCB	25.8	19.9	22.1	29.2	34.9	5.9	22.5	26.4	6.7	25.5
モ	2,3',4,4',5'-PeCB	1150	907	931	1280	997	158	15.0	1053	180	17.1
ノ	2,3,4,4',5'-PeCB	18.3	11.4	192.3	18.8	14.4	79	154.8	19.8	10.9	55.2
オ	2,3,3',4,4',5'-HxCB	123.0	98.3	126.6	149.0	106.5	19.7	16.3	120.7	22.3	18.5
ルト	2,3,3',4,4',5'-HxCB	29.4	28.8	33.0	32.4	20.3	5.1	17.6	28.8	5.8	20.0
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	72.3	57.1	97.0	87.0	51.7	19.2	26.3	73.0	21.8	29.8
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	15.4	11.8	13.9	20.9	14.4	3.41	22.4	15.3	3.87	25.4
	TEQ	1.71	1.70	1.63	1.82	1.75	0.073	4.2	1.72	0.082	4.8

Table 2 通常の統計量によるz-スコア

	分析値	1	2	3	4	5	
P C D D s	2,3,7,8-TCDD	1.416	0.545	-0.135	-0.996	-0.830	
	1,2,3,7,8-PeCDD	-0.637	0.681	-1.305	0.067	1.193	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0.812	0.954	-0.914		0.772	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0.968	0.988	-0.973	-0.110	1.063	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0.814	1.386	-0.641		0.069	
P C D F s	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-0.803	0.632	-1.253	0.282	1.143	
	OCDD	-1.037	-0.594	1.190	0.948	-0.506	
	2,3,7,8-TCDF	1.452	-0.898	-0.940	-0.059	0.445	
	1,2,3,7,8-PeCDF	-0.489	0.274	-1.492	0.799	0.907	
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.045	0.954	0.293	0.396	-1.687	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.466	-1.335	-0.554	0.129	1.294	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.107	-0.775	-0.664	-0.349	1.681	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF						
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	-0.558	0.610	-0.008	-1.310	1.265	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-0.753		1.135	-0.382		
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF						
	ノン オルト	OCDF					
		3,3',4,4'-TCB	0.174	-1.345	1.247	-0.587	0.511
3,4,4',5'-TCB		1.582	-0.458	-0.957	0.340	-0.506	
3,3',4,4',5'-PeCB		-0.269	-0.295	-1.327	1.329	0.562	
3,3',4,4',5,5'-HxCB		-1.355	1.014	-0.626	0.855	0.112	
モノ オルト	2,3,3',4,4'-PeCB	0.594	-1.337	-0.087	1.283	-0.453	
	2,3,4,4',5'-PeCB	-0.095	-1.096	-0.718	0.478	1.430	
	2,3',4,4',5'-PeCB	0.613	-0.921	-0.769	1.434	-0.356	
	2',3,4,4',5'-PeCB	-0.414	-0.502	1.788	-0.408	-0.464	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.119	-1.140	0.300	1.441	-0.721	
	2,3,3',4,4',5',5'-HxCB	0.125	0.000	0.827	0.717	-1.669	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	-0.038	-0.827	1.247	0.727	-1.110	
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.038	-1.027	-0.390	1.649	-0.270	
	TEQ	-0.157	-0.319	-1.334	1.382	0.429	

Table 3 頑健な統計量によるz-スコア

	分析値	1	2	3	4	5
P	2,3,7,8-TCDD	1.248	0.481	-0.119	-0.878	-0.732
C	1,2,3,7,8-PeCDD	-0.562	0.600	-1.150	0.059	1.052
D	1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0.716	0.841	-0.806		0.681
D	1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0.853	0.871	-0.858	-0.097	0.937
s	1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0.718	1.222	-0.565		0.061
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-0.708	0.557	-1.105	0.249	1.008
	OCDD	-0.915	-0.524	1.049	0.836	-0.447
	2,3,7,8-TCDF	1.280	-0.792	-0.829	-0.052	0.392
P	1,2,3,7,8-PeCDF	-0.431	0.242	-1.315	0.705	0.800
C	2,3,4,7,8-PeCDF	0.039	0.841	0.258	0.349	-1.488
C	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.411	-1.178	-0.489	0.114	1.141
D	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.094	-0.684	-0.585	-0.308	1.482
F	1,2,3,7,8,9-HxCDF					
s	2,3,4,6,7,8-HxCDF	-0.342	1.821	0.678	-1.732	3.033
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-0.799		-0.552	-0.750	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF					
	OCDF					
ノ	3,3',4,4'-TCB	0.153	-1.186	1.099	-0.517	0.451
ン	3,4,4',5'-TCB	1.395	-0.404	-0.844	0.300	-0.446
オ	3,3',4,4',5'-PeCB	-0.237	-0.260	-1.170	1.172	0.495
ルト	3,3',4,4',5,5'-HxCB	-1.195	0.895	-0.552	0.754	0.099
	2,3,3',4,4'-PeCB	0.524	-1.179	-0.077	1.132	-0.400
モ	2,3,4,4',5'-PeCB	-0.084	-0.967	-0.633	0.422	1.261
ノ	2,3',4,4',5'-PeCB	0.541	-0.813	-0.679	1.264	-0.314
オ	2,3,4,4',5'-PeCB	-0.139	-0.770	15.753	-0.094	-0.496
ルト	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.105	-1.005	0.265	1.271	-0.635
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.111	0.000	0.730	0.632	-1.472
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	-0.033	-0.729	1.100	0.641	-0.979
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.033	-0.906	-0.343	1.454	-0.238
	TEQ	-0.138	-0.281	-1.177	1.218	0.378

