

会では「分析が確実に検出(reliably detect)できる最低濃度」と定義されている。‘合理的な確実性’あるいは‘確実に検出’と言っても、具体的にどのように値を導き出せば良いのかという問題がある。この点については、IUPAC 及び米国化学会のどちらも、分析で発生する偶然誤差を統計的に処理し、一定の危険率を見込んだ上で、ブランクと区別できる最も低い濃度を導き出す方法を採択している。従って、検査結果は必ず偶然誤差を含んでいるということを、常に考慮しておくことが重要である。

食品検査で議論される定量限界についても、同様に検査に用いる分析法の持つ偶然誤差を把握することによって、定量値の精度を担保することで定義されている。定量値と偶然誤差(標準偏差、 σ)の関係は、低濃度では誤差の絶対値 σ は小さいが、定量値に占める誤差の割合(相対標準偏差、RSD)は大きい。定量限界は、誤差の割合を一定値以下で保証できる最低濃度として定義され、一般にその割合を10%に決めることが多い。具体的には、標準偏差 σ の10倍の濃度(10σ)に定量限界濃度を設定する。これにより、定量限界濃度でのRSDは、 $\sigma/10\sigma=10\%$ となり、その濃度以上では、ばらつきの割合RSDを10%以下に保つことができる。

なお、クロマトグラフィーを用いた場合の定量限界値の設定に広く用いられている「S/N=10」は、偶然誤差をクロマトグラムノイズと仮定して定量限界を設定しているものである。しかしながら、近年の分析装置の進歩は著しく、コンピューターによる平滑化(スムージング処理)などにより、正しい評価に支障を生じる可能性がある。そのため、S/Nから定量限界を設定する場合は、低濃度での繰返し試験を行い、その標準偏差から設定した定量限界を予め確認しておくことが検査結果の信頼性確保上望ましい。

E. 結論

ポジティブリスト制度における一律基準値

(0.01 ppm)付近の低濃度の農薬検査の信頼性を確保するために、地方衛生研究所の9参画機関(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)による外部精度管理を実施した。

均質性、安定性を確認したほうれんそう(GC/MS)及びとうもろこし(LC/MS/MS)の精度管理試料に、0.01 ppm付近の10種類の添加農薬のGC/MS及びLC/MS/MSによる分析結果は、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0.01 ppm付近でも良好な結果が得られた。X-bar-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。適正域に入っていない機関も安定同位体(サロゲート物質)を内標準として補正した結果、再現性において良好な結果が得られた。

いずれの機関も信頼性のあるデータが得られる要因「正確な(一定の)標準品」を用いて「適正な分析法」を実施し「良好な状態の装置」で分析が行われており、ほとんどの添加農薬の測定データで信頼性に関する問題点は無かった。

ポジティブリスト制導入に呼応した農産物中の一斉分析法による参画機関の測定感度、添加回収率等の技術情報を相互に交換し、GC/MS対象農薬では244農薬(異性体等含む274種類)及びLC/MS/MS対象農薬180農薬(異性体等含む189種類)が、機器の測定感度から一律基準値(0.01 ppm)を満足していた。添加回収率では農産物28種類(延べ47種類)について延べ352農薬の回収率の良否の確認ができた。本研究は地方衛生研究所の相互協力体制、情報の共有、精度管理を含む技術能力の向上等に極めて有効であった。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) MASAHIRO OKIHASHI, SATOSHI TAKATORI, YOKO KITAGAWA, and YUKIO TANAKA

Simultaneous Analysis of 260 Pesticide Residues in Agricultural Products by Gas Chromatography/Triple Quadrupole Mass Spectrometry. JOURNAL OF AOAC INTERNATIONAL VOL. 90, NO. 4, 1165, 2007

2) SATOSHI TAKATORI, MASAHIRO OKIHASHI, YOU OKAMOTO, YOKO KITAGAWA, SACHIKO KAKIMOTO, HIROSHI MURATA, TATSUO SUMIMOTO, and YUKIO TANAKA

A Rapid and Easy Multiresidue Method for the Determination of Pesticide Residues in Vegetables, Fruits and Cereals Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry J. AOAC Int.(in press)

2. 学会発表

- 1) 住本建夫、村田 弘、高取 聡、北川陽子、柿本幸子、岡本 葉、田中之雄(大阪府立公衆衛生研究所):GC/MS、GC/PFPD併用による農薬の一斉分析について、第44回全国衛生化学技術協議会年会、三重、2007.
- 2) 小林ゆかり、渡邊美奈子、土田由里子、酒井洋、丹治敏英(新潟県保健環境科学研究所):LC/MS/MSによる農産物中残留農薬一斉分析法の検討、第44回全国衛生化学技術協議会年会、三重、2007.
- 3) 村田 弘¹、織田 肇¹、岩上正藏¹、田中之雄¹、住本建夫¹、高取 聡¹、北川陽子¹、柿本幸子¹、岡本 葉¹、酒井 洋²、上野英二³、田中敏嗣⁴、宇野正清⁵、宇治田正則⁶、佐々木珠生⁷、堤 泰造⁸、衛藤修一⁹(¹大阪府立公衆衛生研究所、²新潟県保健環境科学研究所、³愛知県衛生研究所、⁴神戸市環境保健研究所、⁵奈良

県保健環境研究センター、⁶和歌山市衛生研究所、⁷広島市衛生研究所、⁸徳島県保健環境センター、⁹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2報)、第44回全国衛生化学技術協議会年会、三重、2007.

