

表13 基準適合性の判定 最終判定

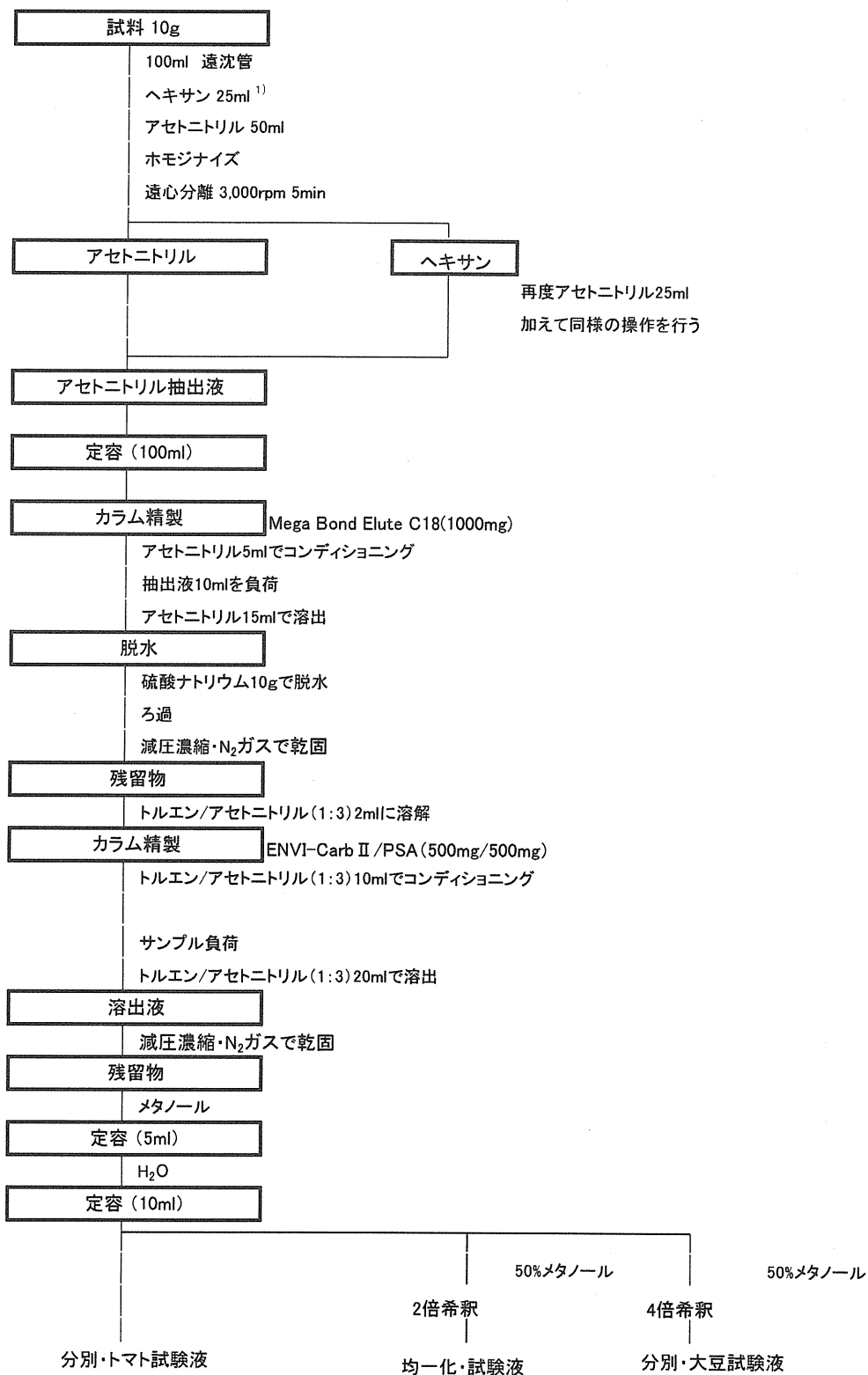
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	付与値
プロポキスル	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合
カルバリル	適合	適合	適合	適合	不適合	適合	適合	適合	適合	適合
ピリミカーブ	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合
フェノブカルブ	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合
ジエトフェンカルブ	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合
イソプロチオラン	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合
プロピザミド	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合
イソキサチオン	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合
チオベンカルブ	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合

表14 外部精度管理試験結果総合評価

機関	A			B			C			D			E			F			G			H			I			
	均一化法																											
	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	
プロポキスル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
カルバリル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	
ピリミカーブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
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	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
チオベンカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	分別法																											
	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	X	R	Z	
プロポキスル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
カルバリル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	
ピリミカーブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
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	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
チオベンカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	基準適合性の判定																											
	PB	SY	TM	FJ	PB	SY	TM	FJ	PB	SY	TM	FJ	PB	SY	TM	FJ	PB	SY	TM	FJ	PB	SY	TM	FJ	PB	SY	TM	FJ
プロポキスル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
カルバリル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ピリミカーブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
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	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
チオベンカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

X: Xbar管理図、R: R管理図 / ○: 適正範囲内、×: 適正範囲外 // Z: Zスコア / ○: $|Z| < 2$ 、△: $2 \leq |Z| < 3$ 、×: $|Z| \geq 3$
 PB: ポークビーンズ判定、SY: 大豆判定、TM: トマト判定、FJ: 最終判定 / ○: 適正判定、×: 誤判定

資料1-1 前処理工程 A 機関



1) トマト試験の時は添加せず

資料1-2 前処理工程 B 機関

抽出

試料 20 g
アセトニトリル 60+20 mL
ホモジナイズ
吸引ろ過

塩析・脱水

塩化ナトリウム 8 g 及び 1 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 8 mL を加えて振とう後、放置
アセトニトリル層を分取
減圧濃縮
酢酸エチル 30+10+10 mL
適量の無水硫酸 Na を加えて超音波脱水
ろ過後、減圧濃縮

GPC 分画およびグラファイトカーボンカラム精製

残さをアセトン-シクロヘキサン (20:80) に溶解して 10 mL に定容
毎分 3,000 回転で 15 分間遠心分離後、上清 4 mL を注入
57~75 mL および 75~140 mL の画分を分取
57~75 mL の画分のみグラファイトカーボンカラムに負荷
アセトン-シクロヘキサン (20:80) 5 mL でグラファイトカーボンカラムから溶出

