

保存して溶解性を調べた結果、不溶および保存中に析出している兆候は認められなかった。

#### 4 大島分担研究

##### 4.1 理化学検査のための適正試料の作製検討:

精度管理調査における適正な調査試料作製は重要であり、調査対象項目の濃度の同等性および調査期間中の濃度の安定性の確保が必須となる。そこで、これらの必須項目を満たす調査試料を作製することを目的とし、実分析をふまえた調査試料の作製を検討し、以下の結論を得た。

豚肉基材として異なる3部位(ヒレ、カタおよびバラ肉)を採用し、それぞれについて10種のサルファ剤を添加した試料を作製し、均一性、冷凍保存安定性、冷蔵保存安定性および凍結融解安定性を確認した。均一性試験の結果、ヒレおよびカタ肉は均一性が確認されたが、バラ肉については均一性が確保されなかった。また、冷蔵保存安定性の結果、バラ肉がヒレおよびカタ肉に比べ安定性が高く、次いでヒレ肉が高い安定性を有していることが示唆された。冷凍保存安定性および凍結融解安定性試験の結果、いずれの基材においても安定性は良好であった。以上の結果から、ヒレ肉が調査試料として適切であることを確認した。冷蔵保存安定性がヒレおよびカタ肉に比べて良好であったバラ肉を用いた均一な試料の作製方法は、今後検討する必要があると考えられた。

##### 4.2 微生物学検査のための適正試料の作製:

外部精度管理調査における新規項目を導入することを目的として、セレウス菌検査およびビブリオ属菌検査に関する調査試料の作製

を試みた。

セレウス菌用調査試料では米飯基材に10~15%の滅菌食塩液を添加することにより、*B. cereus*ではいずれの濃度においても安定的に添加菌が回収されたが、*B. subtilis* および *B. megaterium* では食塩濃度に依存した増菌抑制効果が認められた。さらに、*B. megaterium* では採用した全ての選択培地上で集落を形成しなかったが、*B. subtilis* では選択培地の種類によっては非典型集落形成を認めた。

一方、ビブリオ属菌検査ではこうや豆腐と麩を基材として採用し、昨年度に確立した Marine broth を用いる系で安定性について検討したところ、こうや豆腐において *V. parahaemolyticus* および *V. fluvialis* のいずれにおいても100日まで安定して添加菌を回収することができた。しかし、添加濃度を維持して100日目まで推移するのではなく、一般的な栄養型細菌と同様に一度増菌してから安定化する傾向が認められた。また、メーカーの異なる TCBS 寒天培地および酵素基質培地(3種)を用いて100日間保存したこうや豆腐基材について菌数測定を行ったところ、酵素基質培地では Marine agar で測定した菌数と比較してわずかに低い菌数が検出されたが、TCBS 寒天培地ではメーカーにより検出される菌数に大きな相違が得られた。

以上のことから、セレウス菌検査用調査試料では15%滅菌食塩液を添加することにより添加菌である陽性対照菌および陰性対照菌のいずれも安定した濃度で長期間に亘り22.5℃で保存できることが明らかとなり、温度変化に非常に強い基材が作製されたものと考えられた。ビブリオ属菌検査用調査試料ではこうや豆腐を用いることにより食材として調査試料を提供できる可能性が示唆された。しかしながら、

各検査機関において採用されているであろう保存条件である冷蔵保存では著しい菌数減少が認められたことから、今後の提供方法等についても検討を加える必要があるものと考えられた。

#### 4.3 アレルギー関連物質検査のための適正試料の作製:

乳添加試料を用いて外部精度管理調査の模擬試験を実施し、試料の調製から報告値の解析に至る手順について確認した。調製した試料の均一性および試験期間内の安定性の確認、プロトコルの作成、試料の配布、報告書の回収に関しては昨年度と同様に支障なく実施できた。Xbar-R 管理図の作成に際しては、問題が見つかった ELISA 解析プログラムを使用した機関のデータは、同ソフトウェアの Logistic 5PL 解析により再計算したデータを使用して行った。

共同試験の結果を統計解析した結果、機関番号 3 は FASTKIT エライザ Ver. II 牛乳の全添加試料で Xbar が管理限界外となった。機関番号 3 および R が管理限界外となった機関では、ウェル間の吸光度の再現性が悪い測定が認められ、マイクロプレートの洗浄操作に問題があった可能性が考えられた。

市販の食品素材を用いて精度管理試料に添加するえび・かに タンパク質の抽出を検討した結果、外部精度管理調査試料の調製に使用可能な抽出液が得られた。これらを使用して、約 2kg のスケールでえび・かに添加試料を調製し、均一性を確認した結果、いずれの試料も均一と判定された。これらの試料は -20℃ で 9 週間保存後も安定であった。

#### 4.4 組換え DNA 技術応用食品検査のための適正試料の作製検討:

RRS を検査対象とした外部精度管理調査試

料として、ブラジル産不分別ダイズと雪乃白姫ダイズを用いて RRS 混入率が約 2% および 5% の試料を作製した。定量 PCR 法による予定濃度は使用した 2 種のダイズの DNA 収量および混合比に基づき求めた。これら調製試料および RRS を含む市販のダイズ粉末 3 種を用いて、外部精度管理調査を実施した。

外部精度管理調査の報告値の平均値を測定法間および予定濃度と比較した結果、試料 1 は定量 PCR 法の表示濃度と報告値が同程度であったが、定量 PCR 法と ELISA 法の報告値間では差が大きかった。試料 2 および試料 3 は ELISA 法の表示値と報告値が近く、定量 PCR 法と ELISA 法の報告値間の差も小さかった。試料 4 と試料 5 は ELISA 法では予定濃度と報告値はほぼ等しく、定量 PCR 法と ELISA 法の報告値間の差も小さかった。しかし、定量 PCR 法の報告値は DNA 収量から算出した定量 PCR 法の予定濃度とは一致せず、試料 5 では 2% 以上低かった。

外部精度管理調査の報告値を、使用した抽出法に基づき DNeasy Plant Mini Kit と GM quicker の機関に分けて集計した結果 GM quicker では DNA 収量が少なく、定量 PCR における遺伝子コピー数が多い傾向が認められた。この傾向は、当所にて抽出した DNA でも認められた。品質確認のため測定した UV 吸収スペクトルの形状には抽出液間で差は認められなかったが、UV 吸収法により濃度を調整して実施したアガロースゲル電気泳動では GM quicker による DNA のバンドが DNeasy Plant Mini Kit による DNA より濃いことが判明した。

蛍光光度法で DNA を定量し UV 吸収法と比べた結果、GM quicker 抽出液では DNA 定量値はそれほど減少しなかったが、DNeasy

Plant Mini Kit 抽出液では DNA 定量値が大幅に低下した。従って、GM quicker 抽出液では 260 nm の吸収のほとんどが二本鎖 DNA に由来するのに対し、DNeasy Plant Mini Kit 抽出液には二本鎖 DNA 以外にも 260 nm に吸収を持つ物質が多く含まれていることが示唆された。また、これらは PCR の鋳型とならないために GM quicker 抽出液のレクチンコピー数は DNeasy Plant Mini Kit 抽出液に比べ高くなると考えられた。これは蛍光光度法により DNA の濃度を調整して測定したレクチンコピー数の結果からも裏付けられた。