- 4) 伊藤光男、上田泰人、小島信彰、田中敏嗣、飯島義雄、伊藤正寛*(神戸市環境保健研究所)、大藤升美、山田豊、塩崎秀彰、井端泰彦(京都府保健環境研究所)、北川陽子、高取聡、住本建夫、田中之雄、織田肇(大阪府立公衆衛生研究所)、伊吹幸代*、宇野正清、素輪善典、今井俊介*(奈良県保健環境研究センター)、佐想善勇、谷口秀子、南隆之(姫路市環境衛生研究所)、宇治田正則*、吉増幸誠*、中北照男*(和歌山市衛生研究所)(*:平成18年度所属):「化学物質モデルにおける多成分迅速一斉検査の精度管理等の検討」—LC/MS/MSによる農薬一斉分析の精度管理について—、第44回全国衛生化学技術協議会年会、三重、2007.
- 5) 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))、中村貞夫、佐久井徳広、瀧川義澄(アジレント・テクノロジー(株))、中聡子、東房健一(新川電気(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(第2報)、第93回日本食品衛生学会、東京、2007.
- 6) 起橋雅浩、高取聡、北川陽子、田中之雄(大阪府立公衆衛生研究所):食品中の残留農薬分析におけるGC/MS/MSの活用、第93回日本食品衛生学会、東京、2007.
- 7) 上野英二、椛島由佳、大島晴美、大野勉(愛知県衛生研究所):多成分分析法によ

- | | |
|---|--|
| <p>る畜水産食品中の農薬残留実態調査 NCIモードGC/MSおよびGC-μ ECDによる分析, 日本食品衛生学会第94回学術講演会, 静岡, 2007.</p> <p>8) 椛島由佳、<u>上野英二</u>、大島晴美、大野勉(愛知県衛生研究所): 愛知県における野菜・果実中の農薬残留(2001-2005年度)に関する検討, 日本食品衛生学会第94回学術講演会, 静岡, 2007.</p> <p>9) <u>上野英二</u>、椛島由佳、大島晴美、大野勉、斎藤 勲、田村廣人(愛知県衛生研究所): NCIモード GC/MS およびデュアルカラム GC-μ ECD による農作物中残留農薬の多成分分析, 日本農薬学会第 32 回大会, 東京, 2007.</p> <p>10) <u>花田喜文</u>、梶原葉子、一田亜希子(北九州市環境科学研究所): LC/MSを用いたチウラムの高感度分析法の検討, 第10回日本水環境学シンポジウム, 熊本, 2007.</p> <p>11) <u>花田喜文</u>、梶原葉子、一田亜希子(北九州市環科研)、飛石和大、塚谷裕子(福岡県保環研)、佐々木和明、鎌田憲光(岩手県環保研セ)、吉沢正、清水明(千葉県環研セ)、長谷川敦子(神奈川県環科セ)、中澤剛、茨木剛、田辺顕子(新潟県保環研)、鈴木茂(中部大学)、中根知康(愛知県環調セ)、渡辺正敏、長谷川瞳(名古屋市環科研)、上堀美知子、今村清(大阪府環農総研)、古武家善成、吉田光方子(兵庫県健環研セ)、高良浩司(和歌山県環衛研セ)、森脇洋(信州大学)、八木正博、長谷川昭彦(神戸市環保研)、浦山豊弘、吉岡敏行、劔持堅志(岡山県環保セ)、大野ちづ子(徳島県保環セ)、嘉村久美子、古谷典子(山口県環保研セ): LC/MS による化学物質分析法の基礎的研究, 第16回環境科学討論会, 北九州, 2007.</p> | <p>2. 実用新案登録
なし</p> <p>3. その他
なし</p> |
|---|--|

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
なし

表1 平成19年度外部精度管理調査実施日程

実施日	実施内容
平成19年7月12日	第1回班会議開催
平成19年8月27日	外部精度管理調査試料送付 調査試料 ほうれんそう(GC/MS用)、とうもろこし(LC/MS/MS用) GC/MS用 農薬標準混合液31 関東化学、85種類、0.01mg/ml、アセトン・ヘキサン1:1溶液 LC/MS用 農薬混合液PL-7-1 和光純薬、30種類、0.02mg/ml、アセトリル溶液 GC/MS性能評価用混合標準液送付 林純薬工業、52種類、1ppm、ジクロルメタン溶液
平成19年12月7日	結果報告書などの提出
平成20年1月30日	第2回班会議開催

表2 添加農薬指定リスト

ほうれんそう(GC/MS用)

