

## 放射性物質に関する緊急とりまとめ

2011.3.29 食品安全委員会

食品中の放射性物質は、本来、可能な限り低減されるべきものであり、特に、妊産婦若しくは妊娠している可能性のある女性、乳児・幼児等に関しては、十分留意されるべきものであると考える。

### (1) 放射性ヨウ素

放射性ヨウ素について、年間50mSvとする甲状腺等価線量(実効線量として2mSvに相当)は、食品由来の放射線曝露を防ぐ上で相当な安全性を見込んだものと考えられた。

### (2) 放射性セシウム

自然環境下においても10mSv程度の曝露が認められている地域が存在すること、10~20mSvまでなら特段の健康への影響は考えられないとの専門委員及び専門参事人の意見があったこと等も踏まえ、ICRPの要約線量として年間10mSvという値について、緊急時にこれに基づきリスク管理を行うことが不適切とまで考える根拠も見いだせていない。これらのことから、少なくとも放射性セシウムに関し実効線量として年間5mSvは、食品由来の放射線曝露を防ぐ上でかなり安全側に立ったものであると考えられた。

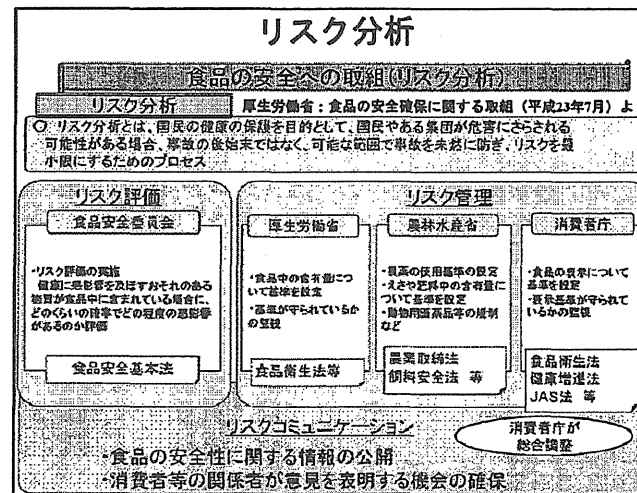
## 農薬等の毒性とADI設定

### 毒性試験

- |            |                  |
|------------|------------------|
| ・急性経口毒性    | ・90日間反復経口投与毒性    |
| ・急性経皮毒性    | ・21日間反復経皮投与毒性    |
| ・急性吸入毒性    | ・90日間反復吸入毒性      |
| ・皮膚刺激性     | ・反復経口投与神経毒性      |
| ・眼刺激性      | ・28日間反復投与遅発性神経毒性 |
| ・皮膚感受性     | ・1年間反復経口投与毒性     |
| ・急性神経毒性    | ・発がん性            |
| ・急性遅発性神経毒性 | ・繁殖毒性            |
|            | ・催奇形性            |
|            | ・変異原性            |

毒性試験結果等(代謝試験、残留試験、環境影響試験等)より無毒性量(NOAE: No-Observed Adverse Effect Level (mg/kg体重/日))を求め、安全係数(通常100(10[種間差]×10[個人差]))で除して一日摂取許容量(ADI: Acceptable Daily Intake(mg/kg体重/日)、一生涯に渡って毎日摂取し続けたとしても、危害を及ぼさないと見なせる体重1kg当たりの1日許容摂取量)を求める

## リスク分析



## 農薬等の残留基準・使用基準の設定

### 残留基準の設定(厚生労働省)

TMDI、EDIによる推定摂取量を求め、ADI未滿になるように各種食品に対して残留基準を設定する

TMDI(Theoretical Maximum Daily Intake): 基準値ぎりぎりまで農薬等が残留すると仮定し、暴露量を試算する方法

EDI(Estimated Daily Intake): 暴露量を農産物に残留した農薬等の量(農薬残留量)を用いて試算する方法

### 使用基準の設定(農林水産省)

食品への残留基準および環境省評価書(水質汚濁、水産動植物)に適合するよう、使用基準を設定する

### 規格基準設定の基本的な考え方

・コーデックス規格が定められている食品については、我が国でも規格基準の設定を検討することとし、原則としてコーデックス規格を採用する。

・我が国の食糧生産の実態等からコーデックス規格を採用することが困難な場合には、関係者に対し汚染物質の低減対策に係る技術開発の推進等について要請を行うとともに、必要に応じて関係者と連携し、ALARAの原則※に基づく適切な基準値又はガイドライン値等を設定する。

※合理的に達成可能な範囲でできる限り低くする (As low as reasonably achievable) という考え方。

・国内に流通する食品中の汚染物質の汚染実態及び国民の食品摂取量等を踏まえると直ちに規格基準の設定が必要でないと判断される場合は、将来にわたって、適宜見直しを行う。

### 各国の規制値

(参考) 放射性核種に係る日本、各国及びコーデックスの指標値

国	放射性ヨウ素 <sup>131</sup> I					放射性セシウム <sup>134</sup> Cs <sup>137</sup> Cs				
	飲料水	牛乳・乳製品	野菜類 (葉菜類・果菜類)	その他	単位	飲料水	牛乳・乳製品	野菜類	穀類	肉・魚・卵・その他
日本	300	300	2000	日本産 2000	(10) 500	(50) 200	(100) 500	(100) 500	(100) 500	(100) 500
Codex	100	100	100	100	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
シンガポール	100	100	100	100	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
タイ	100	100	100	100	500	500	500	500	500	500
韓国	200	150	200	200	370	370	370	370	370	370
中国	-	0.8	1.6	食料品の放射能汚染防止法	-	300	210	210	210	食料品の放射能汚染防止法
香港	100	100	100	100	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
台湾	300	55	300	500	370	370	370	370	370	
フィリピン	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
ベトナム	100	100	100	100	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
マレーシア	100	100	100	100	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
米国	120	120	120	120	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200	
EU	300	300	2,000	2,000	200	200	500	500	500	

(注) Codex には、飲料水以外の食品に設定した指標値(100)は、Sr-90、Ra-100、U-235、U-238の合計放射性セシウムのみを指し示す。指標値(100)は、Cs-134、Cs-137、Cs-138、Cs-144、Ba-140の合計( )内は2012年4月1日以降：牛乳、乳飲料以外の乳製品は100 Bq/kg

(参考) 日本産ヨウ素 100 Bq/kg

ICRP 国際放射線防護委員会

食品中の防護基準

セシウムの防護基準

飲料水 0.5 Bq/L (100 Bq/kg)  
牛乳・乳製品 50 Bq/kg  
野菜・果物 100 Bq/kg  
肉・魚・卵・その他 100 Bq/kg

飲料水 2 Bq/L (100 Bq/kg)  
牛乳・乳製品 50 Bq/kg  
野菜・果物 100 Bq/kg  
肉・魚・卵・その他 100 Bq/kg

### ウクライナ、ペラルーシの規制値

ウクライナ許容濃度 (AL-97)

ペラルーシ許容濃度 (RAL-92)

品名	許容濃度 (Bq/kg or L)		品名	許容濃度 (Bq/kg or L)	
	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr		<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr
パン・パン製品	20	5	飲料水	16.5	0.37
ジャガイモ	60	20	乳・乳製品	111	3.7
野菜	40	20	粉ミルク	740	
果物	70	10	肉・肉製品	500	
肉・肉製品	200	20	ジャガイモ	370	3.7
魚・魚製品	150	35	根菜	370	
乳・乳製品	100	20	パン・パン製品	185	3.7
卵	6*	2*	小麦粉・穀類・砂糖・蜂蜜	370	
飲料水	2	2	油脂類	185	
コンデンスミルク	300	60	野菜・果物	185	
粉ミルク	500	100	野菜・果物の缶詰	185	
野生イテゴ・キノコ(生)	500	50	乾燥キノコ	3700	
野生イテゴ・キノコ(乾燥)	2500	250	調理済み幼児食品	37	1.85
薬草	600	200	調理済みその他食品	370	
その他	600	200			
幼児食品	40	5			

