

を算出した。ピーク面積値は有効数字4桁とした。試験溶液中の項目の濃度は、0.01 ppm の項目を含むブランク試料を協力機関の分析法で精製したものとした。

7-1-2. マトリックス標準溶液の連続測定

協力機関は、混合標準溶液及びマトリックス溶液から調製した試験溶液を、5回連続で測定し、ピーク面積を算定した。ピーク面積値は有効数字4桁とした。試験溶液中の項目及びマトリックスの濃度は、0.01 ppm の項目を含むブランク試料を協力機関の分析法で精製したものとした。なお、マトリックス溶液は、協力機関が自ら外部精度管理試験に用いる分析法でブランク試料から調製した。

7-2. 外部精度管理試験

分析法及び測定機器の条件は、各機関が用いるものとした。

7-2-1. 均一化法

協力機関は、添加試料1容器の全量を採取し細切均一化した上で、項目を測定して測定値を求めた。併行数は5、単位はng/gとし小数点第2位を切り捨てた。なお、全量を採取するため既定量の水で容器を洗い込んで、別容器に移してもよいこととした。その場合には、測定値は希釈率で補正した。

7-2-2. 分別法

協力機関は、添加試料1容器の全量を採取し大豆、トマト及びハムに分別し、ハムを除く大豆及びトマトを細切均一化した上で、項目を測定して測定値を求めた。併行数は5、単位はng/gとし小数点第2位を切り捨てた。なお、全量を採取するため、既定量の水を用いて容器の洗い込みを行ってもよいこととした。その場合には、測定値は希釈率で補正した。

7-3. 基準適合性の判定

7-3-1. 加工食品の適合性

協力機関は、「7-2-1.均一化法」で得られたポークビーンズにおける添加農薬の測定値から、分析値を算出した。分析値は測定値を平均し、ppm を単位として、残留基準値の有効数字の桁数よりも1桁多く求め、当該1桁について四捨五入した。次に分析値は一律基準値から、項目ごとに食品規格への適否を判定した。C.研究結果の「1-2.付与値の算出」で決定したポークビーンズの付与値についても、分析値を同様に算出し、食品規格への適否を判定した。協力機関の判定は、付与値に基づく判定と比較した。

7-3-2. 原材料の適合性

協力機関は、「7-2-2.分別法」で得られた大豆及びトマトにおける添加農薬の測定値から、「7-4.加工係数」に定める加工係数を乗じて分析値を算出した。分析値は測定値を平均し、ppm を単位として、残留基準値の有効数字の桁数よりも1桁多く求め、当該1桁について四捨五入した。次に分析値は、大豆及びトマトにおける項目の残留基準値と比較し、項目ごとに食品規格への適否を判定した。また、C.研究結果の「1-2.付与値の算出」で決定した大豆およびトマトの付与値についても、分析値を同様に算出し、食品規格への適否を判定した。協力機関の判定は、付与値に基づく判定と比較した。なお判定は、「7-3-1.加工食品の適合性」の判定に関わらず、大豆及びトマトにおける分析値により行った。

7-3-3. 最終判定

協力機関は、添加試料を「7-3-1.加工食品の適合性」及び「7-3-2.原材料の適合性」の判定を基に、項目ごとに食品規格への適否を最終的に判定した。なお判定は、

「7-3-1.加工食品の適合性」の判定に関わらず、「7-3-2.原材料の適合性」で大豆またはトマトの一方または双方で不適合であれば、最終判定は不適合とした。

7-4. 加工係数

加工食品では、加工の過程で加熱、圧縮、浸透圧の変化等の影響を受け、原材料の水分含量の変化、残留農薬の移行または消失等により、加工後の原材料では、農薬の残留値は加工前とは異なる。このため、加工後に取り出した原材料における残留濃度から、加工前の濃度を推定するには、加工の影響を勘案して、測定値を補正する必要がある。そこで、精度管理試料の調製で生じる個々の原材料の重量変化を考慮し、測定値の補正係数(以下「加工係数」という。)を、原材料ごとに設定した。加工係数は、調製前に対する調製後の原材料の重量比の値と定義した。試験では、分別法で得られた添加農薬の測定値に加工係数を乗じれば、調製前の残留濃度とみなせることとした。精度管理試料中の大豆は、調製後の重量が当初の約2倍に増加したことから、加工係数は2に設定した。またトマトは、3倍濃縮されたトマトピューレを用いたことから、3分の1に設定した。

7-5. 試験結果の評価方法

7-5-1. 分析機器の再現性試験

報告されたピーク面積値から、ピーク面積比及びその平均値、標準偏差、変動係数ならびにZスコアを算出した。また、精度管理試料由来のマトリックス効果を検討するため、標準溶液のピーク面積に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比率を算出した。

7-5-2. 外部精度管理試験

報告された測定値から、添加農薬の検出

の有無、測定値の平均値、平均回収率、標準偏差、変動係数、最大値、最小値、範囲及びZスコアを算出した。平均回収率および範囲は、Xbar-R管理図を用いて、真度及び併行精度の評価を行った。Xbar管理図において真度の適正域は、「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」(平成22年12月24日付け食安発1224第1号)で、添加濃度に対する目標値とされる70~120%を準用し、その管理限界線を下部管理限界は70%、上部管理限界は120%とした。R管理図において併行精度の適正域は、その管理限界線を上部管理限界は併行数5での管理図用係数2.114とした。Zスコアは、 $|Z| < 2$ を相対的な精度において良好と判断した。また、変動係数は10%以内を良好と判断した。なお、分別法で測定するトマトに関しては、添加していないため評価の対象から外した。

7-5-3. 基準適合性の判定

報告された分析値及び判定は、付与値に基づく判定との相違を比較した。

C. 研究結果

1. 精度管理試料

1-1. 調製のための検討

1-1-1. 試験対象項目の選択

本研究で試験対象とする農薬は、LC-MS/MSでの検出感度が優れること、ポークビーンズおよび大豆、トマトピューレで、添加回収率が70%以上120%以下かつ変動係数が20%以下であること、2ヶ月間のポークビーンズ中で安定であることを条件に選択した。また、内部標準物質の有無および協力機関の行政検査実績も考慮した。その結果、試験対象項目は、プロポキスル、カルバリル、

ピリミカール、フェノブカルブ、ジエトフェンカルブ、イソプロチオラン、プロピザミド、イソキサチオン及びチオベンカルブの 9 農薬を設定した。

1-1-2. 分析法の検討

1-1-2-1. 大豆の分析法

大豆の脂質は、日本食品成分表によると、乾燥重量あたり約 19%であり、約 2.7%の玄米と比較すると含有量が多い。大豆の精製に GCB/PSA のみを用いると、脂質の除去が不十分であった。そこで脱脂のため精製は C18 カラムを併用した。

大豆は資料 3-1 に示す分析法で精製した。当該分析法は、項目の添加回収試験を行い、回収率及び変動係数を評価した。項目の添加濃度は 100 ng/g とし、併行数は 5 とした。その結果は、内部標準物質で補正した回収率が 95~106%、変動係数が 0.8~7.0% と良好であったため、大豆の分析法として採用した。

1-1-2-2. ポークビーンズの分析法

ポークビーンズは資料 3-1 に示す分析法で精製した。当該分析法は、大豆と同様に添加回収試験を行って評価した。その結果は、内部標準物質で補正した回収率が 100~107%、変動係数が 1.6~3.7% と良好であったため、ポークビーンズの分析法として採用した。

1-1-2-3. トマトピューレの分析法

トマトの脂質は、約 0.1%で含有量が少ないため、精製は GCB/PSA のみを用いた。トマトは資料 3-2 に示す分析法で精製した。当該分析法は、大豆と同様に添加回収試験を行って評価した。3 倍濃縮されたトマトピューレを用いた結果は、内部標準物質で補正した回収率が 96~102%、変動係数が 1.6~

