

200734007A

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

食品中に残留する農薬等の規格基準に係る分析法における

不確実要素に関する調査研究

平成 19 年度 総括・分担研究報告書

主任研究者 松 岡 英 明

平成 20 (2008) 年 3 月

## 目 次

### I. 総括研究報告

食品中に残留する農薬等の規格基準に係る分析法における不确实要素に関する

調査研究 -----1

松岡英明

### II. 分担研究報告

1. 農薬等の分析値の不確かさ推定法に係わる手法の調査研究 -----3

松田りえ子

2. 標準添加法における不確かさおよび検出限界の推定に関する研究 -----20

松田りえ子

3. 食品マトリクスに応じた最適前処理技術の検討 -----32

松岡英明

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）  
総括研究報告書

食品中に残留する農薬等の規格基準に係る分析法における不確実要素  
に関する調査研究

主任研究者 松岡英明 東京農工大学 大学院工学府 教授

研究要旨

国際的な場では、食品分析値における不確かさの推定が義務付けられている。本研究は、残留農薬分析の場合について、この要請に応える体制の整備を目的としている。既に、平成19年11月「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」（食安基発第1115001号）を通知したが、本年度は、ガイドラインに従い、エチオンなど10種の農薬と大豆など5種の野菜、計50種類の組み合わせについて分析を実施し、その妥当性を実証した。標準添加法における不確かさおよび検出限界の推定に関する研究では、理論と実際の分析結果を比較して、不確かさ推定方法の実証を行い、検出限界を求めることが可能となった。微生物試験に関しては、生菌分離装置開発のための基本設計仕様を決定した。

A. 研究目的

現在、国際的な場で食品に関わる分析値の不確かさを求められる可能性が増大しているが、残留農薬等の分析のように複雑な手順で分析する場合の不確かさの求め方は示されておらず、分析者が不確かさを求める場合の大きな障害となっている。本研究は、主要研究項目(1)農薬等の分析値の不確かさ推定法に係わる手法の調査研究、(2)標準添加法における不確かさおよび検出限界の推定に関する研究、と補助的研究項目(3)食品マトリクスに応じた最適前処理技術の検討からなる。松田が(1)、(2)を担当し、松岡は全体の総括をすると共に(3)を分担した。

(1)に関しては、昨年度までに、標準的なバリデーション方法のガイドラインを作成したので、本年度は、そのガイドラインの妥当性を実証することを目的としている。

(2)に関しては、単純な測定系の精度から標準添加法で得た回帰直線の精度を計算し、これに基づいて標準添加法の不確かさを求める理論を確立した。(3)に関しては、培養法と非培養法を同等と議論するための前

提条件として、生菌分離を目的とし、Percoll密度勾配遠心法に焦点を合わせ、遠心分離後の各層を簡便迅速かつ高精度に採取する装置開発のための基本設計仕様の検討を目的としている。

B. 研究方法

(1)に関しては、18年度に、Codex等の文書及び国内の有識者の意見をとりまとめて、残留農薬等の分析法バリデーションに関する統一的なガイドラインを作成した(厚生労働省食品安全部より、平成19年度に通知として発出)。これに基づいて、実際の農薬分析方法のバリデーションを実施し、得られた分析法の能力データから不確かさを求める方法を検討した。

(2)に関しては、平成18年度に、マトリクスによりイオン化率が変動する農薬を選び、分析系を検討すると共に、それぞれの農薬の検出限界から実証実験のデザインを検討したが、平成19年度は、モデル実

験を実施し、実際に得られた変動と理論的に推定した変動の大きさを比較し、理論を実証して標準添加法の不確かさを推定する方法を確立した。

(3) に関しては、非培養法である迅速法に関して、平成18年度までに生菌分離法の調査と、有望な方法の適用性について件というしてきたが、その結果、Percoll密度勾配遠心分離法が汎用性が高く有望であるとの結論を得ていた。本年度は、その経験に基づき、密度勾配遠心分離後の各層を分取する具体的な方法を検討し、将来的にはこれを自動化することを視野に入れた、基本設計仕様を検討した。

### C. 研究結果

(1) 残留農薬等の分析においては、不確かさ推定の根拠となるバリデーション方法の標準的方法を確立し、平成19年11月15日に「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」(食安基発第1115001号)として通知した。本ガイドライン中には、添加試料、添加濃度、評価項目、判定基準を示し、分析機関が個々に分析値の妥当性を評価し、不確かさを求めることを可能としている。また、本ガイドラインに準拠した妥当性評価を実施し、ガイドラインの実効性についても検討を加えた。

(2) 標準添加法における不確かさおよび検出限界の推定に関する研究では、理論と実際の分析結果を比較して、不確かさ推定方法の実証を行った。また、農薬分析のような低レベルの分析では、検出限界も重要なパラメータであるが、標準添加法のような原点を通過しない検量線による方法では、検出限界が定義されていなかった。しかし、ISO 11843で検討中の新たな定義を、本研究

で確立した方法に適用することにより検出限界を求めることが可能となった。

(3) 微生物試験法に関して、遠心分離分画後の各層採取装置の開発に直結した要素技術を開発した。即ち、採取管を複数束ねたアセンブリーの設計、製作、機能確認、及び、その後の処理を行うマイクロフロー制御プレートの設計、製作、機能試験を行い、基本設計仕様を決定した。

### D. 結論

各分担課題とも、所期の目標を達成した。特に、化学分析として位置づけられる残留農薬の分析に関して企画された研究ではあったが、微生物試験に関しても絶えず関心を払い、その社会的要請に応えるための要素技術として、非傷害的に生菌を分離する技術についても成果が得られたことは、大きな意義がある。実際、その実績を踏まえて、平成20年度から、厚労科研：食品の安心・安全確保推進研究事業「食品の規格基準に係る測定値に伴う不確かさに関する研究」が始まることとなった。