\*: 1コあたり

### 放射性物質に係る食品の安全確保対策

政府対応：食品衛生法に基づく規格基準設定

厚生労働省：食品中の放射性物質への対応

[http://www.mhlw.go.jp/shinsai\\_jouhou/shokuhin.html](http://www.mhlw.go.jp/shinsai_jouhou/shokuhin.html)

原子力災害対策特別措置法に基づく

食品に関する出荷制限、摂取制限

<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000001a3pj-att/2r9852000001a3rg.pdf>

民間対応

1. 閾値設定 (食品衛生法または独自規格)
2. トレーサビリティ確保 (出荷制限、摂取制限確認)
3. 検査

米のセシウム汚染状況 (2011年8月～厚生労働省発表)							
地域	検査数	不検出	検出レベル(Bq/kg)				
			<10	10≤<50	50≤<100	100≤	
青森	32	32					
岩手	102	101		1			
宮城	381	381					
秋田	73	73					
山形	291	291					
福島	1281	1081	27	151	14		8
茨城	389	384		1		3	
栃木	252	249		1		2	
群馬	93	91				2	
埼玉	113	113					
千葉	294	293		1			
東京	11	11					
神奈川	2	2					
山梨	51	51					
長野	68	68					
静岡	6	6					
合計	3439	3228	27	155	21		8
(%)	100.00	93.86	0.79	4.51	0.61		0.23

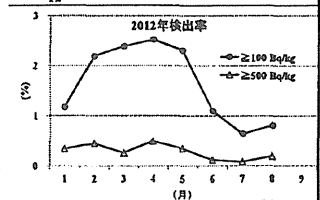
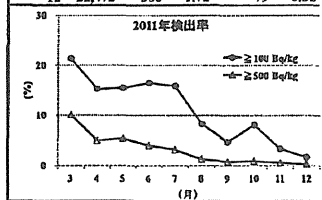
### 人のセシウム汚染状況

<原発事故> 福島の子供セシウム検出0.1%に  
毎日新聞 8月3日(金)2時31分配信

担当の坪倉正治医師は「今回の結果は、事故後もセシウムによる内部被ばくが続いていたチェルノブイリ原発事故の被災地と違い、事故後の日常生活ではセシウムの取り込みがほとんどなく、大半の子どもで慢性的な内部被ばくが非常に低いレベルにあることを示している」と説明する。

南相馬市立総合病院やひらた中央病院など福島県内の4病院で実施しているホールボディカウンターによる内部被ばく検査を、今年4～6月に受けた4～12歳の幼児と児童計5931人分の結果を坪倉医師が解析。放射性セシウムの検出限界(1人当たり250～300ベクレル)を超えたのは6人(約0.1%)だけだった。このうち3人は同じ家族で、最高で615ベクレル。野生のキノコを食べたのが原因とみられる。

食品中の放射性物質の検査結果 (厚生労働省発表)											
2011年 (月)	検査数	≥100 Bq/kg		≥500 Bq/kg		2012年 (月)	検査数	≥100 Bq/kg		≥500 Bq/kg	
		検出数	検出率 (%)	検出数	検出率 (%)			検出数	検出率 (%)	検出数	検出率 (%)
1	12,907	152	1.18	44	0.34	1	12,907	152	1.18	44	0.34
2	16,999	373	2.19	76	0.45	2	16,999	373	2.19	76	0.45
3	16,095	385	2.39	42	0.26	3	16,095	385	2.39	42	0.26
4	13,846	350	2.53	68	0.49	4	13,846	350	2.53	68	0.49
5	18,112	418	2.31	63	0.35	5	18,112	418	2.31	63	0.35
6	20,088	221	1.10	34	0.17	6	20,088	221	1.10	34	0.17
7	21,829	140	0.64	19	0.09	7	21,829	140	0.64	19	0.09
8	18,465	149	0.81	36	0.19	8	18,465	149	0.81	36	0.19
9						9					
10						10					
11						11					
12	22,472	386	1.72	79	0.35	12	22,472	386	1.72	79	0.35



### 食品中の放射性物質に係る自主検査における信頼できる分析等について

厚生労働省 健康・安全部 放射線管理課

科学的に信頼できる分析結果

過剰な規制と消費段階での混乱を避けるため、自主検査においても食品衛生法の基準値(一般食品:100ベクレル/kg、牛乳及び乳児用食品:50ベクレル/kg、飲料水:10ベクレル/kg)に基づいて判断する。

科学的に信頼できる分析結果とは、分析機関が適切な方法で測定を行い、測定結果を公表し、その結果に基づいて食品の安全性を判断していることである。

自主検査を行う際には、信頼できる分析機関を利用し、適切な方法で測定を行い、測定結果を公表し、その結果に基づいて食品の安全性を判断することである。

### 放射能汚染食品の新基準値 (2012.4.1施行)

食品、添加物等の規格基準  
 第1食品 A 食品一般の成分規格  
 1食品は、抗生物質又は化学的合成品(化学的手段により元素又は化合物に分解反応以外の化学的反應を起こさせて得られた物質をいう。以下同じ。)たる抗菌性物質及び放射性物質を含有してはならない。(後略)  
 (中略)  
 12 セシウム(放射性物質のうち、セシウム134及びセシウム137をいう。)は、次の表の第1欄に掲げる食品の区分に応じ、それぞれ同表の第2欄に定める濃度を超えて食品に含有されるものであつてはならない。(後略)

飲料水、茶飲料	10 Bq/kg
乳児用食品	50 Bq/kg
上記以外の食品(乳等関係を除く)	100 Bq/kg

### 放射性物質 Bq ⇔ g 換算

核種	半減期	g/100 Bq	Bq/0.01 mg	放出量(Bq)*
K 40	1,277,000,000 y	$390 \times 10^{-9}$	$260 \times 10^{-5}$	
Sr 90	29 y	$20.0 \times 10^{-12}$	$5.1 \times 10^3$	$1.4 \times 10^{14}$
I 131	8 d	$22.0 \times 10^{-15}$	$4.6 \times 10^6$	$1.6 \times 10^{17}$
Cs 134	2 y	$2.1 \times 10^{-12}$	$49.0 \times 10^3$	$1.8 \times 10^{15}$
Cs 137	30 y	$31.0 \times 10^{-12}$	$3.2 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{16}$
U 235	704,000,000 y	$1.2 \times 10^{-3}$	$80.0 \times 10^{-6}$	
U 238	4,470,000,000 y	$8.0 \times 10^{-3}$	$12.0 \times 10^{-6}$	
Pu 238	88 y	$160.0 \times 10^{-12}$	$630.0 \times 10^0$	$1.9 \times 10^{10}$
Pu 239	24,100 y	$43.0 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^0$	$3.2 \times 10^9$
Pu 240	6,540 y	$12.0 \times 10^{-9}$	$8.4 \times 10^0$	$3.2 \times 10^9$
Pu 241	14 y	$26.0 \times 10^{-12}$	$3.8 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{12}$

\*福島第一原発で放出された放射性物質試算値(平成23年8月26日経済産業省発表)

### 食品の除染方法

外部汚染：水洗

内部汚染：水洗

プルシアンブルー：Cs吸着剤

- ・ 医薬品；内部被曝軽減
- ・ 土壌、水等の除染  
(土壌汚染対策法の特定有害物質)