トウモロコシから DNeasy Plant Mini Kit と GM quicker により DNA を抽出しダイズと同様の検討を行った。抽出液の蛍光光度法による DNA 定量値を UV 吸収法による定量値と比べた結果、GM quicker では蛍光光度法の定量値は UV 吸収法に比べてそれほど低下しなかったが、DNeasy Plant Mini Kit 抽出液では大幅に低下した。よって、トウモロコシにおいてもダイズと同様 DNeasy Plant Mini Kit 抽出液には二本鎖 DNA 以外にも 260 nm に吸収を持つ物質が多く含まれていることが示唆された。

## F. 健康危険情報

特になし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

## H. 知的所有権の取得状況

なし

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 22 年度 分担研究報告書

食品中に含まれる微量農薬の分析法と精度管理体制の構築に関する研究

分担研究者 尾花 裕孝

検査機関の信頼性確保に関する研究

分担研究報告書

食品中に含まれる微量農薬の分析法と精度管理体制の構築に関する研究

主任研究者	小島幸一	財団法人食品薬品安全センター 秦野研究所 所長
分担研究者	尾花裕孝	大阪府立公衆衛生研究所 食品化学課長
協力研究者	島山えり子	岩手県環境保健研究センター
	土田由里子	新潟県保健環境科学研究所
	上野英二	愛知県衛生研究所
	山下浩一	奈良県保健環境研究センター
	上田泰人	神戸市環境保健研究所
	佐々木珠生	広島市衛生研究所
	中村秋香	高知県衛生研究所
	山口理香	北九州市環境科学研究所

研究要旨

食品中の残留農薬基準は、主に使用後の残留を監視する目的で生鮮農産物を対象に設定されており、検査体制もそれに則っている。そのため、複数食材を加工、調理して製品化されている加工食品や冷凍食品に対しては、残留農薬分析は行われていなかった。しかし、平成 20 年初頭に冷凍餃子への農薬混入事件が発覚したため、加工食品に対する不安が急激に増大し、これを受けて加工食品に対する農薬分析の需要が喚起された。加工食品といってもその種類は多種多様であり、生鮮食品に準じた検査方法で農薬分析が行える範囲は限定的である。そこで、地方衛生研究所を対象に加工食品を用いた外部精度管理試験を実施し、加工食品中の残留農薬分析への適応状況を検証した。参加した地方衛生研究所は岩手県、新潟県、愛知県、奈良県、大阪府、神戸市、広島市、高知県、北九州市の 9 機関であった。

これまでの 2 年間で、レトルトカレーとパンケーキを試料に使用し、各種精度管理試験を行い、 $\bar{X}$ -R 管理図を用いた評価を行ってきた。その間に、加工食品中の農薬分析に対する問題点が発見され、各参加機関での対応がはかられたため、分析精度が向上していると考えられた。そこで今年度は、過去に使用した農薬の範囲より、農薬名、添加濃度を通知せずに添加試料を作成し、ブラインドテストとして精度管理試験を行った。添加農薬は 5 種類とし、うち 4 種類は GC-MS および LC-MS/MS で測定し、1 種類は LC-MS/MS で測定した。また、添加試料は、

同一農薬を添加したが濃度を 4:5 と変化させた 2 種類を調製し、技能試験の実績評価に用いられているユーデンプロットへの適用を試みた。すなわち、2 試料の測定値和と測定値差を指標にして、真度と精度を総合的に評価した。その結果、GC-MS では 7 機関、LC-MS/MS では 5 機関で、測定できた全ての農薬が「良好」と判定された。なお、全機関を通じて 7 項目が「疑わしい」と評価されたが、それはのべ評価項目数(農薬×検出器×機関:80 項目)の約 9%であり、参加機関はブラインド試験においても高い精度を示した。

## A. 研究目的

2007 年 12 月から 2008 年 1 月にかけて、冷凍餃子への農薬混入事件が発覚したため、冷凍餃子中の農薬分析が各地で行われた。この事件によって消費者の加工食品に対する不安が喚起され、これまで行われていなかった加工食品中の微量残留農薬の分析への対応を分析機関に迫ることとなった。事件後、平成 20 年 3 月 7 日付けで厚生労働省から示された事務連絡の「食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法について」では、測定対象が有機リン系農薬に限定されており、分析法が構築されているとは言い難く、分析に際しては各機関で対処する必要がある。このように分析法の整備が十分でない中、加工食品中の農薬分析は実施されている。これらの分析値が科学的に妥当かを検証する上で、地方衛生研究所をはじめとする各分析機関での判断材料となることを期待して、外部精度管理試験を企画した。22 年度は、次の課題を検討した。

1) 農薬を添加した外部精度管理試験用試料を 2 種類調製した。これら試料は同一農薬を添加し、その添加濃度には 4:5 の違いをもたせた。参加機関には添加農薬候補 25 種類を示し、添加農薬と添加濃度を通知せずに試験を行った。

2) 参加機関で行う試験において、加工食品由来のマトリックスが、分析データの再現性および分析精度へ及ぼす影響を評価するための試験を行った。

## B. 研究方法

### 1. 実施機関

大阪府立公衆衛生研究所は、試料として市販の冷凍餃子を用い、外部精度管理試験用試料 2 種類の調製、送付、均一性確認、安定性確認および分析結果の解析を行った。さらに、試料調製班とは別に分析班を設定し、協力機関と同様に試料の分析を行った。

### 2. 協力機関

共同試験に参画した研究協力機関は、岩手県環境保健研究センター、新潟県保健環境科学研究所、愛知県衛生研究所、奈良県保健環境研究センター、神戸市環境保健研究所、広島市衛生研究所、高知県衛生研究所、北九州市環境科学研究所の計 8 機関の地方衛生研究所であった。

### 3. 実施概要および日程

過去 2 年間では、レトルトカレーやパンケーキといった、均一性確保を念頭においた試料を使用した。今年度は農薬混入事例に鑑み、冷凍餃子を使用した。冷凍餃子を使用した、均一な添加試料の調製方法を平成 22 年 7 月までに検証した。冷凍餃子に

5 種類の農薬を添加して均一化したものを外部精度管理試料とし、無添加の冷凍餃子を対照用試料とした。測定機器には GC-MS および LC-MS/MS を使用することとし、分析結果等の報告期限は同年 9 月 30 日とした。

#### 4. 加工食品中の農薬分析法

##### 4-1. 例示分析法

フードプロセッサー等で均一化した試料 2 g をコニカルチューブにとり、アセトニトリル 20 mL とヘキサン 10 mL を加え、ホモジナイザーで攪拌抽出した。その後 3000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、アセトニトリル層を GCB/PSA 固相カラムに負荷した。残ったヘキサン層に再びアセトニトリル 10 mL を加え、5 分間振盪抽出した。これを 3000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、アセトニトリル層を同じ GCB/PSA 固相カラムに負荷した。固相カラムからの通過液はあわせてなす型フラスコに採取し、さらにアセトニトリル/トルエン (3:1) 30 mL を流出させ、通過液とあわせた。これを 40°C 以下で減圧濃縮後、アセトン 2 mL に溶解して GC-MS 用試験液とした (試料相当 1 g/mL)。このうち 0.25 mL を窒素気流下で乾固した。これをメタノール 0.5 mL に溶解し、水を 0.5 mL 加えて 1 mL としたものを LC-MS/MS 用試験液とした (試料相当 0.25 g/mL)。