5.8%と良好であった。また、当該トマトピューレを 7 倍希釈したものをを用いて、添加濃度を 10 ng/g として行った結果は、回収率が 95~111%、変動係数が 1.0~4.8%と良好であった。これらから、トマトピューレの分析法として採用することとした。

1-1-3. 大豆の乾燥

大豆に農薬を含浸させた場合、大豆組織において、農薬の均一な分布を阻害する要因として、水分量の不均一さや分解酵素が懸念された。大豆の水分は、日本食品成分表によると、乾燥重量あたり約 12.5%であるが、市販の大豆では穀粒間の水分量に差があることが推測される。また、大豆に含まれる酵素が、農薬を分解する可能性がある。そのため、大豆は農薬を含浸させる前に、予め恒量となるまで高温で乾燥させ、水分量を均一にし、酵素を失活させた。

大豆が恒量となる時間を決定するため、100°Cで乾燥して経時的に重量を測定した。その結果、大豆は 24 時間で乾燥前の 87%の恒量に達したため、乾燥時間は 24 時間とした。

1-1-4. 農薬の大豆への含浸

大豆を種々の有機溶媒(酢酸エチル、メタノール、アセトニトリル、トルエン、アセトン、ヘキサン及び 2-プロパノール)または超純水に浸漬して、重量の変化を検討した。有機溶媒は大豆に浸透せず、重量が増加しなかったため、有機溶媒に溶解した農薬は、大豆を浸漬しても浸透しないことが推測された。大豆には有機溶媒が浸透しないが、一般的に農薬はアセトン等の有機溶媒に溶解しやすい。そのため、農薬はアセトンに溶解し、さらに水に混合して大豆へ農薬の浸透を試みた。

アセトンを含む水に大豆を浸漬させたところ、大豆は吸水した。次に、項目を各々 0.1 ppm に調製した農薬混合水溶液(10%アセトンを含む)に、あらかじめ乾燥させた大豆を 4°C で 72 時間浸漬した。その結果は、大豆には全項目を含浸させることができた。その濃度は、約 60~160 ng/g の範囲となり、項目間で差があった。浸漬させる大豆の量に依らず、再現よく含浸させる条件を検討した。その結果は、大豆の重量に対して、農薬混合水溶液の濃度および分量の比率を一定にすれば、全項目の濃度について良好な再現性で含浸させることができた。

1-1-5. 一容器あたりの試料重量の決定

添加試料の原材料として使用する大豆は、添加された農薬が容器間で均一な濃度でなければならない。しかし、大豆の穀粒単位では、濃度に不均一が生じる可能性がある。そのため、浸漬した大豆全量から、一定量を繰り返し抽出すると、その重量によっては、群間の濃度に有意な差が生じかねない。これでは、調製した添加試料の容器間に、添加濃度の不均一が生じてしまう。そこで、大豆を繰り返し抽出しても、その群間で均一な濃度となる大豆の重量を検討した。

まず、項目を含浸させた大豆から繰り返し抜き取る重量を変えて、それらの群間で均一性を検討した。項目を含浸させた大豆の全量(3130 g)から抜き取る重量は、1回に50、100、125、150 および 175 g とし、各々3回ずつ抜き取って濃度を測定した。一元配置分散分析により、5 種類の抜き取り重量では、全項目に有意差 5% で差がなかった。また、3 回抜き取った大豆での濃度の変動係数は 15% 未満であった。このことから、項目を含浸させた大豆全量から、1 回に 50~175 g の範

囲で繰り返し抜き取っても、濃度は均一であった。

次に、繰り返し抜き取った大豆をポークビーンズに調製して、それらの容器間における均一性を検討した。一容器の大豆の重量は、分析の併行数 5 を確保できるように考慮した。1 試行の採取量は最大 20 g と想定し、一容器の大豆は 120 g とした。上記の検討と同様に含浸させた大豆を一容器に 120 g、トマトピューレ 120 g 及びあらかじめ約 5 mm 角に細切ロースハム 12 g を混合し、ポークビーンズを 44 容器調製した。その中から無作為に選んだ 5 容器について、大豆を分別し、大豆の分析法により、併行数 2 で測定した。一元配置分散分析により、全項目で容器間に有意差 5% で差がなかった。このことから、上記の方法で調製したポークビーンズから、分別した大豆においても、濃度の均一性が確認できた。以上の検討から、一容器あたりの浸漬した大豆の重量は、120 g と決定した。

1-1-6. 精度管理試料の分別法

ポークビーンズは原材料ごとに正確に分析するには、簡便かつ確実に分別することが必要である。ポークビーンズは、固形と液状の原材料から成り、確実に分別するには、水で大豆及びロースハムに付着したトマトピューレを洗い落とすことを考案した。分別に用いる水は、分析法の定量下限を考慮して、過度に多くならないよう検討した。その結果、図 1-1-1-4 に示すように、ポリエチレン製排水口用水切りネット(横 18 cm、縦 25 cm)、ビーカー 4 個(300 mL×1、500 mL×2、1000 mL×1)、金属製ザル、ピンセット及び超純水 720 mL を用いる方法を考案した。試料は予め 30°C で 2 時間解凍した。300 mL ビーカーに敷いたネットに試料を全量移し、トマト

ピューレを濾し取った。次に 500 mL ビーカーに入れた 280 mL の超純水に、ネットに入れた試料を移し、上下に攪拌しながら 1 分間洗淨した。さらに、500 mL ビーカーで同様に洗淨した。試料はネットから金属製ザルに移し、軽く水を切った後、ピンセットで大豆およびロースハムを選別した。一方、トマトピューレは、160 mL の超純水で 1000 mL ビーカーに洗い込み、分析用試料とした。分別に用いた水は、トマトピューレ重量の 6 倍に相当する 720 mL となるため、トマトピューレは 7 倍に希釈された。

1-1-7. 精度管理試料中での試験対象項目の安定性

トマトピューレ中での項目の安定性を検証した。トマトピューレに 100 ng/g となるよう添加し、 -20°C で凍結した後、2 ヶ月間の残存率を検討した。すべての項目の残存率は 80% 以上であった。また、精度管理試料中での項目の安定性について検証した。ポークビーンズ全体及び分別した大豆において、2 ヶ月間の残存率は、ポークビーンズ全体で 97~105%、大豆で 98~106% であった。したがって、精度管理試料中での項目の安定性が確認できた。

1-1-8. 大豆からトマトピューレへの試験対象項目の移行

精度管理試料中で、大豆に含浸させた項目のトマトピューレへの移行量を検討した。項目を含浸させた大豆を用いて、ポークビーンズを 44 容器調製した中から無作為に選んだ 5 容器について、トマトピューレを分別し、トマトピューレの分析法により、併行数 2 で測定した。その結果、移行した量は全項目で生鮮トマトに換算して、一律基準値の 0.01 ppm 未満であった。

1-2. 付与値の算出

本研究では、試料中に添加農薬の濃度は、既知濃度の標準溶液を添加して、その添加量を基準として決定できない。そのため、経験的・定義付け分析法による合意値をもって決定することとした。分析に検証済みの分析法または定義付けられた分析法が用いられた場合は、結果には偏りは生じないことになる。そのため検証された分析法を用いれば、添加試料を測定したデータで付与値を計算できる。

分析法の検証は、項目についてブランク試料における内部標準物質を用いた添加回収試験により、既知の添加濃度に対する添加回収率で行った。付与値は、ポークビーンズ、分別した大豆及びトマトについて決定するため、添加回収試験はブランク試料、大豆及びトマトで、各々 5 併行で 3 回繰り返した。ブランク試料および大豆の試験は、添加濃度を 100 ng/g とし、B. 研究方法の「6-1. 大豆の分析法」と同様の方法を用いた。トマトの試験は、添加濃度をトマトピューレ換算で 70 ng/g とし、6-3. トマトピューレの分析法を用いた。定量下限値はカルバリルについて、ブランク試料、大豆(生鮮状態に換算)及びトマト(生鮮状態に換算)で、各々 3.0 ng/g、4.0 ng/g 及び 4.6 ng/g であり、カルバリルを除く項目については、各々 1.8 ng/g、2.4 ng/g 及び 2.8 ng/g であった。

