

Fig. 1 Flow chart of sample pretreatment for LC analysis.

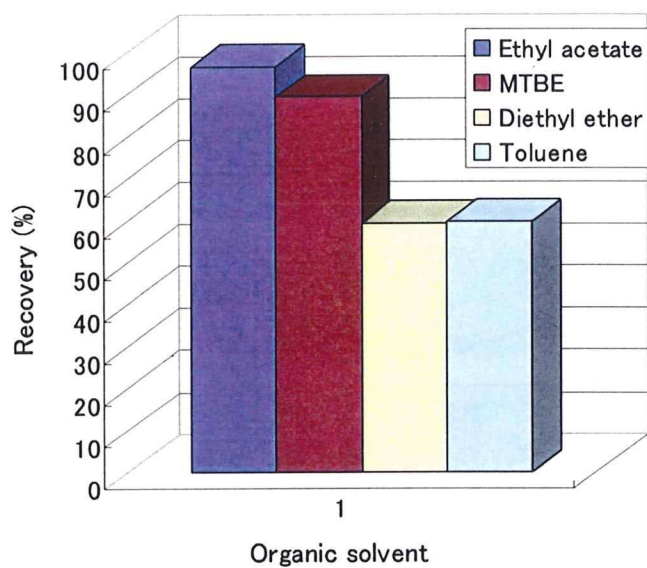


Fig. 2 Effect of organic solvent for the extraction on the recovery of CPA from food sample (liquid seasoning).

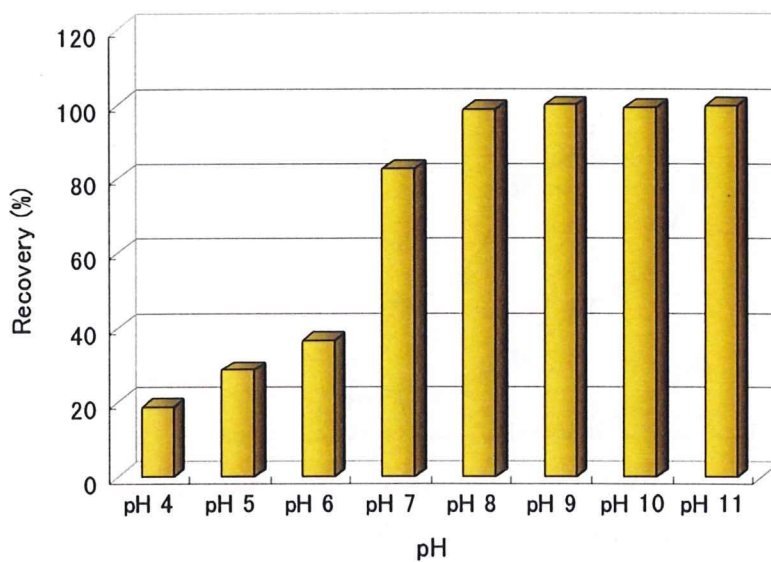


Fig. 3 Effect of pH for the extraction on the recovery of CPA from food sample (liquid seasoning).

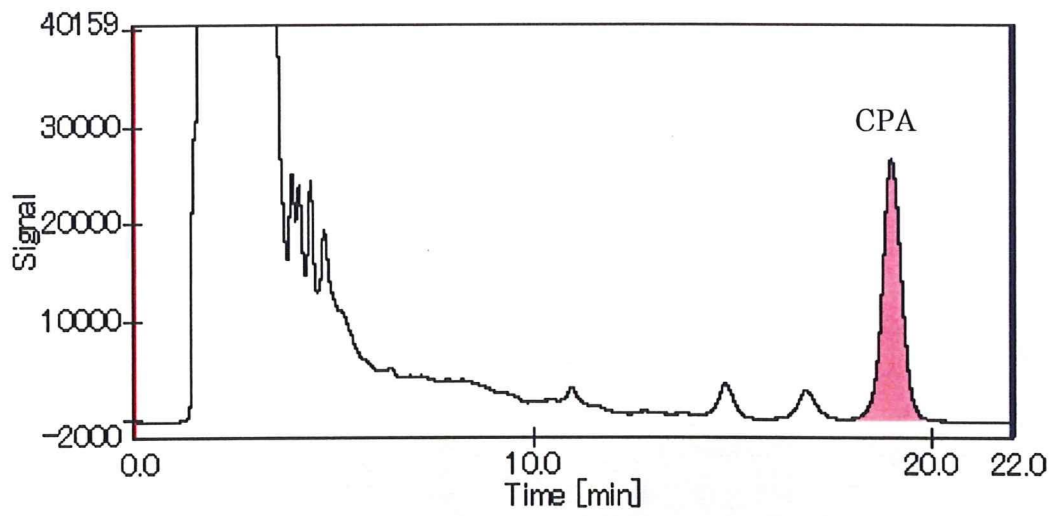


Fig.4 Typical chromatogram of liquid seasoning to which CPA was added

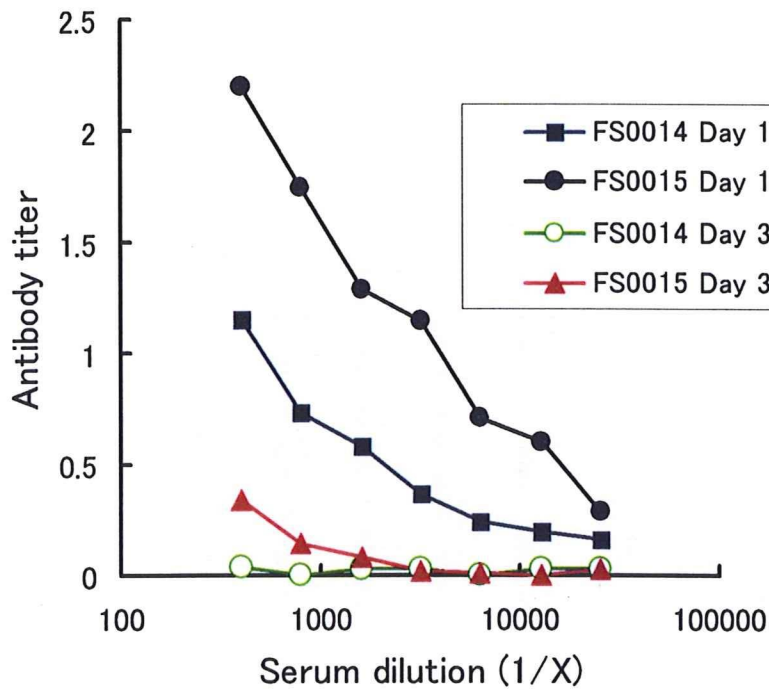


Fig.5 Anti CPA Ab titer check against free CPA Ab; Day 35 & 154 rabbit serum

Table 1. Content of CPA in liquid seasoning after inoculation of some kinds of *Penicillium commune*

<i>Penicillium commune</i>		Conc. in filtrate ($\mu\text{g/mL}$)	Conc. in fungal pellet ($\mu\text{g/g}$)
NRBC5763	Sample 1	ND	ND
	Sample 2	ND	ND
NRBC6237	Sample 1	0.1563	11.01
	Sample 2	0.3603	4.556
NRBC7224	Sample 1	ND	ND
	Sample 2	ND	ND
NRBC7746	Sample 1	ND	ND
	Sample 2	ND	ND
K-18	Sample 1	ND	ND
	Sample 2	ND	ND

One set of experiments was carried out for each sample.