##### 4-2. 参加機関の分析法および測定条件

参加機関の分析法を表 1 にまとめ、機関毎の詳細なフロー図を資料 1 に示した。あらかじめ参加機関に示した B.4-1. 例示分析法と同じく、抽出溶媒にアセトニトリル+ヘキサンを使用した機関は 4 機関、酢酸エチルを使用した機関は 3 機関、その他の機関は 2% 酢酸+アセトン+ヘキサンやアセトニトリル

+水を用いた。脱脂工程に 3 機関は C18 を使い、2 機関はヘキサン-アセトニトリル分配を、2 機関はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いた。精製工程では 6 機関で GCB/PSA を、他の機関は PSA、SAX/PSA、C18+PSA を用いた。GC-MS および LC-MS/MS の測定条件を資料 2~3 に示した。

##### 5. 農薬標準品

これまでの 2 年間で参加機関が測定した 25 農薬 (メタミドホス、アセフェート、ジメトエート、トルクロホスメチル、マラチオン、イソフェンホス、エトプロホス、エトリムホス、Z-ジメチルビンホス、エディフェンホス、ピラクロホス、フェノブカルブ、ベンダイオカルブ、ピリミカルブ、カルバリル、エスプロカルブ、クロルピリホス、ジエトフェンカルブ、ブプロフェジン、クレソキシムメチル、テブフェンピラド、フェナリモル、ピテルタノール、イミダクロプリド、テブフェノジド) を添加候補農薬とし、混合標準溶液の調製を林純薬工業 (株) に委託し、各 10 µg/mL 標準溶液を使用した。添加農薬にはこのうち 5 種類を選び、添加用混合溶液 (ジメトエート; 120 µg/mL、クロルピリホス; 110 µg/mL、ジエトフェンカルブ; 70 µg/mL、クレソキシムメチル; 90 µg/mL、イミダクロプリド; 160 µg/mL) の調製を林純薬工業に委託した。

GC-MS システム評価試料として、林純薬 NAGINATA クライテリアサンプル Mix II (シマジン、ペンタクロロフェノール、クロルピリホスメチル、フェニトロチオン、2,4-ジニトロアニリン、クロルピリホス、イソキサチオン、カプタホール; 各 1 µg/mL、その他アルカン類等合計 51 種類含有 ジクロロメタン溶液) を使用した。



## 6. 精度管理試料の調製および送付方法

### 6-1. ブランク試料

冷凍餃子(味の素冷凍食品(株):252 g)を12袋用意し、半解凍後フードプロセッサで細切均一化した。これを攪拌機(ケンミックス・アイコーKM-800)で混合し、ブランク試料を調製した(約3 kg)。これを約200 gずつアルミ製シール袋に入れて密封した。

### 6-2. 外部精度管理試料

外部精度管理試料はブランク試料と同様に2種類(黄、青)用意し、冷凍餃子をそれぞれ16袋使用して約4 kgずつ調製した。農薬の添加に際しては、合成着色料の黄色4号または青色2号を添加し、試料の識別および均一化の指標とした。添加濃度は黄:ジメトエート;120 µg/g、クロルピリホス;110 µg/g、ジエトフェンカルブ;70 µg/g、クレソキシムメチル;90 µg/g、イミダクロプリド;160 µg/g、青:ジメトエート;150 µg/g、クロルピリホス;137.5 µg/g、ジエトフェンカルブ;87.5 µg/g、クレソキシムメチル;112.5 µg/g、イミダクロプリド;200 µg/gとした。これらを約200 gずつアルミ製シール袋に入れて密封した。

### 6-3. 試料の保管および発送

上記全ての分包した精度管理試料は、調製後発送まで-20°Cで保存した。全ての試料及び試薬(ブランク試料、外部精度管理試料、林純薬製10 µg/mL標準溶液およびNAGINATAクライテリアサンプル Mix II)は、2010年8月2日午前中必着として冷凍宅配便で協力機関へ送付した。

## 7. 試験方法

### 7-1. 分析機器の再現性試験

配布した標準品を、各機関の分析法において0.1 µg/gの濃度(例示した分析法の

場合はGC-MSで0.1 µg/mL、LC-MS/MSで0.025 µg/mL)に調製し、GC-MSおよびLC-MS/MSで5回測定した。ひとつのデータのピーク面積を100とし、残りをその比で示し、各農薬の平均と変動係数を求めた。

また、配布したブランク試料の抽出液を用いて上記と同濃度のマトリックス標準液を調製し、同様に5回測定した。ひとつのデータのピーク面積を100とし、残りをその比で示し、各農薬の平均と変動係数を求めた。

### 7-2. 外部精度管理試験

配布した外部精度管理試料2種類(黄、青)をそれぞれ並行数5でGC-MSおよびLC-MS/MSで測定し、測定値、平均回収率とその変動係数を求めた。各機関へは添加農薬、添加濃度共に示さず、ダブルブラインド試験とした。

### 7-3. GC-MS システム評価試料測定

GC-MSを用いて、標準品や一連の加工食品試料を測定する前と後に林純薬NAGINATAクライテリアサンプル Mix IIをスキャンモードで測定し、シマジン(m/z 201)、ペンタクロロフェノール(266)、クロルピリホスメチル(286)、フェニトロチオン(277)、2,4-ジニトロアニリン(183)、クロルピリホス(314)、イソキサチオン(105)、カプタホール(79)の各マスキングマトグラム上のピーク面積、高さの変化を比で求めた。

### 7-4. マトリックス効果調査

再現性試験で行ったマトリックス標準液の平均ピーク面積を、標準液の平均ピーク面積で除し百分率で求めた。

### 7-5. 評価方法

各機関から報告された平均測定値を基に、機関ごとに2種の試料(黄、青)の測定値和と差を求め、機関間Zスコア(ZB)と機



関内Zスコア(ZW)を算出した。このZB、ZWを用いて散布図を作成し、ユーデンプロットの手法による複合評価を行った。ZB=ZW=0を中心とする半径 $|Z|=2$ の円内を良好、半径 $|Z|=3$ の円外を不良とし、2つの円の間を疑わしい、と判定した。なお、これらの数値の計算にはMicrosoft Excelを使用した。