取込防止

- ・ 農作物：土壌、水、肥料等の除染
- ・ 畜水産物：水、飼料等の除染

### セシウム除去方法

セシウム吸着剤

- 活性炭
- ゼオライト
- プルシアンブルー
  - ・ 医薬品；内部被曝軽減
  - ・ 土壌、水等の除染  
(土壌汚染対策法の特定有害物質)

植物による除染

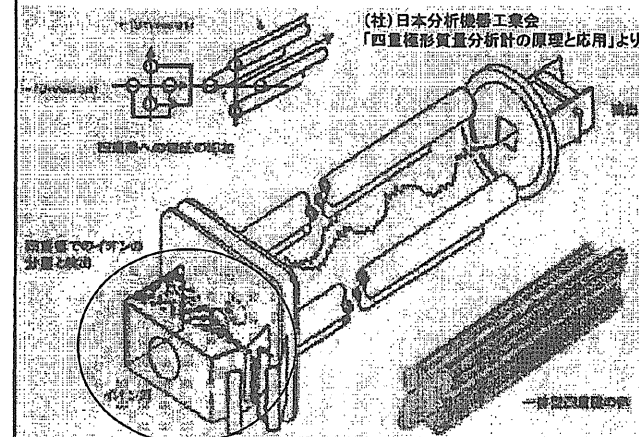
- ヒマワリ、ソルガム、菌糸類

## 食品中の残留農薬等試験検査 におけるマトリックスの 影響評価に関する研究

GC/MS、LC/MSにおける  
マトリックス効果の補正

(社) 日本食品衛生協会 食品衛生研究所  
化学試験部 村山三徳

## マトリックス効果



## マトリックス効果の除去

- ・ 抽出、精製法の再検討  
追加操作が必要となれば手間、時間、費用増  
一斉試験法では回収率低下懸念
- ・ 安定同位体サロゲート  
一部を除き供給体制未整備、時間、費用増
- ・ マトリックス検量線  
同一検体でもマトリックスの同等性が問題  
手間、時間、費用増
- ・ 標準添加法  
同一検体でもマトリックスの同等性が問題  
手間、時間、費用増

## GC/MSにおけるマトリックス効果

添加回収結果: ほうれんそうに各農薬0.02 ppm相当添加

・ 絶対検量線法による回収率(%)

試行	1-1	1-2
クロルピリホス	119.1	177.6
フルトラニル	134.2	200.2
マラチオン	126.0	181.8

・ マトリックス検量線法による回収率(%)

試行	1-1	1-2
クロルピリホス	101.2	78.4
フルトラニル	106.2	78.1
マラチオン	95.6	79.0

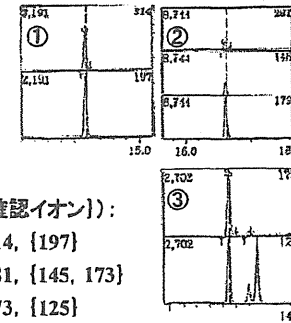
個別法による ほうれんそう中 クロルピリホスの 回収率(%)	
104.5	
102.3	
96.4	
99.1	
94.3	
102.2	
97.0	
102.9	
98.9	
98.6	
平均 99.6	
RSD 3.28%	

### GC/MSによる農業等の一斉試験法(農産物) 厚労省通知法

試料：野菜類 20.0 g  
 ↓ ホモジナイズ：アセトニトリル 50 mL, 吸引る過ろ紙上残留物  
 ↓ ホモジナイズ：アセトニトリル 20 mL, 吸引る過ろ液を合わせアセトニトリルを加えて 100 mL  
 ↓ 抽出液 20 mL  
 ↓ 塩析：塩化ナトリウム 10 g, 0.5 Mリン酸緩衝液 (pH7.0) 20 mL アセトニトリル層  
 ↓ 脱水：無水硫酸ナトリウム, 溶媒留去  
 アセトニトリル-トルエン (3:1) 2 mL  
 ↓ グラファイトカーボン/アミノプロピルシリカ積層ミニカラム  
 ↓ アセトニトリル-トルエン (3:1) 20 mL 溶出, 溶媒留去  
 試験溶液：アセトン-ヘキサン (1:1) 1 mL  
 ↓ GC/MS

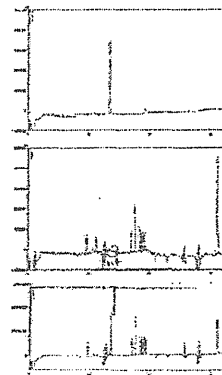
### GC/MS測定条件

GC/MS装置：GC-2010, GCMS-QP2010Plus (島津製作所)  
 カラム：DB-5MS, 0.25 mmφ×30 m, 0.25 μm (Agilent J&W)  
 カラム温度：50°C (1分)-25°C/分-125°C (0分)-10°C/分-300°C (10分)  
 注入口温度：250°C  
 注入方式：スプリットレス  
 キャリアーガス：ヘリウム  
 インターフェース温度：300°C  
 イオン化モード：EI  
 測定モード：SIM  
 測定イオン(m/z, 定量イオン, {確認イオン}):  
 ①クロルピリホス ; 314, {197}  
 ②フルトラニル ; 281, {145, 173}  
 ③マラチオン ; 173, {125}



### EPN、クロルピリホス等試験法(農産物) 厚労省通知法

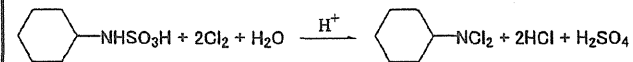
試料：野菜類 20.0 g  
 ↓ アセトン 100, 50 mL  
 ↓ ホモジナイズ  
 ↓ 吸引る過ろ  
 ↓ アセトン留去  
 ↓ 飽和塩化ナトリウム 100 mL  
 ↓ 酢酸エチル-ヘキサン (1:4) 100, 50 mL  
 酢酸エチル-ヘキサン層  
 ↓ 脱水：無水硫酸ナトリウム, 溶媒留去  
 ↓ アセトン-ヘキサン (1:1) 5 mL  
 シリカゲルカラム  
 ↓ アセトン-ヘキサン (1:1) 100 mL 溶出  
 ↓ 溶媒留去  
 ↓ アセトン 5 mL  
 試験溶液  
 ↓ GC-FPD



### サイクラミン酸試験法

試料 10 g  
 ↓ 水 100 mL  
 ↓ 遠心分離  
 水層 10 mL → LC/MS  
 ↓ C18+SAX ミニカラム  
 ↓ 水 10 mL 洗浄  
 SAX ミニカラム  
 ↓ 希塩酸 10 mL 溶出  
 溶出液

溶出液  
 ↓ ヘキサン 5 mL  
 ↓ 2.5% Cb 溶液 1 mL  
 ↓ 振とう  
 ヘキサン層  
 ↓ 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液 25 mL  
 ↓ 振とう  
 ヘキサン層  
 ↓ 試験溶液  
 ↓ HPLC-UV (314 nm)



## LC/MS測定条件

LC/MS装置 : 1200 Infinity Series,

6460 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies)

カラム : L-column ODS, 2.1 mmφ×25 cm, 5 μm (CERI)

カラム温度 : 40℃

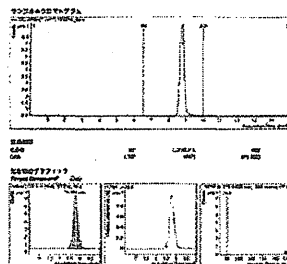
移動相 : 0.1%ギ酸-メタノール(7:3), 0.2 mL/min

注入量 : 5 μL

イオン化モード : ESI(-)