Each sample was incubated for 2 months at 20°C.

ND: 0.02 $\mu\text{g/mL}$ (filtrate), 0.4 $\mu\text{g/g}$ (fungal pellet)

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 21 年度 分担研究報告書

残留農薬・動物用医薬品などの試験に係る標準品の品質評価と
精度管理体制の構築に関する研究

分担研究者 村山 三徳

平成21年度厚生労働化学研究費補助金（食品の安心・安全推進研究事業）
検査機関の信頼性確保に関する研究
分担研究報告

— 残留農薬標準品の溶解性及び安定性に関する研究 —

主任研究者 小島幸一 (財)食品薬品安全センター 所長
分担研究者 村山三徳 (社)食品衛生協会食品衛生研究所 課長
協力研究者 小林文亮、伊藤偵啓 (社)食品衛生協会食品衛生研究所
中澤智子、佐々木裕子 (社)山梨県食品衛生協会
尾崎 巖 (社)埼玉県食品衛生協会
藤巻照久、赤星 猛 神奈川衛生研究所

研究要旨

本研究では、現在、残留農薬測定に使用されている混合標準溶液中での各農薬の安定性並びに各検査機関における個別分析の実施時の、分析担当者による個別農薬の標準液の調整時に汎用される溶液への各農薬の溶解性について調べることを目的とし、下記の2課題について実施することとした。

研究実施課題

1. 残留農薬の一斉分析法として、行政試験で用いられている混合農薬標準品溶液中での農薬の安定性についての検討
2. 1. の混合標準液に使用されている各標準品を調査対象にして、個別残留農薬分析等で使用される農薬の溶解液への溶解性についての検討

本年度は、課題1の途中経過について報告する。

農薬混合標準液の4、4、40、60℃における保存試験の結果、20℃保存群では3ヶ月で2農薬、6ヶ月で4農薬、4℃保存群では3ヶ月で15農薬、6ヶ月で31農薬、40℃保存群では3ヶ月で2農薬、6ヶ月で21農薬、60℃保存群では3ヶ月で39農薬、6ヶ月で47農薬において10%以上の減少が認められた。

A. 研究目的

わが国における、食の安全・安心施策を推進するため、厚生労働省は、平成18年度に、ポジティブリスト制度を導入し、輸入食品に対しておよそ800種の残留農薬基準を設定した。また、検疫所並びに登録検査機関においては、海外から輸入される食品中の残留農薬レベルについてのモニタリング検査や輸入検査の実施を、また、地方自治体の衛生研究所等においては、国内市場の食品についての収去検査等の実施を、食の安全確保のリスク管理施策の一環として実施している。これらの検査の中でも、特に、輸入食品検査においては、違反の判定結果の精度の不確かさが2国間での貿易上の摩擦等が生じる危険性があることから、輸入食品検査に用いる検査法については、その精確さが厳しく求められている。

検査機関で得られる定量分析における検査結果は、基本的には、試薬メーカーで調製した標準液を用いるかあるいは試薬メーカーから購入した標準品を各自で調製して得られた標準液を用いて作成した検量線から求められることから、いずれの場合も、市販されている残留農薬標準品原末の純度¹⁾や安定性、あるいは、標準液調製時の溶解液への溶解性の良否、さらには、標準液の保存条件下での溶解性や安定性の良否は、検査結果の正確さに大きな影響を与えることとなる。

一方、検査機関では、混合農薬標準液についても独自で調製する場合も少なくないが、実際、各自調製した混合標準液中での各農薬の溶解性や安定性についての検証はほとんどなされないのが実状で

あり、また、厚生労働省の平成20年度食品安全行政講習会においては、国が開発した一斉分析法の留意点として、混合標準溶液中での農薬の安定性の検証が課題として挙げられており、混合標準溶液の安定性の検証の必要性が強く望まれている。

したがって、検査機関がより精確な検査結果を得るためには、試薬メーカー側からの使用者側への各残留農薬標準品の溶解液への溶解性や安定性に関する確かな情報の提供は責務であり、また、必須要件となる。

我々は、先に厚生労働省の委託試験として¹⁾、また、厚生労働科学補助金研究²⁾において、代表的な数十種の残留農薬標準品の純度試験を試みた結果、純度値が残留農薬分析用として要求されている標準品の純度規格を満たしていない標準品やメーカーの表示純度値とは異なる結果を示す標準品が数種認められ、標準品を提供する試薬メーカーでの表示の見直しや改善の必要性並びに標準品を使用している各検査機関への注意喚起の必要性について纏め、報告した。

そこで、平成20～22年度の本研究においては、課題1として、神奈川県行政の食品検査実施に係る検査実施標準作業書(SOPNo.25-10-11502)に採用されている76種の標準品に着目し、調製した混合標準液調整液中での各農薬の安定性について、また、課題2として、上記混合標準液調製に用いた76種の残余各残留農薬を活用し、検査機関の分析者が汎用している溶解液への溶解性についての検討を併せて実施することとした。

B. 研究方法

1. 残留農薬混合標準液中での残留農薬標準品の安定性についての検討(課題1)

1-1) 残留農薬混合標準液の調製

昨年度調製した残留農薬混合標準液に用いた標準品76種を表1-1~3に示した。

① 残留農薬混合標準液の調液(Fig. 1)

76種の農薬標準品に関しては、試薬販売メーカーが試験成績書として示している各残留農薬原体の純度保証値に基づき、純度補正し、絶対濃度として10mg/L(アセトン/ヘキサン(1:1 v/v)に溶解)になるように濃度を調整した。

② 溶解溶媒

残留農薬試験・PCB試験用(5000倍濃縮)アセトン(Lot No.010X1995)及びヘキサン(Lot. No.102U1636)(関東化学(株)製)を使用した。