## C.研究結果

### 1.外部精度管理試料の検討

#### 1-1.外部精度管理試料の調製

予備試験として、フードプロセッサーで細切した冷凍餃子約4kgに有機リン系農薬11種類を0.6mgまたは1.2mgずつ添加し、攪拌機で混和した。これを約400gずつ9袋に分包した。これらのうち3個を無作為に選択し、各容器から2部位を採取して合計6個の試料を分析した。分析法は厚生労働省事務連絡の「食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法について」に準じて行った。その結果、ばらつきが大きく、農薬添加後の攪拌が不十分であったと判明した。そこで、分包した試料を集めて攪拌機に移し、試料の混和状態の指標として合成着色料を加え、再度混和を行った。色調が均一になるまで混和した後、8袋に分包し、これらのうち6個を無作為に選択し、各容器から2部位を採取して合計12個の試料を分析した。その結果から一元配置分散分析によって容器間/容器内の分散比を算出したところ、すべての農薬において、容器数6、併行数2、有意水準5%に対する棄却限界値(4.387)より小さく(0.321~1.020)、試料が均一であると判定した。このため、今後の外部精度管理試料の調製には、混和の指標として着色料を用いることにした。

#### 1-2.外部精度管理試料の均一性試験

調製した外部精度試料について各協力機関に送付する前に均一性試験を実施した。試験では、送付試料間の農薬濃度の均一性を評価した。約200gずつ分包した容器のうち6個を無作為に選択し、各容器から2部位を採取して、合計12個の試料を分析し、B.4-1.例示分析法に従い、添加した5種類の農薬濃度を測定した。各農薬(添加濃度70~200ng/g)の回収率は80~99%、変動係数は4.4~9.3%であった(表3)。この結果から一元配置分散分析によって容器間/容器内の分散比を算出したところ、すべての農薬において、容器数6、併行数2、有意水準5%に対する棄却限界値(4.387)より小さく、試料が均一であると判定した。(表2)

#### 1-3.外部精度管理試料の安定性試験

試料調製後、各協力機関が分析を行うまでの期間、試料中の農薬の安定性を証明するために安定性試験を実施した。調製した後、-20℃において約2カ月間凍結保存した外部精度管理試料(黄、青)各1個を、それぞれ併行数8で分析した。残存率は、当該濃度の送付前の平均濃度に対する百分率で算出した。試料(黄)における5種類の農薬の残存率は93.5~104.1%と良好であった。試料(青)における残存率は84.0~94.2%とやや低めであったが、均一性試験時の分析値の範囲内であった。以上のことから、精度管理試験期間中の試料中の農薬の安定性は確認された(表3)。

## 2.再現性試験結果

参加機関の再現性試験結果を表4~5に示した。GC-MSでは、標準品連続測定においてはA、D、E、Fの4機関でのべ8農薬、マトリックス標準液連続測定において

はA、Fの2機関でのべ4農薬で変動係数が10%以上であった。のべ測定農薬数の約83%は変動係数が10%未満であり、概ね良好な再現性が得られていた。

LC-MS/MSでは、標準品連続測定において、E、Gの2機関でのべ2農薬の変動係数が10%以上であったが、マトリクス標準液連続測定においては、全機関の全ての農薬で変動係数が10%未満であった。LC-MS/MSについては、のべ測定数の8割は変動係数が5%未満と非常に良好な再現性が得られた。

### 3. 外部精度管理試験結果

参加機関の外部精度管理試験結果を表6~7に示した。2種類の試料共に誤検出例は無く、全機関が添加農薬を適切に検出した。また検出値も機関Hを除く8機関は添加理論値に近く、回収率に換算すると、65% (F:黄:ジエトフェンカルブ:LC-MS/MS)、67% (D:青:クロルピリホス:LC-MS/MS)、122% (G:青:クロルピリホス:GC-MS)となった3例を除き、GC-MSで70~106%、LC-MS/MSで74~107%の範囲内であった。機関Hでは、GC-MSで60~78%、LC-MS/MSで65~87%の範囲内であり、のべ7農薬が70%未満であった。またGC-MS用の精製方法が水溶性の高い農薬を対象としていなかったため、ジメトエートが測定できなかった。変動係数はGC-MS、LC-MS/MSともに全機関で小さく、10%を超えたのは5例だけであった。

各機関の結果より、B.7-5に示した方法でZB、ZWを算出した(表8)。これらの結果を図1に示し、B.7-5の判定基準により評価し、表8-6に示した。GC-MSではジメトエート:G、クロルピリホス:G、ジエトフェンカル

ブ:Dが、LC-MS/MSではジメトエート:H、クロルピリホス:D、ジエトフェンカルブ:F、クレソキシムメチル:Iが疑わしいという結果になった。

### 4. GC-MSシステム評価

各機関のGC-MSシステム評価試料の測定結果を表9に示した。一連の試料の測定前後における、各物質のピーク面積とピーク高さの変化率を求め、ピーク面積変化率対ピーク高さ変化率の比を用いて、ピーク形状の変化を数値化した。GC-MSシステム評価試料に含まれる物質のうち、イソキサチオンとカプタホールはGC注入口、シマジン、ペンタクロロフェノール、2,4-ジニトロアニリンはカラム注入口側、フェニトロチオンはカラム検出器側の評価に用いられている。

### D. 考察

#### 1. 再現性試験およびマトリクス効果

GC-MSにおける変動係数を機関毎に比較すると、変動係数が大きくなったA、F機関のマトリクス標準液連続測定は、2回目以降に大幅に面積値が大きくなった。これは、1回目のマトリクス注入によってGC注入口の不活性部分がマスキングされ、2回目以降の測定値が大きくなったと考えられた。C、H、Iの3機関では、マトリクス補正以前から再現性が良好であった。B、D、E、Gの4機関では、変動係数は一部または全ての農薬で、マトリクス標準品の方が小さく、マトリクスによって再現性が向上することが示された。

再現性試験の標準品連続測定とマトリクス標準液連続測定結果を比較し、マトリクス効果を比で表した(表10)。GC-MSにおいてはマトリクスの影響により、C以外の8機関で全農薬が感度増大、ジメトエートでよ

り顕著、という傾向であった。LC-MS/MS では 5 機関ではほぼ変化無しであったが、C、D、E の 3 機関では一部または全ての農薬で感度低下がみられた。また、I 機関ではクレソキシムメチルで感度がほぼ倍増した。以上のことより、餃子由来のマトリックスの影響は大きく、GC-MS や LC-MS/MS での測定には何らかの補正が必要な場合が多い、と考えられた。

## 2. 外部精度管理試験

精度管理試料の分析結果を、回収率の 70~120% の枠で判定した場合、不良となる結果は H 以外の 8 機関ではのべ 3 農薬しかないが、ユーデンプロットの手法を用い、2 試料の測定値和と差を用いて機関間 Z スコアと機関内 Z スコアによる複合評価を行った場合、8 機関中 5 機関の 7 項目が疑わしいと判定された(表 8-6、図 1)。試料間の測定値和は真度、測定値差は精度の指標と考えられるが、判定基準の ZB、ZW は 9 機関の報告値に左右される。ばらつきが明らかに大きい場合には、異常値の影響を除くため、四分位数法を用いたロバストな算出法等が有効であると考えられるが、今回は報告値があまり分散しなかったため、平均値と標準偏差を算出根拠に用いた。

D 機関の 2 項目は試料間の測定値差が小さい、あるいは逆転しているため、疑わしいと判定された。このうち、ジエトフェンカルブにおいては、GC-MS と LC-MS/MS の測定値がほぼ一致しているにも関わらず GC-MS のみが疑わしいと判定されており、GC-MS の ZW 算出根拠となる測定値差の標準偏差が小さく、他の項目よりも厳しい判定がされたためと考えられた。クロルピリホスの LC-MS/MS においては、測定値の逆転