シリカゲル/PSA 連結カートリッジカラム精製

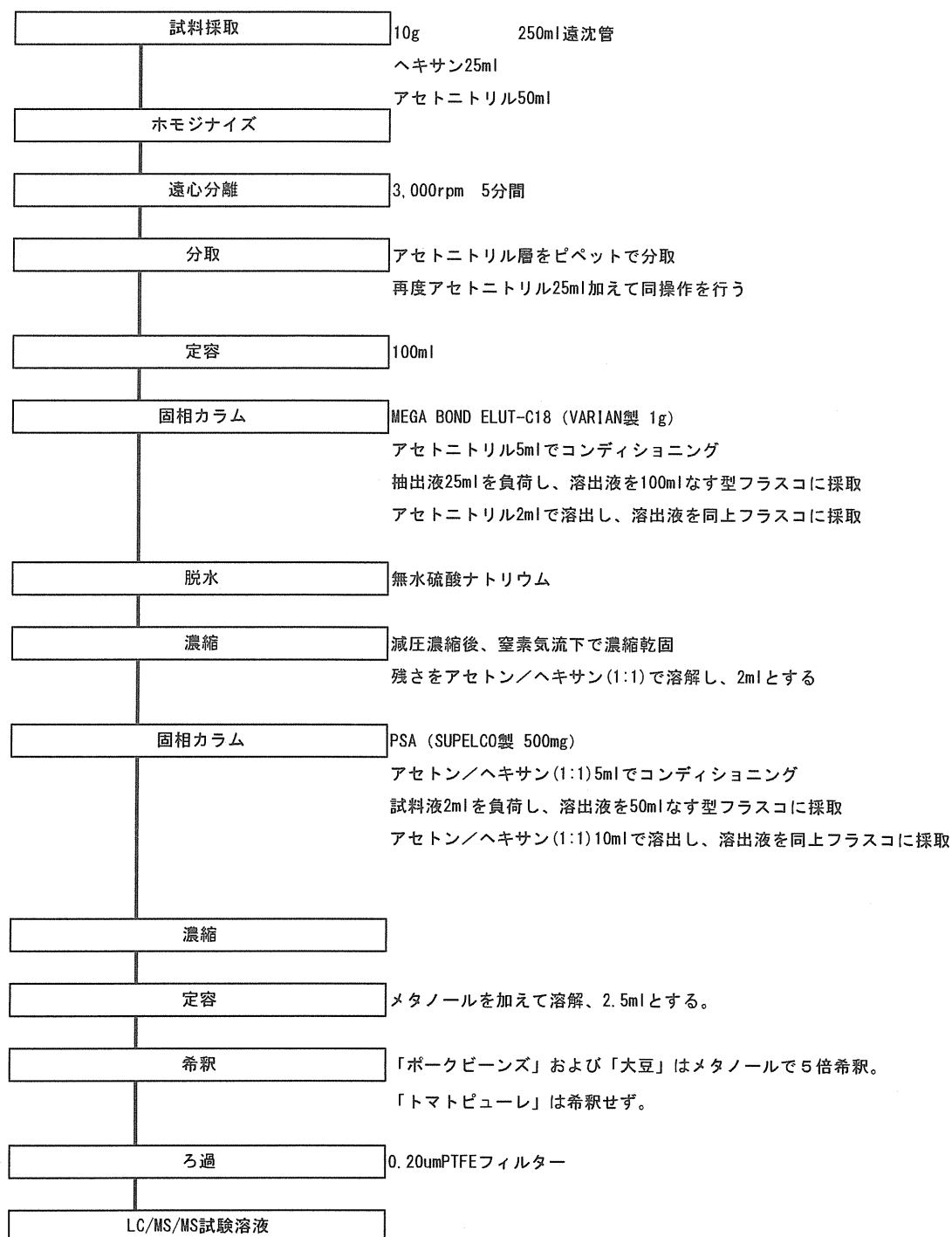
75~140 mL の GPC 画分、負荷液及び溶出液を負荷
アセトン-ヘキサン (1:1) 20 mL で溶出
負荷液及び溶出液を合わせ、40°C 以下で減圧濃縮
メタノールに溶解して 4 mL に定容

試験原液 (2 g 試料/mL)

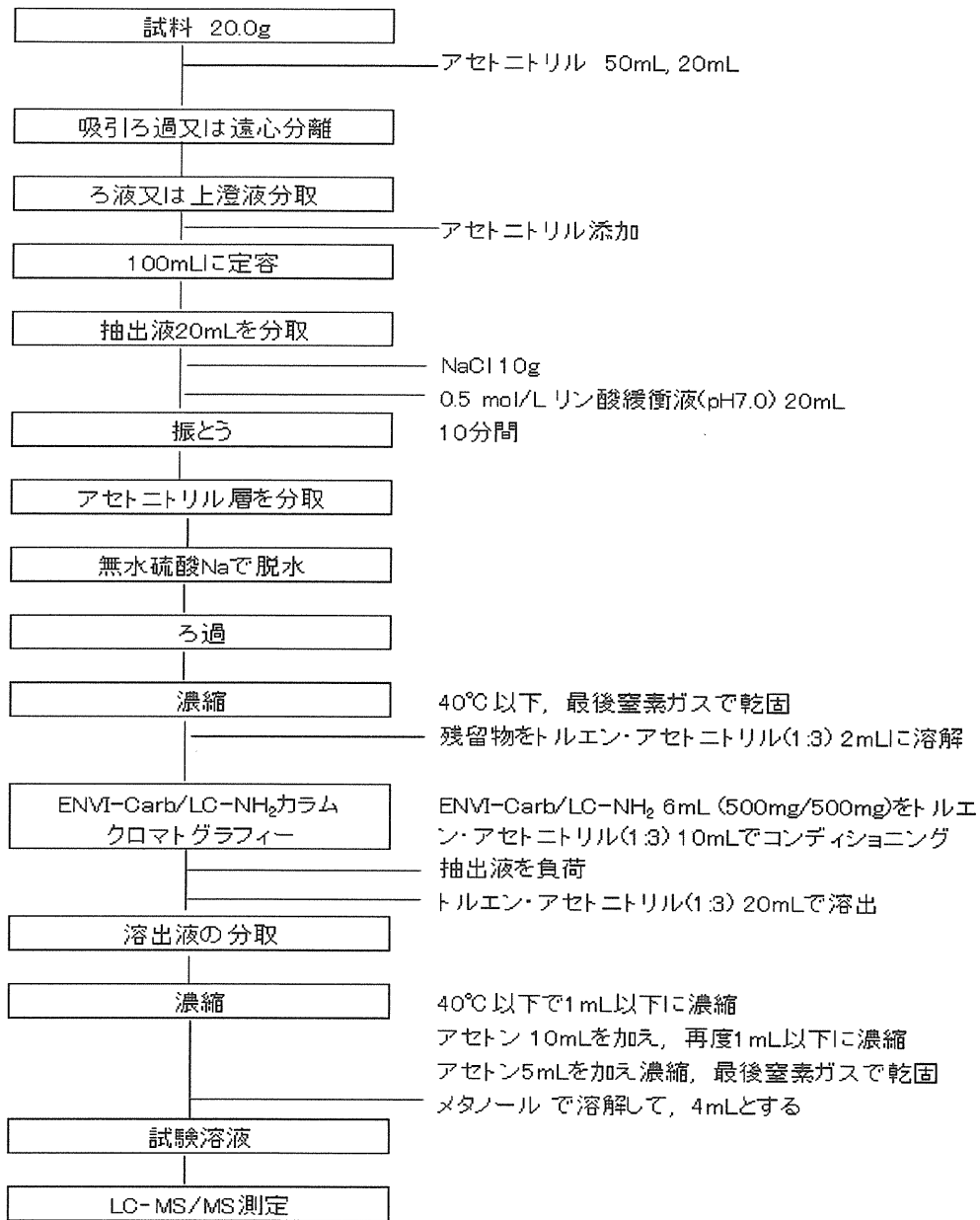
100 μ L 分取
メタノール 900 μ L で希釈

LC-MS/MS (0.2 g 試料/mL)