農薬名	添加濃度(ppm)	基準値	備考	GC/MS	厚労省 回収率判定
1 アゾコナゾール		0.01	—	○	A
2 アセトクロール		0.01	—	○	A
3 アトラジン		0.02	暫定	○	A
4 イサゾホス		0.01	—	○	A
5 イソキサチオン		0.1	暫定	○	A
6 イソプロチオラン		0.01	—	○	A
7 イプロベンホス		0.01	—	○	A
8 エチオン		0.3	暫定	○	A
9 エトフメセート		0.01	—	○	A
10 オキサジアゾン		0.01	—	○	A
11 キントゼン		0.02	暫定	○	A
12 クロルピリホスメチル	0.030	0.03	暫定	○	A
13 ジクロホップメチル	0.017	0.01	—	○	A
14 ジフェナミド		0.01	—	○	A
15 シマジン		0.01	—	○	A
16 テクナゼン		0.05	暫定	○	A
17 トリアジメホン		0.1	暫定	○	A
18 ナプロバミド		0.01	—	○	A
19 ビベロホス		0.01	—	○	A
20 フェナミホス		0.04	暫定	○	A
21 フェンブコナゾール	0.010	0.01	—	○	A
22 フサライド		0.01	—	○	A
23 プロプロフェジン		0.01	—	○	A
24 フルアクリピリム		0.01	—	○	A
25 プロピザミド		0.1	暫定	○	A
26 プロフェノホス		0.05	暫定	○	A
27 プロボキスル		2	暫定	○	A
28 プロメトリン		0.05	暫定	○	A
29 プロモホス	0.008	0.05	暫定	○	A
30 メチダチオン		0.1	暫定	○	A
γ-BHC	0.015	2		○	A
δ-BHC- ¹³ C6	0.02			○	A
クロルピリホス	0.007	0.01		○	A
クロルピリホス-d10	0.02			○	A
ダイアジン	0.010	0.1		○	A
ダイアジン-d10	0.02			○	A

とうもろこし(LC/MS/MS用)

農薬名	添加濃度(ppm)	基準値	備考	LC/MS/MS	厚労省 回収率判定
1 アジンホスメチル		2	暫定	○	A
2 アニロホス		0.01	—	○	A
3 イプロバリカルブ		0.01	—	○	A
4 インドキサカルブ		0.02	暫定	○	A
5 クロマフェンジド		0.01	—	○	A
6 シフルフェナミド	0.020	1	暫定	○	A
7 シメコナゾール	0.015	0.01	—	○	A
8 ピリフタリド		0.01	—	○	A
9 フェノキシカルブ		0.05	暫定	○	A
10 メトキシフェンジド	0.010	0.02	暫定	○	A

表3 調査試料の調製結果

GC/MS

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=10) ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (平均値 \pm 標準偏差)	相対標準偏差 RSD (%)	回収率 (%)
ほうれんそう	クロルピリホスメチル	30	28.42 \pm 0.89	3.1	94.7
	ジクロホップメチル	17	15.57 \pm 0.49	3.2	91.6
	フェンブコナゾール	10	11.12 \pm 0.60	5.4	111.2
	プロモホス	8	8.09 \pm 0.31	3.8	101.1
	γ -BHC	15	13.09 \pm 0.49	3.7	87.3
	クロルピリホス	7	7.49 \pm 0.23	3.1	107.0
	ダイアジン	10	10.09 \pm 0.33	3.3	100.9

LC/MS/MS

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=10) ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (平均値 \pm 標準偏差)	相対標準偏差 RSD (%)	回収率 (%)
とうもろこし	シフルフェナミド	20	20.50 \pm 0.45	2.2	102.5
	シメコナゾール	15	15.39 \pm 0.51	3.3	102.6
	メキシフェンジド	10	10.35 \pm 0.60	5.8	103.5

表4 均質性データ

(μg/kg)

試料	条件	試行	クロルピリホスメチル	ジクロロホップメチル	フェンブコナゾール	プロモホス
ほう れん そ う	容器1	1	28.0	15.2	11.2	7.6
		2	29.5	16.3	11.8	8.4
	容器2	1	27.8	15.6	11.0	8.2
		2	29.7	15.8	11.7	8.2
	容器3	1	26.7	15.1	10.5	7.5
		2	28.3	16.3	11.4	8.2
	容器4	1	28.2	14.9	10.1	7.9
		2	28.4	15.1	10.6	8.2
	容器5	1	29.2	15.8	11.1	8.1
		2	28.5	15.6	11.8	8.4

試料	条件	試行	γ-BHC	クロルピリホス	ダイアジン
ほう れん そ う	容器1	1	12.6	7.2	9.8
		2	13.6	7.7	10.7
	容器2	1	13.8	7.6	9.9
		2	13.7	7.3	9.9
	容器3	1	12.5	7.2	9.6
		2	12.9	7.4	10.4
	容器4	1	13.0	7.4	10.1
		2	13.4	7.5	10.4
	容器5	1	13.0	7.8	9.9
		2	12.6	7.9	10.2

試料	条件	試行	シフルフェナミド	シメコナゾール	メキシフェンジド
と う も ろ こ し	容器1	1	20.0	14.7	9.70
		2	21.4	16.2	10.70
	容器2	1	21.0	15.3	10.80
		2	20.6	15.7	9.92
	容器3	1	20.8	15.1	10.22
		2	20.2	15.2	9.92
	容器4	1	20.4	15.7	9.38
		2	20.0	15.7	11.02
	容器5	1	20.2	15.8	10.90
		2	20.4	14.6	10.88