現象が見られたが、D 機関では LC-MS/MS による有機リン系農薬の測定は、以前よりあまり良い結果が得られておらず、そのためにこのような結果が得られたと考えられた。F 機関では、試料(黄)のジエトフェンカルブが低回収率であったため、測定値和、差共に影響を受け、ZW、ZB 個々の値では 2 を超えないが、半径 $|Z|=2$  の円外となったため疑わしいと判定された。G 機関の GC-MS の 2 項目は、試料(青)の回収率が高く、試料(黄)との差が大きすぎるために疑わしいと判定された。これらは LC-MS/MS では良好と判定されており、GC-MS 測定時の問題と考えられた。H 機関では全般的に低回収率であったが、LC-MS/MS のジメトエートでは測定値差が大きく、疑わしいと判定された。I 機関では試料(青)でクレソキシムメチルの回収率が他機関より高く、測定値和、差共に影響を受け、ZW、ZB 個々の値では 2 を超えないが、半径 $|Z|=2$  の円外となったため疑わしいと判定された。

今回用いた評価法では、分析した際の回収率が 2 試料間で大きく異なる場合、その機関の精度に問題があるとして「疑わしい」という判定となる。ここで、仮に一方の試料の均一性が十分でない場合、その試料の見かけ上の回収率が大きく異なり、疑わしいと判定されるため、2 試料の均一性が非常に重要となる。表 2 に示した均一性試験結果では、両試料共に均一であると結論づけているが、試料(青)の容器 3 は他よりもやや低い値を示している。しかし、その傾向は全農薬を通じて同一であり、一部農薬の回収率が高いまたは低いといった事象の理由とはなりにくいと考えられた。また、z スコアの算出根拠となる標準偏差が、標本数が少

ないためか小さくなりすぎる場合があり、他の農薬や別の検出器の値と比較して、良好と判定される範囲が狭くなる例が見られた。一方で、2 試料共に回収率が低い傾向を示した H 機関の場合は、機関間 z-スコア (ZB) が -1.0 ~ -1.7 と低くなったが、機関内 z-スコア (ZW) ではジメトエート以外は -0.1 ~ 1.3 で良好の範囲内であった。以上の結果を 70 ~ 120% を良好と判定した場合と比較すると、測定値和は大きく分散し、ZB の評価がやや甘くなる例があったのに対し、測定値差は小さく ZW の評価がやや厳しい例があった (図 1)。

### 3. 各種精度管理試験結果比較

再現性試験と外部精度管理試験の結果を図 2 に示した。横軸を各農薬の平均回収率、縦軸を変動係数にとり測定機器ごとに散布図で示した。また、全機関の結果を再現性試験、外部精度管理試験ごとに示した。

多くの機関で点が集中しており、非常に精度良く測定できたことがわかる。E 機関の GC-MS では、標準品の再現性試験のみ変動係数が大きく、試料中のマトリックス効果によって変動係数が低く抑えられる傾向が示された。H 機関では再現性試験結果と、外部精度管理試験結果が個別のグループを形成したが、これは分析操作中の回収率低下によってもたらされたと考えられた。

### 4. GC-MS と LC-MS/MS の結果比較

各機関の外部精度管理試験における測定機器間の相関を、横軸を GC-MS 測定時の回収率、縦軸を LC-MS/MS 測定時の回収率として農薬ごとに散布図で示した (図 3)。各農薬共に良好な回収率を示していたが、クロルピリホスにおいては GC-MS 測定

がやや分散しており、横に長い分布を見せた。しかし、全般的に分析値は一致する傾向を見せており、過去 2 年間の同様のデータと比較しても、非常に良好な相関を示した。

### 5. GC-MS システム評価

全機関を通じてピーク形状指数はほぼ 0.9 ~ 1.1 の範囲内に収束しており、一連の試験前後で大幅なピーク形状の変化がなかったことが示された。また、ピーク形状が大幅に悪化した例は B 機関のペンタクロロフェノール、D 機関の 2,4-ジニトロアニリン (共にピーク形状指数 1.6) のみであった。これらはカラム注入口側の指標物質であり、餃子マトリックスによってカラムが劣化していることが示された。しかし、これら以外は全体的にピーク形状の変化は少なく、餃子試料の注入による GC-MS システムへの影響は小さいと考えられた。

### E. 結論

対象農薬 25 種類のブラインド試験であったが、全機関とも誤検出は無く、報告値も 160 農薬 (農薬 × 試料 × 検出器 × 機関) 中 150 農薬は回収率として 70 ~ 120% の範囲であり、残りの 10 農薬を含めても 60 ~ 122% の範囲であり、非常に良好な結果であった。2 試料の外部精度管理試験を ZW、ZB で複合評価した結果、全ての評価項目で良好な判定結果を得た機関は A、B、C の 3 機関であった。また、全体では評価可能であった 80 項目 (農薬 × 検出器 × 機関) 中の 9 割以上が良好であり、全般的に高い精度を示した。また、再現性試験、外部精度管理試験を通じて変動係数も小さく、各検査機関で測定機器の維持管理が適切に行われていると考えられた。

本研究の協力機関は、その多くが3年間継続して参加しており、その技術蓄積のために非常に良好な結果が得られたと考えられた。加工食品は生鮮食品以外の全てを指すため、数種類の試料で十分な精度管理試験が行えるとは到底考えられない。また、分析法も確立されていないために、仮に低回収率となっても要因分析が困難である。しかし、同一試料を用いた共同試験を行い、分析結果を照合することは、分析技術の向上に大いに役立つと思われる。

#### F.健康危険情報

なし

#### G.研究発表

##### 1.論文発表

1) 起橋雅浩、小阪田正和、内田耕太郎、永吉晴奈、山口貴弘、柿本健作、中山裕紀子、尾花裕孝(大阪府立公衆衛生研究所):加工食品を用いた農薬分析技能試験用試料調製の検討,食品衛生学雑誌, 51, 253-257, 2010.

2) S. Takatori, M. Okihashi, Y. Kitagawa, N. Fukui, Y. Kakimoto-Okamoto and H. Obana (大阪府立公衆衛生研究所): Rapid and Easy Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues in Foods Using Gas or Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry, Pesticides - Strategies for Pesticides Analysis, 197-214, 2011 (ISBN: 978-953-307-460-3)

##### 2.学会発表

1) 北川陽子、起橋雅浩、高取聡、福井直樹、中辻直人、小阪田正和、柿本幸子、尾花裕孝(大阪府立公衆衛生研究所): GC/MS/MSを用いた加工食品中の残留農

薬一斉分析法の検討-農産物を主原料とした加工食品を中心に-, 第47回全国衛生化学技術協議会年会, 神戸, 2010.

2) 福井直樹、高取聡、北川陽子、起橋雅浩、中辻直人、小阪田正和、柿本幸子、尾花裕孝(大阪府立公衆衛生研究所): LC/MS/MSを用いた飲料中の残留農薬一斉分析法の検討, 第47回全国衛生化学技術協議会年会, 神戸, 2010.