### E. 健康危険情報

なし。

### F. 研究発表

各分担研究報告の末尾参照。

### G. 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）  
分担研究報告書

農薬等の分析値の不確かさ推定法に係わる手法の調査研究

分担研究者 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

多くの分析分野において試験所認定の基礎となっている ISO/IEC 17025 の 5.4.6 測定の不確かさの推定で、「試験所は、測定の不確かさを推定する手順を持ち適用する。」ことが求められているように、化学分析分野でもその結果の不確かさを評価する方向にある。食品中の残留農薬等の分析も例外ではなく、ヨーロッパ等では不確かさを考慮した基準値への適合判定が議論されている。本研究の初年度（平成 17 年度）に、食品中の残留農薬等の不確かさ推定方法について、Codex 及び諸外国の取り組み状況を調査した結果、いわゆるトップダウンアプローチが適切であることが明らかとなった。トップダウンアプローチで正しく不確かさを推定するためには、バリデーションにより適切な精度を求める必要があるため、平成 18 年度には残留農薬分析を単一試験室でバリデートする際の標準的手法を示したガイドラインを作成し、このガイドラインは平成 19 年 11 月 15 日に通知された。本年度は、作製したガイドラインに従って、食品中の残留農薬試験法を評価し、ガイドラインの実効性等を検討し、妥当性評価結果から不確かさを推定した。

協力研究者 下山 晃、青島陽子、関 龍雄 （財）日本冷凍食品検査協会

A. 研究目的

1993 年、ISO は他の 6 国際機関と共同して「計測における不確かさの表現のガイド(GUM)」を発行した。計測の不確かさは、元来物理量について考えられていたが、今日では、化学分析値を含めた多くの分野で、その結果の不確かさを評価する方向にあり、ISO/IEC 17025 の 5.4.6 測定の不確かさの推定では、「試験所は、測定の不確かさを推定する手順を持ち適用する。」ことが求められている。

このような動きをうけ、Codex 委員会分析サンプリング部会(CCMAS)においては、分析法の不確かさに関するドラフトガイドラインが審議され、2004 年には「測定の不確かさに関するガイドライン(CAC/GL 54-2004)」が作成され、食品規格に関わる全ての分析結果について不確かさを推定し、分析値の使用者の求めに

応じて、不確かさを提供できるようにすることが、勧告された。さらに残留農薬部会(CCPR)においても測定値の不確かさの推定と結果の確認についての文書が審議された。

当初 GUM により提案された測定値の不確かさの推定法は、測定の個々の段階の不確かさを足し合わせる方法であったが、化学分析、特に食品中の微量の農薬の分析においてはこの方法の適用は困難であり、適切な不確かさ評価方法の検討が必要であった。

本研究の初年度（平成 17 年度）には、食品分析の不確かさについて、Codex 及び諸外国の取り組み状況等の国際的な情勢を調査した結果、いわゆるトップダウンアプローチが有効であることが明らかとなった。トップダウンアプローチでは、分析法バリデーションで求めた精度ある

いは内部精度管理で用いる室内精度から不確かさが推定されるため、バリデーションにより適切な室内精度を求める必要がある。現在、我が国では個々の試験室が不確かさを推定する際に統一した方法が存在しない状況にあるため、標準的な共同試験あるいはインハウスバリデーションの方法を確立し、そこで得られたデータから不確かさを推定する方法を示す必要がある。平成18年度は残留農薬分析法バリデーションの標準的方法の確立を目的としたガイドラインを作成した。このガイドラインを原案として、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」（食発第1115001号，平成19年11月15日）が通知された。本年度は、通知されたガイドラインに従って、実際の農薬分析法の妥当性を評価し、その結果からの不確かさを推定を試みた。

## B. 実験

EPN系統グループ試験法の妥当性を、10農薬（エチオン，エトリムホス，クロルピリホス，クロルピリホスメチル，ダイアジノン，パラチオン，パラチオンメチル，フェントロチオン，フェンチオン，プロチオホス）により評価した。

ガイドラインに従い、大豆，バレイショ，ハウレンソウ，キャベツ，リンゴの5作物を対象作物として選択した。

添加濃度は原則として基準値レベルとするとされている。Table 1に示すように、これらの5作物の農薬の残留基準値は、0.01～2 µg/gの範囲に分布しており、それぞれの作物によっても異なる。このため、濃度範囲の中間レベルの0.1及び0.02 µg/gの2濃度を添加濃度とした。

妥当性評価の実験は、ガイドラインに示された枝分かれ実験のモデルに従い、1日2併行分析を5日間行った。

試料調製は、平成17年1月24日付け食安発第0124001号「食品に残留する農

薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」中のEPN系統グループ試験法に従った。測定条件は下記の通りである。

## 測定条件

GC : Agilent社製 GC6890 (FPD)  
カラム: CB-210 内径0.32mm, 長さ30m,  
膜厚 0.25 µm  
カラム温度 : 70°C (1min) ~ 25°C/min ~  
125°C (0min) ~ 10°C/min ~ 235°C (12min)  
注入孔温度 : 230°C  
検出器温度 : 280°C  
注入量 : 2 µL