表5 調製試料の均質性確認

試料	添加農薬名	条件	N	平均値	標準偏差	変動係数	平方和	自由度	平均平方	F値	有意確率
ほう れん そ う	クロルピリホスメチル	各容器 採取1回目	5	27.97	0.89	3.2	2.626	4	0.656	0.736	0.605
		各容器 採取2回目	5	28.87	0.68	2.4	4.460	5	0.892		
	ジクロホップメチル	各容器 採取1回目	5	15.32	0.36	2.3	0.773	4	0.193	0.705	0.622
		各容器 採取2回目	5	15.82	0.50	3.2	1.370	5	0.274		
	フェンブコナゾール	各容器 採取1回目	5	10.77	0.49	4.5	2.060	4	0.515	2.108	0.217
		各容器 採取2回目	5	11.46	0.54	4.7	1.222	5	0.244		
	プロモホス	各容器 採取1回目	5	7.87	0.29	3.7	0.199	4	0.050	0.377	0.817
		各容器 採取2回目	5	8.30	0.11	1.4	0.659	5	0.132		
	γ-BHC	各容器 採取1回目	5	12.96	0.52	4.0	1.434	4	0.359	2.465	0.175
		各容器 採取2回目	5	13.22	0.47	3.6	0.727	5	0.145		
クロルピリホス	各容器 採取1回目	5	7.42	0.25	3.3	0.298	4	0.074	2.065	0.223	
	各容器 採取2回目	5	7.56	0.22	2.9	0.180	5	0.036			
ダイアジン	各容器 採取1回目	5	9.86	0.19	1.9	0.172	4	0.043	0.265	0.889	
	各容器 採取2回目	5	10.32	0.28	2.7	0.813	5	0.163			
シフルフェナミド	各容器 採取1回目	5	20.48	0.41	2.0	0.520	4	0.130	0.485	0.748	
	各容器 採取2回目	5	20.52	0.54	2.6	1.340	5	0.268			
シメコナゾール	各容器 採取1回目	5	15.32	0.45	2.9	0.410	4	0.103	0.266	0.888	
	各容器 採取2回目	5	15.48	0.61	3.9	1.930	5	0.386			
メキシフェンジド	各容器 採取1回目	5	10.20	0.67	6.5	0.943	4	0.236	0.517	0.729	
	各容器 採取2回目	5	10.51	0.55	5.2	2.280	5	0.456			

(方法) 参加機関に調査試料を配布後、残りの容器群から無作為に5個、この各容器から無作為に2回採取して測定、分散分析を用いて解析

(結論) 各農薬添加量(有意確率α=0.05)は、調査試料間(容器間)に差があるとは言えないので精度管理用の調査試料として適切であると判断した。

表6 安定性データ

($\mu\text{g}/\text{kg}$)

試料	条件	クロルピリホスメチル	ジクロロホップメチル	フェンブコナゾール	プロモホス	
ほうれんそう	保存前	1	28.0	16.3	11.8	8.4
		2	27.8	15.8	11.7	8.2
		3	26.7	16.3	11.4	8.2
		4	28.2	15.1	10.6	8.2
		5	28.5	15.8	11.8	8.1
ほうれんそう	-20°C 2ヶ月 冷凍保存後	1	27.1	16.0	12.1	9.0
		2	27.1	15.9	11.6	8.5
		3	26.8	16.1	11.3	8.9
		4	28.2	17.0	12.1	9.2
		5	28.4	16.5	12.0	9.0

試料	条件	γ-BHC	クロルピリホス	ダイアジン	
ほうれんそう	保存前	1	12.6	7.2	10.7
		2	13.7	7.3	9.9
		3	12.5	7.2	10.4
		4	13.0	7.4	10.4
		5	12.6	7.8	10.2
ほうれんそう	-20°C 2ヶ月 冷凍保存後	1	12.2	7.6	10.3
		2	12.1	7.1	10.2
		3	12.0	7.5	11.0
		4	12.3	7.7	10.2
		5	12.2	7.4	11.0

試料	条件	シフルフェナミド	シメコナゾール	メトキシフェナジド	
とうもろこし	保存前	1	20.0	14.7	9.70
		2	20.6	15.3	9.92
		3	20.2	15.1	9.92
		4	20.0	15.7	9.38
		5	20.2	14.6	10.90
とうもろこし	-20°C 2ヶ月 冷凍保存後	1	21.2	15.0	8.46
		2	22.0	15.0	8.58
		3	19.7	14.7	8.68
		4	20.8	13.7	8.50
		5	21.8	14.6	8.62

表7 調製試料の安定性確認

試料	添加農薬名	保存前後	N	平均値	標準偏差	平均値の標準偏差	t値	2つの母平均の差の検定					
								自由度	有意差率(両側)	有意差率の差	95%信頼区間の上下限		
ほうれんそう	クロルピリホスメチル	保存前	5	27.84	0.69	0.31	0.216	8	0.834	0.120	0.555	-1.160	1.400
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	27.72	1.03	0.46							
		保存前	5	15.86	0.49	0.22							
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	16.30	0.45	0.20							
		保存前	5	11.46	0.51	0.23							
ほうれんそう	フェンブコナゾール	保存前	5	11.82	0.36	0.16	-1.297	8	0.231	-0.380	0.277	-1.000	0.280
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	8.22	0.11	0.05							
		保存前	5	8.92	0.26	0.12							
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	12.88	0.50	0.22							
		保存前	5	12.16	0.11	0.05							
ほうれんそう	γ-BHC	保存前	5	7.37	0.24	0.11	-0.533	8	0.608	-0.078	0.146	-0.415	0.259
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	7.45	0.22	0.10							
		保存前	5	10.32	0.28	0.13							
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	10.51	0.43	0.19							
		保存前	5	20.20	0.24	0.11							
とうもろこし	シフルフェナミド	保存前	5	21.10	0.92	0.41	-2.121	8	0.067	-0.900	0.424	-1.878	0.078
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	15.08	0.45	0.20							
		保存前	5	14.60	0.53	0.24							
		-20°C 2ヶ月 保存後	5	9.96	0.57	0.25							
		保存前	5	8.57	0.09	0.04							