#### H.知的所有権の取得状況

1.特許取得:なし

2.実用新案登録:なし

3.その他:なし

表1. 参加機関の分析法まとめ

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I
抽出	試料量	10g	10g	2g	10g	10g	5g	10g	5g
	溶媒	ヘキサン25mL、アセトニトリル50mL、25mL	2%酢酸 15mL、アセトン/ヘキサン(2:3) 60mL、40mL	ヘキサン10mL、アセトニトリル20mL、10mL	ヘキサン25mL、アセトニトリル50mL、25mL	酢酸エチル70mL、無水硫酸Na 70g	酢酸エチル20mL、無水硫酸Mg 6g	酢酸エチル20mL、無水硫酸Na 6g	【ホモジナイズ】アセトニトリル10mL、水5mL 【攪拌】食塩1g、クエン酸3Na2水和物1g、クエン酸水素2Na1.5水和物0.5g、無水硫酸Mg 4g
方法	ホモジナイズ	ホモジナイズ	ホモジナイズ	ホモジナイズ	ホモジナイズ	ホモジナイズ	振とう、超音波	ホモジナイズ、攪拌	ホモジナイズ
	回数	2	2	2	2	1 (残渣洗×3)	1	1	1
分配	分離	遠心分離	遠心分離	遠心分離	遠心分離	濾過	遠心分離	遠心分離	遠心分離
			濃縮						
精製			珪藻土カラム						
		100mLに定容	濃縮	濃縮	100mLに定容	濃縮	濃縮	試料0.5g相当を分取	濃縮
脱脂	C18 (1g)	C18 (1g)	GPC		C18 (1g)	GPC	アセトニトリル、ヘキサン分配		アセトニトリル、ヘキサン分配
	無水硫酸Na	濃縮			無水硫酸Na	濃縮	濃縮		
最終精製	濃縮	濃縮	SAX/PSA	GCB/PSA	PSA	GCB/PSA	G18 (1g) GCB/PSA	G18 (50mg) + PSA (30mg)	GCB/PSA
	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮	濃縮
濃度	0.5g/mL	1g/mL	1g/mL	1g/mL	1g/mL	1g/mL	0.1g/mL	0.5g/mL	1g/mL
	0.05g/mL	0.2g/mL	0.2g/mL	0.25g/mL	0.2g/mL	0.1g/mL	0.25g/mL	0.125g/mL	0.125g/mL
定量	matrix補正	matrix補正	補正なし	matrix補正	matrix補正	内部標準補正	matrix補正	matrix補正	matrix補正
	補正なし	補正なし	補正なし	matrix補正	matrix補正	matrix補正	matrix補正	matrix補正	補正なし

表2. 外部精度管理試料の均一性確認結果

化合物名	添加濃度 (ng/g)	条件	濃度 (ng/g)						N	平均値 (ng/g)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)	平方和		分散	分散比	P-値	F境界値
			容器										上段:容器間	下段:容器内				
			容器1	容器2	容器3	容器4	容器5	容器6										
試料：黄																		
ジメトエート	120	試行1	96.7	98.7	102.0	102.8	109.2	105.5	6	102.5	4.5	4.4	89.8	5	18.0	0.664	0.665	4.387
		試行2	106.3	108.3	112.7	98.4	106.4	105.5	6	106.3	4.6	4.4	162.4	6	27.1			
クロルピリホス	110	試行1	96.6	91.2	90.6	90.8	102.8	90.6	6	93.8	5.0	5.4	110.0	5	22.0	1.724	0.262	4.387
		試行2	93.5	95.7	97.6	89.0	94.6	89.3	6	93.3	3.5	3.7	76.5	6	12.8			
ジエトフェンカルブ	70	試行1	56.8	56.7	53.7	54.7	61.1	56.2	6	56.5	2.5	4.5	36.7	5	7.3	1.046	0.469	4.387
		試行2	54.3	59.3	59.7	53.1	56.4	53.0	6	56.0	3.0	5.4	42.1	6	7.0			
クレソキシムメチル	90	試行1	76.6	72.7	73.4	74.8	83.7	75.8	6	76.1	3.9	5.2	59.7	5	11.9	1.122	0.438	4.387
		試行2	76.1	78.6	80.7	73.1	78.0	73.5	6	76.7	3.0	3.9	63.9	6	10.6			
イミダクロプリド	160	試行1	147.6	147.6	157.6	148.4	174.4	153.2	6	154.8	10.4	6.7	574.4	5	114.9	2.348	0.164	4.387
		試行2	162.8	162.8	164.8	154.0	168.4	150.8	6	160.6	6.7	4.2	293.5	6	48.9			
試料：青																		
ジメトエート	150	試行1	138.0	133.0	110.6	132.9	133.0	136.1	6	130.6	10.0	7.7	770.5	5	154.1	4.074	0.058	4.387
		試行2	142.6	140.5	123.2	138.0	146.4	139.0	6	138.3	8.0	5.8	227.0	6	37.8			
クロルピリホス	137.5	試行1	129.9	119.2	98.2	121.8	125.2	125.5	6	120.0	11.3	9.4	1033.2	5	206.6	3.922	0.063	4.387
		試行2	128.2	125.1	112.0	126.4	144.2	130.6	6	127.7	10.3	8.1	316.2	6	52.7			
ジエトフェンカルブ	87.5	試行1	80.5	73.7	61.1	73.9	78.4	79.1	6	74.4	7.1	9.6	412.7	5	82.5	3.032	0.105	4.387
		試行2	78.2	79.4	70.6	79.2	89.9	85.3	6	80.4	6.6	8.2	163.4	6	27.2			
クレソキシムメチル	112.5	試行1	107.2	101.4	79.6	100.6	104.4	98.5	6	98.6	9.8	9.9	639.2	5	127.8	3.243	0.092	4.387
		試行2	105.0	108.1	94.3	102.9	116.1	106.5	6	105.5	7.1	6.7	236.5	6	39.4			
イミダクロプリド	200	試行1	218.4	189.6	161.6	185.6	190.0	191.6	6	189.5	18.1	9.5	1642.6	5	328.5	3.740	0.070	4.387
		試行2	194.0	197.2	175.2	173.6	191.2	183.2	6	185.7	9.9	5.4	527.0	6	87.8			



表3. 外部精度管理試料の安定性試験結果

試料・黄

化合物名	濃度 (ng/g)							
	試行1	試行2	試行3	試行4	試行5	試行6	試行7	試行8
ジメトエート	97.2	102.4	100.9	96.4	97.8	101.8	93.4	90.8
クロルピリホス	95.7	100.4	96.9	90.5	93.6	100.8	91.0	93.2
ジエトフェンカルブ	59.6	61.5	60.1	55.2	57.9	61.9	55.1	57.0
クレソキシムメチル	76.5	78.6	77.1	72.7	72.3	78.4	71.5	71.9
イミダクロプリド	160.9	153.5	159.2	143.8	155.6	157.5	138.4	152.2