## C. 結果

### 選択性

それぞれの作物のブランク試料で、測定妨害となるピークは認められなかった。

### 真度及び精度

添加回収実験により得られた結果をTable 2に示す。各作物と農薬の組み合わせ毎に、回収率，併行精度，室内精度を計算した結果をTable 3に示す。

ガイドラインに示された回収率の目標値は70-120%であり、今回推定された回収率は全てこの目標範囲内の値であった。また、今回の添加濃度での併行精度RSDの目標値は15%以下，室内精度は20%以下であるが、いずれの農薬と作物の組み合わせにおいてもこの目標値を満足していた。

以上の結果より、本試験法実施の妥当性が確認された。

## D. 考察

Fig.1に各農薬の回収率を示した。クロルピリホスメチル，パラチオンメチル，フェントロチオンにおいてリンゴでの回収率が他の試料に比較して高い傾向がみられた。また，大豆及びバレイショでフ

エンチオンの回収率が低くなった。他の農薬では、いずれの試料でも概ね同程度の回収率となった。

Fig.2 に各農薬の室内精度を示す。0.1  $\mu\text{g/g}$  と 0.02  $\mu\text{g/g}$  の結果を比較すると、回収率よりも変動幅が大きいのが、10 測定からの標準偏差の推定であり、2 濃度において精度が異なるとは認められなかった。

分析結果の不確かさは、Table 3 に示した室内精度として推定される。しかし、個々の作物毎に推定された精度は自由度が少なく信頼性が低い。また、Fig.2 に示すように作物間で回収率及び室内精度に大きな差がない農薬も多い。そこで、5 作物の結果を二元配置分散分析により解析し、全作物を統一した室内精度を計算した。農薬毎の、室内精度及び併行、日間、作物間の寄与部分を RSD として、Table 4 に示した。作物間で回収率の差が大きかったフェンチオンでは、作物間の変動の部分がかなり大きくなった。他の農薬では、日間と作物間の変動はほぼ等しいか、やや作物間が大きい結果となった。

このようにして求めた室内精度を不確かさの指標とするならば、今回評価したグループ試験法による有機リン系農薬の分析値の拡張不確かさは、測定値 $\pm$ 20%あるいはそれ以下と推定された。

## E. 結論

昨年度の本研究で作製し、平成 19 年 11 月に通知された、農薬等の分析法妥当性評価ガイドラインに従って、有機リン系農薬グループ試験法の評価を行った。5 種類の作物を用い、2 濃度を添加して評価した結果、検討した農薬は全てガイドラインに設定された目標値を満足していた。得られた室内精度から推定したそれぞれの農薬の測定値の不確かさは、測定値 $\pm$ 20%あるいはそれ以下であった。

## 研究発表

1. 論文発表  
なし

2. 学会発表  
なし。

## G. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得  
なし。

2. 実用新案登録  
なし。

3. その他  
なし。

Table 各作物における残留基準値 (μg/g)

	大豆	パレイシヨ	ホウレンソウ	キャベツ	リンゴ
エチオン	0.01	0.01	0.3	0.3	0.3
エトリムホス	0.01	0.1	0.2	0.1	0.2
クロルピリホス	0.3	0.05	0.01	0.05	1
クロルピリホスメチル	0.05	0.05	0.03	0.1	0.5
ダイアジノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
パラチオン	0.3	ND	0.3	0.3	0.3
パラチオンメチル	0.1	0.01	1.0	0.2	0.2
フェントロチオン	0.2	0.05	0.2	0.5	0.2
フェンチオン	0.02	0.05	0.01	0.01	2
プロチオホス	0.05	0.05	0.01	0.2	0.3



Table 分析結果

大豆

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	実測値( $\mu\text{g/g}$ )				
		1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
エチオン	0.1	0.08558	0.08367	0.08249	0.08431	0.08036
		0.08320	0.08137	0.08055	0.08337	0.08106
	0.02	0.01583	0.01669	0.01643	0.01607	0.01626
		0.01776	0.01572	0.01719	0.01692	0.01522
エトリムホス	0.1	0.08575	0.08526	0.08255	0.08396	0.08356
		0.08415	0.08328	0.07967	0.08289	0.08166
	0.02	0.01623	0.01713	0.01687	0.01639	0.01683
		0.01792	0.01621	0.01711	0.01711	0.01581
クロルピリホス	0.1	0.08617	0.08461	0.08361	0.08557	0.08332
		0.08451	0.08324	0.08124	0.08478	0.08237
	0.02	0.01587	0.01685	0.01670	0.01631	0.01664
		0.01766	0.01661	0.01716	0.01679	0.01617
クロルピリホスメチル	0.1	0.08772	0.08658	0.08646	0.08780	0.08569
		0.08660	0.08641	0.08297	0.08574	0.08526
	0.02	0.01685	0.01779	0.01763	0.01723	0.01786
		0.01869	0.01686	0.01777	0.01803	0.01651
ダイアジノン	0.1	0.08278	0.08461	0.08140	0.08257	0.08260
		0.08070	0.08212	0.07833	0.07968	0.08091
	0.02	0.01551	0.01665	0.01627	0.01559	0.01651
		0.01739	0.01570	0.01655	0.01653	0.01546
パラチオン	0.1	0.09267	0.08704	0.08817	0.08917	0.08555
		0.08994	0.08564	0.08465	0.08753	0.08507
	0.02	0.01713	0.01751	0.01739	0.01691	0.01733
		0.01916	0.01653	0.01784	0.01802	0.01622
パラチオンメチル	0.1	0.09646	0.08774	0.08838	0.09625	0.08913
		0.09489	0.08629	0.08479	0.09348	0.08925
	0.02	0.01761	0.01821	0.01829	0.01838	0.01833
		0.01945	0.01729	0.01904	0.01884	0.01767
フェニトロチオン	0.1	0.09114	0.08787	0.08707	0.08897	0.08502
		0.09003	0.08752	0.08367	0.08761	0.08479
	0.02	0.01714	0.01766	0.01747	0.01723	0.01802
		0.01949	0.01679	0.01809	0.01812	0.01639
フェンチオン	0.1	0.07795	0.07185	0.07697	0.08055	0.07231
		0.07378	0.07287	0.07098	0.07718	0.07397
	0.02	0.01425	0.01566	0.01493	0.01504	0.01555
		0.01595	0.01479	0.01567	0.01562	0.01480
プロチオホス	0.1	0.07885	0.08119	0.07846	0.07968	0.07747
		0.07730	0.07965	0.07500	0.07958	0.07845
	0.02	0.01552	0.01689	0.01602	0.01561	0.01627
		0.01751	0.01550	0.01663	0.01677	0.01489