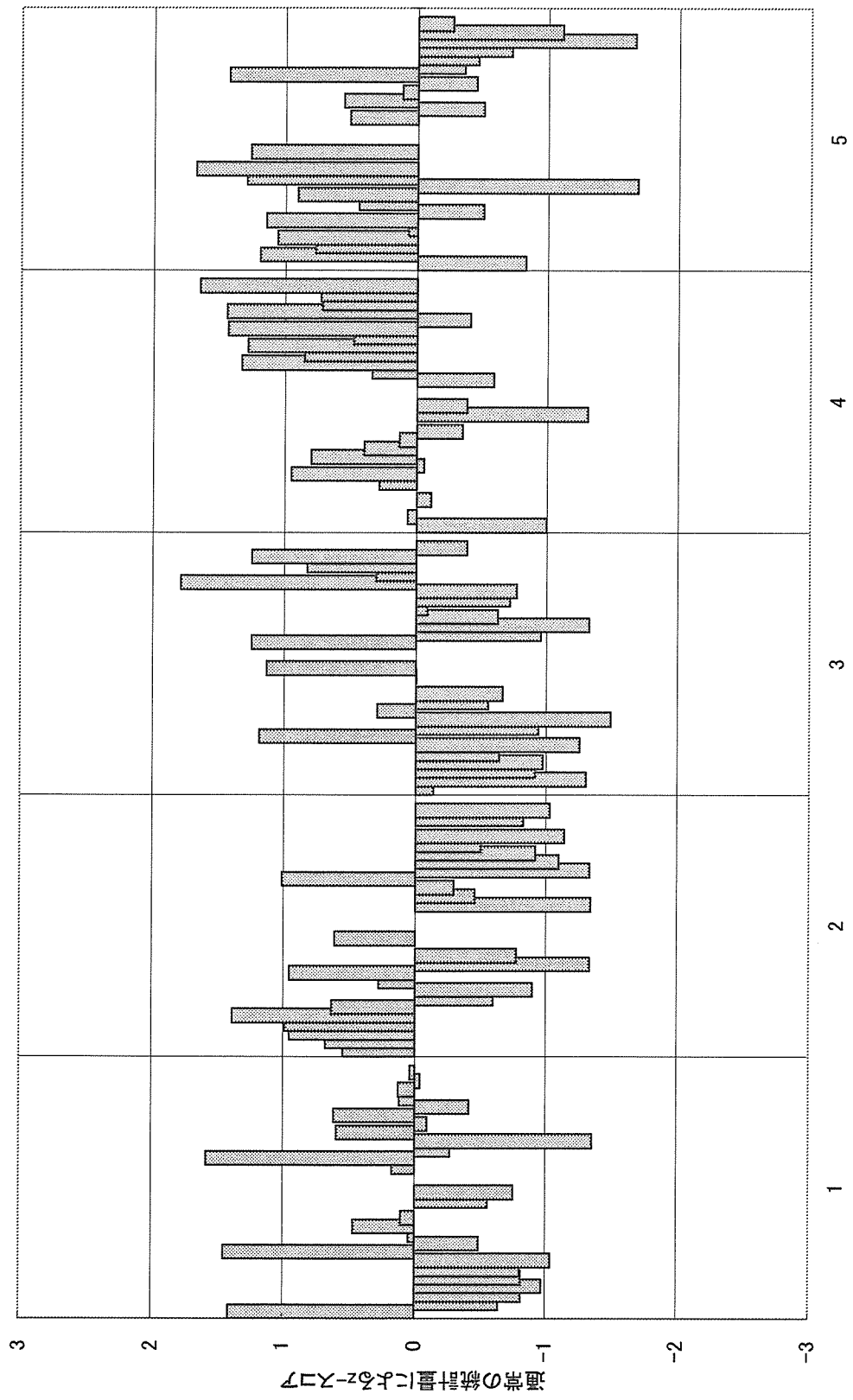


Figure 1 通常の統計量による z スコア