資料1-3 前処理工程 C 機関



資料1-4 前処理工程 D 機関



資料1-5 前処理工程 E 機関

[均一化法]

試料 10g

↓アセトニトリル 20mL

抽出 (ホモジナイズ)

↓塩化ナトリウム 1g

↓無水硫酸マグネシウム 4g

塩析・脱水 (振とう 1min)

↓

遠心分離 (3000rpm、10min)

↓

アセトニトリル層 8mL分取 (4g相当)

↓

クリーンアップ C18+ENVI-CarbII/PSA

↓アセトニトリル10mLで溶出

↓C18カラム除く

↓アセトニトリル/トルエン(3:1) 30mLで溶出

濃縮

↓

定容 メタノール4mLに溶解 (=1g/mL)

↓

LC-MS/MS MilliQ水で4倍希釈 (=0.25g/mL)

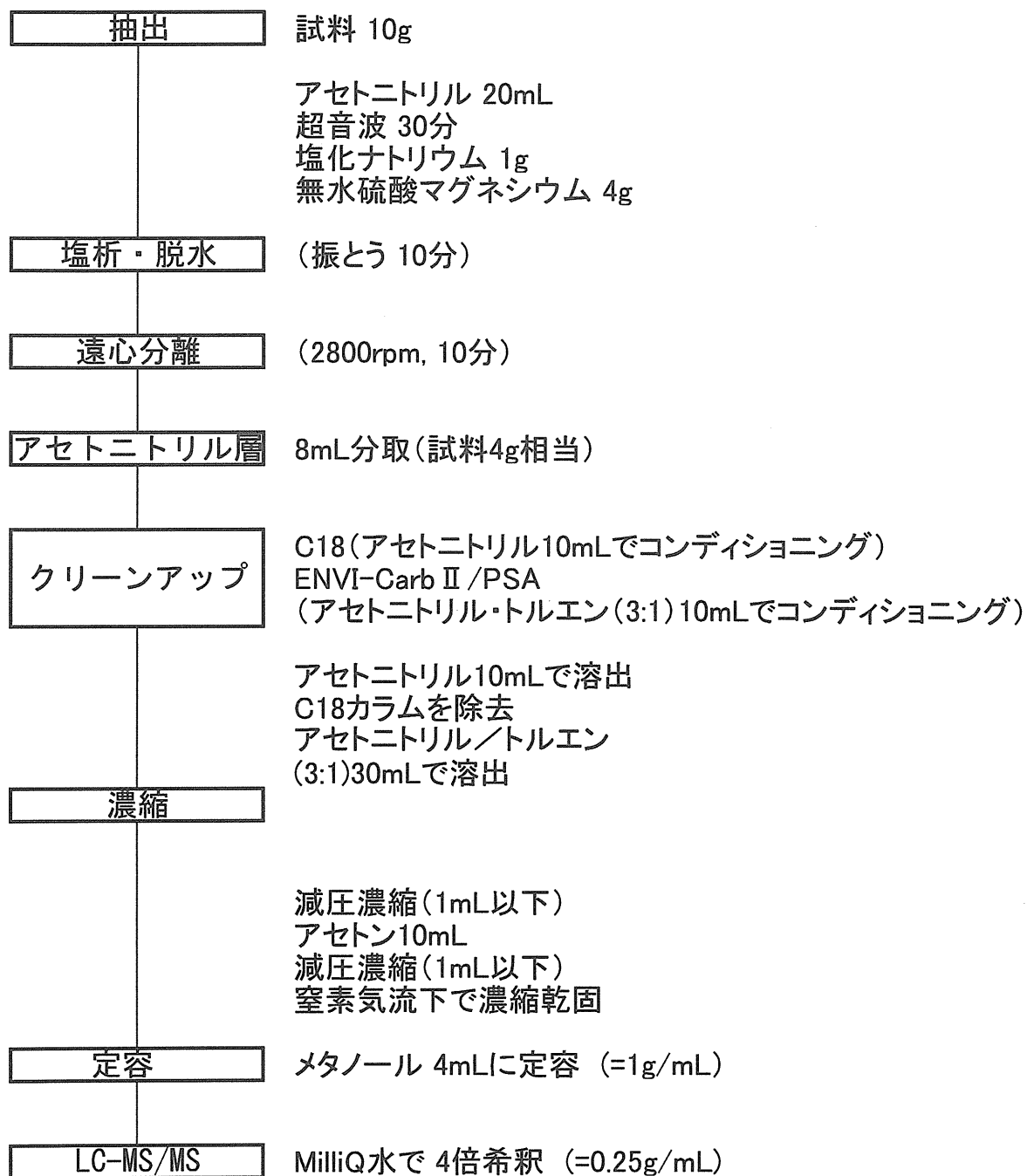
[分別法のトマトピューレ分析]

- ・ サンプルは6倍希釈 (洗浄に水600mL使用)
- 均一化法サンプル分析から下記の点を変更した。
- ・ クリーンアップはENVI-CarbII/PSAのみ
- ・ 定容をメタノール2mL

[分別法の大豆分析]

