

平成 29 年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品衛生検査を実施する試験所における品質保証システムに関する研究

### 研究分担報告書

既存技能試験試料の改善および新規技能試験プログラムの導入に関する研究（1）

残留農薬技能試験プログラムのパイロットスタディ

研究代表者	渡辺 卓穂	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 部長
研究協力者	鈴木 達也	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 室長
	高坂 典子	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 室長
	平林 尚之	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 研究員
	久保田佳子	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 研究員
	池田 真季	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 研究員
	八木 真美	（一財）食品薬品安全センター-秦野研究所 研究員

#### 研究要旨

食品衛生検査を実施する試験所におけるデータの信頼性確保のためには内部および外部精度管理が必須である。この一環で行う外部精度管理調査（技能試験）を行う上で、適正な技能試験用試料作製は非常に重要であり、それらの対象物質濃度の均質性および安定性の確保は必須である。

今年度は残留農薬検査用に初めて固体試料として、玄米を試料基材に用い、既に確立した調査試料の作製方法により 4 種農薬（ダイアジノン、クロルピリホス、マラチオン、フェニトロチオン）を添加し濃度の異なる 2 種類の玄米試料を作製した。これらを用い、本研究の研究分担協力機関である公的検査機関 16 機関を対象に当該試料の技能試験用試料としての妥当性を確認するため、パイロットスタディとして室間共同試験を行った。均質性確認試験の結果、作製した玄米試料 2 種類ともに均質性および安定性について良好な結果が得られた。16 機関から回収したデータについて統計処理を行い、機関別平均値および併行標準偏差等から回収率やばらつきを観察した。その結果、機関間で抽出方法や測定機器等の採用手法の相違があるものの、添加した全ての農薬について概ね、「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」の評価基準を満たす結果が得られた。併せて、国際的ガイドラインであり、室間共同試験の妥当性評価の指標となる HorRat (R) 値による室間再現標準偏差 ( $S_R$ ) を算出した結果、玄米試料 2 種類とも 4 種農薬全てについて  $0.5 < \text{HorRat (R)} \leq 2$  を満たす結果が得られたことから、各検査機関が一般

的に用いる各種試験法に対応可能な堅牢性を有する技能試験用試料として妥当であることが示唆された。

## A. 研究目的

食品衛生検査を実施する試験所におけるデータの信頼性確保のためには内部および外部精度管理が必須である。この一環で行う外部精度管理調査（技能試験）を行う上で、適正な技能試験用試料（以下、調査試料）の作製は非常に重要であり、それらの対象物質濃度の均質性および安定性の確保は必須である。また、検査対象となる食品が多岐に亘ることを考慮すると、試料基材にもバリエーションが必要であり、技能試験の実施機関として新たな試料基材について開発を行っているところである。残留農薬検査試料はこれまで調査試料中の均質化を考慮して水分含量の高いペースト基材を採用してきたが、初めての固体試料として玄米を試料基材に用いた調査試料の作製方法を平成26年から平成28年に亘り厚生労働科学研究費補助金において確立した。今年度は、この確立した方法により調査試料を作製し、技能試験を行うための調査試料としての妥当性を検討することを目的とし、パイロットスタディとして室間共同試験を行った。

## B. 方法

### 1. 試料基材および試薬

試料基材として、平成27年産の市販の玄米（うるち米）を用い、標準品には Dr.Ehrenstorfer製のダイアジノン、クロルピリホス、マラチオンおよびフェントロチオンを使用した。その他の試薬とし

て和光純薬工業製の、蒸留水、アセトニトリル（高速液体クロマトグラフ用）、アセトン、ヘキサン（n-ヘキサン）、酢酸エチル（残留農薬・PCB試験用、濃縮300）、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム（試薬特級）を用いた。

### 2. 使用機器および測定条件

調査試料作製用機器として、愛知電機製のロッキング・ミキサー（RM-10-3）、Retsch製の遠心粉碎機（ZM-1、メッシュスクリーン1.0 mm）および東京理化工機製の減圧濃縮器を使用し、器材として、旭製作所製の2 L容の粉体攪拌用フラスコおよび球形ガラスフィルター（G1およびG2タイプ）を用いた。

試料溶液の抽出では、OMNI-International製のオムニミキサーおよび東京理化工機製の減圧濃縮装置を使用した。

試料溶液の測定は、アジレント・テクノロジーズ製のリン検出器付きガスクロマトグラフ（以下GC-FPD）：Agilent 7890Aおよび島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC/MS）：GCMS-QP2010を用いて行った。

GC-FPDによる測定には、カラムはDB-210（内径0.25 mm、長さ 30 m、膜厚0.25 μm）、キャリアーガスにはヘリウム、カラム流量は2.5 mL/min、カラムの昇温条件は60 °Cで2分間保持し、その後毎分10°Cで昇温し、200°Cに到達後10分間保持することとした。注入口温度は250°C、検出器温度は250°Cとした。

GC/MSによる測定には、カラムはDB-5MS (内径0.25 mm、長さ 30 m、膜厚0.25 μm)、キャリアーガスにはヘリウム、カラム流量は1.7 mL/min、カラムの昇温条件は50°Cで1分間保持、その後毎分25°Cで昇温し、125°C到達後更に毎分10°Cで昇温し、300°Cに到達後10分間保持することとした。注入口温度は250°C、イオン源温度は230°C、イオン化電圧は70 eV、ポジティブモードとした。

### 3. 調査試料の作製

試料基材には玄米 (市販の玄米を予め遠心粉碎機で粉碎した玄米粉) を、浸漬溶媒にはアセトンを用いた。作製方法の概略を図1に、玄米試料A (以下、試料A) および玄米試料B (以下、試料B) の添加農薬および添加濃度を表1に示す。

粉体攪拌用フラスコにアセトンを690 mLとり、これに添加農薬混合標準溶液A (ダイアジノン7.2 μg/mL、クロルピリホスおよびマラチオン3.0 μg/mL、フェニトロチオン14.4 μg/mL、アセトン溶液) 10 mLを正確に加え、ロータリーエバポレーターに取り付け、室温下、常圧で5分間回転混合し、予め均質な浸漬用農薬混合標準溶液Aを調製した。これに、玄米600 gを量り入れ、同様に5分間回転混合した後、室温で遮光下24時間静置による浸漬を行った。浸漬後、浸漬溶媒を留去し、内容物をテフロンシート上に移し、厚さが均一になるように広げ、室温下で5日間乾燥した。得られた乾燥試料全てをロッキング・ミキサー用混合容器 (10 L容) に移し、ロッキング・ミキサーを用いて回転・揺動混合し、試料Aとした (溶

媒留去後理論値：ダイアジノン0.12 μg/g、クロルピリホスおよびマラチオン0.050 μg/g、フェニトロチオン0.24 μg/g)。また、添加用農薬混合標準液B (ダイアジノン3.0 μg/mL、クロルピリホスおよびマラチオン7.2 μg/mL、フェニトロチオン6.0 μg/mL、アセトン溶液) 10 mLを正確に加え、ロータリーエバポレーターに取り付け、室温下、常圧で5分間回転混合し、予め均質な浸漬用農薬混合標準溶液Bを調製した。以下、試料Aと同様に操作し、作製した試料を試料Bとした (溶媒留去後理論値：ダイアジノン0.050 μg/g、クロルピリホスおよびマラチオン0.12 μg/g、フェニトロチオン0.10 μg/g)。作製した試料AおよびBをそれぞれ分注し、配付試料とした。なお、溶媒留去において、減圧濃縮装置のロータリーエバポレーターに球形ガラスフィルターを接続し、粉体の冷却部への吸い込みを防止した。

### 4. 調査試料の品質評価

#### 1) 調査試料の均質性および安定性

作製した試料AおよびBそれぞれについて、均質性 (作製直後) および安定性確認試験 (検査機関からのデータ回収後) を実施した。試験は、「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」(農産物)(厚生労働省) を準用し、主として個別試験法 (GC-FPD) を、また参考として一斉試験法 (GC/MS) を用いて行った。分析試料は10容器とし、作製した調査試料全体から代表となるように、作製数量を「10」で除し、おおよそ得られた数の倍数ずつ系統

的に抽出した。均質性の確認は、Journal of AOAC International, Vol. 76, No. 4, 926-940 (1993) の方法に従い、一元配置分散分析 (F検定) により評価した (Microsoft Excel 2010)。また、安定性の確認は、均質性確認試験と同様の試験操作を行い、均質性確認試験で得られた平均濃度に対する割合 (%) で評価した。

個別試験法で用いた試料溶液の調製方法は以下のとおりである。

試料10.0 g (1容器につき、n=2) を量り採り、水20 mLを加え 2時間膨潤させた後、オムニミキサーを用い、アセトン100 mLで1回、更に50 mLで2回抽出した。抽出液を合わせ、40°C以下でアセトンを留去した。濃縮物に飽和塩化ナトリウム溶液100 mLを合わせ、これにヘキサン100 mLを加え振とうした。ヘキサン層をとり、残った水層に酢酸エチル/ヘキサン (1 : 4) 100 mLを加え振とう後、酢酸エチル/ヘキサン (1 : 4) 層を先のヘキサン層に合わせた。さらに、上記の操作を2回繰り返した。得られた溶液に適量の硫酸ナトリウム (無水) を加え、時々振り混ぜながら15分間放置後、ろ過し、得られたる液を40°C以下で酢酸エチル/ヘキサンを留去した。残留物をアセトニトリル飽和ヘキサン30 mLに溶解し、ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加えて振とうした。アセトニトリル層をとり、残ったヘキサン層にヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加え、さらに上記の操作を2回繰り返し、アセトニトリル層を合わせた後、アセトニトリルを留去した。残留物にヘキサンを加え正確に10 mLとし、試料溶液とした。また、定量はマトリックス非添加・絶対

検量線により行った。

別に、調査試料の作製に用いた試料基材 (ブランク試料) を試料溶液の調製と同様に操作して、ブランク試料溶液とした (試料AおよびBについて各n=1)。試料溶液と同様に測定し、得られたクロマトグラム上に添加農薬の測定に影響を及ぼす妨害ピーク等がないことを確認した。

## 2) 調査試料の粒度分布

試料AおよびBについて、大川原化工機に粒度分布測定を依頼した。

## 5. パイロットスタディ (室間共同試験)

残留農薬検査のパイロットスタディとして本研究の研究分担協力機関である公的機関16機関を対象にパイロットスタディ (以下、室間共同試験) を実施した。参加機関には試料AおよびBを1個ずつ配付 [平成29年10月3日発送、ヤマト運輸 クール宅配便 (冷凍タイプ)] し、試料到着後の保管条件は冷凍 (-15°C ~ -30°C) とした。試料処理および測定操作は各機関の方法で実施することとし、併行分析数を5とした。また、結果報告書、経過記録書およびアンケートを送付し、専用の返信用封筒で回収した。なお、結果報告書等の提出期限は平成29年11月17日とした。

## 6. データの解析

解析は当財団が実施している食品衛生外部精度管理調査で採用している以下に述べる従来方式による手法を主に、参考として、ロバスト方式、Horwitz式および棄却検定による解析を行った。

また、経過記録書およびアンケートについてもとりまとめ、解析を行った。

従来方式（算術平均値および標準偏差を用いた評価方法）

各機関よりデータを回収後、データ・クリーニング（添加量の1/10以下および10倍以上の報告値を除外）を行い、この範囲外となる機関および欠測値のある報告値（5個未満）の機関については、その機関の報告値全てを以後の解析対象から除外した。次いで各機関間および機関内の変動を参加機関の回収率（機関別平均値を添加濃度で除した百分率、%）および併行相対標準偏差（ $RSD_R$ 、%）で観察した後、機関別平均値について、基本統計量、順序統計量および正規確率プロットを作成することによりデータ分布を把握した。分布に極端な歪みや尖りが観察された場合には、2シグマ（総平均値 $\pm 2 \times$ 標準偏差）以上の値を報告した機関を除外した後、同様の処理を行うこととした（以下、2シグマ処理）。最終的に各機関の $z$ -スコア、回収率（%）および併行相対標準偏差（ $RSD_R$ 、%）に基づいて各検査機関の解析を行った。なお、回収率（%）および併行相対標準偏差（ $RSD_R$ 、%）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の一部改正について」（平成22年12月24日、食安発1224第2号、以下、妥当性評価ガイドライン）の評価基準を参考にして評価した。 $z$ -スコアは、機関別平均値の平均値を求めてそれを付与値としてみなし、この平均値と室間再現相対標準偏差（ $RSD_R$ 、%）を用いて算出し、「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（別