ばれいしよ

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	実測値 ( $\mu\text{g/g}$ )				
		1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
エチオン	0.1	0.09053	0.08803	0.08563	0.08335	0.08891
		0.08244	0.09017	0.08512	0.08257	0.09169
	0.02	0.01855	0.01777	0.01503	0.01819	0.01777
		0.01764	0.01688	0.01713	0.01780	0.01817
エトリムホス	0.1	0.08902	0.08869	0.08642	0.08503	0.08848
		0.08121	0.08966	0.08411	0.08451	0.09161
	0.02	0.01782	0.01825	0.01725	0.01904	0.01787
		0.01652	0.01713	0.01849	0.01818	0.01838
クロルピリホス	0.1	0.08932	0.08979	0.08820	0.08614	0.09044
		0.08235	0.09127	0.08715	0.08361	0.09284
	0.02	0.01815	0.01844	0.01652	0.01885	0.01808
		0.01737	0.01742	0.01842	0.01789	0.01843
クロルピリホスメチル	0.1	0.09864	0.09147	0.09069	0.08584	0.09103
		0.08820	0.09336	0.08653	0.08634	0.09395
	0.02	0.01971	0.01868	0.01783	0.01955	0.01872
		0.01855	0.01754	0.01887	0.01846	0.01902
ダイアジノン	0.1	0.08877	0.08831	0.08666	0.08247	0.08913
		0.08036	0.09028	0.08413	0.08349	0.08957
	0.02	0.01756	0.01793	0.01687	0.01834	0.01776
		0.01639	0.01685	0.01854	0.01787	0.01825
パラチオン	0.1	0.08833	0.08990	0.08880	0.08514	0.08787
		0.08269	0.09151	0.08573	0.08476	0.09197
	0.02	0.01798	0.01802	0.01728	0.01835	0.01756
		0.01697	0.01716	0.01853	0.01781	0.01830
パラチオンメチル	0.1	0.09205	0.09176	0.08713	0.08642	0.08864
		0.08629	0.09327	0.08513	0.08733	0.09125
	0.02	0.02023	0.01904	0.01814	0.01852	0.01814
		0.01927	0.01840	0.01870	0.01819	0.01844
フェニトロチオン	0.1	0.09138	0.09150	0.08580	0.08366	0.08944
		0.08475	0.09241	0.08381	0.08402	0.09131
	0.02	0.01953	0.01831	0.01754	0.01785	0.01722
		0.01835	0.01778	0.01867	0.01754	0.01743
フェンチオン	0.1	0.08208	0.07459	0.07016	0.07841	0.08060
		0.07502	0.07428	0.07019	0.07881	0.08161
	0.02	0.01470	0.01341	0.01401	0.01526	0.01557
		0.01474	0.01326	0.01441	0.01599	0.01525
プロチオホス	0.1	0.08876	0.08854	0.08714	0.08445	0.08893
		0.08232	0.09009	0.08729	0.08282	0.09362
	0.02	0.01855	0.01805	0.01604	0.01891	0.01868
		0.01803	0.01731	0.01804	0.01814	0.01850

ほうれんそう

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	実測値 ( $\mu\text{g/g}$ )				
		1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
エチオン	0.1	0.08633	0.08890	0.09283	0.08167	0.08369
		0.08832	0.09373	0.09142	0.08450	0.08599
	0.02	0.01790	0.01840	0.01872	0.01771	0.01797
		0.01849	0.01874	0.01805	0.01744	0.01758
エトリムホス	0.1	0.08451	0.08534	0.08999	0.08226	0.08827
		0.08578	0.08784	0.09096	0.08692	0.09208
	0.02	0.01730	0.01756	0.01838	0.01774	0.01871
		0.01740	0.01791	0.01790	0.01825	0.01900
クロルピリホス	0.1	0.08895	0.08712	0.09469	0.08585	0.08916
		0.09067	0.09108	0.09200	0.08836	0.09274
	0.02	0.01903	0.01852	0.01964	0.01893	0.01971
		0.01896	0.01921	0.01915	0.01874	0.01976
クロルピリホスメチル	0.1	0.08868	0.08723	0.09252	0.08204	0.09178
		0.08852	0.08963	0.09141	0.08503	0.09510
	0.02	0.01912	0.01868	0.01954	0.01813	0.02037
		0.01937	0.01859	0.01906	0.01797	0.01998
ダイアジノン	0.1	0.08288	0.08525	0.08956	0.08317	0.08766
		0.08437	0.08806	0.08882	0.08755	0.08966
	0.02	0.01698	0.01741	0.01788	0.01797	0.01846
		0.01716	0.01765	0.01772	0.01806	0.01817
パラチオン	0.1	0.08581	0.08897	0.09446	0.08446	0.08866
		0.08677	0.09218	0.09259	0.08617	0.09445
	0.02	0.01781	0.01797	0.01934	0.01812	0.01926
		0.01844	0.01859	0.01865	0.01863	0.01924
パラチオンメチル	0.1	0.08554	0.08725	0.09523	0.08020	0.09211
		0.08540	0.08873	0.09419	0.08068	0.09657
	0.02	0.01860	0.01854	0.02070	0.01814	0.02152
		0.01866	0.01844	0.01990	0.01807	0.02092
フェニトロチオン	0.1	0.08147	0.08727	0.09510	0.08070	0.09274
		0.08366	0.08930	0.09416	0.08259	0.09280
	0.02	0.01790	0.01832	0.01992	0.01813	0.02057
		0.01768	0.01829	0.01929	0.01841	0.02036
フェンチオン	0.1	0.08712	0.08771	0.09776	0.08711	0.09229
		0.08835	0.09208	0.09686	0.08931	0.09379
	0.02	0.01773	0.01827	0.01975	0.01831	0.01871
		0.01823	0.01867	0.01927	0.01836	0.01874
プロチオホス	0.1	0.08662	0.08609	0.09149	0.08525	0.08616
		0.08675	0.09039	0.09013	0.08643	0.08978
	0.02	0.01778	0.01808	0.01898	0.01807	0.01852
		0.01808	0.01838	0.01824	0.01789	0.01845