③ 残留農薬混合標準液の頒布

調製した残留農薬76種の混合標準液については、混合、均質化し、調製後、一定量(2mL)ずつアンプルに分注した。

1-2) 混合標準液中での残留農薬の安定性に関する検討

① 残留農薬混合標準液

昨年度、1-1)に従い調製した76種の残留農薬混合標準液を用いた。

② 試薬等

アセトン：残留農薬試験・PCB試験用(5000倍濃縮)

ヘキサン：残留農薬試験・PCB試験用(5000倍濃縮)

アセトニトリ/ヘキサン(1:1 v/v)混合

液：アセトン及びヘキサンを1:1で混合した。

③ ガスクロマトグラフ質量分析計及び測定条件

i) ガスクロマトグラフ質量分析計：

西川計測社製精度管理・相対定量ソフトウェア NAGINATA を搭載したアジレント社製 Agilent 6890N GC 及び Agilent5975C MSD を使用した。

ii) NAGINATA 用測定条件

注入量：2 μ L

注入方法：スプリットレス

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

キャリアガス：定圧力モード

キャリアガス圧力：クロロピリホスメチルの保持時間が16.593分になるように自動校正

ページ時間：2分

カラム：HP-5MS 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ L

昇温条件：70 $^{\circ}$ C(2分) \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 150 $^{\circ}$ C \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 200 $^{\circ}$ C \rightarrow 8 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 280 $^{\circ}$ C(10分) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(0分)

ポストラン：300 $^{\circ}$ C(5分)

GCインターフェイス温度：280 $^{\circ}$ C

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

四重極温度：150 $^{\circ}$ C

測定モード：Scan(m/z 35~550)、SIM

④ 試験法

絶対濃度として10mg/L(アセトン/ヘキサン(1:1 v/v)に溶解)に調製した混合標準溶液を、-20 $^{\circ}$ C、4 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ C及び60 $^{\circ}$ Cの各保存温度で3ヶ月、6ヶ月及び9ヶ月保存後、各保存液中の農薬をGC/MSで測定する。

⑤ 安定性の確認・評価方法

GC/MS は NAGINATA クライテリア サンプルにより、装置状態を一定水準に保つことができる。そのため、測定時期が異なっても機器の変動が一定の範囲内であると考えられ、各農薬は保存期間及び保存温度の設定条件毎に試料数を $n=5$ として面積値を測定する。

2. 残留農薬標準品の汎用溶解液への溶解性についての検討 (課題 2)

1) 残留農薬標準品

試験には、1-1) で得られた残余の残留農薬標準品原末を用いた。

2) 試薬

アセトニトリ/ヘキサン (1 : 1) 混合液 : アセトニトリル及びヘキサンは、残留農薬分析用を使用した。

3) ガスクロマトグラフと分析条件 検査機関で用いたガスクロマトグラフと分析条件 (代表例)

ガスクロマトグラフ : 島津製作所 GC-2010

検出器 : FID

カラム : DB-5 ID0.25 mm x 30 cm (0.25 μ m)

オープン温度 : 50°C (1 min) \cdots 25°C /min \cdots 125°C \cdots 300°C (10°C/min)

注入口温度 : 250°C

検出器温度 : 300°C

注入法 : スプリットレス

4) 試験法

① 農薬標準原液の調製手順 (溶解性の確認用)

i) 農薬標準原液の調製

残留農薬標準品原体、10mg を精密にメスフラスコ (10mL) に秤量し ($n=3$)、

アセトン/ヘキサン (1 : 1 v/v) に溶解 (タッチミキサーで約 20 秒間、攪拌) 後、定容 (1000 μ g/mL 相当) にし、農薬標準原液を作製する。ついで、農薬標準原液を遠心分離 (3000rpm x15 分) 後、溶液をスクリーキャップ付きスピッツ管に移す。スピッツ管は、アルミホイルで全体を巻き、遮光して、4°C 及び -20°C 下で、1ヶ月、3ヶ月間、冷蔵庫又は冷凍庫に保管する。

なお、この農薬標準原液調製時点において、溶解状態を目視での確認を行う。

ii) 低濃度農薬標準液調製 (基準液)

初期調製時に、i) とは別に、残留農薬標準品原体、10mg をメスフラスコ (1000mL) に精密に秤量 ($n=3$) 後、アセトン/ヘキサン (1:1 v/v) で溶解 (約 30 秒間、手で振り、攪拌)、定容し、得られた希釈農薬標準液 (溶解性における比較基準液とする) を GC 測定 ($n=3$) に供する。

iii) GC/MS 測定による繰り返し測定における精度の確認

溶解性確認試験の開始に先立ち、安定性が高いことが知られている代表的な農薬を用いて、10 μ g/mL レベルのアセトン/ヘキサン溶解液を調製し、3日間の繰り返し測定 ($n=5$ 、3日間) を行い、室内精度を求める (相対標準偏差として 2% 以内を測定変動の許容基準の目安とする)。

iv) GC による保存農薬標準原液における溶解レベルについての確認

調製初期に作製した農薬標準原液 (1000 μ g/mL) については、スピッツ管へ採取した 0.5mL 溶液を、シリンジフィ

ルター（メッシュ 20 μ m）でろ過した後、また、4℃及び-20℃での保存した各農薬標準原液については、測定時（1ヶ月、3ヶ月）ごとに、一旦、スピッツ管を室温状態に戻した後（1時間程度室温放置後）に、標準原液の一部（約0.5mL）をそれぞれ採取し、この溶液をシリンジフィルター（メッシュ 20 μ m）でろ過した後、アセトン/ヘキサン(1:1 v/v)で100倍に希釈、定容し、測定用試料（10 μ g/mL相当）とする。この測定用試料をGC測定（n=3）に供する。

なお、保存液については、一旦、スピッツ管を室温状態に戻した後（1時間程度室温放置後）に所定の0.5mLを採取する。また、各GC測定に際しては、2.④iii)で繰り返し測定試験に用いた安定性の高い農薬の低濃度溶液（10 μ g/mL レベル、4℃保存）を併行して測定を行い（n=3）、各採取時期での機器感度の変動についても確認する。

v) 農薬標準原液の保存時の取り扱い
測定用溶液 0.5mL を採取した後の残りの農薬標準原液の保管操作に当たっては、それぞれ、採取後、速やかに4℃及び-20℃の保管庫へ戻し保管を継続する。

vi) 溶解性の評価と手順

a) 溶解性の比較

①農薬標準原液の調製初期、4℃及び-20℃保存後（1ヶ月、3ヶ月）の農薬標準原液それぞれについて、遠心分離後の又はフィルターろ過後に、結晶等の残渣物あるいは析出物等の有無を目視で確認する。