- 均一化法サンプル分析から下記の1点を変更した。
- ・ 定容をメタノール8mL

資料1-6 前処理工程 F 機関

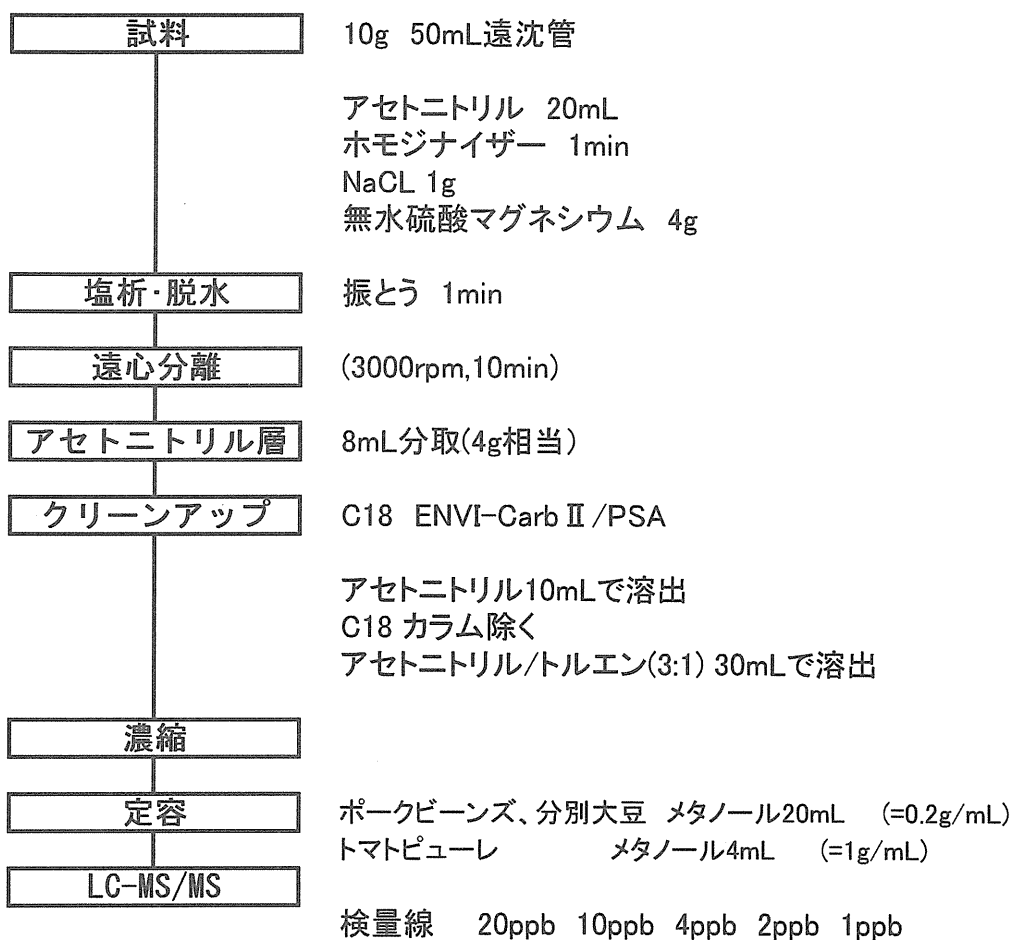


資料1-7 前処理工程 G 機関

試料 10g		
	アセトニトリル 10mL	
ホモジナイズ	(1分)	
	塩化ナトリウム 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MgSO ₄ 3g	
攪拌	(手で振とう1分)	
遠心分離	(3000rpm, 5分)	
アセトニトリル層	1mL分取(試料1g相当)	
固相C18 (30mg)+PSA (30mg)精製		} #
	溶出 メタノール 1mL	
下液		
	水 0.5mL	
固相C18 (50mg)精製		
	洗液 メタノール/水(8/2) 1mL	
溶出液		
定容	水で 4mLに定容	
LC-MS/MS	(0.25g/mL)	

#: 自動前処理

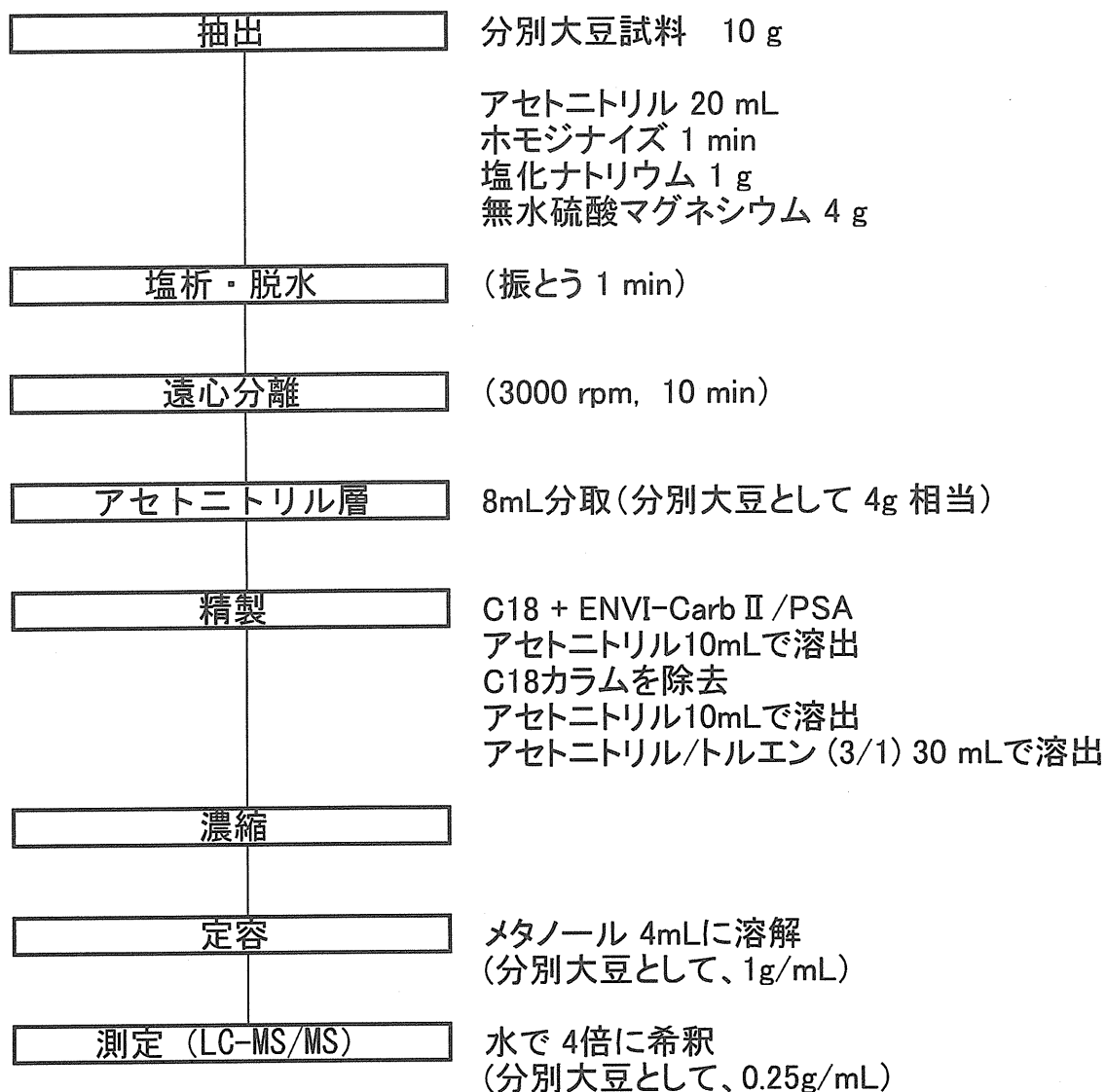
資料1-8 前処理工程 H 機関



資料1-9 前処理工程 I 機関

(試料の均一化) 解凍したポークビーンズ(252 g)をトマトピューレ及び大豆に分別した。
分別した大豆をミルで均一化を行った。

(前処理)