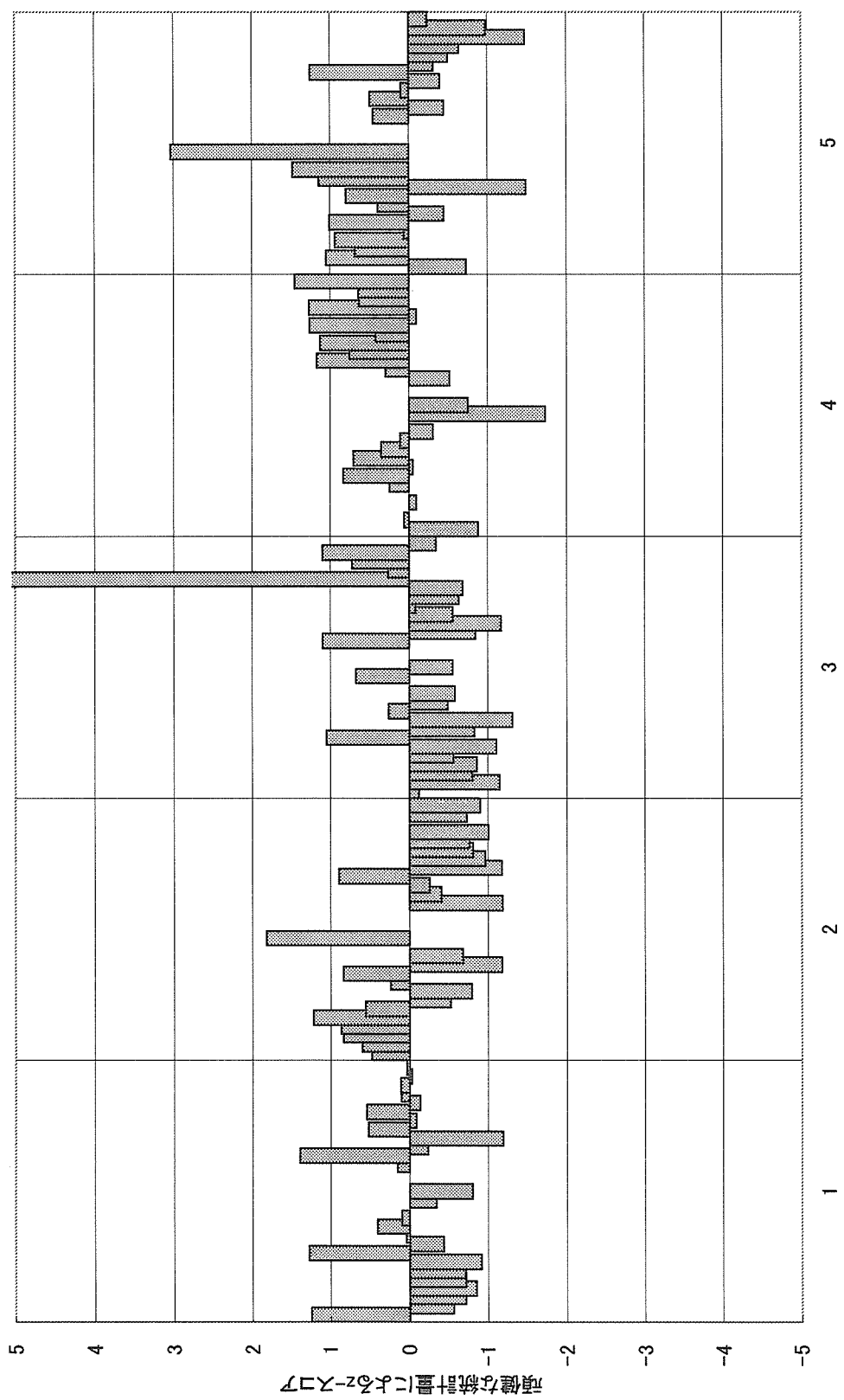


Figure 2 各参加機関の頑健な統計量によるzスコア