添）精度管理の一般ガイドライン（衛食第117号、平成9年4月1日）の評価基準に基づき評価した。

ロバスト方式（Huber's H15のロバスト平均値およびロバスト標準偏差を用いた評価方法）

で得られた解析対象データについて The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratoriesの recommendationに従い、メジアン $\pm$ メジアン $\times 50\%$ の範囲を超える報告値を除外した。その後、有効データについて得られたロバスト平均値を付与値としてみなし、この平均値とロバスト標準偏差を用いて $z$ -スコアを算出した。

Horwitz式（Huber's H15ロバスト平均値およびHorwitz式から算出した標準偏差を用いた評価方法）

Horwitz式は、化学分析法によって得られた測定値のばらつきを経験則に基づいて判断するための方法として食品分析分野で広く利用されている。本調査研究ではHorwitz式のThompsonによる修正式（以下、Horwitzの修正式）を参考として当該調査試料濃度における室間再現相対標準偏差の予測値である $PRSD_R$ （%）を算出し、これらと で得られたロバスト平均値から $z$ -スコアを算出した。また、

「Guidelines on Analytical Terminology」（Codex、CAC/GL 72-2009、以下、CAC/GL 72-2009）を参考に、室間共同試験から得られた室間再現相対標準偏差（ $RSD_R$ 、%）と室間再現相対標準偏差の予測値（ $PRSD_R$ 、%）の比であるHorRat（R）および各参加機関の併行分析から得

られた併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ , %) と室間再現相対標準偏差の予測値 ( $PRSD_r$ , %) の比であるHorRat ( $r$ ) を算出した。

#### 棄却検定

Cochran検定とGrubbs検定による棄却検定を行った。

#### (倫理面への配慮)

倫理面への配慮として、参加機関をコード番号化し、調査に関する秘密保持を図った。

### C. D. 研究結果および考察

#### 1. 調査試料の作製

粉体攪拌用フラスコを用い、混合、浸漬ならびに溶媒留去を行い合計6 kg相当の濃度の異なる2種の乾燥試料を作製した(試料AおよびB)。作製した試料を約160 gずつ分取しジッパー付袋に入れ(試料A: 36袋、試料B: 33袋)、ヒートシール後冷凍保管(実測値:  $-29^{\circ}\text{C}$  ~  $-27^{\circ}\text{C}$ )した。

#### 2. 調査試料の品質評価

均質性確認試験の結果を表2に、安定性確認試験の結果を表3に示す。各結果表にはGC-FPDによる個別試験法の結果の他、参考情報として、GC/MSによる一斉試験法の結果を併記した。

##### 1) 調査試料の均質性および安定性

一元配置分散分析による調査試料の均質性の判定は、試料AおよびBのいずれの添加農薬においても評価基準であるF値 < F境界値 (3.020)、かつP-値 > 0.05を満たし、均質であると判断された。また、参加機関からの結果回収後に実施した安定性確認試験では、両調査試料のいずれの

添加農薬において、均質性確認試験で得られた平均濃度に対する割合 (%) が  $90.5\% \sim 105\%$  であり、当財団の評価基準  $80\% \sim 120\%$  の範囲内であり調査期間中の安定性にも問題はなかった。また、試料溶液と同様に抽出したブランク試料から得られたクロマトグラムより、作製に用いた基材である玄米は添加農薬の測定に問題がないことを確認した。

表2~表3の平均濃度を指標に個別試験法と一斉試験法の異なる試験法による結果を比較(t検定: 一对の標本による平均の検定ツール)したが、均質性および安定性確認試験の両時点とも試験法の違いによる各添加農薬の平均濃度に有意差はなかった。

##### 2) 調査試料の粒度分布

通知試験法の試料採取に「穀類、豆類および種実類の場合は、検体を  $425 \mu\text{m}$  の標準網ふるいを通して粉砕し均一化する」の規定が記載されており、玄米粉の作製(粉砕)から当財団で実施したことから、調査試料が上記規定を満足するかどうか確認するために粒度分布を測定した。その結果、約90%が粒径  $338 \mu\text{m} \sim 354 \mu\text{m}$ 、約10%が粒径  $93 \mu\text{m} \sim 109 \mu\text{m}$  であり、上記規定を満たすことを確認した(図2)。

### 3. 室間共同試験

対象とした全16機関から結果を回収し、その測定および解析結果を表4-1~表11-3に示す。なお1機関において、併行分析数5個中1個について10倍高い数値が報告されていたが、回収した測定装置からの出力データから転記ミスと判断し、報告値を当財団で1/10の値に修正したものを採

用した。

#### 4. データの解析

表4-1～表11-1のとおり、16機関から回収した結果について解析を行ったところ、いずれの試料および添加農薬でもデータ・クリーニングおよび欠測値により除外される機関はなかった。

##### 従来方式

参加機関の回収率 (%) および併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ , %) で観察した結果は、以下に述べる。機関別平均値について、正規確率プロットを作成した (図3-1～図3-4)。図中のデータ分布を観察したところ、概ね直線状に分布していると考えられた。また、今回の参加機関は16機関と少なく、いずれの試料および添加農薬でも機関別平均値の室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ , %) は20%以下であったことから、明らかな異常値は存在しないものと判断し、2シグマ処理はいずれの試料および農薬でも行わなかった。

$z$ -スコアは、機関別平均値の平均値を付与値としてみなし、この平均値と室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ , %) を用いて算出した。

その結果、試料Aについて限界外機関数は、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ は各農薬で1機関ずつ該当した。このうち、ダイアジノンおよびフェニトロチオンについては同一機関であった。 $|z\text{-スコア}| > 3$ は該当しなかった。

試料Bについて限界外機関数は、クロルピリホスについて $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ は1機関、その他のいずれの農薬については $2 < |z\text{-スコア}|$ は該当しなかった。

##### ロバスト方式

ロバスト方式についても同様に正規確率プロットを作成した (図3-1～図3-4)。なお、ロバスト方式の図中の青線は、解析手順に従い一定範囲を超えたデータを置換した後の最小値および最大値を示す。ロバスト方式により解析した結果、試料Bのフェニトロチオンを除くいずれの試料および農薬でも1～2機関をメジアン±メジアン×50%の範囲を超える報告値により除外した。この結果得られたロバスト平均値を付与値としてみなし、この平均値とロバスト標準偏差を用いて $z$ -スコアを算出したところ、試料Aについて限界外機関数は、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ は各農薬で1機関ずつ該当した。そのうち、ダイアジノンとクロルピリホスについては同一機関であった。さらにダイアジノンについては、 $|z\text{-スコア}| > 3$ となる機関が1機関あり、これはフェニトロチオンについて $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ となった機関と同一であった。

試料Bについて、フェニトロチオンでは限界外機関はなかった。 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ は、マラチオンは1機関、ダイアジノンは2機関が該当した。 $|z\text{-スコア}| > 3$ は、クロルピリホスは1機関が該当した。そのうち、クロルピリホスについて $|z\text{-スコア}| > 3$ となった機関とダイアジノンで $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ となった機関は同一であった。

##### Horwitz式

で得られたロバスト平均値とHorwitzの修正式による室間再現相対標準偏差の予測値 ( $PRSD_R$ , %) から $z$ -スコアを算出した結果、試料Aについて限界外機関数

は、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ は、ダイアジノンとフェニトロチオンで1機関ずつ該当した。 $|z\text{-スコア}| > 3$ は、いずれの農薬も該当しなかった。

試料Bについて、 $2 < |z\text{-スコア}|$ となる機関はいずれの農薬も該当しなかった。

CAC/GL 72-2009で採用されている HorRat (R) 値による室間再現標準偏差 ( $S_R$ ) の結果は、試料AおよびBの4種農薬いずれも  $0.5 < \text{HorRat (R)} < 2$  の規定を満たす妥当な結果であった。また、HorRat (r) による各機関の併行標準偏差 ( $S_r$ ) の結果は、試料AおよびBの4種農薬いずれも  $\text{HorRat (r)} < 1.3$  を満たす妥当な結果であった。

#### 棄却検定

Cochran検定 (上側危険率2.5%) と Grubbs検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定を行った結果、クロルピリホスでは外れ機関はなかったが、ダイアジノンについては、試料AおよびBでそれぞれ2機関ずつ、マラチオンとフェニトロチオンはそれぞれ試料AおよびBで1機関ずつ外れ機関が検出された。

#### 低濃度および高濃度試料の回収率の比較

表12に示すとおり、試料AおよびBを各農薬で低濃度群および高濃度群 (以下、低濃度および高濃度) に分類して、妥当性評価ガイドラインの回収率 (真度) についての評価基準との関係を示した結果を図4に示す。以降の図中のUCLは上部管理限界線 (回収率120%) を、LCLは下部管理限界線 (回収率70%) を示す。農薬ごとに低濃度および高濃度の回収率を機関別

に比較したところ、いずれの濃度および農薬も1~3機関が管理限界線の範囲外となったが、他の機関においては概ね70%~120%の回収率が得られた。また、機関間において低濃度および高濃度で回収率に差があるものの、機関内での回収率はいずれの農薬でも類似していた。さらに、低濃度および高濃度間の回収率の有意差についてt検定により確認した結果、いずれの農薬でも回収率は等分散であり、2標本の結果には有意差は認められなかった。

#### 各採用手法から見た回収率

経過記録書を基に、回収率に影響を及ぼす要因として抽出方法、測定機器 (検出器) および検量線に着目して回収率との関係を調べた (図5~図7)。なお、図中のAvgは16機関全体の平均値を示す。

抽出方法について回収率との関係性を調べたところ、公定法 (通知法) および QuEChERS法がそれぞれ4機関、公定法一部変更法が7機関ならびに液-液分配が1機関であり、採用している抽出方法の機関数に偏りがあった。さらに、これらそれぞれには用いた測定機器 (検出器) および検量線の種類の違いがあり、明らかな関係性を見出すには至らなかった。他の着目した2項目についても明らかな相違が認められなかった。

#### 回収率と併行相対標準偏差

各農薬の低濃度および高濃度ごとに昇順に並び替えた回収率とそれに対応する併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ , %) を図8-1~図8-2に示す。

妥当性評価ガイドラインに基づき、回収率および併行相対標準偏差 ( $RSD_r$ , %)



の結果を確認した。回収率の評価基準は、低濃度および高濃度ともに70%～120%に対し、各機関の回収率は、ダイアジノンは65.9%～126%、クロルピリホスは69.7%～121%、マラチオンは63.0%～130%、フェニトロチオンは62.7%～120%であり、述べたとおり、低濃度および高濃度ともいずれの農薬において管理限界線から外れる機関があった。一方、併行相対標準偏差 ( $RSDr$ , %) の評価基準は、フェニトロチオンについて低濃度が15%未満、高濃度が10%未満、また他の3農薬については低濃度および高濃度ともに15%未満が相当する。それに対し、図8-2に示すとおり管理限界線外は、フェニトロチオンについて両濃度で同一の1機関が該当した。ちなみに、当該機関の回収率は70%～120%の範囲内であった。

#### 併行相対標準偏差と内標準法

図8-1～図8-2に検量線に内標準法を採用した機関を黒色マーカーで示し、回収率および併行相対標準偏差 ( $RSDr$ , %) の関係を調べた。

内標準法は、測定装置の感度や注入量、溶解溶媒の揮発による誤差を補正することができるかとされているが、本調査研究結果では内標準法の採用の有無による併行相対標準偏差 ( $RSDr$ , %) の明らかな差は認められなかった。

なお参考として、表13-1～表13-3に本調査研究における採用手法の質問事項一覧および回答結果一覧（共通質問）を、表14-1～表14-3に農薬別の質問事項一覧および回答結果一覧を示す。表15-1～表15-2に採用手法の度数表、表16-1～表16-4に農薬別採用手法の度数表を示す。

## E. 結論

技能試験における適正な調査試料作製は重要であり、調査対象物質の均質性および安定性の確保が必須である。また、試料基材のバリエーションが必要であり、今年度は新たに開発した作製方法による固体試料を用い、室間共同試験を実施して当該試料の妥当性を確認し以下の結論を得た。