測定モード : MRM

測定イオン (m/z) : 178.1→79.8



## LC/MSにおけるマトリックス効果

添加回収結果(%) : サイクラミン酸20 ppm相当添加

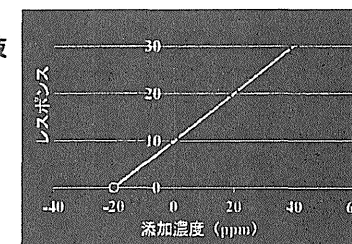
検体	1	2	3
絶対検量線法	82.3	84.3	91.1
標準溶液添加法	102.3	101.0	97.6

試験溶液+標準溶液

1 + 1 ( 0 ppm)

1 + 1 (20 ppm)

1 + 1 (40 ppm)



日本の動物用医薬品の法制度と求められる安全対策  
The Japanese Regulation on Residual Veterinary Drugs and Feed Additives in  
Foodstuffs

公益社団法人 日本食品衛生協会 食品衛生研究所 村山三徳

食品に残留する動物用医薬品および飼料添加物に対する規制は、食の安全への要求の高まりと、分析技術の進歩を受けて、1990年以降急速に拡充されてきた。1960年代に原則無残留規制が施かれて以降、毒性評価結果から残留基準を設定する体制に移行し、さらにはいわゆるポジティブリスト制へ移行してきた。

食品に残留する動物用医薬品および飼料添加物に対する規制のあるべき姿を探る。

#### 規格基準の歴史

太平洋戦争終結後の食糧事情の悪化をうけ、粗悪食品による食中毒多発に対処するべく、日本国憲法施行から7ヶ月を経た1947年12月24日に食品衛生法(昭和22年法律第233号)が制定された。1959年12月28日には、随時発出されてきた規格をまとめて、食品、添加物等の規格基準(厚生省告示第370号)が制定された。その後も規格基準は随時改定、追加され、2003年にいわゆる農薬等のポジティブリスト制の導入を経て現在に至る。

動物用医薬品および飼料添加物については、抗生物質および合成抗菌剤の乱用による人の健康への危害防止、耐性菌の出現抑制のために、食品、添加物等の規格基準(厚生省告示第370号)において、食品は抗生物質を含有してはならないこと、加えて畜水産食品は合成抗菌剤を含有してはならないことが規定された。個別の動物用医薬品等については、随時試験法が通知され、試験法の検出限界を超えて検出されてはならない、すなわち原則として無残留規制がしかれたが、食品、添加物等の規格基準(厚生省告示第370号)には記載されなかった。試験法としては当初はマイクロバイオアッセイが示されていたが、寄生虫用剤等の微生物の感受性が低い化合物を対象とする必要性から、理化学的試験も取り入れられるようになっていった。1990年までに31種類の抗生物質に対してマイクロバイオアッセイ、35種類の抗生物質以外の動物用医薬品等に対してガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー等による理化学的試験法が示された。1990年には厚生省による輸入畜水産食品中の残留有害物質モニタリングが開始され、1991年に横浜および神戸検疫所に輸入食品・検疫検査センターが設置されて、輸入食品の残留有害物質モニタリング体制が確立した一方で、規制の国際協調が強く要求されるようになり、国際食品規格(CODEX)に従い、1995年にオキシテトラサイクリン、イベルメクチン、クロサンテル、フルベンダゾール、ゼラノール、トレンボロンについて食品、添加物等の規格基準(厚生省告示第370号)に、オキシテトラサイクリンが乳及び乳製品の成分規格等に関する省令(昭和26年12月27日厚生省令第52号)に残留基準値および試験法が規定された。同時に薬事・食品衛生審議会において科学的毒性試験結果を基に一日摂取許容量(ADI: Acceptable Daily Intake(mg/kg 体重/日)、一生涯に渡って毎日摂取し続けたとしても、危



害を及ぼさないと見なせる体重 1kg 当たり一日許容摂取量)を設定し、ADI を超えないように残留基準値を設定する体制が確立された。しかし、個別動物用医薬品等の試験法通知は廃止されず、残留基準値が設定されていない動物用医薬品等についての無残留規制は維持された。その後、2003 年のポジティブリスト制導入までに 34 化合物に対して残留基準値および試験法が規定された。

#### 現在の規制

現行規制はリスクマネージメントの手法を取り入れている。科学的根拠に基づきリスクを評価し、関係行政機関が連携してリスクを管理し、関係行政機関、民間機関、事業者および消費者相互のリスクコミュニケーションによってよりよい体制を構築し、リスクを減らそうとしている。関係行政機関は、より多くの情報を公開し、施策決定をする際には、パブリックコメントにより広く意見聴取を行っているほか、随時フォーラム、ワークショップ、説明会等を開催して情報の周知、民間からの意見聴取に努めている。

#### 1. 登録制度

動物用医薬品の製造、輸入販売は、薬事法(昭和 35 年 8 月 10 日法律第 145 号)により、農林水産大臣の許可を受けた者のみに認められている。登録制度の代表的な流れの例を示す。

農林水産大臣の許可を得るには、農林水産大臣に登録申請を行う。申請を受けた農林水産大臣は厚生労働大臣に残留基準値設定を依頼する。厚生労働大臣は食品安全委員会に毒性評価を依頼する。食品安全委員会は動物用医薬品専門調査会または肥料・飼料等専門調査会において、科学的毒性試験結果を基に ADI を設定し厚生労働大臣に通知する。厚生労働大臣は薬事・食品衛生審議会に残留基準等食品規格の設定について諮問し、薬事・食品衛生審議会は ADI を超えないように残留基準値を設定する。農林水産大臣は薬事・食品衛生審議会動物用医薬品等部会に承認の妥当性について諮問し、動物用医薬品等部会は有効性、副作用、環境影響、残留性、抗生物質および合成抗菌剤にあつては耐性菌出現等を総合的に評価して承認の妥当性を判断する。承認がなされる際には、残留基準値を超えないように用法・用量、使用禁止期間(休薬期間)等が設定され、動物用医薬品にあつては動物用医薬品の使用の規制に関する省令(昭和 55 年 9 月 30 日農林水産省令第 42 号)、飼料添加物にあつては飼料及び飼料添加物の成分規格等に関する省令(昭和 51 年 7 月 24 日農林省令第 35 号)に登録される。

#### 2. 残留規制

平成 15 年に導入されたポジティブリスト制度は、使用される可能性のある農薬、動物用医薬品、飼料添加物全てに残留基準を設定する制度である。食品は、残留基準が定められている場合を除き、抗生物質および合成抗菌剤を含有してはならないとする他、ポジティブリストには 280 種類の動物用医薬品等がリストアップされている。その内訳は、不検出基準が適用される動物用医薬品等が 13 種類、リスク評価が終了して残留基準値が設定されているもの 40 種類、残りは過去の基準または日本と同等の手法でリスク評価された結果から定められた諸外国の基準を適用した暫定基準である。

### 3. 残留監視体制

日本国内の食品の残留有害物質監視は、厚生労働省、農林水産省の指導の下、地方自治体が実務を担当している。地方衛生研究所、食肉衛生検査所、保健所等が収去、検査にあたり、違反事例には行政措置を行う。監視状況の公表は自治体ごとに異なり、全国規模での状況を把握することは難しい状況である。ちなみに東京都から公表されている2008年度の監視状況では、総検査品目数70,871(国産48,107,輸入22,764)、違反品目数66(国産36,輸入30)であり、後述する厚生労働省検査所調べによる輸入食品の違反率と比較して1/5~8程度になっている。

輸入食品にあつては、厚生労働省検査所が監視指導している。検査所では輸入食品の5%以上を検査対象とするように監視指導計画を策定し、モニタリング検査を実施している。違反事例が認められると、検査件数割合を引き上げて対応し、違反頻度が高い場合には全品検査、違反の及ぼす影響が重篤であると判断される場合には、関係行政機関長の協議および薬事・食品衛生審議会の意見を受けて、包括的な輸入・販売禁止措置を執ることができる。

