

表3 参加機関の合意値と関連する統計量

	参加機関の 合意値 (\bar{X})	NQR	第3四分位数	第1四分位数
イソプロチオラン	0.914	0.179	1.01	0.769
エトフェンプロックス	0.132	0.021	0.150	0.121
フェニトロチオン	0.154	0.029	0.174	0.135

(単位: mg/kg)

表4 NMIJの分析値と不確かさ

	NMIJの分析値 (X_{NMIJ})	分析値の拡張不確かさ
イソプロチオラン	1.01	0.05
エトフェンプロックス	0.142	0.009
フェニトロチオン	0.158	0.004

(単位: mg/kg; 拡張不確かさは包含係数 $k=2$ として算出)

各対象農薬の X_{NMIJ} は、 \bar{X} に比べて3~11%高かった。この差は、定量法の違いに起因していると考えられる。すなわち、参加機関の多くで用いられた絶対検量線法によって得られた定量値は分析対象農薬の回収率に影響されるが、NMIJが適用したIDMSによって得られた定量値は回収率に依存しないためであると考えられる。また、マトリックス効果や抽出前の水浸漬による影響も考えられる。実際にNMIJの分析においては、イソプロチオランとフェニトロチオンに対してGC/MS測定時にマトリックス効果が見られたため、玄米のブランク試料を用いたマトリックスマッチング標準液により定量を行った。しかし、参加機関の約1/3はマトリックス効果への対策を行っていなかった。さらに、既往の研究において⁴⁾、玄米中イソプロチオランでは抽出前の水浸漬の有無が抽出効率に影響する可能性が示唆されているが、定量値が低い結果の中には水浸漬を実施しなかった参加機関が多く含まれていた。この水浸漬についての考察は、本試験のように農薬が残留した試料を用いなければ明らかにできなかったことであり、参加機関にとっても有意義な知見になったと考えられる。

3-4. zスコアによる分析結果の評価

上記2-6の式(1)および(2)を用いて、 z および z_{NMIJ} を求めた。参加機関のスコアの分布を図3に示す。参加機関の結果は、ISO/IEC 17043:2010⁹⁾における z スコアの基準に従い、以下のように評価した。

$|z|$ or $|z_{NMIJ}| \leq 2.0$: 満足なパフォーマンス

$2.0 < |z|$ or $|z_{NMIJ}| < 3.0$: 疑わしいパフォーマンス

$3.0 \leq |z|$ or $|z_{NMIJ}|$: 不満足なパフォーマンス

各評価基準に対する機関数を表5に示す。満足なパフォーマンス ($|z|$ or $|z_{NMIJ}| \leq 2.0$) となった参加機関の割合は、 z に基づいた評価において、イソプロチオラン: 89%, エトフェンプロックス: 87%, フェニトロチオン: 88%であった。同様に、 z_{NMIJ} に基づいた

場合は、イソプロチオラン: 79 %, エトフェンプロックス: 94 %, フェニトロチオン: 89 % となった。 z と z_{NMIJ} による結果の違いは、3-3で述べた X と X_{NMIJ} の差に起因するものであるが、参加機関はより信頼性が高いと考えられる X_{NMIJ} に対する相対的な評価である z_{NMIJ} を参照することによって、より正確に自身の分析結果を評価できると考えられる。なお、疑わしいパフォーマンス ($2.0 < |z|$ or $|z_{NMIJ}| < 3.0$) および不満足なパフォーマンス ($3.0 \leq |z|$ or $|z_{NMIJ}|$) となった参加機関には、明らかな計算ミスや不適切な検量線の使用(検量線の範囲外での定量)などが原因となっている場合が見られた。これらの情報は、本試験の後にNMIJが実施したフォローアップセミナーにおいても参加機関に提供しており、これを基にさらなる分析技能向上が望まれる。