残留農薬検査の新たな調査試料とすべく玄米を試料基材に、ダイアジノン、クロルピリホス、マラチオンおよびフェニトロチオンの4種農薬を低濃度および高濃度とするそれぞれ2濃度を設定し、試料AおよびBを作製した。これらの試料の均質性および安定性は通知試験法の個別および一斉試験法のいずれでも良好な結果が得られた。室間共同試験を実施した結果、機関間で抽出方法等の採用手法の相違があるものの、添加した全ての農薬について概ね、妥当性評価ガイドラインの評価基準である回収率70%～120%相当および併行相対標準偏差 ( $RSDr$ , %) 10%未満または15%未満相当である結果が得られた。併せて、国際的ガイドラインで示されているHorRat (R) 値による室間再現標準偏差 ( $S_R$ ) の結果は、試料AおよびBの4種農薬いずれも $0.5 < \text{HorRat (R)} \leq 2$ を満たす妥当な結果が得られたことから、各検査機関が一般的に用いる各種試験法に対応可能な堅牢性を有する調査試料として妥当であることが示唆された。

## 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

なし

**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

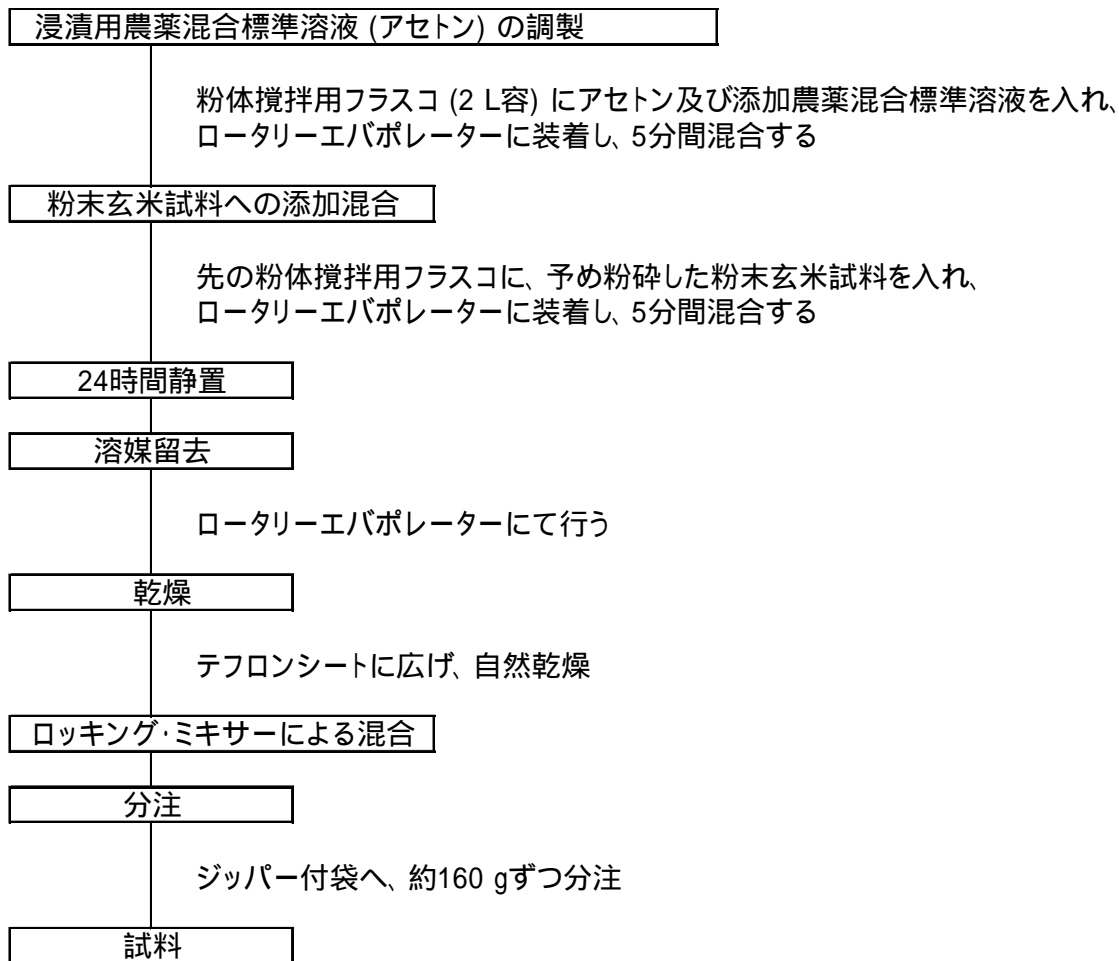
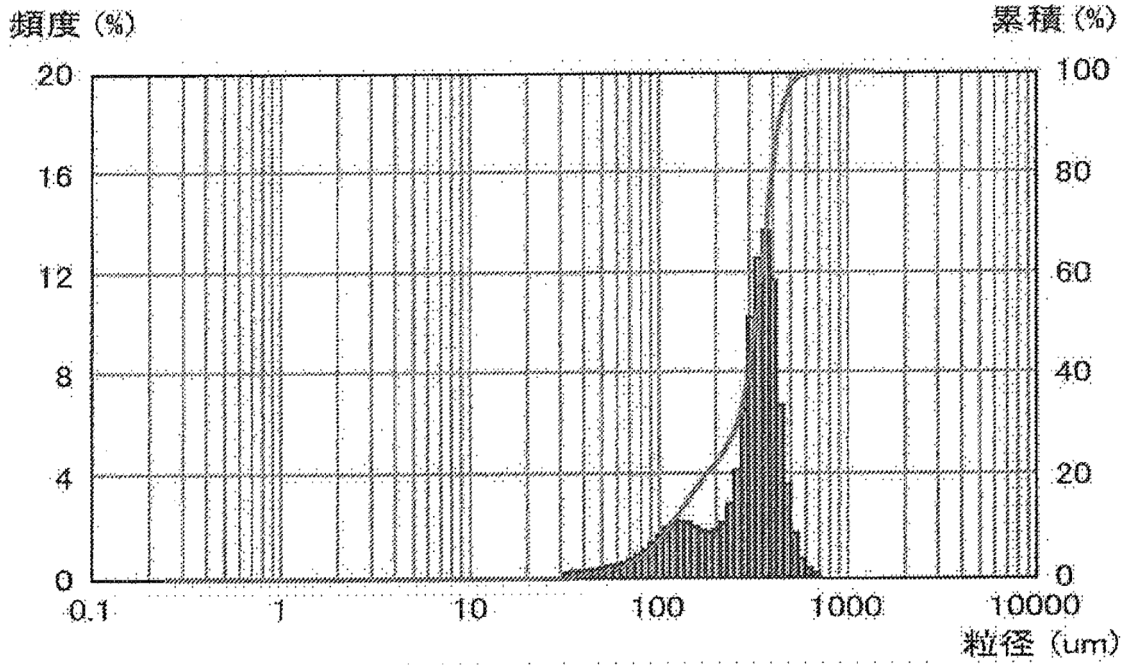