ブランク試料、大豆及びトマトにおける各々の添加回収率の結果は、表 2 に示した。検証した試料では、項目の回収率は概ね 100% になった。付与値を精度管理試験で真値とみなすには、その決定に用いる分析法は 100% の添加回収率であることが必要条件となる。したがって、当該分析法は付与値を

決定する上で、妥当と判断した。

次に付与値を決定するため、当該分析法によりポークビーンズ、分別した大豆及びトマトを、添加試料 5 容器につき 2 併行で、3 回測定した。大豆及びトマトの測定値は、試料容器内での濃度で算出した。各々の試料の結果は表 3 に示した。区間推定により、測定値はその 95%信頼区間を算出し、付与値は各々の区間中央値を採用した。またトマトピューレでは、定量下限以上でプロポキスル及びピリミカーブが検出されたが、これらは大豆から滲出したものであった。実施機関及び協力機関は、実施機関が検証した分析法を用いて測定した、添加農薬の測定値を付与値とすることに合意した。なお、トマトでは、定量下限値以上となったプロポキスル及びピリミカーブは参考値とし、すべての項目を外部精度管理試験の評価対象から外した。

1-3. 均一性評価

添加試料は、「1-2.付与値の算出」で検証した分析法を用いて、添加農薬の試料容器間の均一性を評価した。評価は外部精度管理試験で、試料が均一化法及び分別法に使用されるため、ポークビーンズ及び分別した大豆で行った。なお分別したトマトは、外部精度管理試験で評価対象から外したため、評価は行わなかった。添加試料 5 容器を無作為に選択し、一容器につき 2 併行で測定した。結果は表 4 に示した。一元配置分散分析により、すべての添加農薬で有意水準は 0.05 を上回った。したがって、容器間に濃度の差が認められず、均一性が確認された。

1-4. 安定性評価

添加試料は、「1-2.付与値の算出」で検証した分析法を用いて、試験の実施期間にお

ける添加農薬の安定性を評価した。評価は均一性評価と同様に、ポークビーンズ及び分別した大豆で行った。添加試料 5 容器を無作為に選択し、一容器につき 2 併行で測定した。結果は表 5 に示した。調製 2 か月後においてすべての添加農薬で、90%を上回る残存率であり、変動係数の著しい変化も認められず、安定性が確認された。

2. 分析機器の再現性試験

2-1. 標準溶液の連続測定

結果は表 6-1-9 に示した。協力機関ごとのピーク面積比の平均値は 94.6~114.8%、変動係数は 0.5~8.9%および Z スコアは -1.8~1.7 であった。ピーク面積比の機関内の変動係数が 10%を超える機関はなかった。

2-2. マトリックス標準溶液の連続測定

結果は表 6-1-9 に示した。協力機関ごとのピーク面積比の平均値は 93.0~111.5%、変動係数は 0.4~12.0%および Z スコアは -1.8~1.8 であった。G 機関でプロポキスル、フェノブカルブおよびイソキサチオンで、ピーク面積比の機関内の変動係数が 10%を超えた。また、標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比率は、64.1~398.7%であった。D 機関でプロポキスル 264.5%、カルバリル 180.4%、ピリミカーブ 323.5%、フェノブカルブ 156.7%、ジエトフェンカルブ 198.2%、イソプロチオラン 398.7%及びイソキサチオン 189.0%となって 120%を超え、チオベンカルブ 64.1%で 70%を下回り、マトリックスの影響が顕著であった。その他の機関は、全項目が 70%~120%の範囲内であった。

3. 外部精度管理試験

3-1. 均一化法

結果は表 7-1-9 に、Xbar-R 管理図は図 2-1-9 に示した。全ての機関が、添加農薬を

検出した。平均回収率の平均値は 82.7~92.3%であり、Xbar 管理図における下部管理限界の 70%から上部管理限界の 120%の範囲を超える機関はなかった。R 管理図では、D 機関のピリミカール及びチオベンカルブ、E 機関のカルバリルが適正域から外れた。Z スコアは、E 機関でフェノブカルブ 2.3 及び G 機関でカルバリル-2.1 となり、 $2 \leq |Z| < 3$ となった。機関内の変動係数は、D 機関でチオベンカルブ 11.9%および E 機関でカルバリル 18.2%となり 10%を超えた。したがって、A、B、C、F、H および I 機関では、Xbar 管理図、R 管理図及び Z スコアの評価で全項目が良好であった。R 管理図で D 機関の 2 項目、E 機関の 1 項目について適正域を外れた。Z スコアで、E 及び G 機関で 1 項目について、他機関の測定値と比較して、ずれが生じたため、分析法に疑問点が示唆された。D 機関は併行精度、G 機関は相対的な精度、E 機関は併行精度および相対的な精度について不適となった。

3-2. 分別法

分別した大豆の結果は、表 8-1~9 及び Xbar-R 管理図は図 3-1~9 に示した。全ての機関が、添加農薬を検出した。トマトの結果は、表 9-1~9 に示した。大豆の平均回収率の平均値は 82.6~93.5%であり、Xbar 管理図における下部管理限界の 70%を下回ったのは、D 機関でチオベンカルブ 57.0%および G 機関でカルバリル 68.1%であった。上部管理限界の 120%を超える試験対象項目はなかった。R 管理図では、E 機関のカルバリル、イソプロチオラン、プロピザミド、イソキサチオン及びチオベンカルブが適正域から外れた。Z スコアは、D 機関でチオベンカルブ-2.2、E 機関でカルバリル 2.0、G 機関でプロピザミド

-2.0、及び I 機関でフェノブカルブ 2.1 ならびにジエトフェンカルブ 2.1 となり、 $2 \leq |Z| < 3$ となった。機関内の変動係数は、E 機関でカルバリル 15.4%及びイソキサチオン 11.1%となり 10%を超えた。したがって、A、B、C、F 及び H 機関では、Xbar 管理図、R 管理図及び Z スコアの評価で全項目が良好であった。Xbar 管理図で D 機関の 1 項目、G 機関の 1 項目について適正域を外れた。R 管理図で E 機関の 5 項目について適正域を外れた。Z スコアで、D、E 及び G 機関の 1 項目、I 機関の 2 項目について他機関の測定値と比較して、ずれが生じたため、分析法に疑問点が示唆された。D および G 機関は真度及び相対的な精度、E 機関は併行精度及び相対的な精度、I 機関は相対的な精度について不適となった。

4. 基準適合性の判定

4-1. 加工食品の適合性

試験対象項目ごとの結果は表 10-1~9 に示した。ポークビーンズの付与値に基づく判定は、全項目が不適合となった。全機関の判定は全項目について不適合となり、付与値に基づく判定と一致した。

4-2. 原材料の適合性

試験対象項目ごとの大豆の結果は、表 11-1~9、トマトは表 12-1~9 に示した。原材料の付与値に基づく判定は、大豆がカルバリル、ピリミカールを除く項目で不適合となり、トマトが全項目で適合となった。E 機関が大豆で、カルバリルを不適合としたことを除いて、全機関の判定は、付与値に基づく判定と一致した。

4-3. 最終判定

試験対象項目ごとの結果は表 13 に示した。また、すべての基準適合性の判定に対

する評価は表 14 に示した。付与値に基づく判定では、カルバリル、ピリミカーブを除く項目が不適合となった。協力機関の判定は、E 機関のカルバリルで不適合の判定を除いて、その他の項目は、付与値に基づく判定と一致した。

