

2007340073

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
不确实要素に関する調査研究

平成17年度～19年度 総合研究報告書

主任研究者

東京農工大学 松岡 英明

分担研究者

国立医薬品食品衛生研究所 松田 りえ子

平成20(2008)年3月

目 次

I. 総合研究報告

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確実要素に関する

調査研究1

松岡英明

(資料)「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)40

II. 研究成果の刊行に関する一覧表51

III. 研究成果の刊行物・別刷52

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）
総合研究報告書

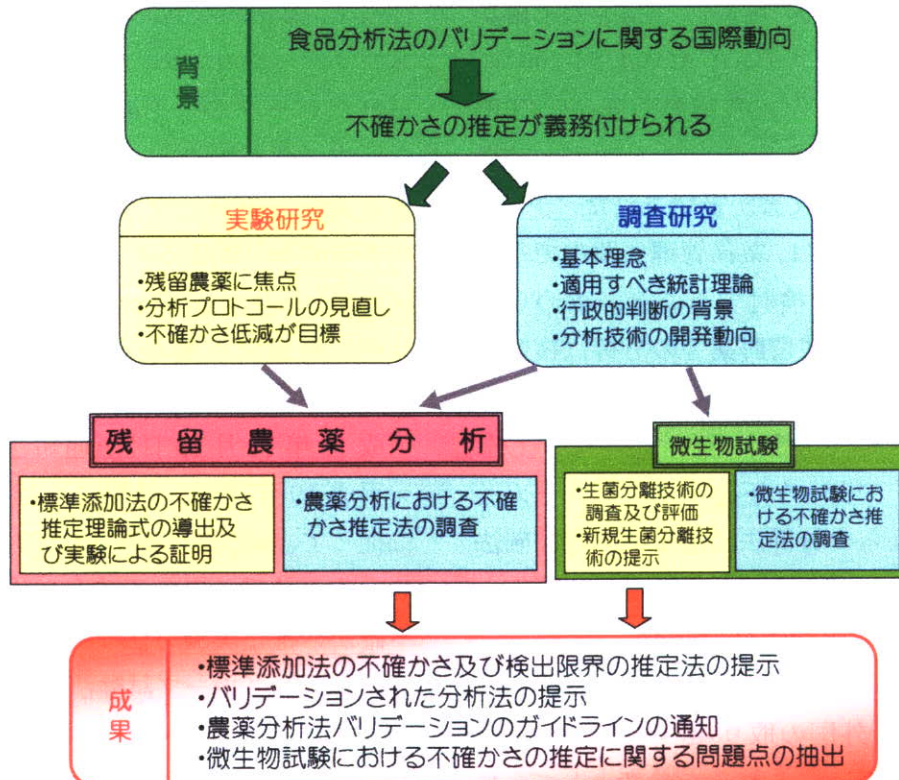
食品中に残留する農薬等の規格基準に係る分析法における不確実要素
に関する調査研究

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、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、これに基づく分析を、農薬10種、野菜5種の組み合わせについて実施し、その妥当性を実証した。また、特にLC/MS分析で通常採用されている標準添加法に対して、農薬15種をオレンジ及び大豆に添加して得た試料について、添加濃度と測定精度の関係を調べ、不確かさ推定法を提示した。微生物試験に関しては、非培養法と培養法を同じ基準でバリデーションするために重要な生菌分離技術について調査し、生菌分離装置開発のための基本設計仕様を決定した。各分担課題とも、所期の目標を達成し、科学技術的にも行政的にも有意義な成果を挙げた。

本研究のフローチャート



研究分担者

松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所

松岡 英明 東京農工大学

分担課題(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

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、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)」が作成された。また、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。

我が国においては、業務管理要領中で不確かさの推定方法を検討することが求められている。食品中の残留農薬等の分析は複雑なマトリクス中からの微量の物質の分析であり、煩雑な手順で分析が行われる。しかしながら、GUMのような不確かさに関するガイドでは、これらの分析法に適用できる評価法は扱われておらず、適切な不確かさの評価方法を検討することが急務である。

本研究では、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、これらを参考として、整合性・合理性のある食品中の残留農薬等の分

析結果の不確かさの推定法を検討する。

B. 研究方法

初年度である平成17年には、不確かさ推定に関する国際文書を収集し、食品中の残留農薬分析値に適した不確かさ推定方法を調査した。調査の結果、食品中の農薬等の分析値の不確かさ推定には、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。

トップダウンアプローチにより正しく不確かさを推定するためには、バリデーションを実施して適切な室内精度を求める必要がある。現在、我が国では食品中の農薬等の分析法をバリデートする方法が標準化されておらず、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。従って、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。そこで、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て、ガイドライン作成を試みた。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。

平成19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推定を試みた。

不確かさ推定実験方法

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) の添加回収実験により評価した。ガイドラインに従い, 大豆, バレイショ, ホウレンソウ, 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 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