キャベツ

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	実測値( $\mu\text{g/g}$ )				
		1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
エチオン	0.1	0.08549	0.08819	0.08195	0.08818	0.08052
		0.08366	0.08623	0.08465	0.08337	0.08173
	0.02	0.01749	0.01729	0.01636	0.01607	0.01626
		0.01631	0.01741	0.01616	0.01618	0.01622
エトリムホス	0.1	0.08486	0.08751	0.08564	0.08776	0.08157
		0.08552	0.08737	0.08540	0.08289	0.08086
	0.02	0.01775	0.01778	0.01667	0.01682	0.01620
		0.01695	0.01759	0.01637	0.01681	0.01629
クロルピリホス	0.1	0.08546	0.08911	0.08169	0.08965	0.08243
		0.08607	0.08783	0.08201	0.08478	0.08317
	0.02	0.01779	0.01775	0.01636	0.01680	0.01682
		0.01712	0.01780	0.01623	0.01654	0.01602
クロルピリホスメチル	0.1	0.08757	0.09124	0.08612	0.09127	0.08921
		0.08640	0.08940	0.08818	0.08574	0.09049
	0.02	0.01843	0.01857	0.01723	0.01738	0.01879
		0.01752	0.01821	0.01679	0.01770	0.01836
ダイアジノン	0.1	0.08390	0.08653	0.08175	0.08700	0.08192
		0.08243	0.08411	0.08356	0.07968	0.08096
	0.02	0.01733	0.01742	0.01619	0.01652	0.01629
		0.01686	0.01731	0.01621	0.01627	0.01608
パラチオン	0.1	0.08577	0.08816	0.08721	0.09221	0.08390
		0.08402	0.08839	0.08696	0.08753	0.08237
	0.02	0.01774	0.01794	0.01714	0.01722	0.01650
		0.01698	0.01790	0.01670	0.01719	0.01610
パラチオンメチル	0.1	0.08497	0.09121	0.09423	0.09937	0.09184
		0.08578	0.08990	0.09081	0.09348	0.08912
	0.02	0.01858	0.01922	0.01876	0.01918	0.01892
		0.01817	0.01862	0.01819	0.01929	0.01894
フェントロチオン	0.1	0.08412	0.09052	0.09365	0.09814	0.08627
		0.08458	0.08832	0.09045	0.08761	0.08451
	0.02	0.01859	0.01862	0.01838	0.01858	0.01788
		0.01756	0.01824	0.01797	0.01899	0.01801
フェンチオン	0.1	0.08934	0.08491	0.08358	0.08577	0.08535
		0.09119	0.08453	0.08549	0.07718	0.08382
	0.02	0.01867	0.01727	0.01640	0.01619	0.01636
		0.01823	0.01823	0.01625	0.01623	0.01657
プロチオホス	0.1	0.08393	0.09006	0.08130	0.08947	0.08059
		0.08192	0.08740	0.08426	0.07958	0.08002
	0.02	0.01768	0.01745	0.01655	0.01612	0.01610
		0.01637	0.01804	0.01632	0.01626	0.01609