資料2-1 各機関のLC-MS/MS 分析条件

(1) LC

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I
メーカー	Shimadzu	Shimadzu	Agilent	Thermo	Waters	Shimadzu	Waters	Watres	Agilent
機種	Prominence LC-20A	Prominence	1200 series	Surveyor	LC 2795	Prominence	Waters 2735	ACQUITY UPLC	1100 series
カラム名	Atlantis dC18	Capcell Pak C18 AQ (+同ガードカラム)	Cadenza CD-C18	Ascentis C18	Waters Symmetry C18	Ascentis Express C18	Atlantis T3	ACQUITY BEH C18	Ascentis C18
カラム粒子径(μm)	3	3	3	3	5	2.7	3	1.7	3
カラム内径(mm)	2.1	2	2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
カラム長さ(mm)	100	150+10	150	150	150	100	150	100	100
移動相(A)	0.05%ギ酸含有 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液	10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液	5 mM 酢酸アンモニウム水溶液	2 mM 酢酸アンモニウム含有水溶液	0.05% 酢酸含有水溶液	5 mM 酢酸アンモニウム水:メタノール (95:5)	0.5 mM 酢酸アンモニウム含有水溶液	0.5 mM 酢酸アンモニウム含有水溶液	0.5 mM 酢酸アンモニウム含有水溶液
移動相(B)	アセトニトリル	アセトニトリル	5mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液	メタノール	0.05% 酢酸含有アセトニトリル溶液	5 mM 酢酸アンモニウム水:メタノール (5:95)	0.5 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール溶液	0.5 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール溶液	0.5 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール溶液
グラジエント [移動相(B)]	30→ 30% (2 min) → 80% (10 min) → 90% (14 min) → 90% (18 min) → 30% (23 min)	10→ 95% (25 min) → 95% (32 min) → 10% (32.01 min) → Stop (50 min)	15→ 95% (15 min) → 95% (28 min)	35→ 95% (12 min) → 95% (20 min) → 35% (20.01 min) → 35% (25 min)	20→ 90% (35 min) → 90% (40 min)	35→ 95% (12 min) → 95% (20 min) → 35% (21 min) → 35% (31 min)	35→ 98% (25 min) → 98% (35 min) → 35% (35 min) → 35% (40 min)	35→ 95% (12 min) → 95% (15 min) → 35% (16 min) → 35% (20 min)	35→ 95% (12 min) → 95% (20 min) → 35% (20.01 min) → 35% (25 min)
流速(mL/min.)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.15	0.2	0.2	0.2
注入量(μL)	5	3	5	5	5	5	5	3	5
カラム温度(°C)	40	40	40	40	40	40	40	40	40

(2) MS/MS

機関名	A	B	C	D	E	F	G	H	I
メーカー	AB Sciex	AB Sciex	Agilent	Thermo	JASCO Int.	AB Sciex	JASCO Int.	Watres	AB Sciex
機種	TripleQuad 5500	API4000	6430	TQU Quantum Discovery MAX	Micromass Quattro Ultima Pt	API4000	Micromass Quattro Ultima Pt	Quattro Premier XE	API3000
イオン化モード	ESI (+)	Turbo Spray (+)	Positive	ESI (+)	ESI (+)	ESI (+)	ESI (+)	ESI (+)	ESI (+)
イオンスプレイ電圧(V)	5000	5500	3500	3500	3000	5500	3000	4000	4000
イオン源温度(°C)	700	600	350	300	250	600	120	500	450