②試験開始時煮調製した農薬標準原液（1000 μ g/mL）及び各保存時期の農薬標準

原液それぞれから採取した一定量の溶液（0.5mL）を100倍希釈して得られる各測定用希釈標準液（10 μ g/mL レベル）と調製初期に、直接アセトン/ヘキサン（1:1）により1000倍希釈して得られた低濃調製溶液（10 μ g/mL レベル）とのGC測定結果（n=3、ピーク面積）の比較を行う。

b) 溶解性の評価

調製初期の測定値（ピーク面積）と各保存時期における保存液（4℃、-20℃）のそれぞれの測定値（ピーク面積）の差（2%以上の時）の比較により溶解性の良否状態を評価する。各測定結果のばらつきが大きく、差の判定が明確に出来ない時には、有意差検定に付す。

C. D. 研究結果・考察

1. 残留農薬混合標準液中での残留農薬標準品の安定性についての検討（課題1）

農薬混合標準液の6ヶ月までの経時変化測定結果を表2、3-1、2に示した。表2-1、2は定量値（ng/mL、小数点以下四捨五入）、表3-1、2は調製直後の濃度を100とした相対値（小数点以下2桁目を四捨五入）である。

10%以上の減少が認められたのは、-20℃保存群では3ヶ月で2農薬、6ヶ月で4農薬、4℃保存群では3ヶ月で15農薬、6ヶ月で31農薬、40℃保存群では3ヶ月で2農薬、6ヶ月で21農薬、60℃保存群では3ヶ月で39農薬、6ヶ月で47農薬であった。

保存温度が低いほど安定である傾向はあるが、4℃保存群は40℃保存群よりも

10%以上減少した農薬の数が多い。ただし、4℃保存群の4農薬については、3ヶ月で10%以上減少したものの、6ヶ月目の減少は10%未満となっており、今後の推移を確認後、解析する。

2. 残留農薬標準品の汎用溶解液への溶解性についての検討(課題2)

B. 研究方法に従い継続中である。

オクタノール/水分係数等の溶解性を示すパラメーターと絡めて解析を行う予定である。

E. 結論

農薬混合標準液の4、4、40、60℃における保存試験の結果、-20℃保存群では3ヶ月で2農薬、6ヶ月で4農薬、4℃保存群では3ヶ月で15農薬、6ヶ月で31農薬、40℃保存群では3ヶ月で2農薬、6ヶ月で21農薬、60℃保存群では3ヶ月で39農薬、6ヶ月で47農薬において10%以上の減少が認められた。

F. 健康危機情報 なし

G. 研究発表

1. 論文発表等

1) 遠藤 明、松木容彦、小林文亮、伊藤偵浩、中澤裕之、斉藤貢一、藤巻照久、高橋淳子：食品の安心・安全確保推進研究事業—検査機関における信頼性確保に関する研究、厚生労働科学補助研究費(平

成17-19年)

2) Sakai, T., Hitomi, T., Sugaya, K., Kai, S., Murayama, M. and Maitani, T.: Determination Method for Ractopamine in Swine and Cattle Tissues Using LC/MS, J. Food Hyg. Soc. Japan, 48, 144-147 (2007)

3) 藤田和弘, 仲西亜希子, 石原三知代, 伊藤裕信, 中村宗知, 渡井正俊, 谷口誠, 村山三徳: LC-MS/MSによる畜水産食品中のピコザマイシンの定量, 食衛誌, 50, 52-57 (2009)

2. 学会発表

1) 村山三徳: 残留動物用医薬品の試験法 ポジティブリスト制への対応, 日本食品衛生学会第96回学術講演会 (2008.9.18)

2) 坂井隆敏, 村山三徳, 根本 了, 松田りえ子: 国産牛中のヒドロコルチゾン含有量実態調査, 日本食品衛生学会第97回学術講演会 (2009.5.14)

3) 村山三徳: 有害物質とその検査方法および運用について, 輸入食品検査検討会(2009.5.27)

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 - 1 農薬混合標準液の原料、原料純度及び目標仕込み量（純度補正值）

No.	原 料	原料メーカー	Lot No.	純度 (%)	純度補正值 (mg)
1	<i>p, p'</i> -DDD	Dr. Ehrenstorfer	51021	98.0	30.6
2	<i>p, p'</i> -DDE	Dr. Ehrenstorfer	71205	98.5	30.5
3	α -BHC	Dr. Ehrenstorfer	70830	97.5	30.8
4	β -BHC	Dr. Ehrenstorfer	50405	98.4	30.5
5	γ -BHC	Dr. Ehrenstorfer	51031	98.5	30.5
6	δ -BHC	Dr. Ehrenstorfer	51128	99.0	30.3
7	アクリナトリン	Dr. Ehrenstorfer	70830	96.5	31.1
8	アラクロール	Dr. Ehrenstorfer	51102	99.5	30.2
9	イソプロカルブ	Dr. Ehrenstorfer	80118	99.5	30.2
10	エスプロカルブ	関東化学(株)	810X7110	99.9	30.0
11	エトプロホス	Dr. Ehrenstorfer	70402	93.0	32.3
12	カズサホス	Dr. Ehrenstorfer	80114	98.5	30.5
13	カフェンストロール	関東化学(株)	703X7102	99.5	30.2
14	キナルホス	Dr. Ehrenstorfer	80104	96.0	31.3
15	クレソキシムメチル	Dr. Ehrenstorfer	91129	98.0	30.6
16	クロルピリホス	Dr. Ehrenstorfer	60110	98.5	30.5
17	クロルフェンビンホス	Dr. Ehrenstorfer	70413	95.5	31.4
18	クロルプロファム	関東化学(株)	904X7110	99.6	30.1
19	クロルベンジレート	Dr. Ehrenstorfer	50503	96.5	31.1
20	ジエトフェンカルブ	Dr. Ehrenstorfer	50623	97.0	30.9
21	シハロトリン	和光純薬工業(株)	ALQ8567	99.7	30.1
22	シフルトリン	Dr. Ehrenstorfer	60303	97.5	30.8
23	シプロコナゾール	Dr. Ehrenstorfer	61117	99.0	30.3
24	シペルメトリン	Dr. Ehrenstorfer	70416	92.0	32.6
25	ジメトエート	Dr. Ehrenstorfer	70927	98.0	30.6
26	シメトリン	関東化学(株)	709X7106	99.8	30.1
27	ダイアジノン	Dr. Ehrenstorfer	70320	96.0	31.3
28	チオメトン	Dr. Ehrenstorfer	71010	46.0	65.2
29	チフルザミド	和光純薬工業(株)	ALM0728	100.0	30.0
30	テトラコナゾール	Dr. Ehrenstorfer	61114	98.0	30.6
31	テニルクロール	関東化学(株)	011X1398	100.0	30.0
32	テブコナゾール	Dr. Ehrenstorfer	80418	98.8	30.4
33	テブフェンピラド	Dr. Ehrenstorfer	70629	99.5	30.2
34	テフルトリン	Dr. Ehrenstorfer	60207	98.0	30.6