厚生労働省が公表している監視指導結果の概要を表1、2にまとめた。2004年度から2011年度まで、輸入食品届出件数は176~210万件、輸入重量は3,060~3,340万トンで緩やかな増減はあるが、違反件数は1,014~1,559件、動物用医薬品等の違反件数は54~246件と増減が大きい。これは、2003年に発出されたポジティブリスト制度が2006年5月に施行されたため、従来から違反が多いサルファ剤、テトラサイクリン系抗生物質等に加えて、不検出基準が適用されたクロラムフェニコール、ニトロフラン類、マラカイトグリーン等の違反事例が追加されたためである。

表1 輸入食品届出・検査・違反状況

年度	届出件数 (件)	輸入重量 (千トン)	検査件数 (件)	検査件数 (%)	違反件数 (件)	違反件数 (%)
2004	1,808,830	32,018	187,553	10.4	1,017	0.056
2005	1,871,173	31,825	190,959	10.2	1,014	0.054
2006	1,845,995	31,555	203,001	11.0	1,515	0.082
2007	1,797,086	32,261	198,542	11.0	1,150	0.064
2008	1,759,123	31,551	193,917	11.0	1,150	0.065
2009	1,821,269	30,605	231,638	12.7	1,559	0.086
2010	2,001,020	31,802	247,047	12.3	1,376	0.069
2011	2,096,127	33,407	231,776	11.1	1,257	0.060

表2 輸入食品検査・項目別違反状況

年度	違反 件数 (件)	微生物規格 違反件数 (件) / (%)	食品添加物 違反件数 (件) / (%)	残留農薬 違反件数 (件) / (%)	有害・有毒 物質 違反件数 (件) / (%)	動物用 医薬品等 違反件数 (件) / (%)
2004	1,017		364 / 35.8	76 / 7.5		72 / 7.1
2005	1,014	346 / 34.1	334 / 32.9	57 / 5.6	179 / 17.7	54 / 5.3
2006	1,515	297 / 19.6	263 / 17.4	455 / 30.0	242 / 16.0	246 / 16.2
2007	1,150	296 / 25.7	160 / 13.9	265 / 23.0	194 / 16.9	158 / 13.7
2008	1,150	260 / 22.6	142 / 12.3	359 / 31.2	181 / 15.7	115 / 10.0
2009	1,559	273 / 17.5	188 / 12.1	309 / 19.8	146 / 9.4	105 / 6.7
2010	1,376	289 / 21.0	199 / 14.5	272 / 19.8	186 / 13.5	76 / 5.5
2011	1,257	230 / 17.6	208 / 15.9	226 / 17.3	225 / 17.2	133 / 10.2

#### 今後の課題

第一にあげられる問題点は、リスク評価に時間を要することである。300種類近い動物用医薬品等に対して、毒性が評価されてADIおよび残留基準値が設定されているのは53種類である。さらに毒性未評価の動物用医薬品等は、評価するためのデータが整えられていない場合があり、暫定基準のまま取り残される可能性が高い。科学的根拠に基づいた規制を支えるために、リスク評価は欠かせない。

第二にリスク管理のあり方について、関係行政機関の連携不足が指摘される。特に、国内監視体制が地方自治体に依るところが大きいと、情報の共有が困難となっている。また、輸入食品検査においては厚生労働省指導により、国際的な評価に耐えうる水準の検査体制を保持しているが、国内監視体制における検査水準は明確ではない。

第三にリスクコミュニケーションの不足による、不安の拡大、フードフェディズムの発生がある。正確な情報が伝わらないために、風評被害を生んだり、特定の食材の摂食を避けるあまりにバランスを欠いた食生活を招くおそれがある。関係行政機関は情報を発信する際には、一部の専門家でなければ理解できないような内容ではなく、一般の消費者が納得できるような内容にするべく細心の注意を払うべきである。また、民間からの意見聴取においても、現状では食の安全に興味を持つ人の意見だけが採り上げられる傾向があるが、より広くコミュニケーションを図ってこそ、リスクマネジメントの有効性が上がる。

#### まとめ

規制は変化する社会情勢にあわせて柔軟性が高くなければならない。リスクマネジメントシステムは、PDCAサイクル（計画・実施・評価・改善を繰り返すシステム）を経て完成度を高めていく必要があり、活発なリスクコミュニケーションと、規制のあり方についての再評価を繰り返して、より実効性の高い規制の構築を目指すべきである。

## 農薬が残留した大豆粉末を試験試料とした技能試験

○鎗田 孝、青柳 嘉枝、大竹 貴光、沼田 雅彦、高津 章子  
(産業技術総合研究所 計量標準総合センター)

### 1. はじめに

客観的に信頼される残留農薬分析を行うためには、妥当性が確認された分析法の適用や内部精度管理に加えて、技能試験などによる外部精度管理が欠かせない。現在、国内外のプロバイダーによって残留農薬分析の技能試験が定期的に行われており、多くの検査機関が参加している。しかし、ほとんどの場合、野菜ピューレなどに分析対象物質（農薬）を添加して調製した試験試料が用いられているため、特に抽出過程において、分析対象物質が実分析試料とは異なる挙動を示す懸念がある。

一方、産業技術総合研究所計量標準総合センター（NMIJ）では、残留農薬分析用の認証標準物質（CRM）を開発している。CRMの形状や物理的及び化学的性質は、実分析試料にできるだけ類似していることが望ましい。そこで、値付けの対象農薬が適当量残留するように過剰の薬剤を散布した農産物を栽培し、これを原料に用いてCRMの候補品（認証値を決定する前のCRM）を調製している。

このようにして調製したCRMの候補品は、技能試験の試験試料としても有用であると考えられる。そこで、昨年度、当時開発中であった大豆CRM（NMIJ CRM 7509-a）の候補品を試験試料とした技能試験を主催した。この候補品にはダイアジノン、フェニトロチオン、クロルピリホス及びペルメトリンが残留しており、技能試験ではこれらのすべてを試験項目とした。技能試験には43機関が参加し、このうち40機関が分析結果を提出した。報告された分析結果は、これらを統計処理して算出した付与値を基にZスコアで評価した。また、我々もCRMの値付け分析法によって分析し、その結果によっても評価した。

### 2. 試験試料

#### 2.1. 調製

ダイアジノン、フェニトロチオン、クロルピリホス及びペルメトリンが適当量残留するように栽培した大豆（品種：エンレイ）を脱粒後、凍結粉碎した。得られた粉末をロッキングミキサーによって混合し、瓶詰め（10g入）した。これをγ線照射によって滅菌して調製したCRMの候補品を、技能試験の試験試料とした。技能試験の参加機関には、試験試料2本を送付した。

#### 2.2. 均質性の評価

調製した208本の瓶から無作為に抜き取った10本について、各瓶内の異なる2部位をサンプリングし、各々に含有する農薬を分析した。分析には、分析対象物質の安定同位体置換農薬（ $d_{10}$ -クロルピリホス、 $d_{10}$ -ダイアジノン、 $d_6$ -フェニトロチオン及び $d_6$ -*trans*-ペルメトリン）を内標準とした同位体希釈質量分析法（IDMS）を適用した。また、試料の前処理は、アセトンによる抽出→抽出液を5%食塩水/ヘキサン分配→ヘキサン層をヘキサン/アセトニトリル分配→アセトニトリル層を濃縮後に固相抽出（カートリッジ：フロリジル