図1 残留農薬検査用玄米試料の作製方法

### 玄米試料A



### 玄米試料B

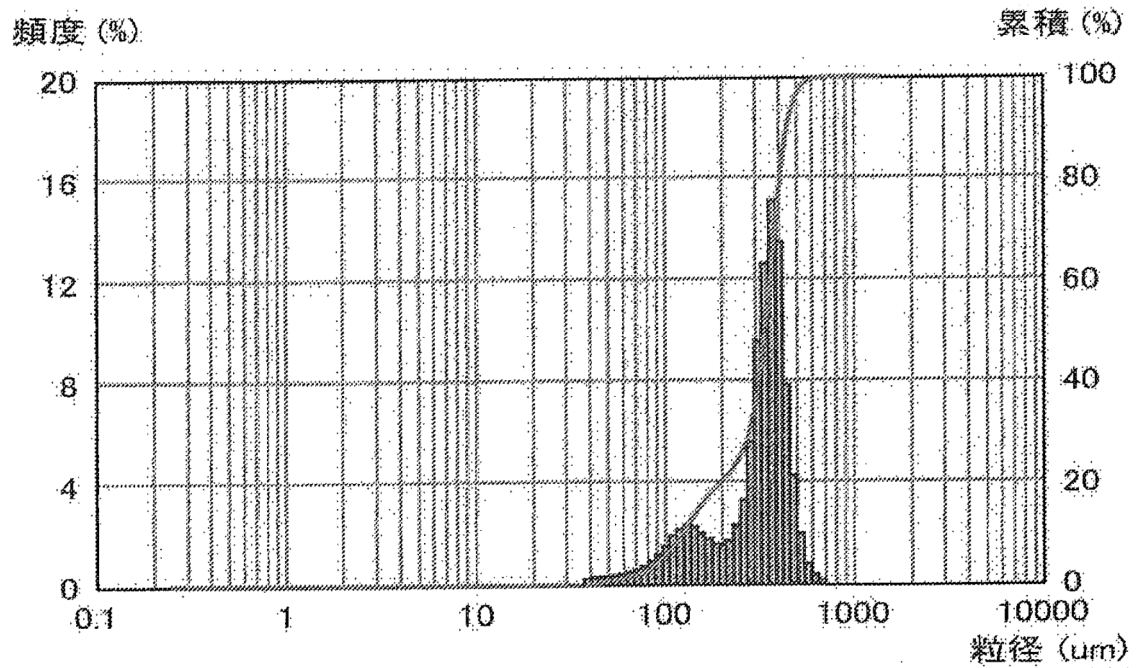


図2 調査試料の粒度分布図

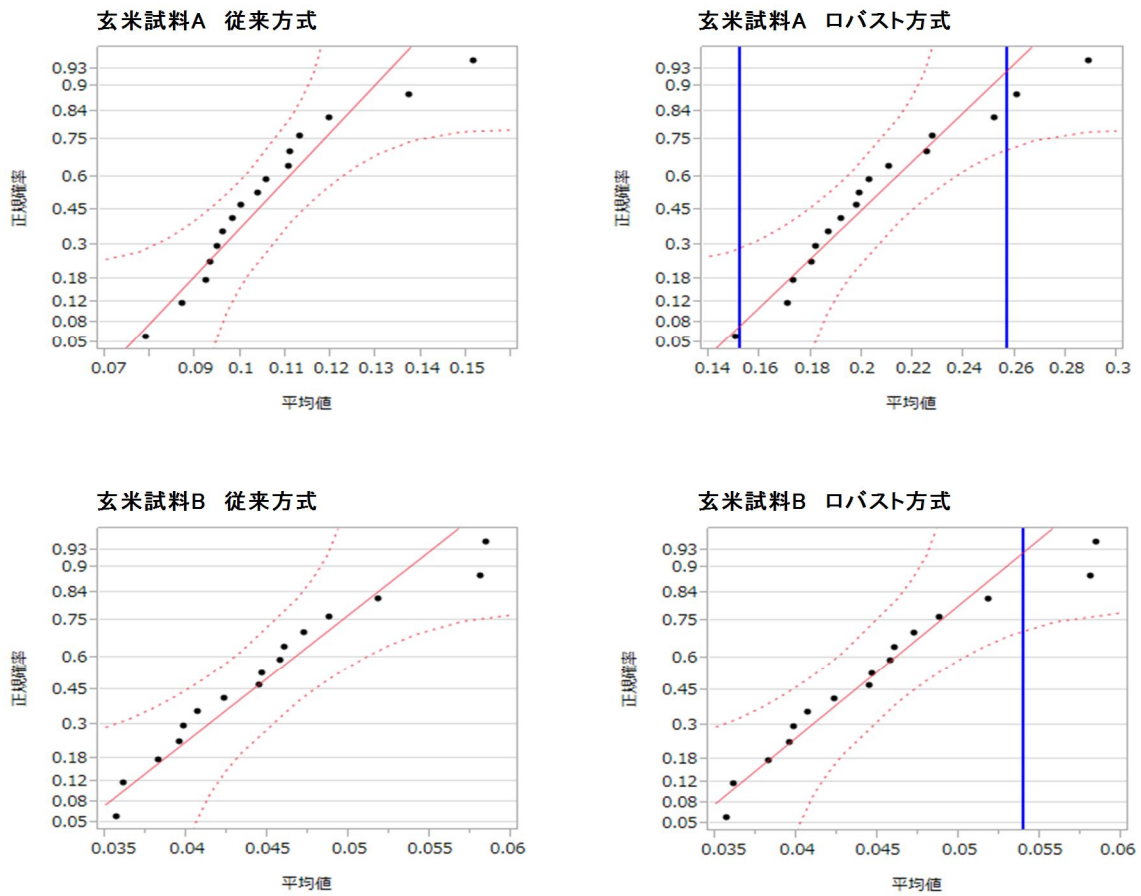


図3-1 ダイアジノンの試料別正規確率プロット

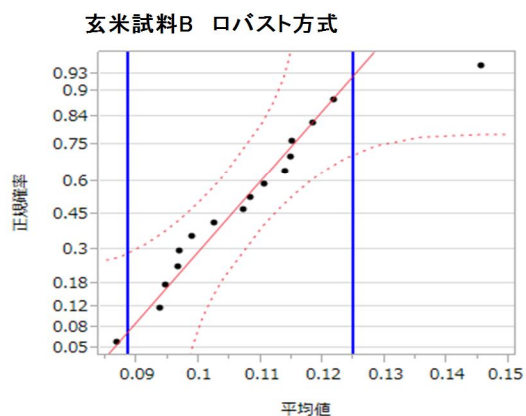
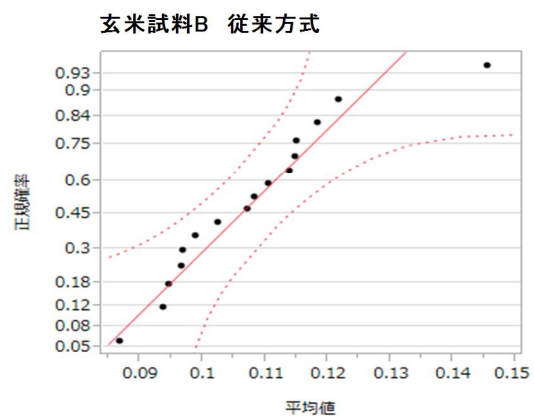
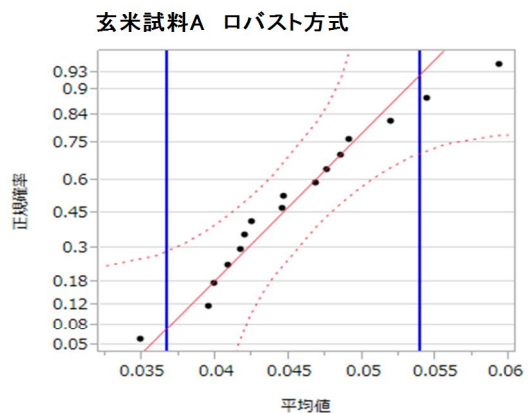
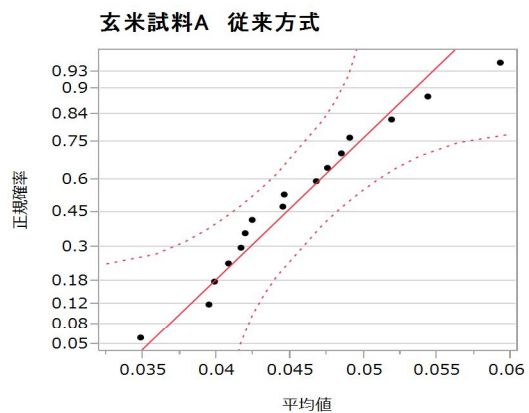


図3-2 クロルピリホスの試料別正規確率プロット

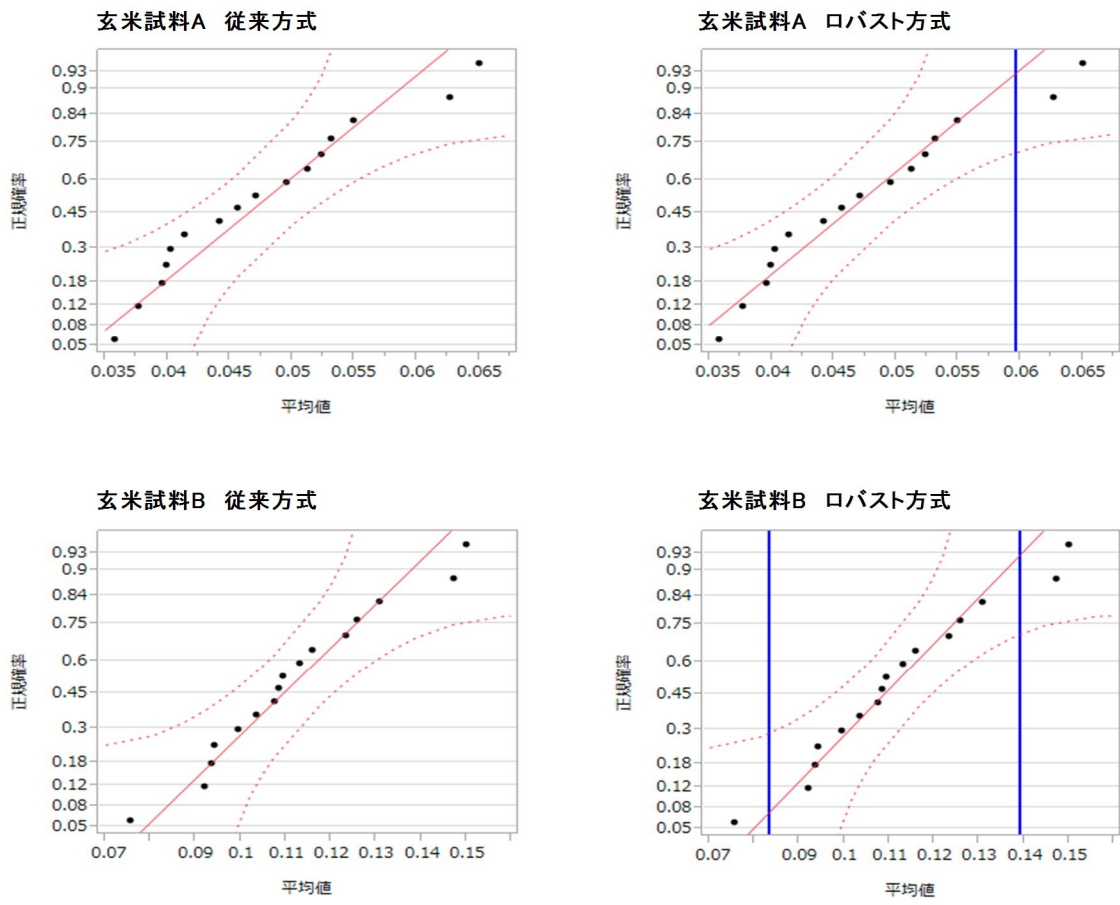


図3-3 マラチオンの試料別正規確率プロット

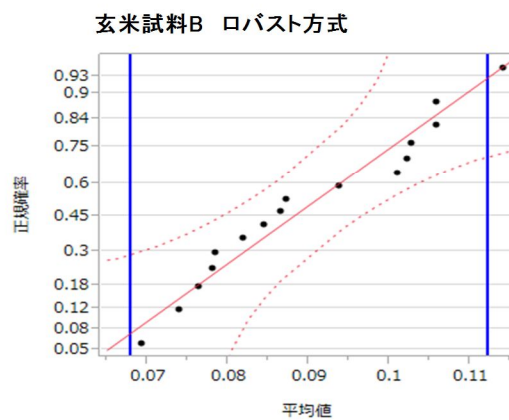
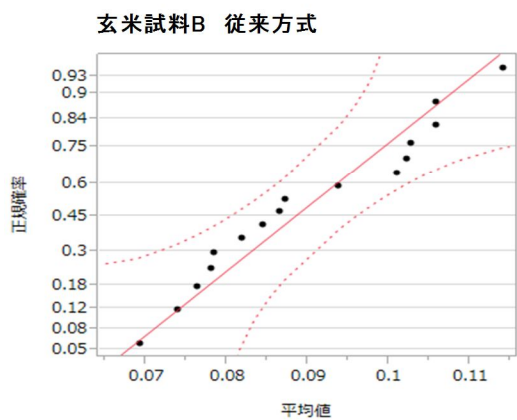
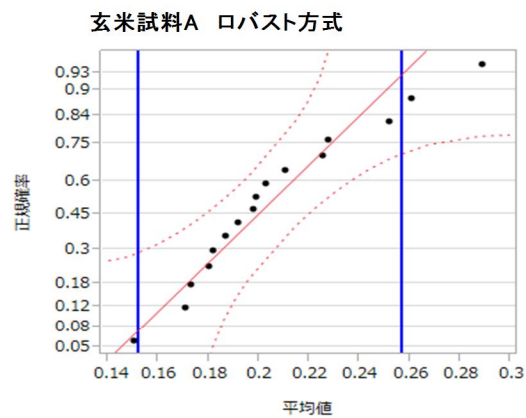
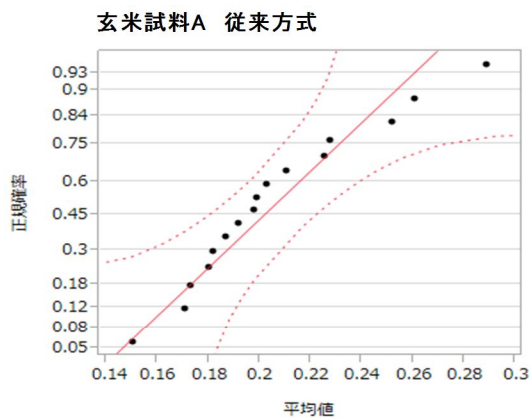