表 1 - 2 農薬混合標準液の原料、原料純度及び目標仕込み量（純度補正值）

No.	原 料	原料メーカー	Lot No.	純度 (%)	純度補正值 (mg)
35	デルタメトリン	Dr. Ehrenstorfer	71206	99.0	30.3
36	トラロメトリン	Dr. Ehrenstorfer	80228	90.5	33.1
37	トリアジメノール	Dr. Ehrenstorfer	61212	98.0	30.6
38	トリアゾホス	Dr. Ehrenstorfer	80131	78.0	38.5
39	トリフルラリン	関東化学(株)	012X1474	99.8	30.1
40	パクロブトラゾール	Dr. Ehrenstorfer	70618	98.5	30.5
41	パラチオンエチル	Dr. Ehrenstorfer	70606	99.0	30.3
42	パラチオンメチル	Dr. Ehrenstorfer	60120	98.5	30.5
43	ハルフェンプロックス	Dr. Ehrenstorfer	70309	98.5	30.5
44	ビテルタノール	Dr. Ehrenstorfer	81104	98.5	30.5
45	ビフェントリン	Dr. Ehrenstorfer	70821	99.5	30.2
46	ピラクロホス	関東化学(株)	906X7137	99.3	30.2
47	ピリプチカルブ	関東化学(株)	804X7105	99.6	30.1
48	ピリプロキシフェン	Dr. Ehrenstorfer	60720	99.0	30.3
49	ピリミノバックメチル (E体)	和光純薬工業(株)	TFS9854	99.7	30.1
50	ピリミノバックメチル (Z体)	和光純薬工業(株)	TFS9855	99.1	30.3
51	ピリミホスメチル	Dr. Ehrenstorfer	60505	99.0	30.3
52	フェナリモル	関東化学(株)	706X7101	99.9	30.0
53	フェニトロチオン	Dr. Ehrenstorfer	60920	98.0	30.6
54	フェンチオン	Dr. Ehrenstorfer	80714	97.3	30.8
55	フェントエート	Dr. Ehrenstorfer	71009	96.6	31.1
56	フェンバレレート	Dr. Ehrenstorfer	50630	98.0	30.6
57	フェンプロパトリン	Dr. Ehrenstorfer	70301	99.5	30.2
58	ブタクロール	関東化学(株)	909X1526	99.1	30.3
59	ブタミホス	関東化学(株)	708X7110	99.2	30.2
60	フルジオキサニル	関東化学(株)	006X1233	99.9	30.0
61	フルシトリネート	Dr. Ehrenstorfer	71210	92.0	32.6
62	フルトラニル	Dr. Ehrenstorfer	60512	99.5	30.2
63	フルバリネート	関東化学(株)	905X7101	98.0	30.6
64	プレチラクロール	関東化学(株)	008X1499	99.8	30.1
65	プロピコナゾール	関東化学(株)	904X7104	99.6	30.1
66	ヘキサコナゾール	Dr. Ehrenstorfer	81013	97.0	30.9

表 1 - 3 農薬混合標準液の原料、原料純度及び目標仕込み量（純度補正值）

No.	原 料	原料メーカー	Lot No.	純度 (%)	純度補正值 (mg)
67	ペルメトリン	Dr. Ehrenstorfer	80311	94.0	31.9
68	ペンコナゾール	Dr. Ehrenstorfer	70307	99.2	30.2
69	ペンディメタリン	関東化学(株)	712X7101	99.2	30.2
70	ホサロン	関東化学(株)	102U1764	99.3	30.2
71	ホスチアゼート	Dr. Ehrenstorfer	70618	96.5	31.1
72	マラチオン	Dr. Ehrenstorfer	70328	99.0	30.3
73	メトラクロール	関東化学(株)	909X1525	99.9	30.0
74	メフェナセット	関東化学(株)	012X1278	99.8	30.1
75	メプロニル	関東化学(株)	807X7102	99.9	30.0
76	レナシル	Dr. Ehrenstorfer	80318	99.0	30.3