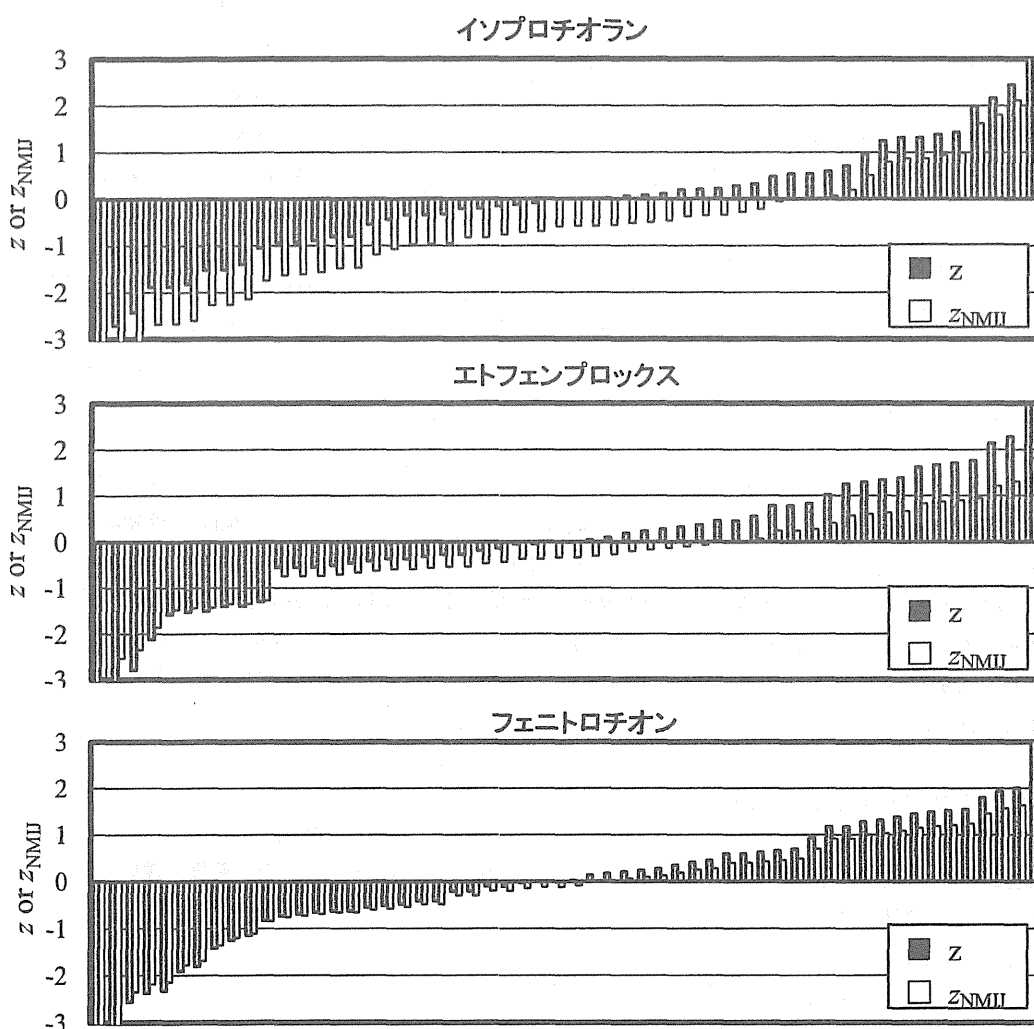


図3 z および z_{NMIJ} スコアの分布

表5 zおよび z_{NMIJ} スコアの各評価基準に対する機関数

	イソプロチオラン	エトフェンプロックス	フェニトロチオン
$z \leq 2 $	46	45	49
$ 2 < z < 3 $	4	5	4
$ 3 \leq z$	2	2	3
$z_{NMIJ} \leq 2 $	41	49	50
$ 2 < z_{NMIJ} < 3 $	7	2	3
$ 3 \leq z_{NMIJ}$	4	1	3

4. まとめ

本試験では、農薬が残留した玄米を原料にした試料を用いたため、特に抽出過程のより正確な評価が可能となった。実際に、抽出前の水浸漬過程が農薬の抽出効率に影響する可能性があることは、ブランクに農薬を添加して調製した試料を用いている一般的な技能試験では、明らかにできなかったと考えられる。また本試験では、参加機関の分析結果を、参加者の合意値 (\bar{X}) に基づいた z スコア (z) だけでなく、NMIJ による IDMS を用いて求めた分析値 (\bar{X}_{NMIJ}) に基づいた z スコア (z_{NMIJ}) でも評価した。ISO/IEC 17043: 2010⁵⁾ では、絶対測定法を用いることにより不確かさが小さい付与値を決定できるとしている。したがって、参加機関は自身の結果を \bar{X}_{NMIJ} と比較することで、分析技能をより正確に評価できたと考えられる。以上のように、本試験は他の技能試験にない特徴も多く、参加機関にとっては意義が大きかったと思われる。

参考文献

- 1) 鎗田ら (2013) 第35回農薬残留分析研究会 講演要旨集
- 2) Otake, T. et al. (2009) J. Agric. Food Chem. 57: 8208-8212.
- 3) 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.
- 4) Otake, T et al. (2008) J. Environ. Sci. Health Part B 43: 390-394.
- 5) ISO/IEC 17043: Conformity assessment-General requirements for proficiency testing, ISO, 2010.