図3-4 フェントロチオンの試料別正規確率プロット



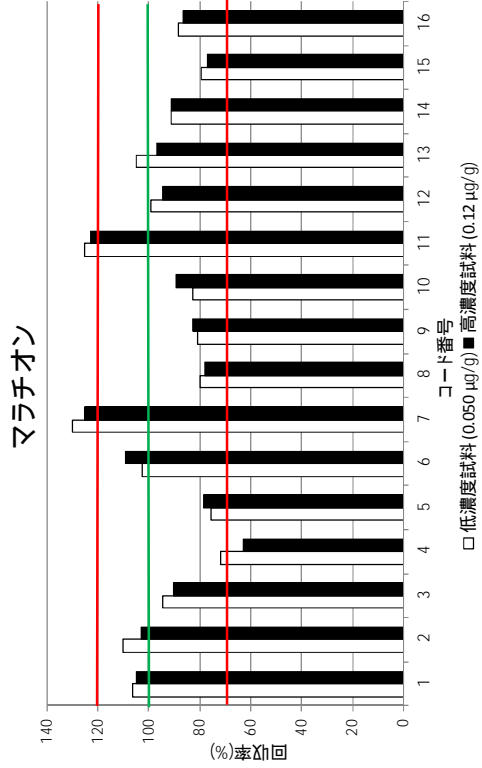
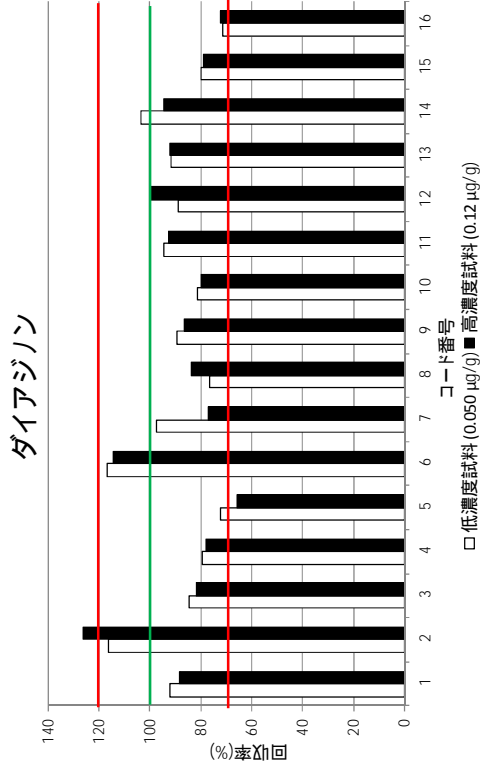
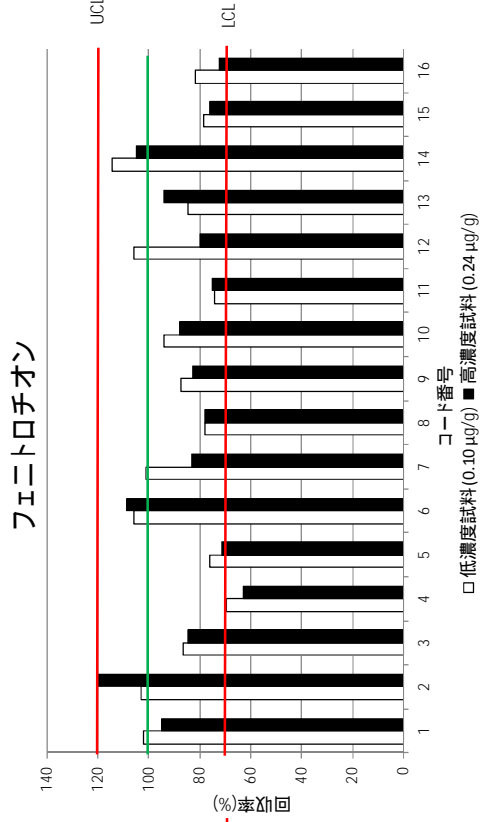
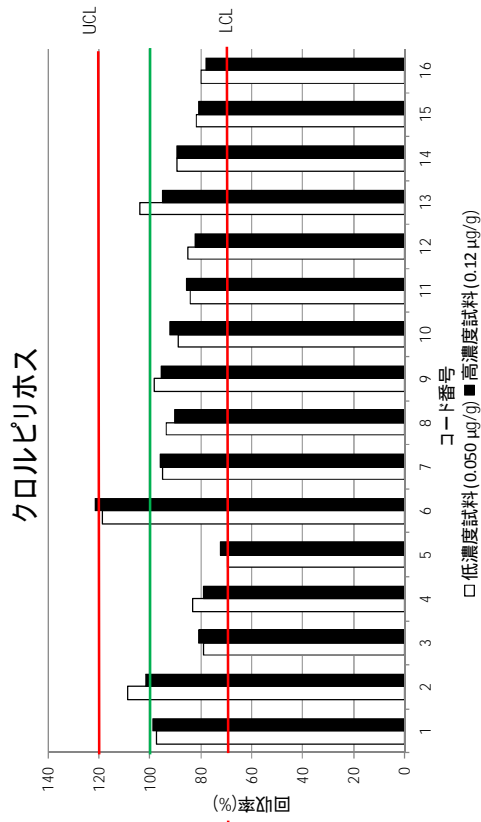
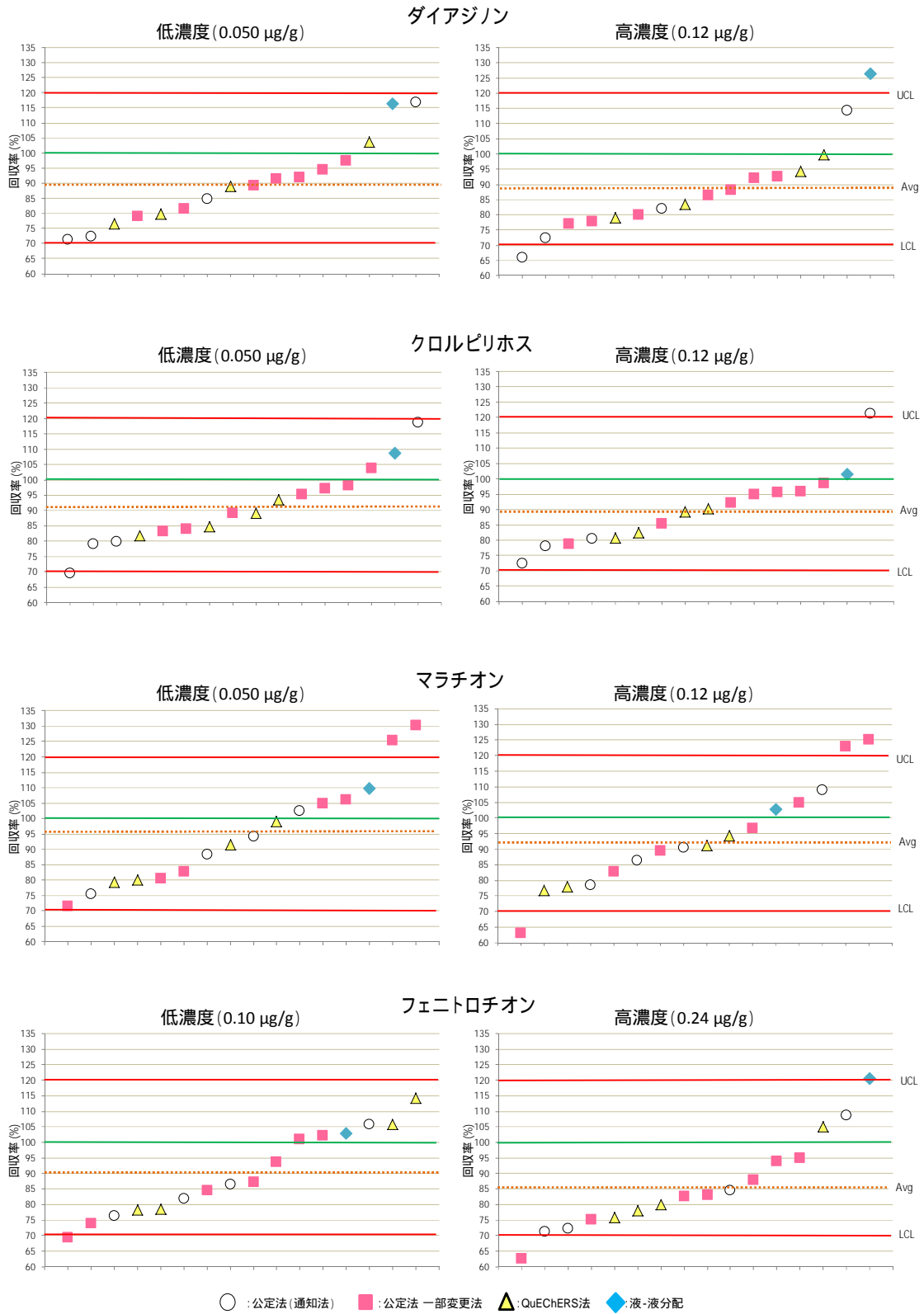
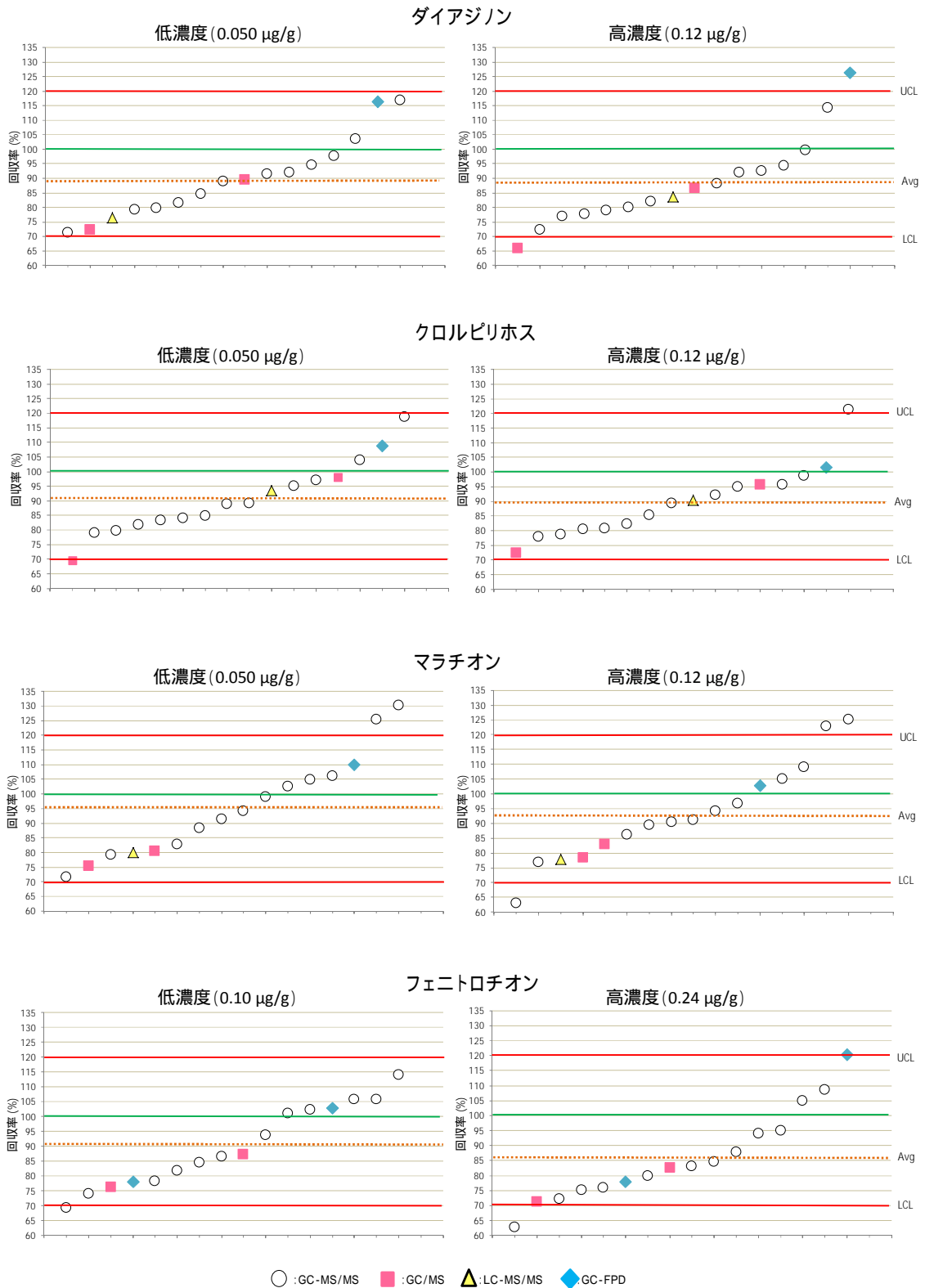


図4 機関別の低濃度および高濃度試料の回収率の比較



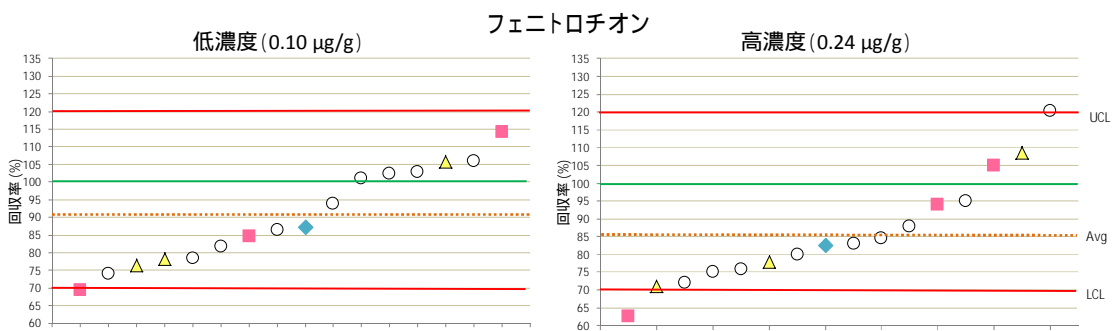
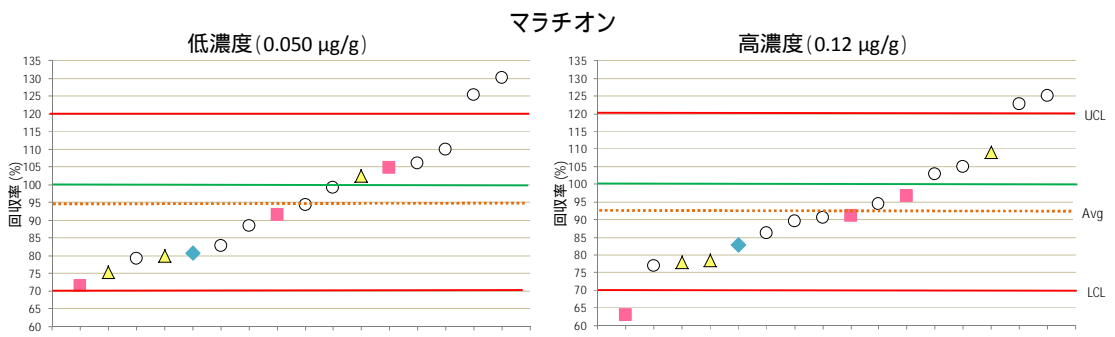
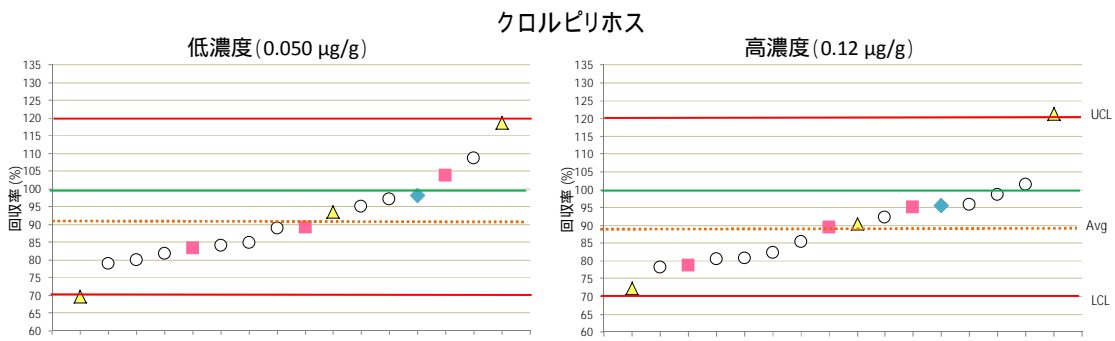
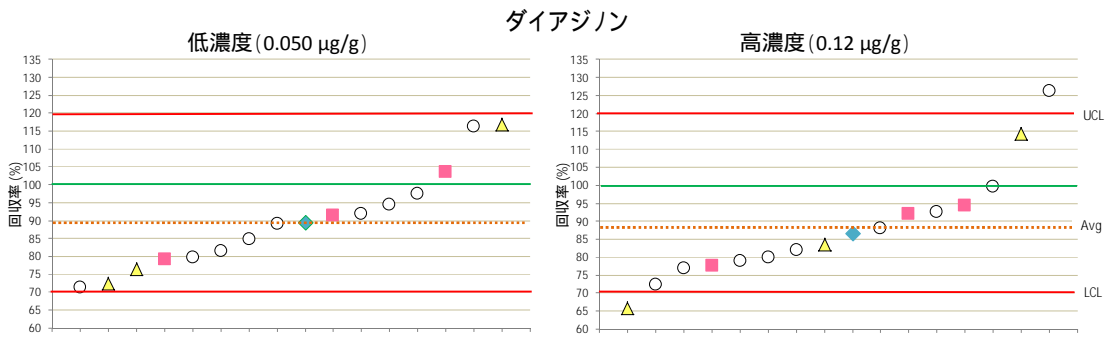
平均値 (n=5) の回収率 (%) を昇順で並び替えて横軸に配列した