D. 考察

1. 精度管理試料

23 年度は、加工食品を細切均一化したものに加えて、個々の原材料に遡って行う農薬分析の精度を検証した。また、測定値から食品規格への適否の判定を行った。複数の食材が混在する加工食品から、個別の原材料を対象とした精度管理試験はこれまでに例がない。そのため、精度管理試料として原材料に分別可能なものの確立が求められた。同時に、食品規格への適否の判定では、一定の難度を確保できるように、試料を考慮した。

上記の試験の趣旨に合う試料は、条件として①容易に分別可能、②原材料の全部または一部に農薬が添加され、かつ③添加農薬の均一性及び安定性が保証されることが求められた。①を満たす条件としては、試料中で原材料の全部または一部が、その形状を保ち識別できる状態である。ポークビーンズは、大豆やハム等が液状のトマトの中で形状を保ち、過度に食材数が多くなく、試料として相応しい。そこで、ポークビーンズを模した食品を発案した。完全に試料が原材料に分別できることは、分析者が精度よく分析するには欠かせない。ポークビーンズは、水を加えればトマトから大豆及びハムを取り出し易いため、水で洗いながらネットで濾し採る方法を考案した。②は農薬ごとに添加する

原材料や、その濃度を変えることを意味する。原材料の一部に農薬を添加しても、他の原材料と混合すれば、移行することが想定された。これは、③の条件を満たせない要因になる。③の条件のうち均一性を満たすには、一部の原材料に添加した農薬が、原材料中で保持されなければならない。大豆は脂質に富むため、農薬を保持しやすく、脂質の乏しいトマトには移行しにくいと推定した。そこで、大豆に農薬を添加すべく含浸させることを発案し、トマトピューレ及びハムと混合して、ポークビーンズを試料として調製できるか検討した。均一性は、原材料ごとに分析するため、ポークビーンズ全体に加えて、大豆にも求められた。また、安定性は大豆からの農薬の滲出を抑制しなければならない。安定性は、大豆に含浸した農薬がトマトに移行することを考慮し、大豆およびトマトで評価した。③の均一性および安定性は、②の農薬の添加条件と併せて検討を進めた。

農薬は水に溶解して、大豆を浸漬すれば、効率的に含浸された。ポークビーンズを多数調製するため、浸漬した大豆から、一容器に 120 g ずつ抜き取っても、容器間で濃度は均一であった。添加農薬の均一性及び安定性は、ポークビーンズ及び分別した大豆で評価した。均一性はいずれも保証できた。安定性については、大豆から農薬がトマトピューレに滲出したものの、トマトにおいて調製直後に定量下限未満であった 7 項目は、2 か月後も定量下限未満であった。このことから、滲出に伴う付与値の変動は微小であり、安定性を保証できた。

したがって、当該ポークビーンズは、精度管理試料として開発できた。原材料に分別可能な加工食品は、原材料ごとに分別する

手法も取り入れた農薬分析の精度管理試験が可能であることが実証された。

2. 分析機器の再現性試験

2-1. 標準溶液の連続測定

試験対象項目ごとに機関内でみたピーク面積比の変動係数は、10%を超える機関はなかった。標準溶液について、全機関の測定機器で良好な再現性が得られた。

2-2. マトリックス標準溶液の連続測定

試験対象項目ごとに機関内でみたピーク面積比の変動係数は、G機関の3項目を除いて10%以内であった。マトリックス標準溶液についても、概ね良好な再現性で測定できた。真度に対するマトリックスの影響を評価したところ、標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比率は、D機関の7項目が120%を超え、1項目が70%を下回った。D機関では、試料由来のマトリックスが、分析の真度に影響した可能性が考えられた。原因として、マトリックスを調製するための脱脂及び精製がGCB/NH₂のみであったことと、試験溶液の濃度(1 g/ml)が、他機関に比べて高かったことが推測された。

3. 外部精度管理試験

3-1. 均一化法

D機関のピリミカールおよびチオベンカルブ、E機関のカルバリルが、R管理図で適正域を外れ、精度が不良であったが、マトリックス標準溶液の連続測定では、いずれも変動係数は良好であった。

E機関のフェノブカルブおよびG機関のカルバリルが、Zスコアで $|Z| < 2$ を超え、真度が不良であったが、いずれも変動係数は4%未満で、精度は良好であった。

なお、試料を採取するため、既定量の水で容器を洗い込んだ機関は、測定値を希釈

率で適正に補正した。

3-2. 分別法

D機関のチオベンカルブ、G機関のカルバリルが、Xbar管理図で適正域を外れた。これらは、マトリックス標準溶液の連続測定で、いずれも標準溶液に比べ、ピーク面積値が相対的に低かった。そのため、大豆由来のマトリックスが真度に影響した可能性が考えられた。

I機関のフェノブカルブおよびジエトフェンカルブが、Zスコアで $|Z| < 2$ を超え、真度が不良であったが、いずれも変動係数は2%未満で、精度は良好であった。ジエトフェンカルブは、マトリックス標準溶液の連続測定で、標準溶液に比べ、ピーク面積値が相対的に高かった。そのため、大豆由来のマトリックスが真度に影響した可能性が考えられた。

均一化法の成績と比較すると、DおよびI機関で、試料を分別して行った分析が、一部の添加農薬の真度に影響した可能性が推測された。なお試料を採取するため、既定量の水を用いた機関は、測定値を希釈率で適正に補正していた。

4. 基準適合性の判定

4-1. 加工食品の適合性

各添加農薬の付与値に基づく分析値は、一律基準値(0.01 ppm)よりも0.03~0.08 ppm高かった。また、各機関が算出した分析値と、付与値に基づく分析値の差は全ての項目で0.02 ppm以内であった。そのため、ポーキングズとしての判定は、分析精度の良否に影響されにくいと推察された。

4-2. 原材料の適合性

大豆のカルバリルについて、付与値に基づく分析値は、基準値(0.2 ppm)と一致した。E機関を除く各機関の分析値は、基準値と

一致した。E 機関の分析値は、端数処理により 0.3 ppm となり、基準値を超過したため、判定を不適合とした。そのため、E 機関は誤判定となった。カルバリルの添加濃度は、意図的なものではなかった。しかし、分析法の精度の僅かな差異で、判定が左右される条件設定は適切ではなかった。E 機関については、均一化法および分別法で変動係数が 15% を超えた。測定値の変動が大きかったことが要因とみられた。なお、大豆のカルバリルについて、付与値の信頼区間の上限値に基づく分析値でも、判定は適合となる。

トマトは、全機関で全項目の分析値が、基準値を大きく下回った。そのため、トマトの判定は分析精度の良否に影響されにくいと推測された。

4-3. 最終判定

ポークビーンズは、加工食品としては全項目で不適合であった。しかし、原材料としては、カルバリル及びピリミカブが、大豆及びトマトの両方で適合であるため、加工食品の判定によらず、最終的には適合であった。大豆及びトマトのいずれかが、不適合であれば、最終判定は不適合となる。原材料の判定結果が、分析精度に左右されれば、最終判定も影響されることとなった。最終判定でも、E 機関のカルバリルは、分析精度が影響した。

E. 結論

添加試料の原材料である大豆には、水溶液に溶解した農薬を均一かつ安定的に含浸させることができた。検討段階では、農薬の水-オクタノール分配係数と、大豆に含浸された濃度には相関関係がみられた。添加農薬のうち、相対的に脂溶性が高い農薬は、

低いものよりも高濃度で含浸された。そのため農薬は水溶液から大豆の脂質に分配すると推測された。本研究で開発した精度管理試料は、複数の原材料の一部に被験物質が添加されている点で、従来の均一化された単一の食材試料とは異なる。複数の原材料からなる加工食品で、原材料ごとに分別する手法も取り入れた、精度管理試験が可能であることが実証できた。