不確かさに関する国際文書調査結果

Codex 「測定の不確かさに関するガイドライン(CAC/GL 54-2004)」では, 以下の事項を提言している。

1. 全ての分析結果に伴う測定の不確かさを推定すべきである。
2. 分析結果の測定の不確かさは多くの方法

で推定できる。特に ISO 及び EURACHEM が示した手順は良く知られている。これらの文書では, component-by-component アプローチ, 分析法バリデーションデータ, 内部品質管理データ, 技能試験データに基づいた手順を勧めている。他のデータが入手可能であり, 不確かさの推定に使用できるなら, ISO の component-by-component アプローチを採る必要はない。多くの場合, IUPAC/ISO/AOAC INTERNATIONAL 又は ISO5725 のプロトコルに従った, 多数の試験室と試料を用いた試験室間共同(コラボラティブ)試験の結果により, 不確かさを決定できる。

3. 測定の不確かさとその信頼レベルは, 結果の使用者(顧客)の要求に応じて, 提供されなくてはならない。

このガイドに従えば, 食品に係わる全ての分析結果に, 不確かさを付与しなくてはならず, 農薬の分析もその例外ではない。以下, CAC/GL 54-2004 で言及されている, GUM と Eurachem の文書内容を示す。

ISO 国際文書 計測における不確かさの表現のガイド

この文書は, ISO 及び他の 6 国際機関により作成された。表題 Guide to the expression of Uncertainty in Measurement から, GUM と略称されている。

GUM で与えられた不確かさの定義は, 「測定の結果に付随した, 合理的に測定量に結びつけられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ」である(2.2.3)。注として, 値のばらつきは標準偏差あるいは信頼水準を明示した区間の半分の値でも良いとされている。

不確かさの評価法としては A タイプと B

タイプの2つが示されている(2.3)。Aタイプは、一連の観測値の統計的解析によるものであり、Bタイプはその他の手段であり、以前の測定データ、一般的知識や経験、仕様、校正成績書のデータ等が挙げられている(4.3)。

GUMでは、結果に影響のある全ての成分について、AタイプあるいはBタイプの方法でその不確かさを推定し、それらを合成して不確かさを求める。成分毎の不確かさを合成し全体の不確かさを求める。この方法が、いわゆる component-by-component アプローチである。

EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Second Edition

分析測定における不確かさの求め方

一般に化学分析は物理計測よりも、測定のステップ数が多く、それぞれのステップの不確かさを見積もることが困難である場合もある。従って、GUMが推奨する

component-by-component による不確かさの計算が実際的でない場合がありうる。

EURACHEMとCITACが作成したこのガイドの序文では

「不確かさの評価に当たっては、分析者は、不確かさの要因となる可能性全てを、子細に観察しなければならない。一方、こういった詳細な検討にはかなりの労力を必要とするが、費やされる労力が不釣り合いに大きくなることは、非常に重要である。実際には、予備検討の段階で、最も重要な不確かさの要因のいくつかが直ちに見つけられるし、例で示すように、これらの要因を結合した不確かさの値の寄与が大部分を占め、ほとんど全体を支配している。」

と述べられており、極端に大きな労力を費やさず、重要な寄与の大きい成分を同定して不

確かさを求める方法を示している。このガイドでは、不確かさ推定は、以下の4つのステップに分けられる。

ステップ1 測定量の特定

ステップ2 不確かさの原因の同定

ステップ3 不確かさ成分の数値化

ステップ4 合成不確かさの計算

ステップ1では、測定量とそれが依存するパラメータ(測定される量、定数、校正の標準等)の関係を明確に捉え、ステップ2では不確かさの原因として可能性のある物を列挙する。この際に、その大きさを考える必要はない。

ステップ3で、それぞれの成分を数値化する。2つの方法が提示されている。

- ・個々の原因それぞれに起因する不確かさを評価した後、第8章に述べる方法により結合する。

あるいは

- ・分析法性能データを用いて、これらの原因の全てあるいは一部に起因する、不確かさへの結合した寄与を直接求める。

実際には、二つの方法の組み合わせが必要であり、便利でもある。

7.1.2 どちらの方式を用いるにしろ、不確かさ評価に必要な情報の大部分は、バリデーション結果、QA/QCデータ、分析法の性能チェックのために行われたその他の実験から、すでに得られていることが多い。このように、EURACHEMのガイドでは、分析法バリデーション実験等のデータを用いて、多くの分析操作の結合不確かさを直接求める方法が示されている。このようなデータのソースとして、技能試験結果、信頼性保証(QA)データ、理論的モデル等が挙げられている。