図5 抽出方法の種類と回収率



平均値 (n=5) の回収率 (%) を昇順で並び替えて横軸に配列した

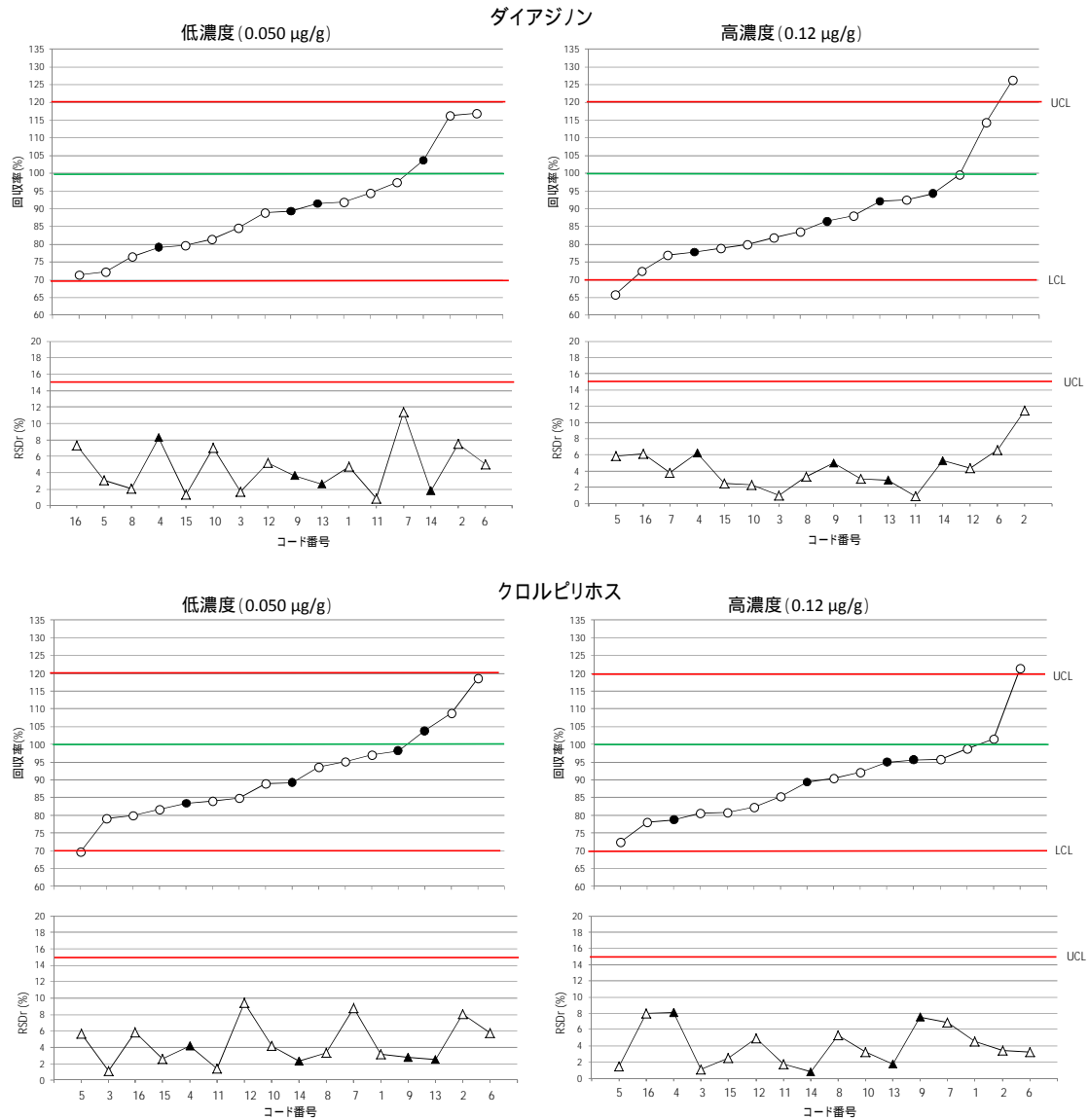
図6 測定機器 (検出器) の種類と回収率



○ :マトリックス添加・絶対検量線    ■ :マトリックス添加・内標準法    ▲ :マトリックス非添加・絶対検量線    ◆ :マトリックス非添加・内標準法

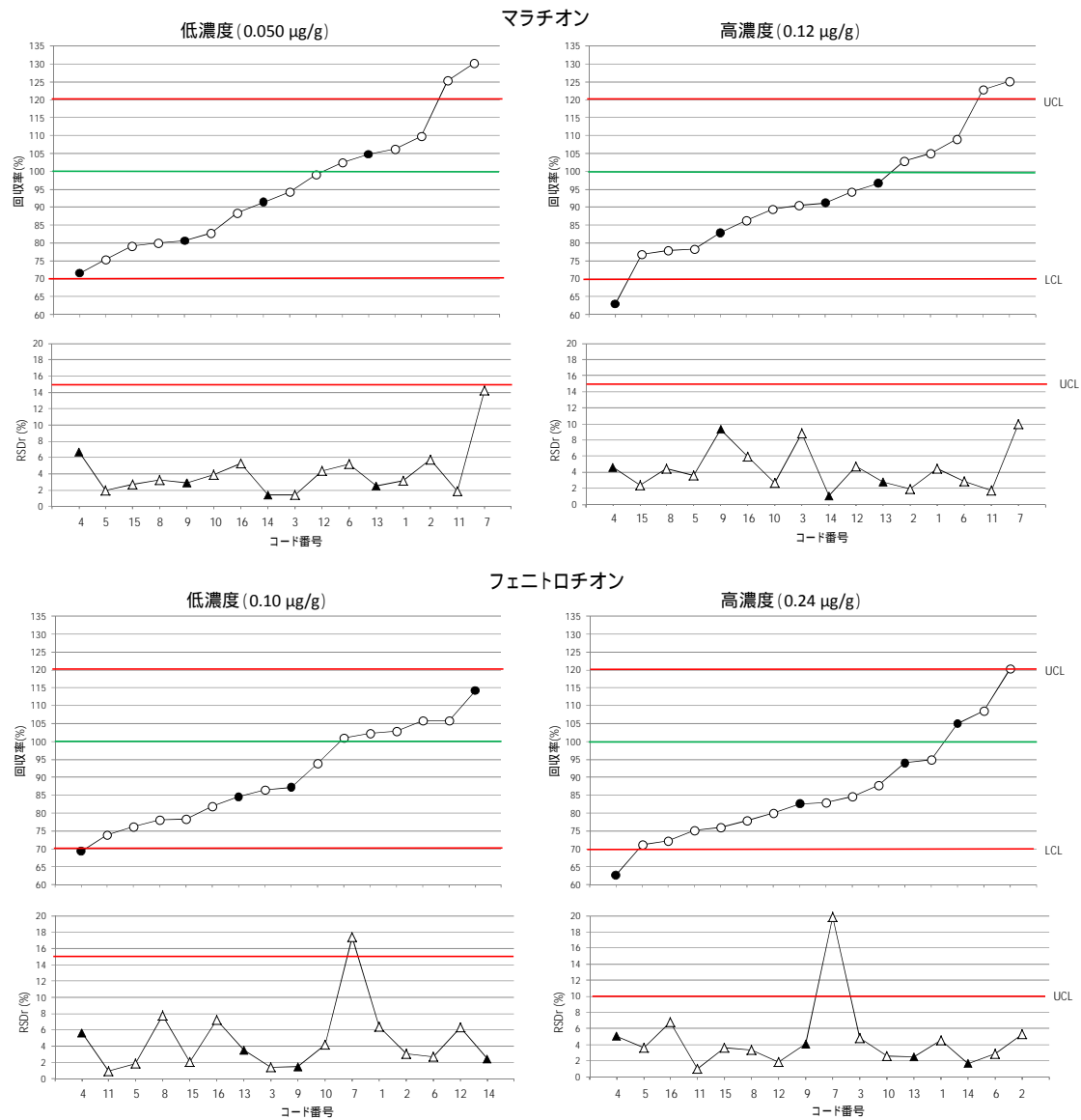
平均値 (n=5)の回収率 (%)を昇順で並び替えて横軸に配列した

図7 検量線の種類と回収率



黒色マーカーは、検量線に内標準法を採用した機関を示す

図8-1 各農薬における昇順に並び替えた回収率とそれに対応する併行相対標準偏差および検量線(内標準法)の関係



黒色マーカーは、検量線に内標準法を採用した機関を示す

図8-2 各農薬における昇順に並び替えた回収率とそれに対応する併行相対標準偏差および検量線 (内標準法) の関係

表1 玄米試料への添加農薬および添加濃度

(単位: µg/g)				
添加農薬	ダイアジン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン
玄米試料A	0.12	0.050	0.050	0.24
玄米試料B	0.050	0.12	0.12	0.10

表2 試験法別の均質性確認試験結果

個別試験法(GC-FPD)					一斉試験法(GC/MS)							
玄米試料A	ダイアジン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン	ダイアジン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン	ダイアジン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン
添加濃度 (µg/g)	0.12	0.050	0.050	0.24	0.12	0.050	0.050	0.24	0.12	0.050	0.050	0.24
平均濃度 (µg/g)	0.109	0.0471	0.0534	0.271	0.109	0.0455	0.0477	0.219	0.109	0.0455	0.0477	0.219
標準偏差 (µg/g)	0.00184	0.00182	0.00166	0.00718	0.00308	0.00191	0.00148	0.00507	0.00308	0.00191	0.00148	0.00507
相対標準偏差 (%)	1.69	3.86	3.11	2.65	2.83	4.20	3.10	2.32	2.83	4.20	3.10	2.32
F値	1.688	1.987	1.569	0.839	0.623	0.786	0.795	0.372	0.623	0.786	0.795	0.372
P-値	0.213	0.150	0.246	0.599	0.756	0.636	0.630	0.924	0.756	0.636	0.630	0.924
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020
回収率 (%) <sup>*</sup>	90.8	94.2	106	112	90.8	91.0	95.4	91.2	90.8	91.0	95.4	91.2
玄米試料B	ダイアジン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン	ダイアジン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン	ダイアジン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン
添加濃度 (µg/g)	0.050	0.12	0.12	0.10	0.050	0.12	0.12	0.10	0.050	0.12	0.12	0.10
平均濃度 (µg/g)	0.0433	0.115	0.122	0.106	0.0453	0.111	0.108	0.0968	0.0453	0.111	0.108	0.0968
標準偏差 (µg/g)	0.000595	0.00166	0.00237	0.00133	0.00138	0.00300	0.00389	0.00260	0.00138	0.00300	0.00389	0.00260
相対標準偏差 (%)	1.37	1.44	1.94	1.25	3.05	2.70	3.60	2.69	3.05	2.70	3.60	2.69
F値	1.506	1.080	1.703	1.222	0.806	1.265	1.958	2.132	0.806	1.265	1.958	2.132
P-値	0.266	0.449	0.209	0.377	0.622	0.358	0.155	0.127	0.622	0.358	0.155	0.127
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020	3.020
回収率 (%) <sup>*</sup>	86.6	95.8	101	106	90.6	92.5	90.0	96.8	90.6	92.5	90.0	96.8