(方法) 参加機関に調査試料を配布後、引き続き2ヶ月間の保存試験を容器群から無作為に5個選んで実施し、保存前と保存後の二群間の添加量(n=5)を平均値の差の検定を用いて解析した。

(結論) 各農薬添加量(有意確率 $\alpha=0.05$)は、プロモホス、γ-BHC、メトキシフェナジド以外は保存前後の添加量に差があるとは言えないので精度管理用の調査試料として適切であると判断した。プロモホス、γ-BHC、メトキシフェナジドは添加量の70%~120%の範囲内にあり問題ないと判断した。

表8 ほうれんそう (クロルピリホスメチル) GC/MS 添加量 0.030 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.0302	0.0281	0.0305	0.0276	0.0365	0.0327	0.0245	0.0227	0.0293	
2	0.0306	0.0282	0.0306	0.0314	0.0327	0.0320	0.0388	0.0239	0.0279	
3	0.0306	0.0284	0.0307	0.0316	0.0328	0.0320	0.0336	0.0235	0.0278	
4	0.0309	0.0289	0.0306	0.0313	0.0343	0.0308	0.0295	0.0270	0.0285	
5	0.0312	0.0292	0.0315	0.0301	0.0332	0.0309	0.0301	0.0255	0.0291	
平均($\mu\text{g/g}$)	0.0307	0.0286	0.0308	0.0304	0.0339	0.0317	0.0313	0.0245	0.0285	0.0300
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.00037	0.00047	0.00041	0.00165	0.00159	0.00081	0.00530	0.00172	0.00068	0.00263
変動係数(%)	1.22	1.65	1.33	5.44	4.68	2.56	16.94	7.02	2.38	8.75
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.0312	0.0292	0.0315	0.0316	0.0365	0.0327	0.0388	0.0270	0.0293	0.0388
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.0302	0.0281	0.0305	0.0276	0.0327	0.0308	0.0245	0.0227	0.0278	0.0227
回収率(%)	102.33	95.20	102.60	101.31	113.00	105.60	104.33	81.73	95.07	100.13
Zスコア	0.251	-0.563	0.282	0.134	1.469	0.624	0.480	-2.100	-0.578	

表9 ほうれんそう (ジクロホップメチル) GC/MS 添加量 0.017 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.0173	0.0200	0.0165	0.0167	0.0161	0.0172	0.0160	0.0115	0.0160	
2	0.0177	0.0196	0.0162	0.0178	0.0164	0.0172	0.0245	0.0120	0.0148	
3	0.0174	0.0196	0.0157	0.0182	0.0162	0.0164	0.0209	0.0134	0.0165	
4	0.0172	0.0199	0.0161	0.0176	0.0162	0.0158	0.0184	0.0145	0.0152	
5	0.0164	0.0199	0.0160	0.0174	0.0157	0.0149	0.0194	0.0138	0.0155	
平均($\mu\text{g/g}$)	0.0172	0.0198	0.0161	0.0175	0.0161	0.0163	0.0198	0.0130	0.0156	0.0168
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.0005	0.0002	0.0003	0.0006	0.0003	0.0010	0.0032	0.0013	0.0007	0.0021
変動係数(%)	2.82	0.94	1.81	3.15	1.61	6.01	15.91	9.62	4.28	12.55
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.0177	0.0200	0.0165	0.0182	0.0164	0.0172	0.0245	0.0145	0.0165	0.025
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.0164	0.0196	0.0157	0.0167	0.0157	0.0149	0.0160	0.0115	0.0148	0.012
回収率(%)	101.18	116.47	94.71	103.18	94.82	95.88	116.71	76.71	91.76	99.05
Zスコア	0.171	1.402	-0.349	0.332	-0.340	-0.255	1.421	-1.797	-0.586	

表10 ほうれんそう (フェンブコナゾール) GC/MS 添加量 0.010 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.00970	0.0127	0.00954	0.0142	0.0114	0.0102	0.0177	0.0119	0.00971	
2	0.00981	0.0127	0.00922	0.0165	0.0125	0.0104	0.0255	0.0118	0.00936	
3	0.0102	0.0124	0.00975	0.0172	0.0129	0.0102	0.0229	0.0114	0.00900	
4	0.0100	0.0129	0.0103	0.0155	0.0125	0.0100	0.0207	0.0123	0.00966	
5	0.0105	0.0129	0.00968	0.0156	0.0115	0.00971	0.0220	0.0128	0.00994	
平均($\mu\text{g/g}$)	0.0100	0.0127	0.00970	0.0158	0.0122	0.0101	0.0218	0.0120	0.00953	0.0126
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.00032	0.00020	0.00039	0.00114	0.00067	0.00026	0.00287	0.00053	0.00036	0.00395
変動係数(%)	3.18	1.61	4.06	7.21	5.50	2.58	13.19	4.42	3.81	31.27
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.0105	0.0129	0.01030	0.0172	0.0129	0.0104	0.0255	0.0128	0.00994	0.0255
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.00970	0.0124	0.00922	0.0142	0.0114	0.00971	0.0177	0.0114	0.00900	0.0090
回収率(%)	100.42	127.20	96.98	157.80	121.60	101.02	217.60	120.40	95.34	126.48
Zスコア	-0.659	0.018	-0.746	0.792	-0.124	-0.644	2.304	-0.154	-0.788	