外部精度管理試験で、均一化法で全項目が良好な結果を得たのは 6 機関であり、分別法は 5 機関であった。両法で共に良好なのは 5 機関で、分別法で良好であった機関と一致した。4 機関では、一つ以上の評価項目で適正な範囲を外れた。均一化法で適正域から外れた 3 機関のうち 2 機関は、均一化法で外れた真度または精度の評価項目は、分別法のそれと一致していた。項目で見ると、適正域から外れたのはプロポキシルを除いて 8 項目あり、両法で外れたのは、カルバリル及びチオベンカルブであった。

基準適合性の判定で、加工食品の適合性、原材料の適合性および最終判定で全項目が付与値に基づく判定と一致したのは、8 機関であった。1 機関は原材料の適合性で、大豆のカルバリルのみが誤りであった。付与値に基づく分析値は、端数処理前が 0.24 ppm で、端数処理すると 0.2 ppm となり、基準値と一致した。分析法の精度の僅かな変動で、判定の正誤が決まった。

参加した協力機関は、加工食品中の農薬分析で、加工食品から分別した原材料を分析し、その結果に基づいて、食品規格への適否を適切に判定する能力を有することが認められた。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

1)起橋雅浩、中山裕紀子、内田耕太郎、永吉晴奈、山口貴弘、柿本健作、尾花裕孝(大阪府立公衆衛生研究所):冷凍餃子を試料とした加工食品中の農薬分析における技能試験,第102回日本食品衛生学会学術講演会,秋田,2011

2)福井直樹、小阪田正和、高取聡、北川陽子、柿本葉、中辻直人、中山裕紀子、起橋雅浩、尾花裕孝(大阪府立公衆衛生研究所):原材料に分別可能な加工食品試料を用いた農薬分析技能試験,第102回日本食品衛生学会学術講演会,秋田,2011

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1-1 各機関の分析法の概要

機関名		A	B	C	D	E	F	G	H	I
試料量(g)		10	20	10	20	10	10	10	10	10
溶媒(mL) 1): 1回目 2): 2回目		1)ヘキサン(25) 1)アセトニトリル(50) 2)アセトニトリル(25)	1)アセトニトリル(60) 2)アセトニトリル(20)	1)ヘキサン(25) 1)アセトニトリル(50) 2)アセトニトリル(25)	1)アセトニトリル(50) 1)アセトニトリル(20)	1)アセトニトリル(20)	1)アセトニトリル(20)	1)アセトニトリル(10)	1)アセトニトリル(20)	1)アセトニトリル(20)
抽出		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	超音波	ホモジナイズ	ホモジナイズ	ホモジナイズ
回数(回)		2	2	2	2	1	1	1	1	1
分離方法		遠心分離	濾過	遠心分離	濾過・遠心分離	遠心分離	遠心分離	遠心分離	遠心分離	遠心分離
分配または転溶		NA	酢酸エチル	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
定容(mL)/溶媒		100/アセトニトリル	10/アセトン・シクロヘキサン	100/アセトニトリル	100/アセトニトリル	NA	NA	NA	NA	NA
精製-1(脱脂)		C18(1000mg)	GPC	C18(1g)	NA	C18(1g)	C18(1g)	C18・PSA 30mg/30mg	C18(1g)	C18(500mg)
精製-2		GCB/PSA (500mg/500mg)	・GCB/セルロース /無水硫酸ナトリウム (500/3)mg/(1000/ 3)mg/500mg ・シリカゲル/PSA 690mg/500mg	PSA (500mg)	GCB/NH2 (500mg/500mg)	GCB/PSA (500mg/500mg)	GCB/PSA (500mg/500mg)	C18(50mg)	GCB/PSA (500mg/500mg)	GCB/PSA (500mg/500mg)
定容(mL)/溶媒		5/メタノール	4/メタノール	2.5/メタノール	4/メタノール	2~8/メタノール	4/メタノール	4/メタノール・水	4・20/メタノール	4/メタノール
試験液濃度 (g/mL)	ポークビーンズ	0.042(1/24)	0.2	0.2	1	0.25	0.25	0.25	0.19(0.2×252/270)	0.25
	大豆(分別時換算)	0.025	0.2	0.2	1	0.125	0.25	0.25	0.2	0.25
	トマトピューレ (生鮮トマト換算)	0.06(3/50)	0.6	0.43(3/7)	1.71(12/7)	0.25	0.107(3/28)	0.107(3/28)	0.12	0.107(3/28)
マトリックス補正検量線の使用		無	無	有	無	有	無	無	無	無
使用した マトリックスと その濃度	ポークビーンズ分析	—	—	ポークビーンズ(0.2g/mL)	—	ポークビーンズ(0.25g/mL)	—	—	—	—
	大豆分析	—	—	大豆(0.2g/mL)	—	大豆(0.125g/mL)	—	—	—	—
	トマトピューレ分析	—	—	トマト(3/7g/mL)	—	トマト(0.25g/mL)	—	—	—	—
内部標準物質の使用		無	無	無	無	無	無	無	無	無

※ NA:実施せず

表1-2 各機関の精度管理試料分別法の概要

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
分別方法	軽微相違法	B機関法 ^(※1)	例示法 ^(※2)	例示法 ^(※2)	軽微相違法	例示法 ^(※2)	例示法 ^(※2)	軽微相違法	例示法 ^(※2)	例示法 ^(※2)
軽微な相違内容										
分別に用いた洗淨水(mL)	480				600			480		720
トマトピューレ希釈率	5				6			5		7

※1 B機関法 手順を次に示した

- ① ポークビーンズを金ざるに入れ、手首を軽くたたきながら微振動させ、トマトピューレ115 gを1 Lビーカー中に落下させて分別した。
- ② 金ざる中の残留物(大豆等)に蒸留水約1 Lをすみやかに流下して、トマトピューレを完全に除去した。(洗液は廃棄)
- ③ ロースハムをピンセットで取り除いた。
- ④ 大豆117 gをフードカッターで細切均一化した。

※2 例示法 手順を次に示した

- ① 1個目のビーカーにセットした水切りネット内に、解凍したポークビーンズを移し、トマトピューレを回収した。
- ② 2個目のビーカーに280 mLの洗淨水を入れ、水切りネットごと移し、1分間洗淨した。(1回目洗淨)
- ③ 3個目のビーカーに280 mLの洗淨水を入れ、②で洗淨後の水切りネットごと移し、再度1分間洗淨した。(2回目洗淨)
- ④ 4個目のビーカー上部に金属製ザルをセットし、大豆とハムを水切りネットから金属製ザル内に移した。
- ⑤ 金属製ザル上のハムをピンセットで選別し取り除いた。
- ⑥ 金属製ザルに残った大豆を軽く水切りし、ミル内に移して粉碎均一化後、分別大豆測定用試料とした。
- ⑦ トマトピューレを試料容器及び1~3個目のビーカーから、160 mLの洗淨水で洗い込みながら4個のビーカーに集約し、分別トマトピューレ測定用試料とした。

表2 添加回収試験結果

	食品	ポークビーンズ			分別大豆			7倍希釈したトマトピューレ		
	添加濃度	100 ng/g			100 ng/g			10 ng/g		
		平均 回収率(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	平均 回収率(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	平均 回収率(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
プロポキスル		103.0	1.2	2.0	104.1	1.5	2.2	99.7	2.0	2.6
カルバリル		101.0	2.7	4.7	99.4	2.5	2.5	100.2	3.8	4.9
ピリミカーブ		104.6	1.6	3.9	103.0	2.2	3.6	99.9	3.9	4.7
フェノブカルブ		101.3	2.7	5.3	99.5	2.9	3.3	100.6	2.9	3.7
ジエトフェンカルブ		104.5	3.4	4.6	100.6	3.6	3.8	105.6	6.7	6.7
イソプロチオラン		106.4	3.4	5.8	100.7	3.2	3.3	105.4	5.6	6.0
プロピザミド		105.2	3.0	7.6	98.8	3.5	4.6	103.0	5.1	5.2
イソキサチオン		101.8	3.4	4.0	98.3	3.0	3.6	98.0	2.8	4.7
チオベンカルブ		103.0	2.0	3.0	99.1	3.0	3.0	101.0	4.4	4.8