化合物名	条件	N	平均値 (ng/g)	標準偏差	変動係数 (%)	回収率 (%)	残存率 (%)
ジメトエート	送付前	12	104.4	4.8	4.6	87.0	93.5
	2か月後	8	97.6	4.1	4.2	81.3	
クロルピリホス	送付前	12	93.5	4.1	4.4	85.0	101.8
	2か月後	8	95.3	3.9	4.1	86.6	
ジエトフェンカルブ	送付前	12	56.2	2.7	4.8	80.4	104.1
	2か月後	8	58.5	2.7	4.5	83.6	
クレソキシムメチル	送付前	12	76.4	3.4	4.4	84.9	98.0
	2か月後	8	74.9	3.1	4.1	83.2	
イミダクロプリド	送付前	12	157.7	8.9	5.6	98.6	96.8
	2か月後	8	152.6	7.8	5.1	95.4	

試料・青

化合物名	濃度 (ng/g)							
	試行1	試行2	試行3	試行4	試行5	試行6	試行7	試行8
ジメトエート	109.5	113.4	110.4	109.5	109.9	121.3	116.8	113.2
クロルピリホス	114.2	114.2	112.2	108.6	112.1	119.8	117.3	112.7
ジエトフェンカルブ	73.3	72.6	70.5	66.7	70.7	77.4	74.0	70.0
クレソキシムメチル	92.3	91.5	90.1	86.2	89.3	96.7	93.0	89.4
イミダクロプリド	179.4	184.9	166.9	169.3	178.1	181.0	178.3	175.5

化合物名	条件	N	平均値 (ng/g)	標準偏差	変動係数 (%)	回収率 (%)	残存率 (%)
ジメトエート	送付前	12	134.4	9.5	7.1	89.6	84.0
	2か月後	8	113.0	4.2	3.7	75.3	
クロルピリホス	送付前	12	123.9	11.1	8.9	90.1	91.9
	2か月後	8	113.9	3.4	3.0	82.8	
ジエトフェンカルブ	送付前	12	77.4	7.2	9.3	88.5	92.9
	2か月後	8	71.9	3.2	4.5	82.2	
クレソキシムメチル	送付前	12	102.0	8.9	8.7	90.7	89.3
	2か月後	8	91.1	3.1	3.4	81.0	
イミダクロプリド	送付前	12	187.6	14.0	7.5	93.8	94.2
	2か月後	8	176.7	6.0	3.4	88.3	

表4-1. GC-MS 再現性試験結果

機関：A

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	4040	4430	4250	3510	3980	100	110	105	87	99	100	8.6	8.6
クロルピリホス	13300	12000	12200	10400	12600	100	90	92	78	95	91	8.1	8.9
ジエトフェンカルブ	3800	3670	3550	2990	3590	100	97	93	79	94	93	8.2	8.8
クレソキシムメチル	8880	8040	7820	6700	8840	100	91	88	75	100	91	10.1	11.1
マトリックス標準品													
ジメトエート	37200	42200	46100	48900	52700	100	113	124	131	142	122	16.1	13.2
クロルピリホス	39100	45100	47900	47700	48400	100	115	123	122	124	117	9.9	8.5
ジエトフェンカルブ	30300	35600	38100	38700	38800	100	117	126	128	128	120	11.9	9.9
クレソキシムメチル	33100	39200	42400	41800	41600	100	118	128	126	126	120	11.6	9.7

機関：B

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	29334	26458	24556	23751	24005	100	90	84	81	82	87	7.9	9.1
クロルピリホス	14166	13815	12820	13059	13299	100	98	90	92	94	95	3.9	4.1
ジエトフェンカルブ	21923	20405	18958	18494	17755	100	93	86	84	81	89	7.6	8.5
クレソキシムメチル	47801	47958	46161	44893	47923	100	100	97	94	100	98	2.9	2.9
マトリックス標準品													
ジメトエート	45712	50538	53152	53684	54465	100	111	116	117	119	113	7.8	6.9
クロルピリホス	19544	19851	19230	19590	19916	100	102	98	100	102	100	1.4	1.4
ジエトフェンカルブ	30468	31970	33682	33862	34575	100	105	111	111	113	108	5.5	5.1
クレソキシムメチル	65560	69331	69898	72601	72590	100	106	107	111	111	107	4.4	4.1

機関：C

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	24627	25316	25665	25993	25522	100	103	104	106	104	103	2.1	2.1
クロルピリホス	15359	15325	16084	16655	16295	100	100	105	108	106	104	3.8	3.7
ジエトフェンカルブ	31125	29339	29339	31627	31069	100	94	94	102	100	98	3.5	3.5
クレソキシムメチル	33079	33915	33915	33812	34273	100	103	103	102	104	102	1.3	1.3
マトリックス標準品													
ジメトエート	27334	27445	28470	26848	27402	100	100	104	98	100	101	2.2	2.2
クロルピリホス	15934	15640	16945	16548	16951	100	98	106	104	106	103	3.7	3.6
ジエトフェンカルブ	31485	31249	32897	32130	32130	100	99	104	102	102	102	2.0	2.0
クレソキシムメチル	35970	36017	37103	36121	37518	100	100	103	100	104	102	2.0	2.0

表4-2. GC-MS 再現性試験結果

機関 : D

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	101622	96129	77902	87610	112329	100	95	77	86	111	94	12.9	13.8
クロルピリホス	50167	49812	50590	49455	51550	100	99	101	99	103	100	1.6	1.6
ジエトフェンカルブ	87051	86230	85530	84867	93249	100	99	98	97	107	100	3.9	3.9
クレソキシムメチル	97908	94208	92888	89373	101921	100	96	95	91	104	97	4.9	5.1
マトリックス標準品													
ジメトエート	209862	205546	204077	207857	206678	100	98	97	99	98	99	1.1	1.1
クロルピリホス	67778	66365	66686	65193	66286	100	98	98	96	98	98	1.4	1.4
ジエトフェンカルブ	144573	144678	144402	139530	143789	100	100	100	97	99	99	1.5	1.5
クレソキシムメチル	149079	144557	145986	142928	146688	100	97	98	96	98	98	1.5	1.6

機関 : E

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	15223	15178	15378	11533	12873	100	100	101	76	85	92	11.4	12.4
クロルピリホス	15101	14527	15772	11733	13412	100	96	104	78	89	93	10.5	11.2
ジエトフェンカルブ	10835	10720	12384	9112	9122	100	99	114	84	84	96	12.7	13.1
クレソキシムメチル	14958	17451	16775	15981	13505	100	117	112	107	90	105	10.4	9.9
マトリックス標準品													
ジメトエート	23499	21737	21589	22197	22739	100	92	92	94	97	95	3.3	3.5
クロルピリホス	30399	27628	26923	26509	27379	100	91	89	87	90	91	5.0	5.5
ジエトフェンカルブ	30826	30370	29791	30363	29881	100	99	97	98	97	98	1.4	1.4
クレソキシムメチル	38733	38812	39097	39740	38661	100	100	101	103	100	101	1.1	1.1