表11 ほうれんそう (ブロモホス) GC/MS 添加量 0.008 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.00851	0.00715	0.00751	0.00670	0.00727	0.00764	0.00673	0.00676	0.00678	0.00678
2	0.00863	0.00730	0.00758	0.00758	0.00709	0.00769	0.0105	0.00698	0.00650	0.00650
3	0.00887	0.00730	0.00748	0.00814	0.00681	0.00758	0.00915	0.00678	0.00702	0.00702
4	0.00870	0.00745	0.00760	0.00738	0.00699	0.00713	0.00804	0.00773	0.00690	0.00690
5	0.00901	0.00720	0.00750	0.00712	0.00700	0.00683	0.00822	0.00730	0.00729	0.00729
平均($\mu\text{g/g}$)	0.00874	0.00728	0.00753	0.00738	0.00703	0.00737	0.00853	0.00711	0.00690	0.00754
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.00020	0.00012	0.00005	0.00054	0.00017	0.00038	0.00140	0.00041	0.00029	0.00065
変動係数(%)	2.26	1.58	0.70	7.25	2.38	5.11	16.42	5.75	4.23	8.64
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.00901	0.00745	0.00760	0.00814	0.00727	0.00769	0.0105	0.00773	0.00729	0.0105
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.00851	0.00715	0.00748	0.00670	0.00681	0.00683	0.00673	0.00676	0.00650	0.0065
回収率(%)	109.30	91.00	94.18	92.30	87.90	92.18	106.60	88.88	86.23	94.28
Zスコア	1.843	-0.403	-0.013	-0.243	-0.783	-0.259	1.511	-0.664	-0.989	

表12 ほうれんそう (γ-BHC) GC/MS 添加量 0.015 μg/g

機関名	A	C	D	E	F	H	I	全体
1	0.0101	0.0134	0.0134	0.0134	0.0152	0.0103	0.0138	
2	0.0106	0.0126	0.0143	0.0122	0.0151	0.0116	0.0145	
3	0.0101	0.0136	0.0141	0.0126	0.0154	0.0130	0.0133	
4	0.0106	0.0121	0.0145	0.0131	0.0142	0.0125	0.0128	
5	0.0110	0.0121	0.0144	0.0128	0.0149	0.0130	0.0141	
平均(μg/g)	0.0105	0.0128	0.0141	0.0128	0.0150	0.0121	0.0137	0.0130
標準偏差(μg/g)	0.0004	0.0007	0.0004	0.0005	0.0005	0.0011	0.0007	0.0015
変動係数(%)	3.66	5.56	3.09	3.59	3.09	9.50	4.87	11.28
最大値(μg/g)	0.0110	0.0136	0.0145	0.0134	0.0154	0.0130	0.0145	0.0154
最小値(μg/g)	0.0101	0.0121	0.0134	0.0122	0.0142	0.0103	0.0128	0.0101
回収率(%)	69.87	85.07	94.16	85.47	99.73	80.53	91.33	86.59
Zスコア	-1.712	-0.156	0.775	-0.115	1.345	-0.620	0.485	

表13 ほうれんそう (クロルピリホス) GC/MS 添加量 0.007 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.00803	0.00624	0.00704	0.00636	0.00679	0.00614	0.00537	0.00741	
2	0.00784	0.00611	0.00778	0.00615	0.00641	0.00977	0.00538	0.00686	
3	0.00788	0.00610	0.00744	0.00667	0.00658	0.00853	0.00539	0.00651	
4	0.00775	0.00618	0.00742	0.00657	0.00634	0.00743	0.00634	0.00752	
5	0.00812	0.00630	0.00706	0.00634	0.00622	0.00755	0.00553	0.00717	
平均($\mu\text{g/g}$)	0.00792	0.00619	0.00735	0.00642	0.00647	0.00788	0.00560	0.00709	0.00687
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.00015	0.00009	0.00031	0.00020	0.00022	0.00135	0.00042	0.00041	0.00083
変動係数(%)	1.88	1.38	4.18	3.19	3.44	17.17	7.46	5.82	12.14
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.00812	0.00630	0.00778	0.00667	0.00679	0.00977	0.00634	0.00752	0.0098
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.00775	0.00610	0.00704	0.00615	0.00622	0.00614	0.00537	0.00651	0.0054
回収率(%)	113.20	88.37	104.97	91.69	92.40	112.63	80.03	101.34	98.08
Zスコア	1.270	-0.816	0.579	-0.537	-0.477	1.222	-1.516	0.274	

表14 ほうれんそう (ダイアジノン) GC/MS 添加量 0.010 μ g/g

機関名	A	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.00949	0.00839	0.0097	0.00885	0.00942	0.00753	0.00735	0.00980	
2	0.00942	0.00865	0.0110	0.00829	0.00903	0.0123	0.00777	0.00922	
3	0.00947	0.00866	0.0114	0.00975	0.00949	0.0110	0.00778	0.00869	
4	0.00942	0.00890	0.0111	0.00972	0.00928	0.00916	0.00872	0.00931	
5	0.00970	0.00870	0.0114	0.00828	0.00922	0.00951	0.00849	0.00926	
平均(μ g/g)	0.00950	0.00866	0.0109	0.00898	0.00929	0.00990	0.00802	0.00926	0.00932
標準偏差(μ g/g)	0.0001	0.0002	0.0007	0.0007	0.0002	0.0018	0.0006	0.0004	0.0009
変動係数(%)	1.22	2.10	6.48	8.12	1.94	18.41	7.05	4.26	9.24
最大値(μ g/g)	0.00970	0.00890	0.0114	0.00975	0.00949	0.0123	0.00872	0.00980	0.012
最小値(μ g/g)	0.00942	0.00839	0.00970	0.00828	0.00903	0.00753	0.00735	0.00869	0.007
回収率(%)	95.00	86.60	109.24	89.78	92.88	99.00	80.22	92.56	93.16
Zスコア	0.214	-0.762	1.869	-0.393	-0.033	0.679	-1.504	-0.070	