※分析者2名が1日5併行で3日間実施

表3 添加試料の付与値

農薬名	ポークビーンズ(付与値)			分別大豆(付与値)			分別トマトピューレ(参考値)					
	標準誤差 (ng/g)	95%信頼区間 ^(※1)			標準誤差 (ng/g)	95%信頼区間 ^(※1)			標準誤差 (ng/g)	95%信頼区間 ^(※1)		
		下限値 (ng/g)	中央値 (ng/g)	上限値 (ng/g)		下限値 (ng/g)	中央値 (ng/g)	上限値 (ng/g)		下限値 (ng/g)	中央値 (ng/g)	上限値 (ng/g)
プロポキスル	0.33	41.5	~ 42.2	~ 42.9	0.81	66.2	~ 67.9	~ 69.6	0.30	18.4	~ 19.0	~ 19.6
カルバリル	0.92	64.4	~ 66.3	~ 68.2	1.22	118.6	~ 121.2	~ 123.8	ND ^(※2)			
ピリミカーブ	0.31	40.4	~ 41.0	~ 41.6	0.92	64.3	~ 66.2	~ 68.1	0.34	15.3	~ 16.0	~ 16.7
フェノブカルブ	1.07	74.7	~ 76.9	~ 79.1	1.16	146.2	~ 148.6	~ 151.0	ND ^(※2)			
ジエトフェンカルブ	0.96	69.7	~ 71.7	~ 73.7	1.02	135.7	~ 137.8	~ 139.9	ND ^(※2)			
イソプロチオラン	1.12	84.2	~ 86.5	~ 88.8	1.22	163.4	~ 166.0	~ 168.6	ND ^(※2)			
プロピザミド	0.98	80.8	~ 82.9	~ 85.0	1.12	154.0	~ 156.4	~ 158.8	ND ^(※2)			
イソキサチオン	1.48	77.6	~ 80.7	~ 83.8	1.40	151.3	~ 154.2	~ 157.1	ND ^(※2)			
チオベンカルブ	1.35	78.6	~ 81.4	~ 84.2	2.06	154.2	~ 158.6	~ 163.0	ND ^(※2)			

※1 15容器の各容器よりn=2で試験を行った測定値を平均し、これら15個の平均値から、t分布(自由度14,t値2.145)を用いて95%信頼区間を算出した

※2 定量下限(カルバリルが14.0 ng/g、カルバリル以外の8項目が8.4 ng/g)未満

表4 添加試料の均一性確認結果

農薬名	ポークビーンズ全体 ^(※1)					分別大豆 ^(※2)					有意水準 5%点
	平均値 (ng/g)	標準 偏差	変動 係数 (%)	分散比 ^(※3) (F比)	F比に 対する 有意確率 (P-値)	平均値 (ng/g)	標準 偏差	変動 係数 (%)	分散比 ^(※3) (F比)	F比に 対する 有意確率 (P-値)	F境界値
プロポキスル	42.7	0.6	1.5	0.900	0.527	70.0	2.0	2.9	3.485	0.102	5.192
カルバリル	65.0	2.0	3.0	1.154	0.429	123.6	4.3	3.4	1.788	0.268	
ピリミカーブ	41.2	1.1	2.8	3.442	0.104	68.3	2.2	3.2	5.037	0.053	
フェノブカルブ	75.4	1.0	1.3	0.447	0.772	151.6	3.5	2.3	4.066	0.078	
ジエトフェンカルブ	71.4	2.6	3.6	2.855	0.140	138.9	2.6	1.9	0.293	0.871	
イソプロチオラン	86.0	3.2	3.7	2.024	0.229	167.3	3.0	1.8	1.794	0.267	
プロピザミド	82.5	2.6	3.1	1.589	0.309	157.9	3.6	2.3	1.256	0.396	
イソキサチオン	80.0	3.9	4.9	4.185	0.074	155.7	3.9	2.5	0.690	0.630	
チオベンカルブ	81.9	2.9	3.6	1.353	0.367	166.9	4.1	2.5	0.688	0.630	

※1 全容器から無作為に5個の容器を選択し、各々の容器中から無作為に抽出したn=2の試料を測定の上一元配置分散分析した

※2 全容器から無作為に5個の容器を選択し、各々の容器を原料に分別後、各々の容器中で分別した大豆から無作為に抽出したn=2の試料を測定の上一元配置分散分析した

※3 分散比の値について自由度は(4,5)

表5 添加試料の安定性確認結果

農薬名	ポークビーンズ全体							分別大豆						
	送付前 ^(※1)			2ヶ月後 ^(※2)			残存率 (%)	送付前 ^(※1)			2ヶ月後 ^(※3)			残存率 (%)
	平均値 (ng/g)	標準 偏差	変動 係数 (%)	平均値 (ng/g)	標準 偏差	変動 係数 (%)		平均値 (ng/g)	標準 偏差	変動 係数 (%)	平均値 (ng/g)	標準 偏差	変動 係数 (%)	
プロポキスル	42.7	0.6	1.5	41.5	1.2	2.8	97.2	70.0	2.0	2.9	68.7	3.5	5.1	98.1
カルバリル	65.0	2.0	3.0	64.3	2.3	3.6	98.9	123.6	4.3	3.4	121.5	6.4	5.2	98.3
ピリミカーブ	41.2	1.1	2.8	41.0	0.8	1.9	99.5	68.3	2.2	3.2	67.2	4.4	6.5	98.4
フェノブカルブ	75.4	1.0	1.3	74.1	3.2	4.4	98.3	151.6	3.5	2.3	147.1	6.0	4.1	97.0
ジエトフェンカルブ	71.4	2.6	3.6	70.1	4.0	5.8	98.2	138.9	2.6	1.9	139.0	5.7	4.1	100.1
イソプロチオラン	86.0	3.2	3.7	85.8	5.0	5.9	99.8	167.3	3.0	1.8	162.9	6.8	4.2	97.4
プロピザミド	82.5	2.6	3.1	82.5	4.3	5.2	100.0	157.9	3.6	2.3	157.0	6.3	4.0	99.4
イソキサチオン	80.0	3.9	4.9	77.8	3.3	4.3	97.3	155.7	3.9	2.5	154.5	8.4	5.4	99.2
チオベンカルブ	81.9	2.9	3.6	76.9	2.9	3.8	93.9	166.9	4.1	2.5	153.4	6.8	4.4	91.9

※1 均一性確認結果

※2 試料送付2ヶ月後、-20℃で冷凍保存中の容器から無作為に5個の容器を選択し、各々の容器中から無作為に抽出したn=2の試料を測定した

※3 試料送付2ヶ月後、-20℃で冷凍保存中の容器から無作為に5個の容器を選択し、各々の容器を原料に分別後、各々の容器中で分別した大豆から無作為に抽出したn=2の試料を測定した