機関 : F

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	10331	10738	11789	10411	13748	100	104	114	101	133	110	13.9	12.6
クロルピリホス	18252	18868	20987	23391	23595	100	103	115	128	129	115	13.6	11.8
ジエトフェンカルブ	12027	10053	12722	12807	13116	100	84	106	106	109	101	10.3	10.2
クレソキシムメチル	39981	33959	41358	41704	41443	100	85	103	104	104	99	8.2	8.2
マトリックス標準品													
ジメトエート	46359	57660	48445	63203	56826	100	124	104	136	123	118	15.0	12.8
クロルピリホス	25539	36957	33410	31450	31325	100	145	131	123	123	124	16.2	13.1
ジエトフェンカルブ	21854	26918	24625	27718	23917	100	123	113	127	109	114	10.8	9.4
クレソキシムメチル	71345	91599	81128	98869	84812	100	128	114	139	119	120	14.6	12.2

表4-3. GC-MS 再現性試験結果

機関：G

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	230	212	220	200	186	100	92	96	87	81	91	7.5	8.2
クロルピリホス	1532	1510	1463	1340	1261	100	99	95	87	82	93	7.6	8.2
ジエトフェンカルブ	1384	1427	1312	1311	1283	100	103	95	95	93	97	4.3	4.5
クレソキシムメチル	1835	1838	1890	1805	1713	100	100	103	98	93	99	3.6	3.6
マトリックス標準品													
ジメトエート	419	418	439	401	417	100	100	105	96	100	100	3.2	3.2
クロルピリホス	1626	1568	1583	1588	1574	100	96	97	98	97	98	1.4	1.4
ジエトフェンカルブ	1859	1865	1875	1856	1893	100	100	101	100	102	101	0.8	0.8
クレソキシムメチル	2496	2502	2591	2504	2540	100	100	104	100	102	101	1.6	1.6

機関：H

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	1011983	980146	1030395	994122	959490	100	97	102	98	95	98	2.7	2.8
クロルピリホス	523284	503741	561762	546538	511869	100	96	107	104	98	101	4.6	4.6
ジエトフェンカルブ	602609	584152	623216	596964	574475	100	97	103	99	95	99	3.1	3.1
クレソキシムメチル	1214726	1197806	1245828	1216159	1195755	100	99	103	100	98	100	1.7	1.7
マトリックス標準品													
ジメトエート	1644823	1600126	1595759	1609485	1711511	100	97	97	98	104	99	2.9	3.0
クロルピリホス	805671	779541	769699	780259	832692	100	97	96	97	103	98	3.2	3.2
ジエトフェンカルブ	927463	864358	855863	879042	950416	100	93	92	95	102	97	4.5	4.6
クレソキシムメチル	1553744	1508883	1504748	1505617	1569429	100	97	97	97	101	98	2.0	2.0

機関：I

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	1376056	1355062	1481854	1565129	1425662	100	98	108	114	104	105	6.2	5.9
クロルピリホス	2980116	2878782	2944490	3079136	2858105	100	97	99	103	96	99	3.0	3.0
ジエトフェンカルブ	1411229	1411623	1437032	1503539	1387606	100	100	102	107	98	101	3.2	3.1
クレソキシムメチル	2886942	2808930	2861711	2976440	2795811	100	97	99	103	97	99	2.5	2.5
マトリックス標準品													
ジメトエート	2652881	2749507	2751942	2491154	2851594	100	104	104	94	107	102	5.1	5.0
クロルピリホス	3152542	3148552	3133642	3280228	3079391	100	100	99	104	98	100	2.3	2.3
ジエトフェンカルブ	1822574	1771393	1710990	1744252	1735035	100	97	94	96	95	96	2.3	2.4
クレソキシムメチル	3593666	3518242	3426124	3355980	3465421	100	98	95	93	96	97	2.5	2.6

表5-1. LC-MS/MS 再現性試験結果

機関：A

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	8340000	8500000	8440000	8250000	8300000	100	102	101	99	100	100	1.2	1.2
クロルピリホス	1240000	1250000	1220000	1190000	1260000	100	101	98	96	102	99	2.2	2.3
ジエトフェンカルブ	1840000	1780000	1730000	1740000	1710000	100	97	94	95	93	96	2.8	2.9
クレソキシムメチル	247000	245000	219000	238000	214000	100	99	89	96	87	94	6.1	6.5
イミダクロプリド	2310000	2340000	2430000	2330000	2350000	100	101	105	101	102	102	2.0	2.0
マトリックス標準品													
ジメトエート	8780000	8520000	8470000	8920000	8930000	100	97	96	102	102	99	2.5	2.5
クロルピリホス	1280000	1260000	1290000	1320000	1270000	100	98	101	103	99	100	1.8	1.8
ジエトフェンカルブ	1620000	1630000	1820000	1860000	1910000	100	101	112	115	118	109	8.3	7.6
クレソキシムメチル	224000	227000	243000	238000	252000	100	101	108	106	113	106	5.1	4.9
イミダクロプリド	2510000	2480000	2480000	2550000	2530000	100	99	99	102	101	100	1.2	1.2

機関：B

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	25655	25666	25819	26081	26229	100	100	101	102	102	101	1.0	1.0
クロルピリホス	5224	5486	5195	5348	5591	100	105	99	102	107	103	3.2	3.2
ジエトフェンカルブ	53188	55137	54818	57835	55663	100	104	103	109	105	104	3.2	3.0
クレソキシムメチル	6463	5985	6525	6569	6237	100	93	101	102	97	98	3.8	3.8
イミダクロプリド	3671	3885	3798	3902	4091	100	106	103	106	111	105	4.2	4.0
マトリックス標準品													
ジメトエート	27391	27290	27027	27625	27728	100	100	99	101	101	100	1.0	1.0
クロルピリホス	5415	5749	5360	5747	5837	100	106	99	106	108	104	4.0	3.9
ジエトフェンカルブ	54365	54189	54296	54389	54306	100	100	100	100	100	100	0.1	0.1
クレソキシムメチル	5981	6004	5807	5502	5810	100	100	97	92	97	97	3.4	3.4
イミダクロプリド	4064	3991	4178	4238	4308	100	98	103	104	106	102	3.2	3.1

機関：C

化合物名	面積					面積比 (%)					平均値	標準偏差	変動係数
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5			
標準品													
ジメトエート	166000	153000	159000	162000	154000	100	92	96	98	93	96	3.3	3.4
クロルピリホス	61700	65900	67800	63300	61500	100	107	110	103	100	104	4.4	4.3
ジエトフェンカルブ	1090000	1120000	1090000	1080000	1050000	100	103	100	99	96	100	2.3	2.3
クレソキシムメチル	22100	26100	24300	22400	21100	100	118	110	101	95	105	9.0	8.6
イミダクロプリド	866000	833000	841000	795000	783000	100	96	97	92	90	95	3.9	4.1
マトリックス標準品													
ジメトエート	158000	159000	147000	144000	149000	100	101	93	91	94	96	4.3	4.4
クロルピリホス	65300	62800	66100	66900	68600	100	96	101	102	105	101	3.3	3.2
ジエトフェンカルブ	514000	505000	527000	519000	503000	100	98	103	101	98	100	1.9	1.9
クレソキシムメチル	24100	23100	25800	27100	25300	100	96	107	112	105	104	6.4	6.2
イミダクロプリド	800000	824000	819000	775000	779000	100	103	102	97	97	100	2.8	2.8