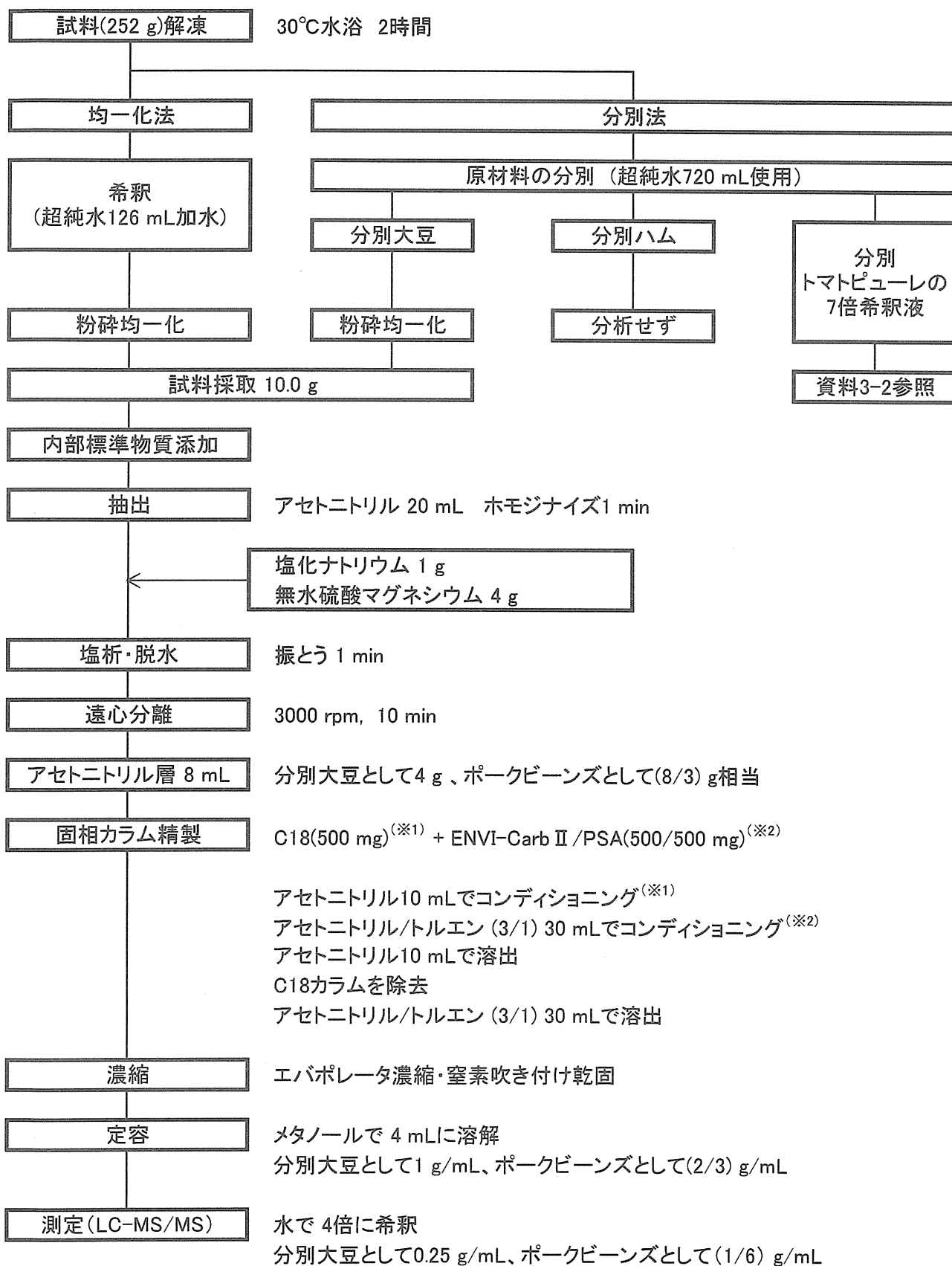
資料2-2 LC-MS/MSの各機関MRM 条件

機関名	A			B			C		
	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)
プロポキスル	210.1	110.9	21	210.1	110.9	21	210.0	111.0	15
カルバリル	202.3	145.0	13	202.2	144.7	11	202.0	145.0	5
ピリミカーブ	239.1	72.2	37	239.1	181.8	25	239.1	72.0	20
フェノブカルブ	208.2	95.3	17	208.2	95.2	21	208.1	95.1	10
ジエトフェンカルブ	268.0	225.9	13	268.3	225.9	15	268.2	226.1	10
イソプロチオラン	291.1	231.0	17	291.1	230.7	17	291.0	231.0	5
プロピザミド	255.9	189.9	19	256.1	189.7	21	256.0	190.0	5
イソキサチオン	314.1	105.1	21	313.7	105.0	21	314.0	105.0	10
チオベンカルブ	257.9	124.9	29	258.2	124.7	27	258.0	125.0	20

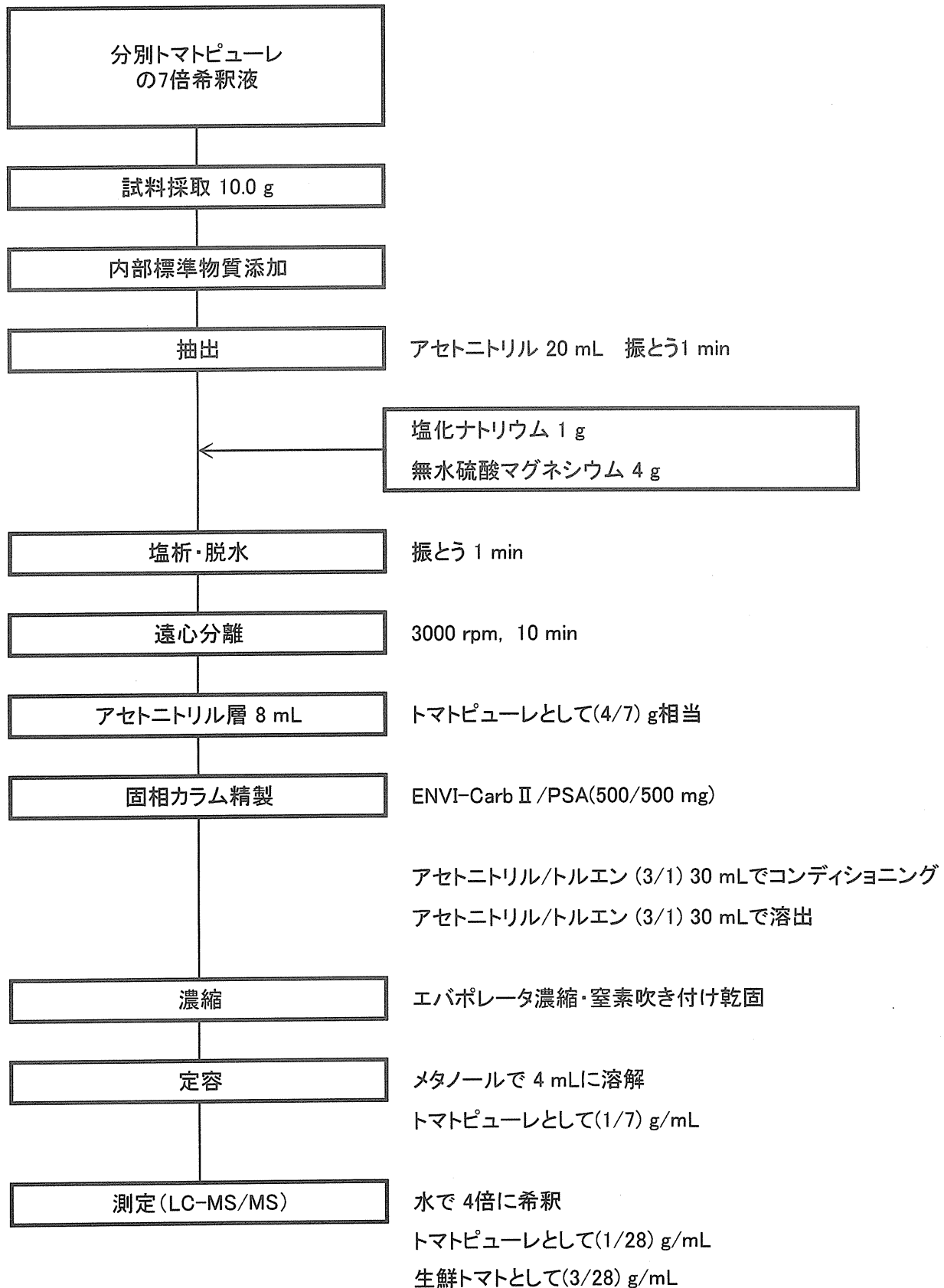
機関名	D			E			F		
	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)
プロポキスル	210.0	111.0	16.0	209.9	111.0	11.0	210.1	111.0	21.0
カルバリル	202.0	145.0	12.0	202.0	145.0	7.0	202.1	127.0	39.0
ピリミカーブ	239.0	182.0	16.0	239.0	72.0	18.0	239.1	182.1	23.0
フェノブカルブ	208.2	95.0	16.0	208.0	95.0	8.0	208.1	95.2	21.0
ジエトフェンカルブ	268.2	124.0	31.0	268.0	226.0	12.0	268.0	226.2	15.0
イソプロチオラン	291.0	231.0	12.0	291.1	231.0	9.0	291.1	231.0	17.0
プロピザミド	256.0	190.0	16.0	256.1	189.8	11.0	256.1	189.9	21.0
イソキサチオン	314.0	105.0	18.0	314.2	105.0	11.0	314.2	105.1	23.0
チオベンカルブ	258.0	125.0	18.0	258.0	124.8	14.0	258.1	125.2	25.0