→グラファイトカーボン)とした。

得られた分析結果を分散分析した結果、すべての農薬について瓶間のばらつきは有意ではなかった ( $p < 0.05$ )。CRMに関する国際基準である ISO Guide 35<sup>1)</sup>に従って求めた均質性に関する不確かさは4%以下であり、試験試料は良好な均質性を有することが確認された。

### 2.3. 安定性の評価

参加機関による試験期間(2012年5~7月)の前後に試料を分析し、試験試料の安定性を評価した。適用した分析方法は5.1で記述する分析法1であり、また、試験試料の保管条件は、参加機関に対して指示した保管条件(・20℃~・30℃程度)とした。試験期間前の分析結果を1として、試験期間後の分析結果を比較した結果を図1に示す。各農薬の濃度に有意な変化は見られず、指示した保管条件において試験試料が安定であったことが確認された。

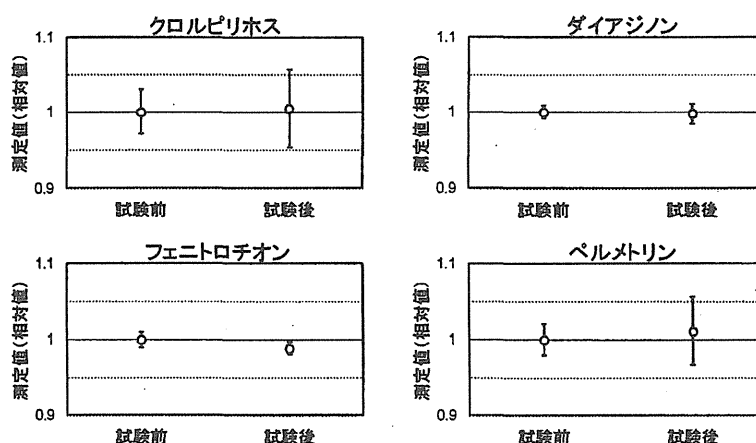


図1 技能試験の試験期間前後の農薬濃度の分析結果  
(エラーバーは標準偏差を示す)

### 3. 参加機関とその分析法

分析結果を報告した参加機関の内訳は、受託検査機関:12機関、食品メーカー:9機関、農林水産関連業種:8機関、大学・公的研究機関:4機関、その他(分析メーカー等):7機関であった。

本技能試験では、参加機関に対して、各機関が採用した分析方法(測定機器の校正に用いた標準液、抽出・精製法、測定法)についての報告を求めた。それによると、抽出・精製法としては、全体の約半数である22機関が、厚生労働省通知である食安発第0124001号(通知法)の「GC/MSによる農薬等の一斉試験法」<sup>2)</sup>の一斉試験法またはそれに準拠した方法を採用していた。これに対して、アセトンを用いた抽出法を採用したのは4機関であった。また、比較的迅速な抽出・精製法と考えられるQuEChERS法やSTQ法を適用したのが7機関、同じく超臨界流体抽出法(SFE)を適用したのが4機関あった(その他:

3 機関)。一方、測定法については、26 機関が GC/MS を適用していたが、GC/MS/MS を適用した機関も 11 機関（分析対象物質に応じて GC/MS と使い分けた機関を含む）あった（その他：3 機関）。測定においては、マトリックスマッチングを行わずに標準液を測定した機関が 15 機関あったのに対し、ブランク大豆の抽出物によるマトリックスマッチングを行った機関が 12 機関、PEG によるマトリックスマッチングを行った機関が 11 機関あった（その他・不明：各 1 機関）。参加機関のほとんど（33 機関）は、抽出・精製過程などにおける回収率の補正を行わずに分析結果を報告したが、SFE 法を適用した 3 機関を含む 7 機関では、回収率を補正した分析結果を報告した。

#### 4. 参加機関の分析結果とその評価

##### 4.1. 付与値の算出

参加機関から提出された分析結果のヒストグラムを図 2 に示す。分析結果の分布に特異的な偏りは見られなかった。

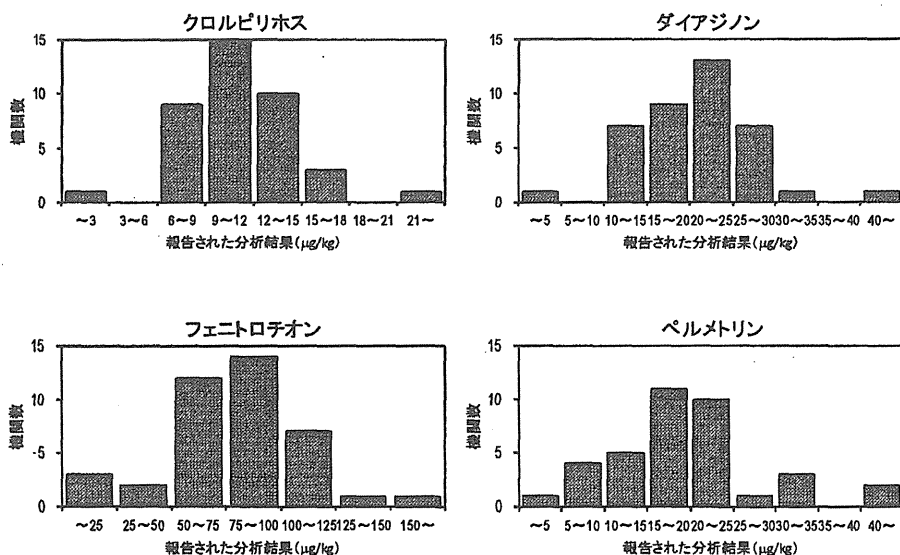


図 2 報告された分析結果のヒストグラム

分析結果の評価はロバスト法<sup>3)</sup>によって行った。まず、参加機関の分析結果から、明らかに単位の換算間違いと考えられる 1 機関の結果を除外した後、さらに外れ値検定 (Cochran 検定と Grubbs 検定) を行い、クロルピリホスについて 1 機関、ダイアジノンについて 1 機関、ペルメトリンについて 2 機関の結果を棄却した。次に、棄却されなかった有効データからメジアンを算出し、本技能試験の付与値とした。さらに、第 3 四分位数 (3/4 分位) と第 1 四分位数 (1/4 分位) の差から、正規四分位数範囲 (NIQR) を算出した。その結果を表 1 にまとめる。

表1 付与値の算出のまとめ

農薬	順位統計量 (μg/kg)			
	1/4 分位	メジアン (付与値)	3/4 分位	NIQR
クロルピリホス	8.9	10.0	12.9	2.9
ダイアジノン	16.0	20.3	24.1	6.0
フェニトロチオン	69.5	80.7	98.3	21.8
ペルメトリン	14.5	18.1	22.5	6.0

NIQRは、3/4 分位 1/4 分位の差に正規化係数 0.7413 を乗じて算出

#### 4.2. 参加機関の分析結果の評価

次の式に従って  $z$  スコアを算出した。

$$z = (x_i - X) / NIQR \quad (1)$$

ここで、 $z$  :  $z$  スコア、 $x_i$  : 参加各機関の分析結果、 $X$  : 付与値 (参加機関の分析結果 (有効データ) のメジアン)、 $NIQR$  : 参加機関の分析結果 (有効データ) の正規四分位数範囲、である。

各参加機関の  $z$  スコアの分布を図 3 に示す。一般に、参加機関の分析結果は、 $z$  スコアに応じて次の通りに評価される<sup>9)</sup>。

$$\begin{aligned}
 |z| \leq 2.0 & : && \text{“満足”なパフォーマンス} \\
 2.0 < |z| < 3.0 & : && \text{“疑わしい”パフォーマンス} \\
 3.0 \leq |z| & : && \text{“不満足な”パフォーマンス}
 \end{aligned} \quad (2)$$