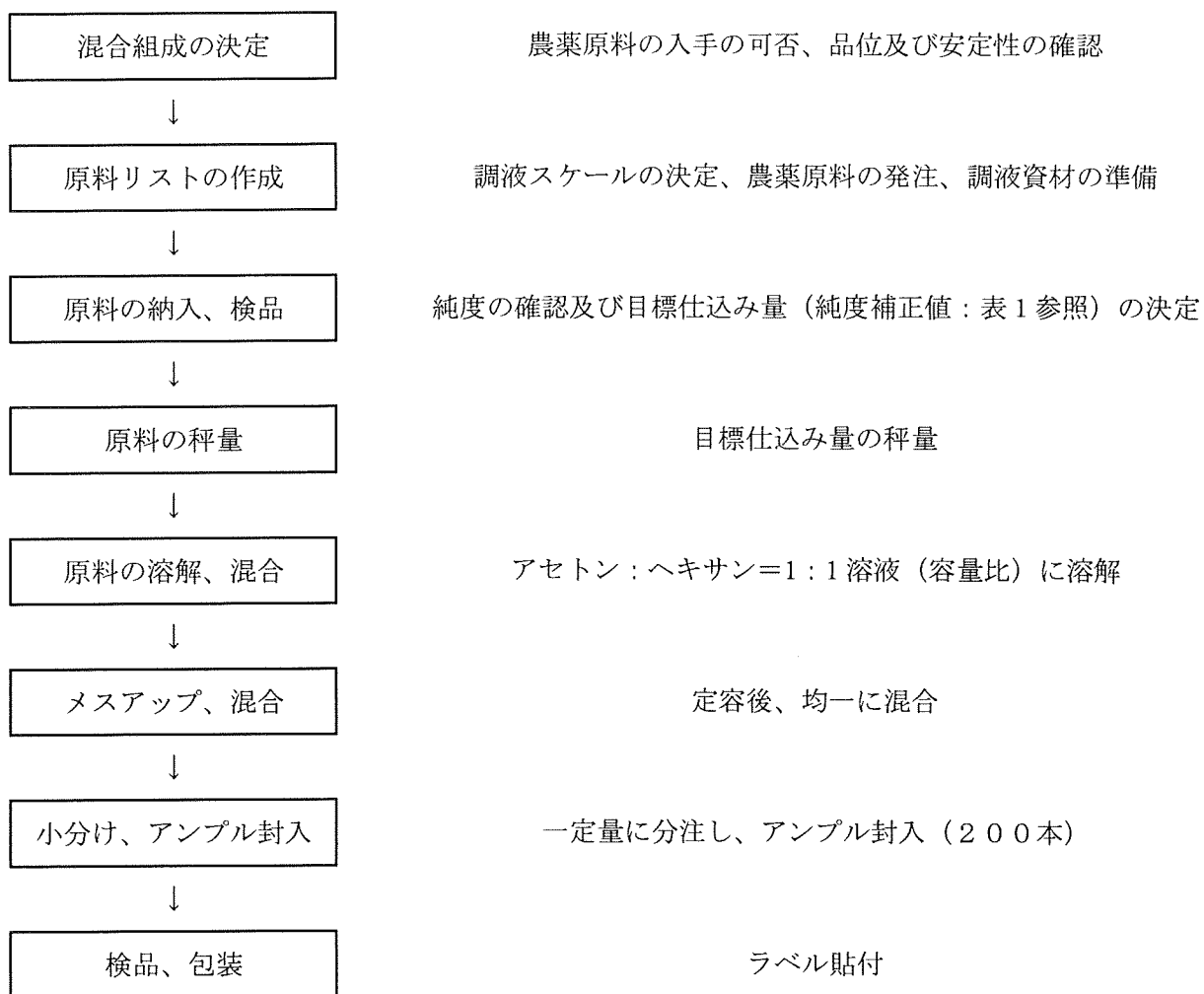


Fig.1 農薬混合標準液（76種）調液フロー

表 2 - 1 農薬混合標準液の経時変化：定量結果(n=5 平均値、ng/mL)

No.	保存期間(月)	0	3				6			
	保存温度(°C)		-20	4	40	60	-20	4	40	60
	農薬									
1	DDD-p,p'	1063	1009	1010	1009	1103	1028	1011	1016	1073
2	DDE-p,p'	1062	998	986	986	1004	997	966	975	981
3	BHC-a	1068	995	964	970	1023	1035	1029	1032	1033
4	BHC-b	1066	1002	977	981	1016	1021	996	1004	1017
5	BHC-c	1069	1001	971	977	1026	1040	1039	1039	1040
6	BHC-d	1066	1003	975	981	1017	1021	1022	1020	1032
7	acrinathrin	1065	987	958	1009	573	984	958	974	390
8	alachlor	1073	988	973	985	953	1015	991	994	936
9	isoprocarb	1086	1016	1013	1037	1053	1067	1057	1055	1092
10	esprocarb	1070	993	982	997	586	998	963	971	528
11	ethoprophos	1091	1009	1000	1035	950	1020	981	993	950
12	cadusafos	1088	1007	1011	1019	930	1020	994	998	912
13	cafenstrole	1083	1029	1017	1033	1086	1027	994	1002	1094
14	quinalphos	1070	1008	1001	1013	591	1015	991	995	371
15	kresoxim-methyl	1064	1011	1018	1018	1036	1007	982	984	984
16	chlorpyrifos	1067	1001	994	1001	917	1010	983	988	884
17	chlorfenvinphos-E	1073	1004	996	1023	980	1015	985	992	946
	chlorfenvinphos-Z	1074	1004	996	1023	980	1015	985	992	946
18	chlorpropham	1086	1041	1052	1048	1063	1023	993	998	1043
19	chlorobenzilate	1069	1015	1025	1033	1114	1006	974	984	1060
20	diethofencarb	1074	1002	991	1036	861	1007	967	971	870
21	cyhalothrin @1	1065	1007	996	1013	1005	1018	999	1007	994
	cyhalothrin @2	1069	1013	1012	1028	1016	1026	1012	1007	996
22	cyfluthrin @1	1071	986	950	1001	888	984	947	960	831
	cyfluthrin @2	1073	993	950	1008	882	986	945	959	821
	cyfluthrin @3	1069	988	934	1021	895	977	945	953	844
	cyfluthrin @4	1078	990	971	1002	910	1003	975	978	866
23	cyproconazole	1066	1014	1011	1037	1073	1004	954	962	1037
24	cypermethrin @1	1070	1010	973	1003	886	1038	1001	1014	855
	cypermethrin @2	1075	989	946	1001	871	985	943	952	818
	cypermethrin @3	1077	976	936	1005	1079	984	950	956	1083
	cypermethrin @4	1079	990	950	1019	988	1120	1106	1106	911
25	dimethoate	1075	1026	1001	1019	772	1026	1003	998	718
26	simetryn	1069	1025	1008	1022	317	1001	966	961	305
27	diazinon	1072	978	957	993	751	1000	963	971	609
28	thiometon	1068	998	967	953	5	1007	971	884	9
29	thifluzamide	1065	1001	1014	1027	1080	1027	1003	1005	1078
31	thenylchlor	1065	1017	1028	1022	944	1024	996	997	877
32	tebuconazole	1066	1019	1018	1041	1066	999	946	956	1035
33	tebufenpyrad	1067	1011	1020	1015	986	1004	972	977	949
34	tefluthrin	1069	981	965	981	994	1005	978	980	987
35	deltamethrin	1074	988	914	992	885	985	942	960	815
37	triadimenol @1	1069	978	933	979	966	956	904	923	966
	triadimenol @2	1058	981	938	980	953	988	948	964	1013
38	triazophos	1072	1017	1000	1025	966	1008	970	977	944
39	trifluralin	1084	984	953	1017	199	1005	964	984	13
40	paclobutrazol	1051	972	946	994	985	964	917	931	985

表 2 - 2 農薬混合標準液の経時変化：定量結果(n=5 平均値、ng/mL)