## リンゴ

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	実測値( $\mu\text{g/g}$ )				
		1日目	2日目	3日目	4日目	5日目
エチオン	0.1	0.08511	0.09065	0.08551	0.08176	0.08558
		0.09155	0.09443	0.08871	0.08460	0.08665
	0.02	0.01755	0.01801	0.01784	0.01733	0.01881
		0.01793	0.01981	0.01872	0.01764	0.01848
エトリムホス	0.1	0.08885	0.09072	0.08716	0.08536	0.08350
		0.09171	0.09169	0.08734	0.08653	0.08476
	0.02	0.01876	0.01825	0.01856	0.01819	0.01882
		0.01920	0.01969	0.01901	0.01849	0.01820
クロルピリホス	0.1	0.08751	0.08748	0.08630	0.08380	0.08595
		0.09254	0.09331	0.09008	0.08650	0.08790
	0.02	0.01936	0.01881	0.01919	0.01861	0.01942
		0.01915	0.02015	0.01978	0.01886	0.01900
クロルピリホスメチル	0.1	0.09948	0.09975	0.09701	0.09118	0.09301
		0.09724	0.10320	0.09639	0.09409	0.09578
	0.02	0.02035	0.02080	0.02074	0.02017	0.02102
		0.02003	0.02273	0.02121	0.02082	0.02063
ダイアジノン	0.1	0.09107	0.08531	0.08394	0.08236	0.08292
		0.09095	0.09002	0.08492	0.08220	0.08462
	0.02	0.01833	0.01747	0.01800	0.01729	0.01776
		0.01876	0.01862	0.01871	0.01802	0.01770
パラチオン	0.1	0.08795	0.08737	0.08775	0.08178	0.08432
		0.09295	0.09068	0.08943	0.08319	0.08570
	0.02	0.01817	0.01728	0.01784	0.01714	0.01824
		0.01812	0.01849	0.01888	0.01742	0.01775
パラチオンメチル	0.1	0.09821	0.11434	0.09774	0.09417	0.09475
		0.09924	0.11833	0.09799	0.09364	0.09517
	0.02	0.02041	0.02233	0.02082	0.02008	0.02063
		0.02050	0.02388	0.02199	0.02052	0.02064
フェントロチオン	0.1	0.09525	0.10914	0.09910	0.09306	0.09808
		0.09757	0.11244	0.09935	0.09255	0.09704
	0.02	0.02020	0.02159	0.02076	0.02042	0.02097
		0.02003	0.02358	0.02184	0.02015	0.02053
フェンチオン	0.1	0.08754	0.09463	0.09469	0.09277	0.09569
		0.08944	0.09759	0.09137	0.09276	0.09326
	0.02	0.01742	0.01887	0.01945	0.01943	0.02047
		0.01785	0.02057	0.02023	0.01996	0.02026
プロチオホス	0.1	0.08587	0.08459	0.08444	0.08003	0.08230
		0.09525	0.08951	0.08727	0.08329	0.08431
	0.02	0.01825	0.01753	0.01851	0.01739	0.01865
		0.01909	0.01924	0.01911	0.01815	0.01820

Table 真度 (回収率) 及び精度  
大豆

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	併行精度 目標値 (%)	室内精度 目標値 (%)
エチオン	0.1	0.08260	82.6	1.5	2.2	15	20
	0.02	0.01641	82.0	5.1	5.1	15	20
エトリムホス	0.1	0.08327	83.3	1.7	2.2	15	20
	0.02	0.01676	83.8	4.4	4.4	15	20
クロルピリホス	0.1	0.08394	83.9	1.3	1.8	15	20
	0.02	0.01668	83.4	3.8	3.8	15	20
クロルピリホスメチル	0.1	0.08612	86.1	1.6	1.6	15	20
	0.02	0.01752	87.6	4.7	4.7	15	20
ダイアジノン	0.1	0.08157	81.6	2.2	2.2	15	20
	0.02	0.01622	81.1	1.6	1.9	15	20
パラチオン	0.1	0.08754	87.5	1.8	3.0	15	20
	0.02	0.01740	87.0	5.1	5.1	15	20
パラチオンメチル	0.1	0.09067	90.7	1.7	4.9	15	20
	0.02	0.01831	91.6	4.0	4.0	15	20
フェニトロチオン	0.1	0.08737	87.4	1.4	2.8	15	20
	0.02	0.01764	88.2	5.7	5.7	15	20
フェンチオン	0.1	0.07484	74.8	3.5	4.3	15	20
	0.02	0.01523	76.1	4.7	4.7	15	20
プロチオホス	0.1	0.07856	78.6	1.7	2.2	15	20
	0.02	0.01616	80.8	6.0	6.0	15	20

ばれいしょ

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	併行精度 目標値 (%)	室内精度 目標値 (%)
エチオン	0.1	0.08684	86.8	3.2	4.1	15	20
	0.02	0.01749	87.5	4.6	5.8	15	20
エトリムホス	0.1	0.08687	86.9	3.2	3.7	15	20
	0.02	0.01789	89.5	4.1	4.2	15	20
クロルピリホス	0.1	0.08811	88.1	2.9	3.9	15	20
	0.02	0.01796	89.8	4.4	4.4	15	20
クロルピリホスメチル	0.1	0.09061	90.6	4.1	4.5	15	20
	0.02	0.01869	93.5	3.8	3.8	15	20
ダイアジノン	0.1	0.08632	86.3	3.3	4.1	15	20
	0.02	0.01764	88.2	4.3	4.3	15	20
パラチオン	0.1	0.08767	87.7	2.8	3.5	15	20
	0.02	0.01780	89.0	3.6	3.6	15	20
パラチオンメチル	0.1	0.08893	88.9	2.4	3.3	15	20
	0.02	0.01871	93.5	2.3	3.6	15	20
フェニトロチオン	0.1	0.08781	87.8	2.6	4.4	15	20
	0.02	0.01802	90.1	3.1	4.0	15	20
フェンチオン	0.1	0.07658	76.6	0.5	6.3	15	20
	0.02	0.01466	73.3	2.0	6.5	15	20
プロチオホス	0.1	0.08740	87.4	3.0	4.0	15	20
	0.02	0.01803	90.1	4.1	4.7	15	20