2004年には、CCPRにより「測定の不確かさ推定及び結果の確認」に関する文書が作成さ

れた。また、EUでは「分析結果、測定の不確かさ、回収率係数及びEU食品・飼料法令の規定間の関係に関する報告」を作成した。これらの文書は、EURACHEMのガイドを受け、測定に不確かさを付すことを提言すると共に、その求め方についても言及している。

JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME CODEX COMMITTEE ON PESTICIDE RESIDUES

Estimation of Uncertainty of Measurements and Confirmation of Results,

測定の不確かさ推定及び結果の確認

この文書は、ISO文書及びEURACHEMガイドを元にして、実際的で明確な行動指針を与えると共に、開発の進んでいない国にも適用可能であることを目指して作成された。

文書を作成した専門家会議は、CCPRに対し、次のような提言を行った。

- i. 残留分析のGLPに関する改訂ガイドラインに、農薬のスクリーニングと確認という2段階手順の考え方を取り入れる；
- ii. 結果報告に関する現行のガイドラインを見直し、確認とスクリーニング実験のデータとそれに伴う不確かさの組み合わせを含める；
- iii. 仮に確認された残留物の考え方、及び暴露評価研究におけるその使用について検討する；
- iv. 測定の不確かさ推定には、要素毎の解析[ボトムアップ]と分析法の精度[トップダウン]の2つの基本的方法論があることを認識し、実際的な理由から、残留農薬分析にはトップダウンアプローチを推奨する。
- v. 提案した、結果の不確かさ推定ガイドライン草案及び残留物の同定、確認、及び

定量における質量分析の利用を、現行の残留分析のGLPに関する改訂ガイドラインに組み入れ、加盟国の残留農薬試験室が測定の不確かさを決定し文書化することを支持する

- vi. 国際貿易における決定過程において、測定の不確かさを矛盾無く適用するためのガイドライン作成を、今後の作業として開始する。

提案のivでは、農薬分析の不確かさ測定において、実際的な理由から、トップダウンアプローチを推奨することを明言している。さらに、実際にトップダウンアプローチを適用する際の基礎として、

- ・分析法バリデーション
 - ・試験室の管理試料から得られた長期間にわたる精度
 - ・公表された文献データ
 - ・室間共同試験
- 等が挙げられている。

また、膨大な数の作物中の多数の残留物を分析する農薬分析においては、組み合わせの数は実際上無限となるため、個々の分析法／分析対象物／マトリックスの組み合わせ毎に不確かさを確立する代わりに、物理化学的性質および成分に基づき、分析する残留物と作物を代表するように、適切に選択した範囲の分析対象物とマトリックスを用いることを推奨している。

また、推定した不確かさが現実的かどうかを評価するために、多数のデータに基づいた、残留農薬分析の主要段階で期待される典型的な不確かさが、表として掲載されている。

分析結果、測定の不確かさ、回収率係数及びEU食品・飼料法令の規定間の関係に関する報告。

特に食品中の汚染物及び飼料中の望ましくない物質に関する規制に関連する事項

100	2	+/- 0.5
10	1	+/- 0.5

この報告書では、

1. 法令による限度値に関連して、結果の報告及び解釈において考慮される有効数字の桁数
2. 規定の解釈における分析の変動（あるいは測定の不確かさ）の取り扱い
3. 分析結果の計算及び報告における回収率補正の使用

に関する問題点を取り上げ、EU全体で食品規制の統一的な解釈が行われることを目指している。附属書には共通性の高い不確かさ推定法が示されているが、特定の方法が推奨されているわけではない。

さらに、現実的と考えられる不確かさの値が、化学分析と微生物分析について示されている。

化学分析の不確かさ

濃度	拡張不確かさ
100g/100g	4%
10g/100g	5%
1g/100g	8%
1g/kg	11%
100mg/kg	16%
10mg/kg	22%
1mg/kg	32%
< 100µg/kg	44%

微生物分析の不確かさ

カウント (実数)	カウント (常用対数)	拡張不確かさ
10000000	7	+/- 0.5
1000000	6	+/- 0.5
100000	5	+/- 0.5
10000	4	+/- 0.5
1000	3	+/- 0.5

不確かさと基準値への適合について

これまでに紹介した文書では、残留の測定値と対応する不確かさ区間がある時に、基準値(MRL)への適合を判断する考え方を示している。基準値が上限である場合、4つのケースが考えられる。

- i. 不確かさで限られた分析結果の下限が MRL より大きい。
- ii. 分析結果は MRL より大きいですが、不確かさの下限が MRL より小さい。
- iii. 分析結果は MRL より小さいですが、不確かさの上限が MRL より大きい。
- iv. 不確かさで限られた分析結果の上限が MRL より小さい。

この4つのケースにおいて、i と iv の判断は明らかであり、i は不適、iv は適合となる。間の ii と iii つまり、不確かさ区間の中に基準値がある場合には、いずれの文書でも適合となるという判断をしている。