No.	保存期間(月)	0	3				6			
	保存温度(°C)		-20	4	40	60	-20	4	40	60
農薬										
41	parathion	1063	979	953	995	320	994	960	970	104
42	parathion-methyl	1071	973	932	990	326	1001	969	962	104
43	halfenprox	1078	986	873	938	618	970	907	916	593
44	bitertanol @1	1071	991	925	990	1019	910	843	867	1049
	bitertanol @2	1056	943	1002	1046	1054	1018	1074	1046	1101
45	bifenthrin	1065	1006	1011	1020	1028	1000	969	977	994
46	pyraclofos	1091	1020	991	1032	1074	995	945	953	1037
47	pyributicarb	1063	1003	1008	1018	2	999	968	970	2
48	pyriproxyfen	1078	1028	1023	1036	1073	993	955	970	1045
49	pyriminobac-methyl-	1066	1021	1032	1039	1099	1006	975	984	1071
50	pyriminobac-methyl-	1063	1007	1013	1034	1126	1004	970	982	1080
51	pirimiphos-methyl	1066	998	983	999	782	1010	983	985	715
52	fenarimol	1072	1015	1019	1016	1026	1005	974	982	977
53	fenitrothion	1068	983	951	999	566	1004	970	967	349
55	phenthoate	1079	1014	980	990	841	1010	984	986	831
56	fenvalerate @1	1076	986	954	1009	1026	1007	956	976	1051
	fenvalerate @2	1093	1005	965	1021	1016	1019	983	977	1032
57	fenpropathrin	1068	1019	1038	1017	1053	1038	1028	1027	1028
58	butachlor	1063	995	979	997	975	1018	994	997	953
59	butamifos	1067	977	958	1006	80	997	957	967	38
60	fludioxonil	1094	1033	1027	1020	893	1011	993	983	863
61	flucythrinate @1	1077	993	954	1013	1012	991	955	965	1019
	flucythrinate @2	1075	1002	964	1018	1028	994	963	975	1029
62	flutolanil	1072	1009	1007	1018	992	1006	980	988	984
63	fluvalinate @1	1081	964	882	1008	987	959	905	927	1009
	fluvalinate @2	1089	993	950	1004	994	1004	971	982	1009
64	pretilachlor	1071	999	999	1004	956	1021	1007	1004	943
65	propiconazole @1	1060	989	986	1031	1113	964	894	920	1072
	propiconazole @2	1061	1011	1026	1029	1084	997	957	964	1030
66	hexaconazole	1075	1000	989	1024	1000	997	959	972	982
67	permethrin @1	1071	1018	1015	1013	946	992	960	968	867
	permethrin @2	1075	1021	1025	1018	948	1002	972	980	871
68	penconazole	1062	1005	993	1021	1006	1000	961	971	959
69	pendimethalin	1067	981	962	1008	219	1008	974	984	22
70	phosalone	1068	1008	981	1012	904	997	957	965	892
71	fosthiazate @1	1085	997	981	1032	925	1028	980	995	933
	fosthiazate @2	1069	1018	1013	1039	943	1037	964	1008	923
72	malathion	1063	984	972	996	879	1018	988	986	848
73	metolachlor	1068	997	987	1003	994	1008	980	989	966
74	mefenacet	1092	1028	1021	1038	1066	1011	976	987	917
75	mepronil	1076	1024	1030	1040	1091	1006	975	984	1066
76	lenacil	1076	1034	1038	1042	899	1010	975	978	835

表 3 - 1 農薬混合標準液の経時変化：定量結果(調製直後を 100 とする)

No.	保存期間(月) 保存温度(°C) 農薬	0	3				6			
			-20	4	40	60	-20	4	40	60
1	DDD-p,p'	100	94.9	95.0	95.0	103.8	96.7	95.2	95.7	101.0
2	DDE-p,p'	100	94.0	92.8	92.9	94.5	93.9	91.0	91.8	92.3
3	BHC-a	100	93.2	90.3	90.9	95.8	97.0	96.4	96.6	96.8
4	BHC-b	100	93.9	91.7	92.0	95.3	95.8	93.5	94.2	95.4
5	BHC-c	100	93.7	90.9	91.4	96.0	97.3	97.3	97.2	97.3
6	BHC-d	100	94.1	91.5	92.0	95.4	95.8	95.8	95.7	96.8
7	acrinathrin	100	92.7	90.0	94.8	53.8	92.4	90.0	91.5	36.6
8	alachlor	100	92.1	90.7	91.8	88.8	94.6	92.4	92.7	87.2
9	isoprocarb	100	93.5	93.2	95.5	96.9	98.2	97.3	97.1	100.5
10	esprocarb	100	92.8	91.8	93.2	54.8	93.3	90.0	90.7	49.3
11	ethoprophos	100	92.5	91.7	94.9	87.1	93.5	89.9	91.0	87.1
12	cadusafos	100	92.6	93.0	93.6	85.5	93.7	91.4	91.7	83.8
13	cafenstrole	100	95.0	93.9	95.4	100.3	94.9	91.8	92.5	101.0
14	quinalphos	100	94.1	93.5	94.7	55.2	94.8	92.6	92.9	34.6
15	kresoxim-methyl	100	95.0	95.7	95.7	97.4	94.6	92.3	92.5	92.5
16	chlorpyrifos	100	93.8	93.1	93.8	85.9	94.6	92.1	92.6	82.8
17	chlorfenvinphos-E	100	93.6	92.8	95.4	91.3	94.6	91.8	92.5	88.2
	chlorfenvinphos-Z	100	93.5	92.7	95.3	91.2	94.5	91.7	92.4	88.2
18	chlorpropham	100	95.9	96.9	96.6	97.9	94.2	91.4	91.9	96.1
19	chlorobenzilate	100	94.9	95.9	96.6	104.2	94.0	91.1	92.0	99.1
20	diethofencarb	100	93.3	92.2	96.4	80.1	93.8	90.1	90.4	81.0
21	cyhalothrin @1	100	94.6	93.5	95.1	94.4	95.6	93.8	94.5	93.4
	cyhalothrin @2	100	94.8	94.7	96.2	95.0	96.0	94.7	94.2	93.2
22	cyfluthrin @1	100	92.1	88.6	93.4	82.9	91.9	88.4	89.7	77.6
	cyfluthrin @2	100	92.5	88.5	93.9	82.2	91.9	88.1	89.4	76.5
	cyfluthrin @3	100	92.4	87.3	95.5	83.8	91.4	88.4	89.2	79.0
	cyfluthrin @4	100	91.8	90.1	92.9	84.4	93.0	90.4	90.7	80.3
23	cyproconazole	100	95.1	94.8	97.3	100.6	94.2	89.5	90.3	97.3
24	cypermethrin @1	100	94.4	90.9	93.7	82.8	97.0	93.6	94.8	80.0
	cypermethrin @2	100	92.1	88.0	93.1	81.0	91.6	87.7	88.6	76.1
	cypermethrin @3	100	90.6	86.9	93.4	100.2	91.4	88.2	88.8	100.6
	cypermethrin @4	100	91.7	88.0	94.4	91.5	103.8	102.5	102.5	84.4
25	dimethoate	100	95.4	93.1	94.8	71.8	95.4	93.3	92.9	66.8
26	simetryn	100	95.8	94.3	95.6	29.6	93.6	90.3	89.9	28.6
27	diazinon	100	91.2	89.2	92.6	70.1	93.3	89.8	90.6	56.8
28	thiometon	100	93.4	90.6	89.2	0.4	94.3	91.0	82.8	0.8
29	thifluzamide	100	94.0	95.3	96.5	101.5	96.5	94.2	94.4	101.2
31	thenylchlor	100	95.4	96.5	96.0	88.6	96.1	93.5	93.6	82.4
32	tebuconazole	100	95.6	95.5	97.7	100.0	93.7	88.8	89.7	97.1
33	tebufenpyrad	100	94.7	95.6	95.1	92.3	94.1	91.1	91.6	88.9
34	tefluthrin	100	91.8	90.3	91.8	93.0	94.0	91.5	91.7	92.3
35	deltamethrin	100	92.0	85.1	92.4	82.4	91.7	87.7	89.4	75.8
37	triadimenol @1	100	91.5	87.3	91.6	90.4	89.5	84.6	86.4	90.4
	triadimenol @2	100	92.7	88.7	92.6	90.1	93.4	89.6	91.1	95.8
38	triazophos	100	94.9	93.3	95.7	90.1	94.0	90.5	91.2	88.1
39	trifluralin	100	90.8	88.0	93.8	18.4	92.8	89.0	90.8	1.2
40	paclobutrazol	100	92.4	90.0	94.5	93.7	91.7	87.3	88.5	93.7