ほうれんそう

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	併行精度 目標値 (%)	室内精度 目標値 (%)
エチオン	0.1	0.08774	87.7	2.4	4.8	15	20
	0.02	0.01810	90.5	1.9	2.6	15	20
エトリムホス	0.1	0.08740	87.4	2.4	3.6	15	20
	0.02	0.01802	90.1	1.5	3.3	15	20
クロルピリホス	0.1	0.09006	90.1	2.4	3.1	15	20
	0.02	0.01917	95.8	1.4	2.3	15	20
クロルピリホスメチル	0.1	0.08919	89.2	1.8	4.5	15	20
	0.02	0.01908	95.4	1.1	4.2	15	20
ダイアジノン	0.1	0.08670	86.7	2.1	3.1	15	20
	0.02	0.01775	88.7	0.8	2.7	15	20
パラチオン	0.1	0.08945	89.5	2.5	4.3	15	20
	0.02	0.01861	93.0	2.1	3.0	15	20
パラチオンメチル	0.1	0.08859	88.6	1.7	7.0	15	20
	0.02	0.01935	96.7	1.6	7.0	15	20
フェニトロチオン	0.1	0.08798	88.0	1.3	6.7	15	20
	0.02	0.01889	94.4	1.3	5.9	15	20
フェンチオン	0.1	0.09124	91.2	1.9	4.6	15	20
	0.02	0.01860	93.0	1.4	3.2	15	20
プロチオホス	0.1	0.08791	87.9	2.1	2.6	15	20
	0.02	0.01825	91.2	1.5	2.0	15	20



キャベツ

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	併行精度 目標値 (%)	室内精度 目標値 (%)
エチオン	0.1	0.08440	84.4	2.3	3.2	15	20
	0.02	0.01658	82.9	0.6	3.5	15	20
エトリムホス	0.1	0.08494	84.9	0.4	3.1	15	20
	0.02	0.01692	84.6	1.6	3.7	15	20
クロルピリホス	0.1	0.08522	85.2	1.9	3.6	15	20
	0.02	0.01692	84.6	2.0	4.1	15	20
クロルピリホスメチル	0.1	0.08856	88.6	2.3	2.4	15	20
	0.02	0.01790	89.5	2.1	3.9	15	20
ダイアジノン	0.1	0.08318	83.2	3.1	3.1	15	20
	0.02	0.01665	83.2	1.1	3.4	15	20
パラチオン	0.1	0.08665	86.7	1.9	3.4	15	20
	0.02	0.01714	85.7	1.8	3.7	15	20
パラチオンメチル	0.1	0.09107	91.1	2.6	4.8	15	20
	0.02	0.01879	93.9	1.6	2.2	15	20
フェニトロチオン	0.1	0.08882	88.8	4.0	5.2	15	20
	0.02	0.01828	91.4	2.2	2.4	15	20
フェンチオン	0.1	0.08512	85.1	3.4	4.4	15	20
	0.02	0.01704	85.2	2.0	6.1	15	20
プロチオホス	0.1	0.08385	83.9	4.1	4.7	15	20
	0.02	0.01670	83.5	2.8	4.6	15	20

リンゴ

農薬名	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)	併行精度 目標値 (%)	室内精度 目標値 (%)
エチオン	0.1	0.08746	87.5	3.1	4.5	15	20
	0.02	0.01821	91.1	3.6	4.2	15	20
エトリムホス	0.1	0.08776	87.8	1.3	3.5	15	20
	0.02	0.01872	93.6	2.9	2.9	15	20
クロルピリホス	0.1	0.08814	88.1	3.3	3.4	15	20
	0.02	0.01923	96.2	2.6	2.6	15	20
クロルピリホスメチル	0.1	0.09671	96.7	1.9	3.8	15	20
	0.02	0.02085	104.3	3.3	3.7	15	20
ダイアジノン	0.1	0.08583	85.8	1.9	4.3	15	20
	0.02	0.01807	90.3	2.8	2.9	15	20
パラチオン	0.1	0.08711	87.1	2.4	4.1	15	20
	0.02	0.01793	89.7	3.0	3.1	15	20
パラチオンメチル	0.1	0.10036	100.4	1.3	9.2	15	20
	0.02	0.02118	105.9	3.0	5.9	15	20
フェニトロチオン	0.1	0.09936	99.4	1.3	6.9	15	20
	0.02	0.02101	105.0	3.5	5.3	15	20
フェンチオン	0.1	0.09297	93.0	1.8	3.3	15	20
	0.02	0.01945	97.3	3.3	5.9	15	20
プロチオホス	0.1	0.08569	85.7	4.3	5.0	15	20
	0.02	0.01841	92.1	3.8	3.8	15	20

Table 作物の差を含めた室内精度

	0.1 µg/g				0.02 µg/g			
	併行	日間	作物間	室内	併行	日間	作物間	室内
エチオン	2.61	5.31	0.63	5.95	3.68	3.83	4.36	6.87
エトリムホス	2.20	3.68	1.29	4.48	3.12	2.14	4.40	5.80
クロルピリホス	2.47	3.27	2.30	4.70	3.00	1.96	6.56	7.48
クロルピリホスメチル	2.52	4.70	3.78	6.53	3.21	3.42	6.65	8.14
ダイアジノン	2.58	3.87	1.81	5.00	3.21	1.67	4.39	5.69
パラチオン	2.32	4.18	0.00	4.78	3.30	2.29	2.79	4.89
パラチオンメチル	2.00	7.69	3.93	8.87	2.66	5.23	5.32	7.92
フェニトロチオン	2.36	7.51	4.49	9.07	3.43	4.29	6.74	8.70
フェンチオン	2.71	4.43	9.58	10.90	2.85	5.32	11.93	13.37
プロチオホス	3.23	4.11	3.93	6.54	3.84	2.42	5.55	7.17

RSD% として表示した.