表6-1 分析機器の再現性試験

A機関

ア. 標準溶液の連続測定

農薬名	面積					面積比(%)					平均値(%)	標準偏差	変動係数(%)	Zスコア					平均(面積)	面積比(% ; 対平均(面積))					平均値(%)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
プロポキスル	394600	399700	396200	389900	395000	100.0	101.3	100.4	98.8	100.1	100.1	0.9	0.9	-0.1	1.3	0.3	-1.5	0.0	395080	99.9	101.2	100.3	98.7	100.0	100.0
カルバリル	247000	252100	246200	249700	244900	100.0	102.1	99.7	101.1	99.1	100.4	1.2	1.2	-0.3	1.4	-0.6	0.6	-1.1	247980	99.6	101.7	99.3	100.7	98.8	100.0
ピリミカーブ	1456000	1435000	1463000	1439000	1457000	100.0	98.6	100.5	98.8	100.1	99.6	0.8	0.8	0.5	-1.2	1.1	-0.9	0.6	1450000	100.4	99.0	100.9	99.2	100.5	100.0
フェノブカルブ	309900	298400	307400	314900	309700	100.0	96.3	99.2	101.6	99.9	99.4	2.0	2.0	0.3	-1.6	-0.1	1.1	0.3	308060	100.6	96.9	99.8	102.2	100.5	100.0
ジエトフェンカルブ	425100	401000	401200	393000	411600	100.0	94.3	94.4	92.4	96.8	95.6	2.9	3.0	1.5	-0.4	-0.4	-1.1	0.4	406380	104.6	98.7	98.7	96.7	101.3	100.0
イソプロチオラン	1266000	1245000	1297000	1251000	1256000	100.0	98.3	102.4	98.8	99.2	99.8	1.6	1.6	0.1	-0.9	1.7	-0.6	-0.3	1263000	100.2	98.6	102.7	99.0	99.4	100.0
プロピザミド	137400	138500	137500	134100	135100	100.0	100.8	100.1	97.6	98.3	99.4	1.3	1.3	0.5	1.1	0.5	-1.3	-0.8	136520	100.6	101.5	100.7	98.2	99.0	100.0
イソキサチオン	864700	848000	880600	856000	849200	100.0	98.1	101.8	99.0	98.2	99.4	1.6	1.6	0.4	-0.9	1.6	-0.3	-0.8	859700	100.6	98.6	102.4	99.6	98.8	100.0
チオベンカルブ	356200	352900	362800	351700	360600	100.0	99.1	101.9	98.7	101.2	100.2	1.3	1.3	-0.1	-0.8	1.2	-1.1	0.8	356840	99.8	98.9	101.7	98.6	101.1	100.0

イ. マトリックス標準溶液の連続測定

農薬名	面積					面積比(%)					平均値(%)	標準偏差	変動係数(%)	Zスコア					平均(面積)	面積比(% ; 対標準溶液)					平均値(%)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
プロポキスル	392400	373800	389900	380600	375800	100.0	95.3	99.4	97.0	95.8	97.5	2.1	2.2	1.2	-1.0	0.9	-0.2	-0.8	382500	99.3	94.6	98.7	96.3	95.1	96.8
カルバリル	242500	241400	244200	248200	239000	100.0	97.7	98.9	100.5	96.8	98.8	1.5	1.6	0.8	-0.7	0.1	1.1	-1.3	243060	97.8	97.3	98.5	100.1	96.4	98.0
ピリミカーブ	1453000	1415000	1467000	1455000	1422000	100.0	97.2	100.8	99.9	97.7	99.1	1.6	1.6	0.6	-1.2	1.0	0.5	-0.9	1442400	100.2	97.6	101.2	100.3	98.1	99.5
フェノブカルブ	298400	302700	308400	314100	301900	100.0	97.7	99.5	101.4	97.4	99.2	1.6	1.7	0.5	-0.9	0.2	1.3	-1.1	305100	96.9	98.3	100.1	102.0	98.0	99.0
ジエトフェンカルブ	395200	384700	393800	400200	381700	100.0	90.5	92.6	94.1	89.8	93.4	4.1	4.4	1.6	-0.7	-0.2	0.2	-0.9	391120	97.2	94.7	96.9	98.5	93.9	96.2
イソプロチオラン	1244000	1170000	1195000	1207000	1230000	100.0	92.4	94.4	95.3	97.2	95.9	2.9	3.0	1.4	-1.2	-0.5	-0.2	0.5	1209200	98.5	92.6	94.6	95.6	97.4	95.7
プロピザミド	138600	127300	135400	135600	126800	100.0	92.6	98.5	98.7	92.3	96.4	3.7	3.8	1.0	-1.0	0.6	0.6	-1.1	132740	101.5	93.2	99.2	99.3	92.9	97.2
イソキサチオン	841800	815900	843300	825000	827400	100.0	94.4	97.5	95.4	95.7	96.6	2.2	2.3	1.5	-1.0	0.4	-0.5	-0.4	830680	97.9	94.9	98.1	96.0	96.2	96.6
チオベンカルブ	352100	345700	347500	351700	348300	100.0	97.1	97.6	98.7	97.8	98.2	1.2	1.2	1.5	-1.0	-0.6	0.4	-0.4	349060	98.7	96.9	97.4	98.6	97.6	97.8

表6-2 分析機器の再現性試験

B機関

ア. 標準溶液の連続測定

農薬名	面積					面積比(%)					平均値(%)	標準偏差	変動係数(%)	Zスコア					平均(面積)	面積比(%; 対平均(面積))					平均値(%)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
プロポキスル	63810	64510	64150	68870	68550	100.0	101.1	100.5	107.9	107.4	103.4	3.9	3.8	-0.9	-0.6	-0.7	1.2	1.0	65978	96.7	97.8	97.2	104.4	103.9	100.0
カルバリル	80580	78030	82260	84280	80650	100.0	96.8	102.1	104.6	100.1	100.7	2.9	2.8	-0.3	-1.4	0.5	1.4	-0.2	81160	99.3	96.1	101.4	103.8	99.4	100.0
ピリミカーブ	87150	85500	92890	89680	92930	100.0	98.1	106.6	102.9	106.6	102.8	3.8	3.7	-0.7	-1.2	1.0	0.0	1.0	89630	97.2	95.4	103.6	100.1	103.7	100.0
フェノブカルブ	42420	45290	44540	45090	44570	100.0	106.8	105.0	106.3	105.1	104.6	2.7	2.6	-1.7	0.8	0.1	0.6	0.2	44382	95.6	102.0	100.4	101.6	100.4	100.0
ジエトフェンカルブ	76930	74090	76670	79930	77350	100.0	96.3	99.7	103.9	100.5	100.1	2.7	2.7	0.0	-1.4	-0.2	1.4	0.2	76994	99.9	96.2	99.6	103.8	100.5	100.0
イソプロチオラン	337900	352000	345900	354300	358100	100.0	104.2	102.4	104.9	106.0	103.5	2.3	2.3	-1.5	0.3	-0.5	0.6	1.1	349640	96.6	100.7	98.9	101.3	102.4	100.0
プロピザミド	6883	6580	6212	6904	6961	100.0	95.6	90.3	100.3	101.1	97.5	4.6	4.7	0.6	-0.4	-1.6	0.6	0.8	6708	102.6	98.1	92.6	102.9	103.8	100.0
イソキサチオン	47000	49960	50970	49090	51240	100.0	106.3	108.4	104.4	109.0	105.6	3.6	3.4	-1.6	0.2	0.8	-0.3	0.9	49652	94.7	100.6	102.7	98.9	103.2	100.0
チオベンカルブ	4396	5114	4420	4325	5062	100.0	116.3	100.5	98.4	115.2	106.1	8.9	8.4	-0.7	1.2	-0.6	-0.9	1.0	4663	94.3	109.7	94.8	92.7	108.5	100.0