この評価基準に基づいて分類した参加機関数を、農薬毎に表 2 にまとめる。各農薬について、全体の 8 割以上の機関では  $|z|$  は 2.0 以下であり“満足な”パフォーマンスと評価されたが、 $|z|$  が 3.0 以上の機関も 2 ないし 3 機関あった。これらの機関には、自所の分析法や操作を見直すことが求められる。

表 2 参加機関の  $z$  スコア

農薬	報告数	$ z  \leq 2.0$	$2.0 <  z  < 3.0$	$3.0 \leq  z $
クロルピリホス	39	34	3	2
ダイアジノン	39	37	0	2
フェニトロチオン	40	35	3	2
ペルメトリン	37	31	3	3

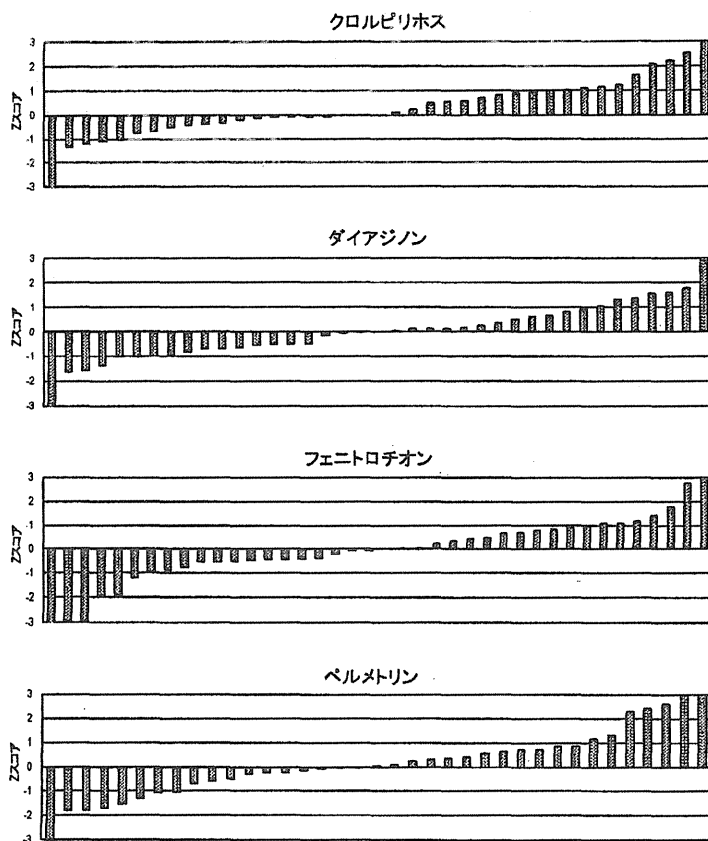


図3 zスコアの分布

#### 4.3. 参加機関の分析結果のばらつきの評価

技能試験における各参加機関の結果のばらつきは、参加した機関の技量や参加機関が適用した分析方法に依存する。そこで、本技能試験における参加機関の結果のばらつきの程度を、以下のように評価した。

食品試料を対象とした化学分析では、分析対象成分の濃度が低くなるほど、参加機関の結果のばらつきが大きくことが知られている。そして、その度合いは、分析対象成分の種類や適用した分析方法とは関係なく、Horwitz の修正式<sup>4)</sup>によって与えられる。Horwitz の修正式は、技能試験における室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) と分析対象物質の濃度 ( $C$ ) との関係を示した経験式であり、次式によって与えられる。

$$RSD_R(\%) = \begin{cases} 22 & (C < 1.2 \times 10^{-7}) \\ 2 C^{-0.1505} & (1.2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0.138) \\ C^{-0.5} & (0.138 < C) \end{cases} \quad (3)$$



本技能試験の試験試料中の各農薬の濃度は120 µg/kg以下であるため(表1)、 $RSD_R$ は22%と算出される。一方、本技能試験における、参加機関の実際の室間ばらつきは、表1に示す  $NIQR$  で与えられている。そこで、 $RSD_R$  に対する参加機関の実際の室間ばらつき (=  $NIQR$ ) の比である HorRat 値を求めたところ、4種類の農薬について1.20~1.50であった。HorRat は技能試験そのものの妥当性を評価するパラメータとして用いられており、例えば AOAC Int.では0.5~2が許容範囲とされている。すなわち、本技能試験における参加機関の結果のばらつきは、通常の食品分析における技能試験のばらつきと比較して妥当な範囲であった。

## 5. 当所の分析結果

### 5.1. 分析方法と結果

我々は残留農薬分析用の CRM を開発しており、その値付け分析には一次標準測定法(国際単位系(SI)への計量計測トレーサビリティを原理的に確保しうる分析法)の一つである IDMS を適用している<sup>9)</sup>。そこで、GC/MS による IDMS によって本試験試料を分析した。安定同位体置換農薬としては、 $d_{10}$ -クロロピリホス、 $d_{10}$ -ダイアジノン、 $d_6$ -フェントロチオン、 $^{13}C_6$ -*cis*-ペルメトリン及び  $^{13}C_6$ -*trans*-ペルメトリンを使用した。また、試料の前処理法は、「GC/MS による農薬等の一斉試験法」<sup>10)</sup>の一斉試験法[分析法1とする]または個別試験法[有機リン系を対象としたものを分析法2、ペルメトリンを対象としたものを分析法3とする]をベースとしており、あらかじめ大豆ブランク試料等を用いてその妥当性を確認した。分析法の概略を図4に示す。

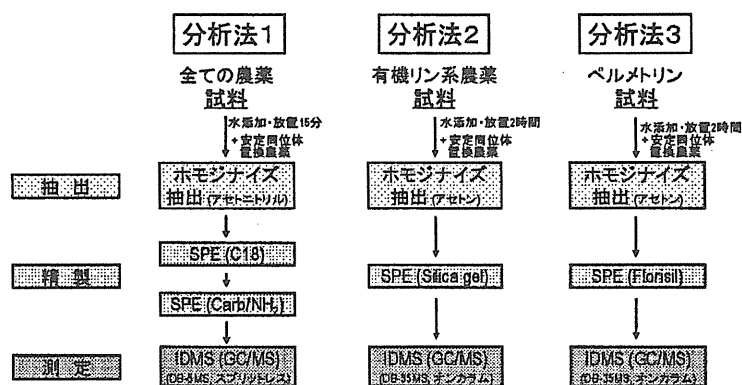


図4 当所の分析方法の概略

分析法1~3によって得られた農薬濃度を図5に示す。図中のエラーバーは、分析の再現性に関する拡張不確かさを示している。農薬毎に2種類の分析法を適用したが、得られた結果はいずれも不確かさの範囲で一致していた。

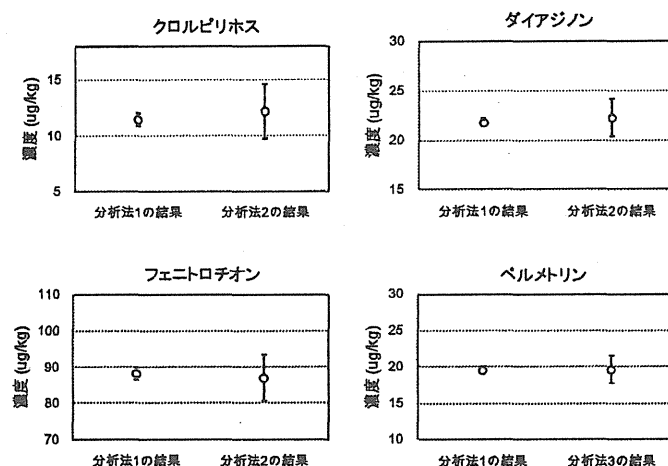


図5 当所の分析結果  
(エラーバーは分析の再現性に関する拡張不確かさを示す。)