\* 回収率: 平均濃度を添加濃度で除した百分率、%

試験は調査試料から10容器の分析用試料を抽出し、各々2個の分析試料を取り出した

表3 試験法別の安定性確認試験結果

玄米試料A	個別試験法(GC-FPD)			
	ダイアジニン	クロルピリホス	馬拉チオン	フェニトロチオン
添加濃度 (µg/g)	0.12	0.050	0.050	0.24
平均濃度 (µg/g)	0.107	0.0494	0.0510	0.266
標準偏差 (µg/g)	0.00355	0.00193	0.00190	0.00890
相対標準偏差 (%)	3.32	3.91	3.73	3.35
F値	0.463	0.645	1.381	0.787
P-値	0.869	0.739	0.310	0.636
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020
安定性 (%) <sup>*</sup>	97.9	105	95.0	97.7
玄米試料B	個別試験法(GC-MS)			
ダイアジニン	クロルピリホス	馬拉チオン	フェニトロチオン	
添加濃度 (µg/g)	0.050	0.12	0.12	0.10
平均濃度 (µg/g)	0.0390	0.120	0.123	0.109
標準偏差 (µg/g)	0.00163	0.00471	0.00424	0.00401
相対標準偏差 (%)	4.18	3.93	3.45	3.68
F値	1.320	1.099	1.109	1.256
P-値	0.334	0.439	0.434	0.361
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020
安定性 (%) <sup>*</sup>	90.5	104	101	103

\* 安定性：安定性確認試験で得られた平均濃度を均質性確認試験結果で得られた平均濃度で除した百分率、%  
試験は調査試料から10容器の分析用試料を抽出し、各々2個の分析試料を取り出した



表4-1 ダイアジン 結果一覧-玄米試料A (高濃度:0.12 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	
	1	2	3	4	5			
1	0.106	0.109	0.102	0.109	0.103	0.1058	3.09	88.2
2	0.155	0.138	0.155	0.133	0.177	0.1516	11.42	126
3	0.0969	0.0988	0.0994	0.0979	0.0988	0.09836	0.99	82.0
4	0.0928	0.0983	0.0999	0.0859	0.0899	0.09336	6.22	77.8
5	0.0861	0.0755	0.0785	0.0807	0.0746	0.07908	5.83	65.9
6	0.126	0.132	0.146	0.147	0.135	0.1372	6.62	114
7	0.0944	0.0895	0.0888	0.0920	0.0973	0.0924	3.80	77.0
8	0.105	0.101	0.101	0.0978	0.0963	0.10022	3.35	83.5
9	0.104	0.108	0.104	0.108	0.0953	0.10386	4.99	86.6
10	0.0933	0.0986	0.0955	0.0946	0.0980	0.096	2.34	80.0
11	0.112	0.110	0.110	0.111	0.112	0.111	0.90	92.5
12	0.123	0.122	0.125	0.115	0.113	0.1196	4.40	100
13	0.113	0.109	0.108	0.115	0.108	0.1106	2.90	92.2
14	0.115	0.106	0.108	0.117	0.120	0.1132	5.27	94.3
15	0.0910	0.0974	0.0944	0.0960	0.0951	0.09478	2.52	79.0
16	0.0805	0.0840	0.0853	0.0936	0.0912	0.08692	6.17	72.4
全機関の項目別平均値						0.106	4.43	88.2

RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準:15%未満)

表4-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.0791
最大値 (µg/g)	0.152
平均値 (µg/g)	0.106
分散	0.00033942
中央値 (メジアン)	0.10204
室間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.0184
室間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	17.3
室間再現相対標準偏差の予測値 PRSD <sub>R</sub> (%)	22
HorRat (R)	0.7

表4-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	<70	該当機関数	1/16
回収率 (%)	>120		1/16
従来方式	データ・クリーニング		0/16
ロバスト法	2シグマ処理 メジアン・クリーニング		0/16
従来方式	2   z-スコア   <3   z-スコア   3		1/16 0/16

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%)およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、2機関 (コード番号:2, 6) が該当した

コード 番号	z-スコア		HorRat (r)
	従来方式	ロバスト	
1	-0.004	0.148	0.095
2	2.482	3.283	2.103
3	-0.408	-0.361	-0.232
4	-0.679	-0.704	-0.451
5	-1.454	-1.681	-1.077
6	1.700	2.297	1.472
7	-0.731	-0.769	-0.493
8	-0.307	-0.234	-0.150
9	-0.109	0.015	0.010
10	-0.536	-0.523	-0.335
11	0.278	0.504	0.323
12	0.745	1.093	0.700
13	0.257	0.476	0.305
14	0.398	0.654	0.419
15	-0.602	-0.606	-0.389
16	-1.029	-1.145	-0.733

表5-1 ダイアジン 結果一覧-玄米試料B (低濃度:0.050 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)
	1	2	3	4	5		
1	0.0463	0.0424	0.0469	0.0462	0.0482	0.046	4.70
2	0.0550	0.0562	0.0634	0.0622	0.0538	0.05812	7.52
3	0.0431	0.0426	0.0422	0.0412	0.0426	0.04234	1.68
4	0.0360	0.0371	0.0429	0.0431	0.0388	0.03958	8.28
5	0.0346	0.0363	0.0366	0.0356	0.0376	0.03614	3.10
6	0.0576	0.0571	0.0548	0.0623	0.0603	0.05842	4.99
7	0.0426	0.0432	0.0510	0.0521	0.0550	0.04878	11.41
8	0.0394	0.0386	0.0379	0.0381	0.0373	0.03826	2.06
9	0.0420	0.0451	0.0464	0.0446	0.0453	0.04468	3.66
10	0.0417	0.0448	0.0395	0.0370	0.0406	0.04072	7.04
11	0.0472	0.0472	0.0471	0.0479	0.0468	0.04724	0.85
12	0.0420	0.0420	0.0466	0.0464	0.0455	0.0445	5.21
13	0.0445	0.0477	0.0451	0.0458	0.0456	0.04574	2.63
14	0.0514	0.0506	0.0531	0.0523	0.0517	0.05182	1.81
15	0.0398	0.0401	0.0394	0.0406	0.0394	0.03986	1.27
16	0.0329	0.0334	0.0366	0.0393	0.0363	0.0357	7.31
全機関の項目別平均値						0.0449	4.60

RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準: 15%未満)

表5-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.0357
最大値 (µg/g)	0.0584
平均値 (µg/g)	0.0449
分散	0.00004742
中央値 (メジアン)	0.04459
至間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.00688
至間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	15.3
至間再現相対標準偏差の予測値PRSD <sub>R</sub> (%)	22
HorRat (R)	0.6

表5-3 項目別該当機関数

回収率(%)	<70	該当機関数	0/16
回収率(%)	>120		0/16
データ・クリーニング			
従来方式	2シグマ処理		0/16
ロバスト法	メジアン・クリーニング		2/16
従来方式	2   z-スコア   <3		0/16
	z-スコア	3	0/16

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%) およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、2機関 (コード番号: 2, 7) が該当した

コード 番号	z-スコア		HorRat (r)
	従来方式	ロバスト	
1	0.164	0.252	0.171
2	1.924	2.082	1.414
3	-0.367	-0.300	-0.204
4	-0.768	-0.717	-0.487
5	-1.268	-1.236	-0.840
6	1.968	2.128	1.445
7	0.568	0.672	0.456
8	-0.960	-0.916	-0.622
9	-0.027	0.053	0.036
10	-0.602	-0.545	-0.370
11	0.344	0.440	0.299
12	-0.054	0.026	0.018
13	0.127	0.213	0.145
14	1.009	1.131	0.768
15	-0.727	-0.675	-0.458
16	-1.331	-1.303	-0.885

表6-1 クロルピリホス結果一覧-玄米試料A (低濃度: 0.050 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	
	1	2	3	4	5			
1	0.0475	0.0502	0.0473	0.0503	0.0475	0.04856	3.18	97.1
2	0.0496	0.0516	0.0596	0.0527	0.0585	0.0544	8.09	109
3	0.0392	0.0391	0.0396	0.0396	0.0402	0.03954	1.09	79.1
4	0.0412	0.0436	0.0434	0.0397	0.0405	0.04168	4.18	83.4
5	0.0379	0.0339	0.0341	0.0355	0.0328	0.03484	5.63	69.7
6	0.0546	0.0578	0.0615	0.0635	0.0592	0.05932	5.76	119
7	0.0442	0.0507	0.0457	0.0440	0.0533	0.04758	8.80	95.2
8	0.0494	0.0453	0.0461	0.0469	0.0463	0.0468	3.33	93.6
9	0.0507	0.0492	0.0471	0.0499	0.0486	0.0491	2.78	98.2
10	0.0421	0.0444	0.0435	0.0457	0.0469	0.04452	4.19	89.0
11	0.0412	0.0423	0.0416	0.0426	0.0424	0.04202	1.41	84.0
12	0.0393	0.0488	0.0429	0.0423	0.0388	0.04242	9.41	84.8
13	0.0529	0.0512	0.0506	0.0537	0.0512	0.05192	2.53	104
14	0.0456	0.0448	0.0443	0.0430	0.0454	0.04462	2.33	89.2
15	0.0397	0.0426	0.0410	0.0406	0.0404	0.04086	2.64	81.7
16	0.0372	0.0389	0.0389	0.0428	0.0419	0.03994	5.83	79.9
全機関の項目別平均値						0.0455	4.45	91.1

RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準: 15%未満)

表6-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.0348
最大値 (µg/g)	0.0593
平均値 (µg/g)	0.0455
分散	0.00003862
中央値 (メジアン)	0.04457
室間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.00621
室間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	13.6
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD <sub>R</sub> (%)	22
HorRat (R)	0.6

表6-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	<70	該当機関数	1/16
回収率 (%)	>120		0/16
従来方式	データ・クリーニング		0/16
従来方式	2シグマ処理		0/16
ロバスト法	メジアン・クリーニング		2/16
従来方式	2   z-スコア   <3		1/16
	z-スコア   3		0/16

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%) およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、該当機関はなかった

コード 番号	z-スコア		HorRat (r)
	従来方式	ロバスト	
1	0.491	0.555	0.333
2	1.431	1.535	0.919
3	-0.960	-0.957	-0.573
4	-0.616	-0.598	-0.358
5	-1.717	-1.745	-1.046
6	2.223	2.360	1.414
7	0.333	0.391	0.234
8	0.208	0.260	0.156
9	0.578	0.646	0.387
10	-0.159	-0.122	-0.073
11	-0.561	-0.541	-0.324
12	-0.497	-0.474	-0.284
13	1.032	1.119	0.670
14	-0.143	-0.105	-0.063
15	-0.748	-0.736	-0.441
16	-0.896	-0.890	-0.533