表15 とうもろこし (シフルフェナミド) LC/MS/MS 添加量 0.020 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.0232	0.0197	0.0181	0.0155	0.0216	0.0206	0.0191	0.0202	0.0180	
2	0.0216	0.0188	0.0172	0.0180	0.0214	0.0206	0.0182	0.0211	0.0178	
3	0.0223	0.0196	0.0181	0.0162	0.0214	0.0202	0.0185	0.0205	0.0166	
4	0.0233	0.0197	0.0203	0.0176	0.0191	0.0204	0.0180	0.0208	0.0174	
5	0.0237	0.0198	0.0201	0.0142	0.0192	0.0204	0.0206	0.0215	0.0181	
平均($\mu\text{g/g}$)	0.0228	0.0195	0.0188	0.0163	0.0205	0.0204	0.0189	0.0208	0.0176	0.0195
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.0009	0.0004	0.0014	0.0016	0.0013	0.0002	0.0010	0.0005	0.0006	0.0019
変動係数(%)	3.74	2.09	7.29	9.52	6.34	0.82	5.52	2.36	3.46	9.85
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.0237	0.0198	0.0203	0.0180	0.0216	0.0206	0.0206	0.0215	0.0181	0.024
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.0216	0.0188	0.0172	0.0142	0.0191	0.0202	0.0180	0.0202	0.0166	0.014
回収率(%)	114.10	97.60	93.80	81.50	102.68	102.20	94.49	104.16	87.88	97.60
Zスコア	1.715	0.000	-0.395	-1.674	0.528	0.478	-0.323	0.682	-1.011	

表16 とうもろこし (シメコンゾール) LC/MS/MS 添加量 0.015 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.0163	0.0143	0.0143	0.0125	0.0155	0.0146	0.0140	0.0160	0.0144	
2	0.0159	0.0141	0.0138	0.0131	0.0154	0.0150	0.0135	0.0168	0.0132	
3	0.0163	0.0143	0.0138	0.0156	0.0139	0.0149	0.0135	0.0162	0.0131	
4	0.0171	0.0141	0.0152	0.0152	0.0121	0.0147	0.0134	0.0163	0.0132	
5	0.0165	0.0148	0.0150	0.0122	0.0138	0.0146	0.0149	0.0170	0.0133	
平均($\mu\text{g/g}$)	0.0164	0.0143	0.0144	0.0137	0.0142	0.0148	0.0139	0.0164	0.0134	0.0146
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.00044	0.00029	0.00066	0.00157	0.00141	0.00018	0.00063	0.00043	0.00054	0.00110
変動係数(%)	2.67	2.00	4.56	11.47	9.99	1.23	4.55	2.61	4.03	7.53
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.0171	0.0148	0.0152	0.0156	0.0155	0.0150	0.0149	0.0170	0.0144	0.0171
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.0159	0.0141	0.0138	0.0122	0.0121	0.0146	0.0134	0.0160	0.0131	0.012
回収率(%)	109.47	95.47	96.13	91.47	94.35	98.40	92.50	109.63	89.60	97.44
Zスコア	1.638	-0.270	-0.179	-0.815	-0.422	0.130	-0.674	1.660	-1.069	

表17 どうもろこし (メキシフエノジド) LC/MS/MS 添加量 0.010 $\mu\text{g/g}$

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	全体
1	0.00984	0.00780	0.00947	0.00817	0.00823	0.00847	0.00850	0.00859	0.00795	
2	0.00957	0.00793	0.00938	0.00956	0.00872	0.00861	0.00784	0.00917	0.00840	
3	0.00960	0.00783	0.00891	0.00946	0.00849	0.00868	0.00794	0.00877	0.00761	
4	0.0101	0.00833	0.00979	0.00966	0.00793	0.00851	0.00766	0.00884	0.00840	
5	0.0102	0.00837	0.0101	0.00765	0.00850	0.00852	0.00863	0.00898	0.00823	
平均($\mu\text{g/g}$)	0.00986	0.00805	0.00953	0.00890	0.00838	0.00856	0.00811	0.00887	0.00812	0.00871
標準偏差($\mu\text{g/g}$)	0.00029	0.00028	0.00045	0.00092	0.00030	0.00009	0.00043	0.00022	0.00034	0.0006
変動係数(%)	2.89	3.44	4.70	10.39	3.61	1.00	5.28	2.48	4.17	7.41
最大値($\mu\text{g/g}$)	0.0102	0.00837	0.0101	0.00966	0.00872	0.00868	0.00863	0.00917	0.00840	0.0102
最小値($\mu\text{g/g}$)	0.00957	0.00780	0.00891	0.00765	0.00793	0.00847	0.00766	0.00859	0.00761	0.0076
回収率(%)	98.62	80.52	95.30	89.00	83.76	85.58	81.15	88.70	81.18	87.09
Zスコア	1.786	-1.018	1.272	0.296	-0.516	-0.234	-0.920	0.249	-0.916	