イ. マトリックス標準溶液の連続測定

農薬名	面積					面積比(%)					平均値(%)	標準偏差	変動係数(%)	Zスコア					平均(面積)	面積比(%; 対標準溶液)					平均値(%)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
プロポキスル	69400	67400	64350	67850	65490	100.0	97.1	92.7	97.8	94.4	96.4	2.9	3.0	1.3	0.3	-1.3	0.5	-0.7	66898	105.2	102.2	97.5	102.8	99.3	101.4
カルバリル	81300	83300	73730	79940	75410	100.0	102.5	90.7	98.3	92.8	96.8	5.0	5.1	0.6	1.1	-1.2	0.3	-0.8	78736	100.2	102.6	90.8	98.5	92.9	97.0
ピリミカーブ	91350	94500	86940	92560	87180	100.0	103.4	95.2	101.3	95.4	99.1	3.7	3.7	0.3	1.2	-1.1	0.6	-1.0	90506	101.9	105.4	97.0	103.3	97.3	101.0
フェノブカルブ	45920	46030	46450	48930	43180	100.0	100.2	101.2	106.6	94.0	100.4	4.4	4.4	-0.1	0.0	0.2	1.4	-1.4	46102	103.5	103.7	104.7	110.2	97.3	103.9
ジエトフェンカルブ	81870	79990	79020	80700	77310	100.0	97.7	96.5	98.6	94.4	97.4	2.1	2.2	1.2	0.1	-0.4	0.5	-1.4	79778	106.3	103.9	102.6	104.8	100.4	103.6
イソプロチオラン	364000	358000	365400	351600	353000	100.0	98.4	100.4	96.6	97.0	98.5	1.7	1.7	0.9	-0.1	1.1	-1.1	-0.9	358400	104.1	102.4	104.5	100.6	101.0	102.5
プロピザミド	5471	6003	6492	5957	6570	100.0	109.7	118.7	108.9	120.1	111.5	8.2	7.3	-1.4	-0.2	0.9	-0.3	1.1	6099	81.6	89.5	96.8	88.8	97.9	90.9
イソキサチオン	52860	54050	57650	54810	52250	100.0	102.3	109.1	103.7	98.8	102.8	4.0	3.9	-0.7	-0.1	1.6	0.2	-1.0	54324	106.5	108.9	116.1	110.4	105.2	109.4
チオベンカルブ	4175	4725	4247	4705	4534	100.0	113.2	101.7	112.7	108.6	107.2	6.1	5.7	-1.2	1.0	-0.9	0.9	0.2	4477	89.5	101.3	91.1	100.9	97.2	96.0

表6-3 分析機器の再現性試験

C機関

ア. 標準溶液の連続測定

農薬名	面積					面積比(%)					平均値(%)	標準偏差	変動係数(%)	Zスコア					平均(面積)	面積比(% ; 対平均(面積))					平均値(%)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
プロポキスル	5.196E+03	5.260E+03	5.109E+03	5.299E+03	5.190E+03	100.0	101.2	98.3	102.0	99.9	100.3	1.4	1.4	-0.2	0.7	-1.4	1.2	-0.3	5.211E+03	99.7	100.9	98.0	101.7	99.6	100.0
カルバリル	5.522E+03	5.401E+03	5.472E+03	5.572E+03	5.667E+03	100.0	97.8	99.1	100.9	102.6	100.1	1.8	1.8	-0.1	-1.2	-0.5	0.5	1.4	5.527E+03	99.9	97.7	99.0	100.8	102.5	100.0
ピリミカーブ	1.301E+04	1.284E+04	1.285E+04	1.298E+04	1.299E+04	100.0	98.7	98.8	99.7	99.8	99.4	0.6	0.6	0.9	-1.2	-1.0	0.5	0.7	1.293E+04	100.6	99.2	99.4	100.3	100.4	100.0
フェノブカルブ	8.446E+03	8.673E+03	8.700E+03	8.587E+03	8.238E+03	100.0	102.7	103.0	101.7	97.5	101.0	2.3	2.2	-0.4	0.8	0.9	0.3	-1.5	8.529E+03	99.0	101.7	102.0	100.7	96.6	100.0
ジエトフェンカルブ	1.605E+04	1.633E+04	1.615E+04	1.618E+04	1.625E+04	100.0	101.8	100.6	100.8	101.2	100.9	0.7	0.7	-1.4	1.3	-0.4	-0.1	0.5	1.619E+04	99.1	100.9	99.8	99.9	100.3	100.0
イソプロチオラン	1.906E+04	1.921E+04	1.944E+04	1.912E+04	1.927E+04	100.0	100.8	102.0	100.3	101.1	100.8	0.8	0.8	-1.1	-0.1	1.5	-0.7	0.3	1.922E+04	99.2	99.9	101.1	99.5	100.3	100.0
プロピザミド	2.659E+03	2.670E+03	2.722E+03	2.623E+03	2.738E+03	100.0	100.4	102.4	98.6	103.0	100.9	1.8	1.8	-0.5	-0.3	0.8	-1.3	1.2	2.682E+03	99.1	99.5	101.5	97.8	102.1	100.0
イソキサチオン	1.325E+04	1.348E+04	1.351E+04	1.354E+04	1.357E+04	100.0	101.8	102.0	102.2	102.4	101.7	1.0	1.0	-1.7	0.1	0.4	0.5	0.8	1.347E+04	98.3	100.1	100.3	100.5	100.7	100.0
チオベンカルブ	6.645E+03	6.480E+03	6.609E+03	6.538E+03	6.539E+03	100.0	97.5	99.5	98.4	98.4	98.8	1.0	1.0	1.3	-1.3	0.7	-0.4	-0.4	6.562E+03	101.3	98.7	100.7	99.6	99.6	100.0

イ. マトリックス標準溶液の連続測定

農薬名	面積					面積比(%)					平均値(%)	標準偏差	変動係数(%)	Zスコア					平均(面積)	面積比(% ; 対標準溶液)					平均値(%)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
プロポキスル	5.646E+03	5.450E+03	5.650E+03	5.637E+03	5.524E+03	100.0	96.5	100.1	99.8	97.8	98.9	1.6	1.6	0.7	-1.5	0.8	0.6	-0.6	5.581E+03	108.4	104.6	108.4	108.2	106.0	107.1
カルバリル	5.067E+03	5.037E+03	4.703E+03	4.906E+03	4.882E+03	100.0	99.4	92.8	96.8	96.3	97.1	2.9	2.9	1.0	0.8	-1.5	-0.1	-0.3	4.919E+03	91.7	91.1	85.1	88.8	88.3	89.0
ピリミカーブ	1.270E+04	1.270E+04	1.267E+04	1.213E+04	1.245E+04	100.0	100.0	99.7	95.5	98.0	98.6	2.0	2.0	0.7	0.7	0.6	-1.6	-0.3	1.253E+04	98.2	98.2	98.0	93.8	96.3	96.9
フェノブカルブ	7.990E+03	7.699E+03	7.754E+03	7.700E+03	7.823E+03	100.0	96.4	97.1	96.4	97.9	97.5	1.5	1.6	1.6	-0.8	-0.3	-0.8	0.2	7.793E+03	93.7	90.3	90.9	90.3	91.7	91.4
ジエトフェンカルブ	1.378E+04	1.356E+04	1.375E+04	1.369E+04	1.374E+04	100.0	98.4	99.8	99.4	99.7	99.5	0.6	0.6	0.9	-1.7	0.6	-0.1	0.4	1.370E+04	85.1	83.7	84.9	84.6	84.8	84.6
イソプロチオラン	1.735E+04	1.744E+04	1.722E+04	1.732E+04	1.737E+04	100.0	100.5	99.2	99.8	100.1	99.9	0.5	0.5	0.2	1.2	-1.5	-0.2	0.4	1.734E+04	90.3	90.7	89.6	90.1	90.4	90.2
プロピザミド	2.325E+03	2.420E+03	2.313E+03	2.291E+03	2.452E+03	100.0	104.1	99.5	98.5	105.5	101.5	3.1	3.0	-0.5	0.8	-0.7	-1.0	1.3	2.360E+03	86.7	90.2	86.3	85.4	91.4	88.0
イソキサチオン	1.186E+04	1.158E+04	1.171E+04	1.157E+04	1.161E+04	100.0	97.6	98.7	97.6	97.9	98.4	1.0	1.0	1.6	-0.7	0.3	-0.7	-0.5	1.166E+04	88.0	86.0	86.9	85.9	86.2	86.6
チオベンカルブ	5.555E+03	5.424E+03	5.418E+03	5.440E+03	5.428E+03	100.0	97.6	97.5	97.9	97.7	98.2	1.0	1.1	1.8	-0.5	-0.6	-0.2	-0.4	5.453E+03	84.6	82.6	82.6	82.9	82.7	83.1