表 3 - 2 農薬混合標準液の経時変化：定量結果(調製直後を 100 とする)

No.	保存期間(月) 保存温度(°C) 農薬	0	3				6			
			-20	4	40	60	-20	4	40	60
41	parathion	100	92.1	89.6	93.6	30.1	93.5	90.3	91.2	9.8
42	parathion-methyl	100	90.8	87.0	92.4	30.4	93.4	90.5	89.8	9.7
43	halfenprox	100	91.5	81.0	87.0	57.3	90.0	84.1	85.0	55.0
44	bitertanol @1	100	92.6	86.4	92.4	95.2	85.0	78.8	80.9	98.0
	bitertanol @2	100	89.3	94.8	99.0	99.8	96.4	101.7	99.0	104.2
45	bifenthrin	100	94.5	95.0	95.8	96.5	93.9	91.0	91.7	93.3
46	pyraclofos	100	93.4	90.8	94.5	98.4	91.2	86.6	87.4	95.0
47	pyributicarb	100	94.4	94.8	95.8	0.2	94.0	91.1	91.3	0.2
48	pyriproxyfen	100	95.3	94.8	96.1	99.5	92.1	88.5	90.0	96.9
49	pyriminobac-methyl-	100	95.7	96.8	97.5	103.1	94.4	91.4	92.3	100.5
50	pyriminobac-methyl-	100	94.7	95.3	97.3	105.9	94.5	91.3	92.4	101.6
51	pirimiphos-methyl	100	93.6	92.2	93.7	73.3	94.8	92.2	92.4	67.0
52	fenarimol	100	94.6	95.0	94.7	95.7	93.8	90.9	91.6	91.1
53	fenitrothion	100	92.1	89.1	93.6	53.0	94.0	90.8	90.5	32.7
55	phenthoate	100	93.9	90.8	91.7	78.0	93.5	91.2	91.3	76.9
56	fenvalerate @1	100	91.6	88.7	93.7	95.3	93.6	88.9	90.7	97.7
	fenvalerate @2	100	92.0	88.4	93.4	93.0	93.3	90.0	89.4	94.4
57	fenpropathrin	100	95.4	97.2	95.2	98.6	97.1	96.2	96.1	96.2
58	butachlor	100	93.6	92.1	93.8	91.7	95.7	93.5	93.8	89.6
59	butamifos	100	91.6	89.8	94.3	7.5	93.5	89.8	90.7	3.6
60	fludioxonil	100	94.4	93.8	93.2	81.6	92.3	90.7	89.8	78.8
61	flucythrinate @1	100	92.2	88.6	94.1	94.0	92.0	88.7	89.6	94.6
	flucythrinate @2	100	93.1	89.7	94.7	95.6	92.4	89.5	90.7	95.7
62	flutolanil	100	94.1	93.9	94.9	92.5	93.8	91.4	92.1	91.8
63	fluvalinate @1	100	89.2	81.6	93.3	91.4	88.7	83.8	85.8	93.4
	fluvalinate @2	100	91.2	87.3	92.2	91.3	92.3	89.2	90.2	92.7
64	pretilachlor	100	93.2	93.2	93.7	89.3	95.3	94.0	93.7	88.0
65	propiconazole @1	100	93.4	93.1	97.3	105.0	91.0	84.4	86.8	101.1
	propiconazole @2	100	95.3	96.7	96.9	102.1	93.9	90.2	90.9	97.0
66	hexaconazole	100	93.1	92.0	95.3	93.1	92.8	89.2	90.4	91.4
67	permethrin @1	100	95.0	94.8	94.5	88.3	92.6	89.6	90.4	80.9
	permethrin @2	100	95.0	95.4	94.7	88.2	93.2	90.4	91.2	81.0
68	penconazole	100	94.6	93.5	96.2	94.7	94.2	90.5	91.5	90.3
69	pendimethalin	100	92.0	90.2	94.5	20.5	94.5	91.3	92.3	2.1
70	phosalone	100	94.4	91.9	94.7	84.7	93.4	89.6	90.4	83.6
71	fosthiazate @1	100	91.9	90.4	95.1	85.3	94.7	90.3	91.7	85.9
	fosthiazate @2	100	95.3	94.8	97.2	88.2	97.0	90.2	94.3	86.4
72	malathion	100	92.6	91.5	93.7	82.7	95.8	93.0	92.7	79.7
73	metolachlor	100	93.4	92.4	94.0	93.1	94.4	91.8	92.6	90.4
74	mefenacet	100	94.2	93.5	95.1	97.6	92.6	89.4	90.4	84.0
75	mepronil	100	95.2	95.8	96.6	101.4	93.5	90.6	91.5	99.1
76	lenacil	100	96.1	96.4	96.9	83.6	93.8	90.6	90.9	77.6

95.0	%以上
95.0	%未満
90.0	%未満
80.0	%未満

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 21 年度 分担研究報告書

食品衛生外部精度管理調査における適正調査試料
（理化学検査・微生物学検査・アレルギー物質検査・DNA 技術応用食品検査）
の作製検討と信頼性確保に関する研究

分担研究者 大島 赴夫