そこで、各分析法に関する不確かさの逆数を“重み”とした平均値を、当所の分析値とした。また、抽出や GC/MS 測定の実験的再現性や校正用標準液に関する不確かさ、試験試料の均質性に関する不確かさ、試験試料の安定性に関する不確かさを合成して、当所の分析値の拡張不確かさを算出した (表 3)。これらの値は、CRM の認証値とその不確かさに相当するものである。当所の分析値は、参加機関の分析結果を用いて決定した付与値と比較して 7~16 %高かった。IDMS では、分析対象物質の安定同位体置換物質を内標準として分析試料に添加した後に、分析操作を行う。そのため、各分析過程においては、分析対象成分と安定同位体置換物質は同じ挙動をとるため、分析対象成分の損失 (回収率の低下) が補正された分析値が得られる。以上のことが、IDMS による分析値が付与値よりも高くなった原因の一つと考えられた。

表 3 当所の分析結果

農薬	分析値 (μg/kg)	拡張不確かさ (μg/kg)
クロルピリホス	11.6	1.6
ダイアジノン	21.8	1.4
フェントロチオン	87.9	11.6
ペルメトリン	19.9	4.0

## 5.2. 当所の分析結果による参加機関の分析結果の評価

ISO/IEC 17043 では、CRM の認証値など絶対的な測定法による参照値の方が、参加機関の分析値から算出した参照値よりも不確かさが小さくなるとしている。そこで、表 2 に示した分析値を用いて参加機関の分析結果を試験的に評価し、次式から得られる Z スコアを参考情報として提供した。

$$z = (x_i - X_{NMIJ}) / SD_R \quad (4)$$

ここで、 $z$  :  $z$ スコア、 $x_i$  : 参加各機関の分析結果、 $X_{NMIJ}$  : 当所 (NMIJ) の分析値、 $SD_R$  : Horwitz の修正式から求めた空間再現標準偏差 (今回の対象農薬では、当所の分析値の 22 %) である。

参加機関の  $z$ スコアを農薬毎に表 4 にまとめる。表 2 が参加機関全体の分析結果における相対的なスコアを示しているのに対して、表 4 では、低めの分析値を報告した機関の  $z$ スコアは相対的に大きくなり、高めの分析値を報告した機関の  $z$ スコアは小さくなった。

表 4 当所の分析結果を用いて算出した参加機関の  $z$ スコア

農薬	報告数	$ z  \leq 2.0$	$2.0 <  z  < 3.0$	$3.0 \leq  z $
クロルピリホス	39	35	2	2
ダイアジノン	39	34	3	2
フェニトロチオン	40	33	3	4
ペルメトリン	37	26	7	4

## 6. まとめ

農薬が残留した大豆から調製した試験試料を用いた技能試験を主催した。参加機関の報告値から付与値を算出し、各機関の分析結果を  $z$ スコアによって評価した。一方、当所でも、標準物質の値付け分析法である IDMS を用いて試験試料を分析したところ、得られた分析値は付与値よりも 7~16 % 高かった。さらに、この分析値によっても、参加機関の分析結果を試験的に評価した。各参加機関には、評価方法の特徴に留意した上で、自所の技能を評価することが望まれる。

## 謝辞

試験試料の調製と均質性の評価試験にご協力いただいた株式会社環境総合テクノスと一般財団法人日本食品分析センターに感謝する。また、本技能試験にご参加いただいた全参加機関、ならびに、ご協力いただいた方々に感謝する。

## 文献

- 1) ISO Guide 35: Reference materials-General and statistical principles for certification, ISO, 2006.
- 2) GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物), 平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 別添, 2005.
- 3) ISO/IEC 17043: Conformity assessment-General requirements for proficiency testing, ISO, 2010.
- 4) M. Thompson and R. Wood, *Pure Appl. Chem.*, 65, 2123-2144, 1993.
- 5) 例えば T. Otake et al., *Food Chem.*, 138, 1243-1249, 2013.

## 残留農薬分析用大豆粉末標準物質の開発

○ 鎗田孝<sup>1</sup>、大竹貴光<sup>1</sup>、青柳嘉枝<sup>1</sup>、黒田陽子<sup>1</sup>、沼田雅彦<sup>1</sup>、  
 岩田仁<sup>2</sup>、渡井正俊<sup>2</sup>、光田均<sup>3</sup>、藤川敬<sup>3</sup>、太田秀和<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター、  
<sup>2</sup>(一財)日本食品分析センター、<sup>3</sup>(株)環境総合テクノス

【目的】食品中の残留農薬分析の信頼性を確保するためには、分析法バリデーションや内部精度管理が不可欠である。その手段の一つとして、分析試料と類似した組成をもつ標準物質の利用が有効であることから、我々は農薬濃度を認証した農産物標準物質の開発に取り組んでいる。今回その一環として、大豆粉末標準物質(NMIJ CRM 7509-a)を開発した。

【方法】**標準物質の調製**：表記載の農薬を適量残留するように散布して大豆を栽培した。これを凍結粉碎、混合、瓶詰め(各10g、208本)、 $\gamma$ 線照射して標準物質を調製した。**均質性評価**：調製した標準物質から層別後に無作為に選んだ10本を分析した。得られた結果を分散分析して、農薬濃度の瓶間不均質性を評価した。**安定性評価**：約-80℃に保管中の標準物質を約1年間定期的に分析し、農薬濃度の経時変化を評価した。**値付け分析**：厚労省通知試験法の一斉試験法(GC/MS法)と個別試験法2法に、対象農薬のみ又は<sup>13</sup>C-置換体を用いた同位体希釈質量分析法(ID-GC/MS)を適用し(図)、値付けを行った。

【結果と考察】**均質性評価**：分散分析の結果、瓶間不均質性は有意ではなく、標準物質の均質性は良好であると評価された。均質性に関する不確かさは1.9~4.0%(相対値)であった。**安定性評価**：すべての農薬濃度に有意な経時変化はなかった。標準物質の有効期間を55ヶ月に設定し、安定性に関する不確かさを6.7~11.5%(相対値)と見積もった。値付

け分析：1種類の分析法によって値付けを行った場合、妨害成分等のために分析結果が偏りを含む可能性がある。そこで、対象農薬毎に2種類の分析法を適用したところ、分析結果は農薬毎に良好に一致しており、各分析結果の正確さが互いに担保された。**認証値の算出**：標準物質の国際基準であるISO Guide 34に従い、値付け分析の結果の重み付け平均を認証値とした。また、値付け分析、均質性及び安定性に関する不確かさを合成して、認証値の不確かさを算出した(表)。

農薬が残留した大豆から調製した本標準物質は、特に抽出操作の妥当性評価に有効であり、現在広く用いられている添加回収試験との相補的な利用が期待される。

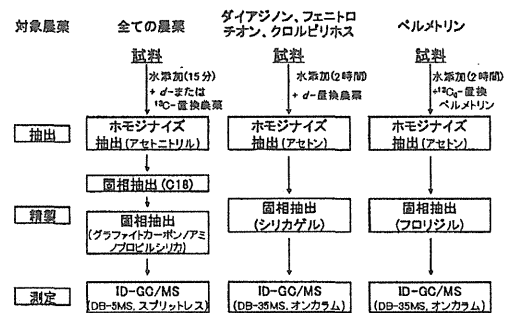


図 値付け分析に用いた分析法

表 認証値と不確かさ

農薬	認証値と拡張不確かさ ( $k = 2$ ) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
ダイアジノン	21.7 ± 3.2
フェニトロチオン	88 ± 21
クロルピリホス	11.1 ± 3.2
ペルメトリン	20.1 ± 4.3