機関名	G			H			I		
	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)	Q1 (<i>m/z</i>)	Q3 (<i>m/z</i>)	CE (V)
プロポキスル	210.1	111.0	12.0	210.0	111.0	15.0	210.1	111.0	21.0
カルバリル	202.1	145.1	5.0	201.9	145.1	15.0	202.1	145.1	13.0
ピリミカーブ	239.1	182.2	12.0	239.0	182.1	15.0	239.1	182.2	23.0
フェノブカルブ	208.1	95.1	10.0	208.1	95.1	15.0	208.1	95.1	19.0
ジエトフェンカルブ	268.1	226.1	8.0	268.0	226.2	10.0	268.1	226.1	13.0
イソプロチオラン	291.0	231.0	8.0	291.1	231.0	10.0	291.0	231.0	17.0
プロピザミド	256.1	190.0	10.0	255.9	189.9	15.0	256.1	190.0	19.0
イソキサチオン	314.0	105.1	11.0	313.9	105.0	15.0	314.0	105.1	23.0
チオベンカルブ	258.0	125.1	11.0	258.0	125.0	20.0	258.0	125.1	21.0

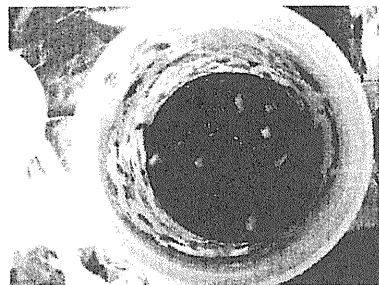
資料3-1 試料の前処理工程(ポークビーンズ及び分別大豆)



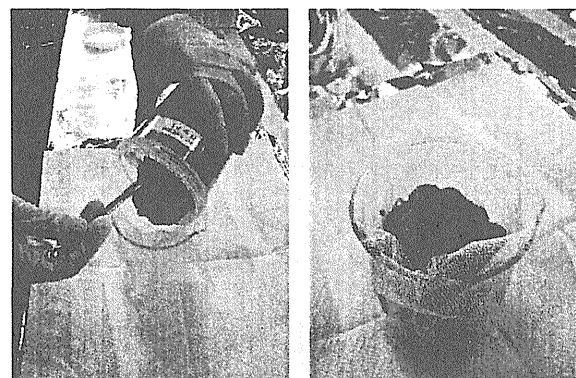
資料3-2 試料の前処理工程(分別トマトピューレの7倍希釈液)



手順1
精度管理試料を解凍する



手順2
水切りネットに精度管理試料を移し、1つ目のビーカーに
トマトピューレを回収する



手順3
2つ目のビーカー内で、大豆とハムを
水切りネットごと移し、水で1分間洗浄する
(1回目洗浄)

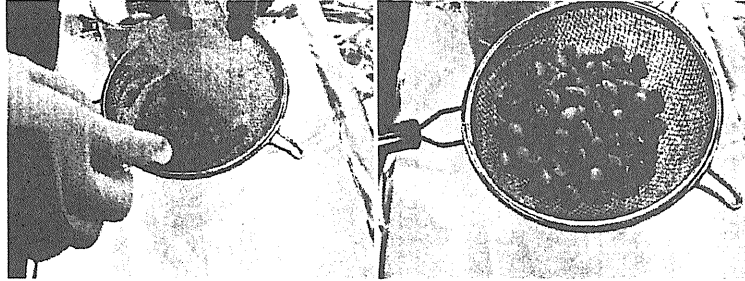


手順4
3つ目のビーカー内で再度、水で1分間洗浄する
(2回目洗浄)



図1-1 精度管理試料の原材料分別法

手順5
大豆とハムは水切りネットから金属製ザルに移す



手順6
ハムはピンセットで拾う



手順7
軽く水切りし、ザルに残った大豆はミルの容器に移す



手順8
ミルで均一になるよう粉碎する



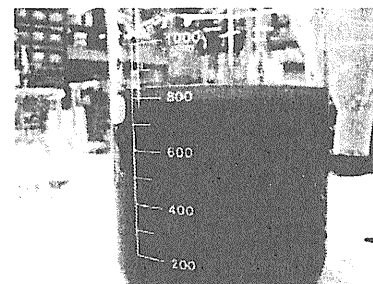
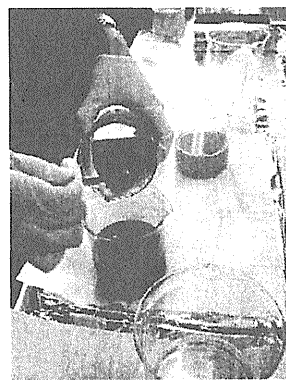
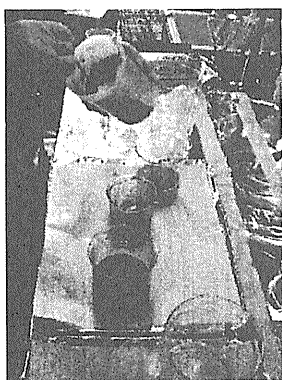
分別大豆試料