分析法妥当性評価ガイドライン作成

個々の試験室がそれぞれの不確かさを推定する際には、共同試験を行うよりも、個々の試験室でバリデーションを行うことが必要となる。このような性能評価は、single-laboratory validation あるいは inhouse validation と呼ばれている。single-laboratory validation は、既にバリデートされた方法を導入する際にその方法が正しく使用されていることを保証する、あるいは共同試験のデータがない場合、正式な共同試験の実施が現実的ではない場合は、単一あるいは小数の試験室で分析法の性能を確認する際に行われる。既にバリデートされた方法を導入する場合

には、公表されているバリデーションデータと、その試験室での性能データが同等であることを示すことができる。比較する性能データは無い場合には、分析値の使用目的に照らして、分析法の性能が十分であると示すことが可能である。

single-laboratory validationの実施法については、IUPACが作製したガイドラインがあるが、全ての分析を対象としており、農薬分析に適用するためには具体的な指針とはなりがたく、残留農薬分析を対象とした分析方法評価のガイドラインが必要である。

類似の目的のガイドラインとして、「緊急時における畜水産食品中の新たな残留物質に関する検査法作成ガイドライン」がある。このガイドラインは、輸入畜水産食品中の新たな残留動物薬分析法開発を迅速に行うために、開発した分析法の評価方法と採用基準を試験法の開発者に対して示したものである。このガイドラインでは、想定される基準値レベルの添加回収試験を実施し、選択性（クロマト上の妨害の有無）、真度（回収率）、精度を推定することとしている。得られた回収率、精度の評価はTable 2に掲げた値と比較して行う。Table 2の評価基準は、Codex Committeeの値を参考としている。

また、EUは残留農薬分析手順の品質管理に関する文書(Quality control procedures for pesticide residues analysis)の一部として、分析法バリデーションのクライテリアを定めている(Table 3)。Table 2及び3に示した精度は若干数字が異なっているが、分析対象の濃度が低くなるにつれて許容される精度のRSDは大きくなる。Table 2に示す検査法作製ガイドラインでは、分析対象の濃度が低い状況では許容される回収率の幅が広がっているが、Table 3のEUのクライテリアでは、全ての濃度範囲で70~110%である。これらを参考に

して、対象農薬の濃度範囲毎に農薬分析方法の性能基準を定めた。

また、「緊急時における畜水産食品中の新たな残留物質に関する検査法作成ガイドライン」では対象となる残留物質及びマトリクスが決まった状態を想定していたが、残留農薬分析では多くの農作物に基準が設定されていることが多く、さらに一律基準を考えれば、全ての食品が対象となりうる。この状況で、農薬の分析法を評価する場合に、全ての農作物についてバリデーションを行うことは、実際上不可能であり、どのような作物を何種類選んで添加回収率等の性能を評価すべきかの指針が必要と考えられた。この点についても、上記EUの品質管理文書及びEUの残留分析法のガイダンスに記述があるのでこれを参考にし、我が国の残留農薬分析の実状を考慮して作成した。作成したガイドライン原案について、国内の残留農薬分析専門家の意見を集約し最終的な案とした。

単一試験室における農薬分析値の不確かさ推定

選択性

それぞれの作物のブランク試料で、測定の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 4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 5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の農薬と作物の組み合わせにおいて、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、フェニ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ェ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。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 6 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

平成 17 及び 18 年度研究結果に基づいて農薬等の分析法妥当性評価ガイドラインを制作し、これが平成 19 年 11 月に通知された。通知された方法に従って、有機リン系農薬グループ試験法の評価を行った。農薬 10 種類を選択し、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。

以上により、農薬分析値の不確かさを、単一試験室における妥当性評価結果から推定する方法が確立された。

Table 1 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 2 緊急時における畜水産食品中の新たな残留物質に関する検査法作成ガイドラインに示された分析法性能評価基準

濃度(ppm)	試行回数	回収率(%)	併行再現性(RSD%)	室内再現性(RSD%)
~ 0.001	5	50 ~120	30>	35>
0.001 ~ 0.01	5	60 ~120	25>	30>
0.01 ~ 0.1	5	70 ~110	15>	20>
0.1 ~	5	80 ~110	10>	15>

Table 3 Quality control procedures for pesticide residues analysis に示された分析法性能評価基準

濃度(ppm)	回収率(%)	併行再現性(RSD%)	
		RSD _A %*	RSD _L %**
0.001 ~ 0.01	70 ~110	30	35
>0.01 ~ 0.1	70 ~110	20	30
>0.1 ~ 1	70 ~110	15	20
>1	70 ~110	10	15

http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf

Table 4 妥当性確認分析結果

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
クオルピリホス	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
クオルピリホスメチル	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
フェニトロチオン	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
フェニトロチオン	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 5 真度 (回収率) 及び精度推定値

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

ばれいしよ

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