表18 総合評価

機関	GC/MS						LC/MS/MS						17年度 適正率 (%)	18年度 適正率 (%)	本年度 適正率 (%)	
	添加農薬の検出		添加濃度		Xbar管理図		R管理図		Zスコア							
	コルヒチン	シコクサキル	フェニコサール	ジモキス	r-BHC	コルヒチン	シコクサキル	フェニコサール	ジモキス	r-BHC	コルヒチン	シコクサキル	フェニコサール	ジモキス	r-BHC	コルヒチン
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
G	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
H	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

機関	GC/MS						LC/MS/MS						17年度 適正率 (%)	18年度 適正率 (%)	本年度 適正率 (%)	
	添加農薬の検出		Xbar管理図		R管理図		Zスコア									
	コルヒチン	シコクサキル	フェニコサール	ジモキス	r-BHC	コルヒチン	シコクサキル	フェニコサール	ジモキス	r-BHC	コルヒチン	シコクサキル	フェニコサール	ジモキス	r-BHC	コルヒチン
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
G	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
H	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
I	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ ……適正
 × ……適正域を外れる
 - ……実施せず
 適正率 ……適正域を外れた項目数/全項目数×100

表19 サロゲート物質を用いた内標準法

	物質	M/Z	面積値				
			1	2	3	4	5
A	γ-BHC	219	3125	3271	3107	3278	3396
	δ-BHC- ¹³ C6	225	1508	1433	1430	1486	1442
	クロルピリホス	314	3772	3663	3676	3612	3817
	クロルピリホス-d10	324	12113	12336	11918	12304	12823
	ダイアジノン	304	6251	6180	6210	6183	6405
	ダイアジノン-d10	314	13271	13379	12853	13338	13297
B	γ-BHC	219	1931	1977	1997	2020	1998
	δ-BHC- ¹³ C6	225	2321	2314	2219	2242	2176
	クロルピリホス	314	649	754	750	750	731
	クロルピリホス-d10	324	1801	2036	1953	2024	2175
	ダイアジノン	304	1076	1104	1058	1172	1208
	ダイアジノン-d10	314	1923	2245	2039	2407	2441
C	γ-BHC	219	20691	20062	21802	19570	19802
	δ-BHC- ¹³ C6	225	21604	23579	24338	22348	22147
	クロルピリホス	314	11009	10831	10765	11156	11566
	クロルピリホス-d10	324	36428	35991	36272	36697	37810
	ダイアジノン	304	11729	12166	12128	12735	12662
	ダイアジノン-d10	314	24593	24163	24655	24217	25211
D	γ-BHC	219	28032	30516	29128	31052	30241
	δ-BHC- ¹³ C6	225	39510	41560	43250	42255	39008
	クロルピリホス	314	11402	12643	12628	12261	12269
	クロルピリホス-d10	324	30600	35401	35915	35717	34915
	ダイアジノン	304	13556	14185	14319	14314	14479
	ダイアジノン-d10	314	14674	19756	18834	19212	19662
E	γ-BHC	183	6187	5652	5847	6115	6973
	δ-BHC- ¹³ C6	152	16511	14944	15942	15624	14323
	クロルピリホス	258	5807	5991	6380	6345	6174
	クロルピリホス-d10	260	16866	15714	16907	16698	15764
	ダイアジノン	121	3615	3412	3999	4018	3440
	ダイアジノン-d10	183	4563	4556	4645	4938	4422
F	γ-BHC	219	3908	3872	3949	3622	3808
	δ-BHC- ¹³ C6	225	1455	1171	1309	1132	975
	クロルピリホス	314	3338	3148	3238	3106	3051
	クロルピリホス-d10	324	11526	11405	11480	11061	10950
	ダイアジノン	304	4032	3862	4066	3959	3939
	ダイアジノン-d10	314	8155	8187	8094	7944	7942
G	γ-BHC	219	330000	281000	485000	221000	245000
	δ-BHC- ¹³ C6	225	70700	106000	88800	79300	82900
	クロルピリホス	314	29100	47600	41000	35500	36200
	クロルピリホス-d10	324	87100	145000	124000	107000	111000
	ダイアジノン	304	22700	37700	33300	27500	28700
	ダイアジノン-d10	314	34600	56000	48900	41400	42800
H	γ-BHC	219	9.31E+04	1.05E+05	1.17E+05	1.13E+05	1.19E+05
	δ-BHC- ¹³ C6	225	2.63E+04	4.09E+04	6.47E+04	3.13E+04	3.67E+04
	クロルピリホス	314	1.89E+04	1.91E+04	1.90E+04	2.27E+04	1.98E+04
	クロルピリホス-d10	324	5.18E+04	5.41E+04	5.48E+04	6.30E+04	6.14E+04
	ダイアジノン	304	3.52E+04	3.67E+04	3.70E+04	4.25E+04	4.14E+04
	ダイアジノン-d10	314	8.96E+04	9.94E+04	9.77E+04	1.11E+05	9.83E+04
I	γ-BHC	219	11070	11571	10644	10232	11284
	δ-BHC- ¹³ C6	225	12649	13189	13039	11158	12116
	クロルピリホス	314	7093	6610	6294	7195	6884
	クロルピリホス-d10	324	19171	18308	19998	20518	20610
	ダイアジノン	304	7833	7371	6940	7439	7397
	ダイアジノン-d10	314	13289	12329	12486	13231	13858