図1-2 精度管理試料の原材料分別法

手順9

トマトは

- ①試料容器 ②1個目のビーカー ③洗浄した2個のビーカー
から水で洗い込み、④1個のビーカーに集める



分別トマト試料

※構成する材料を確実に仕分ける

※大豆とハム(固形)とトマト(流動)は、トマトをネットでこし取って分離する

※ネットに残るトマトは、水で十分に洗い落とす

※大豆とハムは、ザルに上げて水を切る

※トマトを洗い落した水は、こぼさずにすべて回収する

図1-3 精度管理試料の原材料分別法

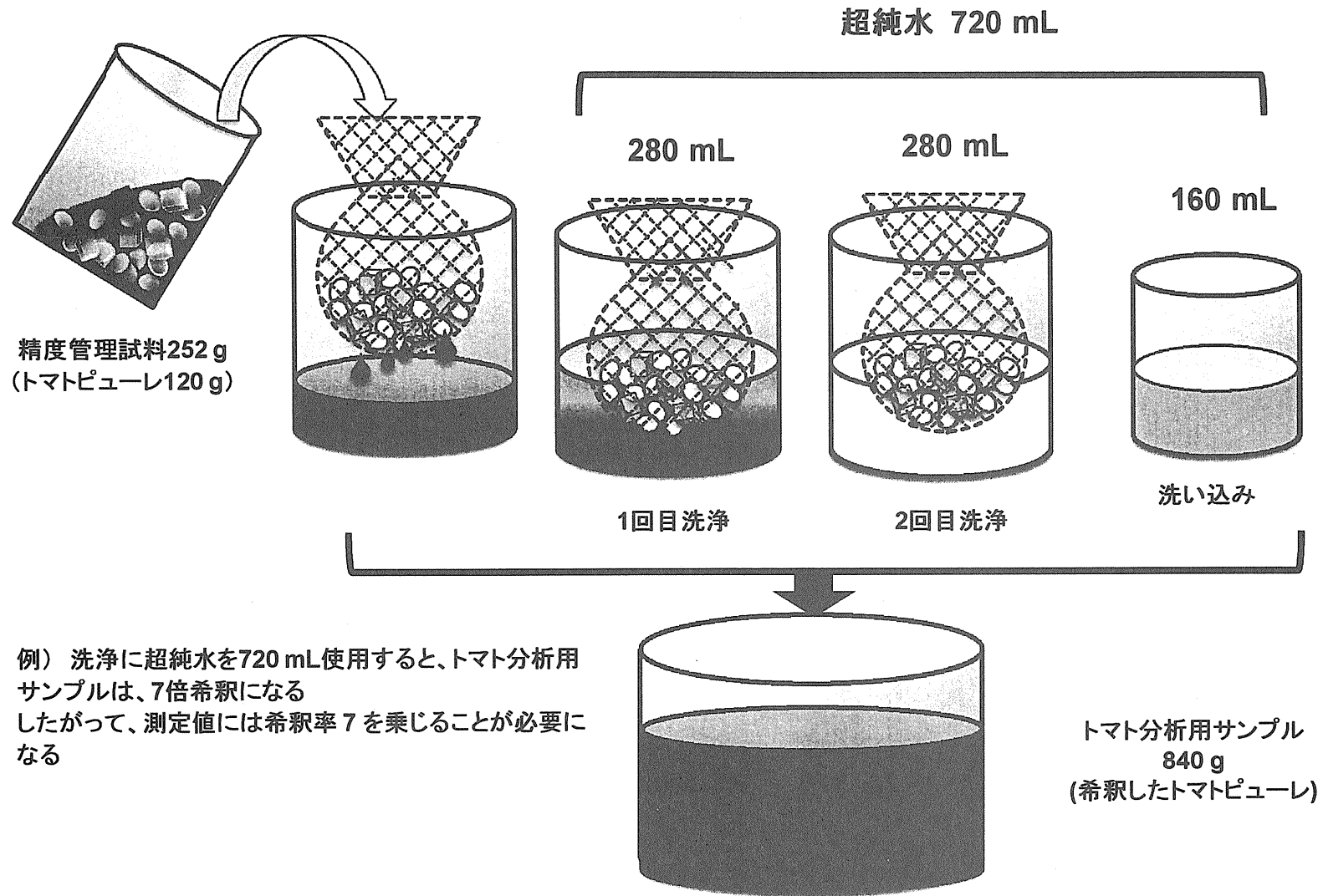
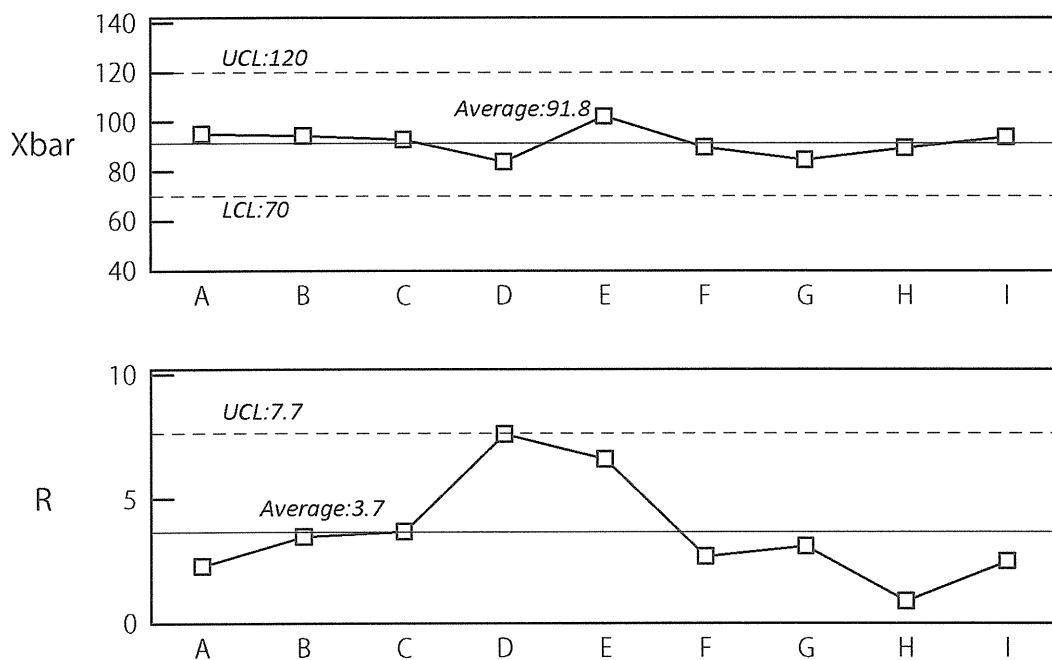


図1-4 精度管理試料の原材料分別法

プロポキスル



カルバリル

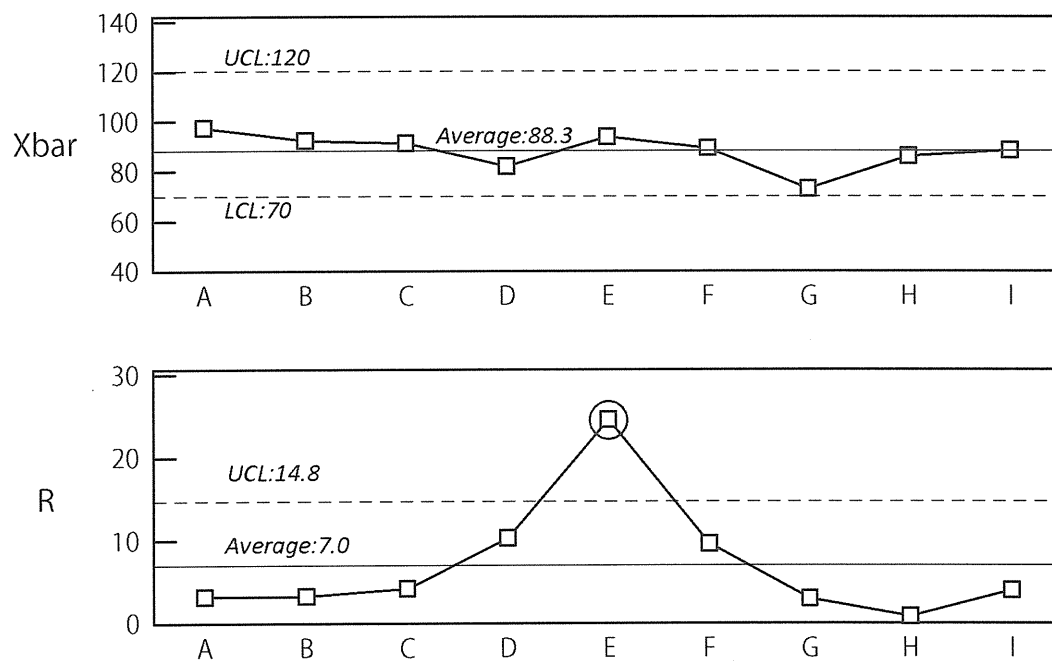


図 2-1 外部精度管理試験（ポークビーンズ）の Xbar-R 管理図