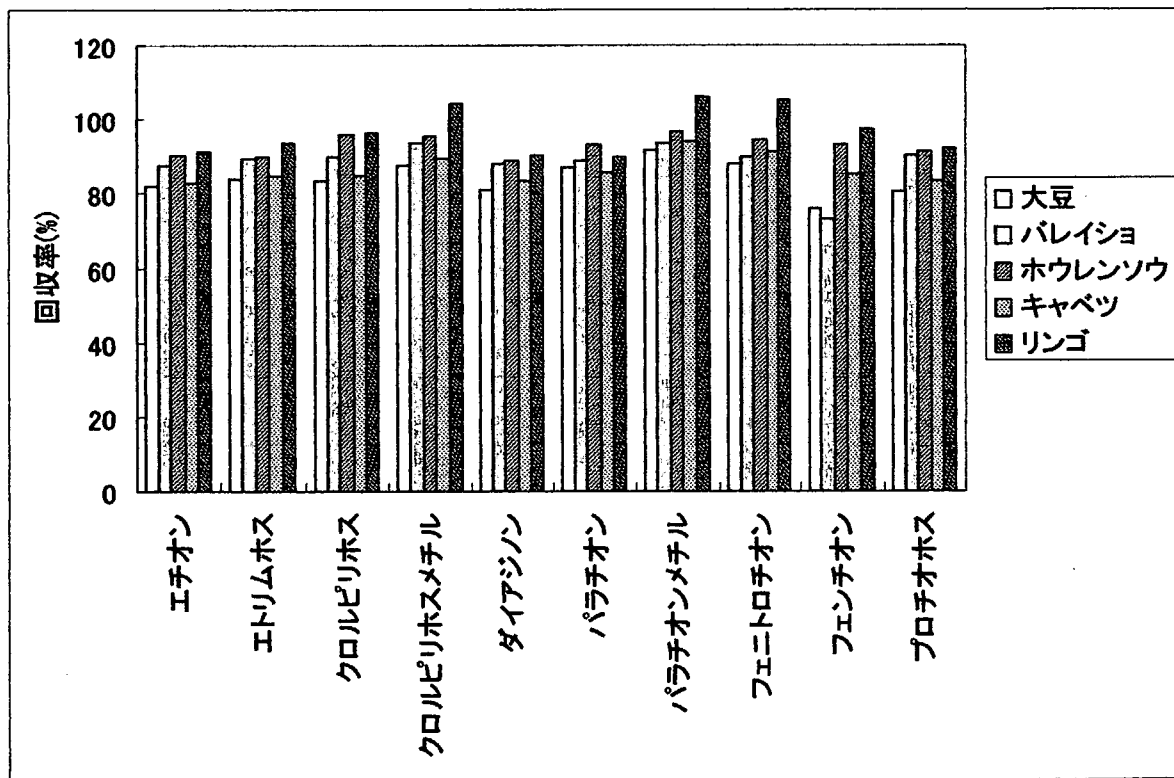
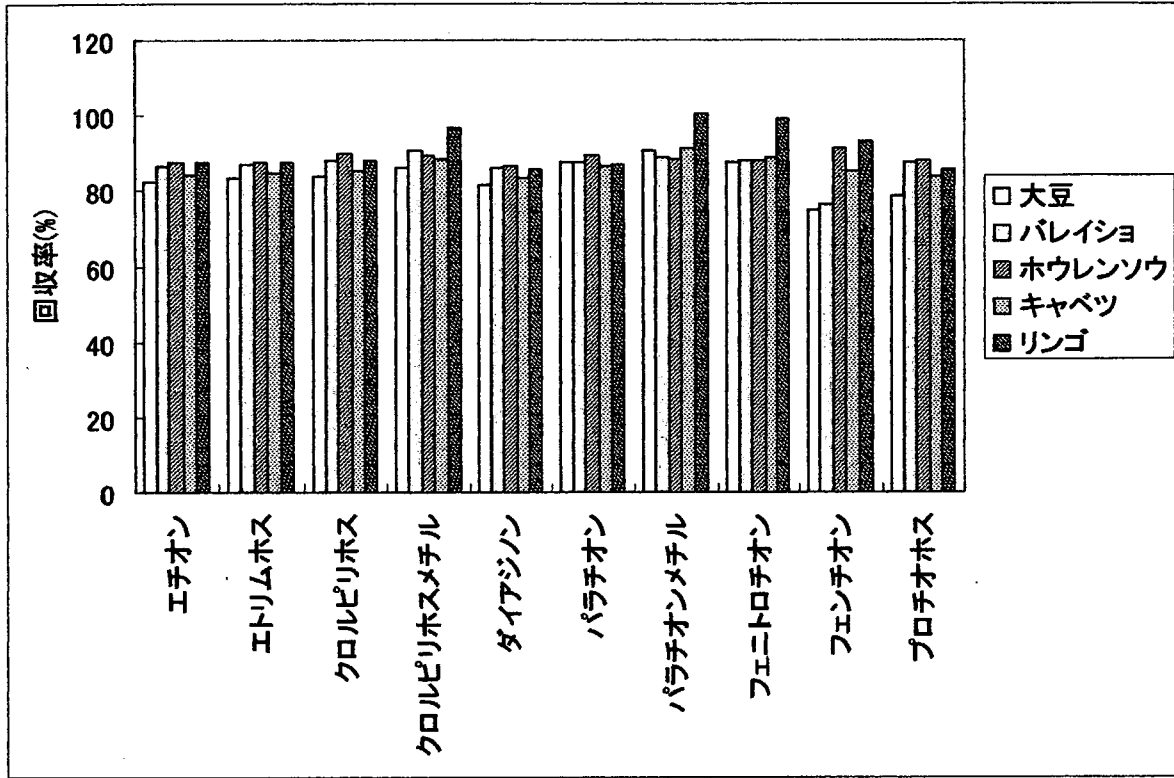


Fig 農薬毎の回収率 上 : 0.1 µg/g, 下 : 0.02 µg/g