表7-1 クロルピリホス結果一覧-玄米試料B (高濃度:0.12 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	Horwitz		HorRat (r)
	1	2	3	4	5			従来方式	z-スコア	
1	0.116	0.110	0.122	0.122	0.122	0.1184	4.53	0.940	0.500	0.2
2	0.123	0.117	0.128	0.122	0.119	0.1218	3.45	1.212	0.645	0.1
3	0.0981	0.0955	0.0974	0.0961	0.0964	0.0967	1.07	-0.797	-0.424	0.04
4	0.0863	0.0865	0.0983	0.0986	0.103	0.09454	8.10	-0.970	-0.517	0.3
5	0.0861	0.0858	0.0884	0.0860	0.0880	0.08686	1.42	-1.585	-0.844	0.06
6	0.145	0.144	0.139	0.151	0.149	0.1456	3.20	3.117	1.659	0.1
7	0.102	0.119	0.119	0.122	0.113	0.115	6.92	0.668	0.355	0.3
8	0.103	0.113	0.106	0.116	0.104	0.1084	5.32	0.139	0.074	0.2
9	0.118	0.119	0.115	0.122	0.0999	0.11478	7.56	0.486	0.650	0.3
10	0.107	0.115	0.113	0.111	0.107	0.1106	3.23	0.315	0.168	0.1
11	0.104	0.103	0.104	0.100	0.101	0.1024	1.77	-0.383	-0.341	0.08
12	0.102	0.0980	0.104	0.0986	0.0914	0.0988	4.87	-0.635	-0.629	0.2
13	0.112	0.116	0.112	0.116	0.114	0.114	1.75	0.431	0.587	0.07
14	0.106	0.107	0.108	0.108	0.107	0.1072	0.78	-0.046	0.043	0.03
15	0.100	0.0975	0.0933	0.0977	0.0962	0.09694	2.52	-0.766	-0.778	0.1
16	0.0863	0.0863	0.0962	0.104	0.0956	0.09368	8.01	-0.994	-1.039	0.3
全機関の項目別平均値						0.108	4.03			
RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準:15%未満)										

表7-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.0869
最大値 (µg/g)	0.146
平均値 (µg/g)	0.108
分散	0.00020331
中央値 (メジアン)	0.1078
室間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.0142
室間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	13.1
室間再現相対標準偏差の予測値 PRSD <sub>R</sub> (%)	22
HorRat (R)	0.5

表7-3 項目別該当機関数

該当機関数	
回収率 (%)	<70 0/16
回収率 (%)	>120 1/16
従来方式	データ・クリーニング 0/16
ロバスト法	メジアン・クリーニング 0/16
従来方式	2   z-スコア   <3 1/16
	1   z-スコア   3 0/16

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%) およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、該当機関はなかった

表8-1 マラチオン結果一覧-玄米試料A (低濃度: 0.050 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	HorRat (r)
	1	2	3	4	5			
1	0.0518	0.0551	0.0519	0.0548	0.0519	0.0531	3.18	106
2	0.0513	0.0551	0.0572	0.0523	0.0588	0.05494	5.77	110
3	0.0468	0.0465	0.0469	0.0482	0.0473	0.04714	1.39	94.3
4	0.0322	0.0346	0.0369	0.0381	0.0372	0.0358	6.67	71.6
5	0.0377	0.0384	0.0372	0.0385	0.0368	0.03772	1.96	75.4
6	0.0517	0.0505	0.0538	0.0532	0.0471	0.05126	5.18	103
7	0.0634	0.0677	0.0587	0.0559	0.0796	0.06506	14.28	130
8	0.0421	0.0402	0.0397	0.0392	0.0387	0.03998	3.27	80.0
9	0.0397	0.0391	0.0403	0.0403	0.0422	0.04032	2.88	80.6
10	0.0394	0.0405	0.0424	0.0435	0.0412	0.0414	3.86	82.8
11	0.0620	0.0622	0.0614	0.0642	0.0636	0.06268	1.86	125
12	0.0462	0.0516	0.0513	0.0497	0.0489	0.04954	4.39	99.1
13	0.0519	0.0515	0.0513	0.0545	0.0528	0.0524	2.49	105
14	0.0448	0.0455	0.0456	0.0464	0.0462	0.0457	1.38	91.4
15	0.0414	0.0395	0.0390	0.0396	0.0386	0.03962	2.70	79.2
16	0.0413	0.0432	0.0434	0.0467	0.0465	0.04422	5.25	88.4
全機関の項目別平均値						0.0476	4.16	95.1

RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準: 15%未満)

表8-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.0358
最大値 (µg/g)	0.0651
平均値 (µg/g)	0.0476
分散	0.00007479
中央値 (メジアン)	0.04642
室間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.00864
室間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	18.1
室間再現相対標準偏差の予測値 PRSD <sub>R</sub> (%)	22
HorRat (R)	0.8

表8-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	< 70	該当機関数	0/16
回収率 (%)	> 120		2/16
従来方式	データ・クリーニング		0/16
ロバスト法	メジアン・クリーニング		0/16
従来方式	2   z-スコア   < 3		1/16
	z-スコア	3	0/16

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%) およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、1機関(コード番号:7)が該当した

表9-1 マラチオン結果一覧-玄米試料B (高濃度:0.12 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	機関別平均値 (µg/g)			HorRat (r)		
	1	2	3	4	5			従来方式	ロバスト	Horwitz			
1	0.124	0.117	0.130	0.129	0.130	0.126	4.45	105	1	0.701	0.772	0.606	0.2
2	0.122	0.121	0.126	0.126	0.122	0.1234	1.95	103	2	0.572	0.637	0.500	0.08
3	0.104	0.0936	0.115	0.114	0.116	0.10852	8.87	90.4	3	-0.168	-0.138	-0.108	0.4
4	0.0778	0.0735	0.0724	0.0736	0.0806	0.07558	4.60	63.0	4	-1.806	-1.854	-1.455	0.2
5	0.0935	0.0931	0.0993	0.0945	0.0899	0.09406	3.61	78.4	5	-0.887	-0.891	-0.700	0.1
6	0.133	0.133	0.125	0.134	0.129	0.1308	2.88	109	6	0.940	1.022	0.803	0.1
7	0.130	0.160	0.148	0.169	0.144	0.1502	9.99	125	7	1.904	2.033	1.596	0.4
8	0.0902	0.0965	0.0931	0.0987	0.0888	0.09346	4.44	77.9	8	-0.917	-0.922	-0.724	0.2
9	0.114	0.0994	0.0986	0.0969	0.0882	0.09942	9.34	82.9	9	-0.621	-0.612	-0.480	0.4
10	0.105	0.111	0.109	0.104	0.108	0.1074	2.68	89.5	10	-0.224	-0.196	-0.154	0.1
11	0.150	0.147	0.150	0.145	0.145	0.1474	1.70	123	11	1.765	1.887	1.481	0.07
12	0.108	0.107	0.118	0.118	0.115	0.1132	4.73	94.3	12	0.064	0.106	0.083	0.2
13	0.112	0.118	0.113	0.118	0.119	0.1116	2.79	96.7	13	0.204	0.252	0.198	0.1
14	0.110	0.109	0.108	0.111	0.109	0.1094	1.04	91.2	14	-0.125	-0.092	-0.072	0.04
15	0.0937	0.0950	0.0895	0.0912	0.0913	0.09214	2.37	76.8	15	-0.983	-0.991	-0.778	0.1
16	0.101	0.0976	0.102	0.114	0.103	0.10352	5.99	86.3	16	-0.417	-0.398	-0.313	0.2
全機関の項目別平均値						0.112	4.46	93.3					

RSDr : 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準:15%未満)

表9-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.0756
最大値 (µg/g)	0.15
平均値 (µg/g)	0.112
分散	0.00040438
中央値 (メジアン)	0.10896
室間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.0201
室間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	17.9
室間再現相対標準偏差の予測値 PRSD <sub>R</sub> (%)	22
HorRat (R)	0.8

表9-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	<70	該当機関数	1/16
回収率 (%)	>120		2/16
従来方式	データ・クリーニング		0/16
ロバスト法	メジアン・クリーニング		0/16
従来方式	2	z-スコア <3	0/16
		z-スコア	3
			0/16

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%) およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、1機関(コード番号:7)が該当した

表10-1 フェニトロチオン結果一覧-玄米試料A (高濃度:0.24 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	HorRat (r)
	1	2	3	4	5			
1	0.241	0.231	0.212	0.228	0.227	0.2278	4.57	0.2
2	0.264	0.292	0.305	0.289	0.295	0.289	5.26	0.2
3	0.198	0.202	0.220	0.200	0.195	0.203	4.85	0.2
4	0.143	0.151	0.163	0.148	0.147	0.1504	5.05	0.2
5	0.180	0.168	0.166	0.174	0.166	0.1708	3.57	0.1
6	0.255	0.251	0.268	0.267	0.262	0.2606	2.85	0.1
7	0.248	0.231	0.187	0.151	0.179	0.1992	19.87	0.9
8	0.189	0.179	0.195	0.183	0.189	0.187	3.29	0.1
9	0.200	0.204	0.201	0.202	0.184	0.1982	4.07	0.1
10	0.205	0.214	0.205	0.216	0.214	0.2108	2.54	0.1
11	0.182	0.179	0.180	0.178	0.182	0.1802	0.99	0.04
12	0.198	0.190	0.192	0.190	0.190	0.192	1.80	0.08
13	0.224	0.221	0.222	0.235	0.226	0.2256	2.47	0.1
14	0.250	0.248	0.251	0.252	0.259	0.252	1.66	0.07
15	0.171	0.185	0.187	0.186	0.182	0.1822	3.58	0.1
16	0.158	0.169	0.169	0.186	0.184	0.1732	6.75	0.3
全機関の項目別平均値						0.206	4.57	

RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準:10%未満)

表10-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.15
最大値 (µg/g)	0.289
平均値 (µg/g)	0.206
分散	0.00134518
中央値 (メジアン)	0.1987
室間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.0366
室内再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	17.7
室間再現相対標準偏差の予測値 PRSD <sub>R</sub> (%)	20
HorRat (R)	0.8

表10-3 項目別該当機能数

該当機能数	
回収率 (%)	<70
回収率 (%)	>120
データ・クリーニング	
従来方式	2シグマ処理
ロバスト法	メジアン・クリーニング
従来方式	2   z-スコア   <3
	z-スコア   3

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%) およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、1機関 (コード番号:7) が該当した

表11-1 フェニトロチオン結果一覧-玄米試料B (低濃度:0.10 µg/g)

コード 番号	併行分析数					機関別平均値 (µg/g)	RSDr (%)	回収率 (%)	z-スコア			HorRat (r)	
	1	2	3	4	5				従来方式	ロバスト	Horwitz		
1	0.0987	0.0927	0.108	0.104	0.108	0.10228	6.42	102	1	0.889	0.807	0.620	0.2
2	0.101	0.0991	0.105	0.107	0.102	0.10282	3.07	103	2	0.928	0.842	0.647	0.1
3	0.0872	0.0848	0.0877	0.0858	0.0871	0.08652	1.37	86.5	3	-0.265	-0.229	-0.176	0.06
4	0.0656	0.0651	0.0714	0.0707	0.0741	0.06938	5.61	69.4	4	-1.520	-1.356	-1.042	0.2
5	0.0750	0.0750	0.0783	0.0762	0.0770	0.0763	1.83	76.3	5	-1.013	-0.901	-0.692	0.08
6	0.108	0.106	0.101	0.108	0.106	0.1058	2.70	106	6	1.146	1.038	0.797	0.1
7	0.0779	0.0875	0.109	0.111	0.120	0.10108	17.42	101	7	0.801	0.728	0.559	0.7
8	0.0751	0.0762	0.0823	0.0710	0.0862	0.07816	7.73	78.2	8	-0.877	-0.779	-0.598	0.3
9	0.0865	0.0886	0.0872	0.0855	0.0883	0.08722	1.46	87.2	9	-0.214	-0.183	-0.141	0.06
10	0.0982	0.0951	0.0892	0.0902	0.0964	0.09382	4.19	93.8	10	0.269	0.250	0.192	0.1
11	0.0749	0.0737	0.0734	0.0734	0.0746	0.074	0.95	74.0	11	-1.182	-1.052	-0.809	0.04
12	0.0944	0.106	0.110	0.111	0.108	0.10588	6.32	106	12	1.152	1.043	0.801	0.2
13	0.0805	0.0859	0.0823	0.0873	0.0866	0.08452	3.50	84.5	13	-0.412	-0.361	-0.277	0.1
14	0.110	0.113	0.117	0.116	0.115	0.1142	2.42	114	14	1.761	1.590	1.222	0.1
15	0.0770	0.0806	0.0780	0.0795	0.0769	0.0784	2.05	78.4	15	-0.860	-0.763	-0.586	0.09
16	0.0772	0.0756	0.0836	0.0906	0.0824	0.08188	7.24	81.9	16	-0.605	-0.534	-0.411	0.3
全機関の項目別平均値						0.0901	4.64	90.1					

RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試料濃度における評価基準: 15%未満)

表11-2 機関別平均濃度に係る結果

最小値 (µg/g)	0.0694
最大値 (µg/g)	0.114
平均値 (µg/g)	0.0901
分散	0.0001866
中央値 (メジアン)	0.08687
空間再現標準偏差 S <sub>R</sub> (µg/g)	0.0136
空間再現相対標準偏差 RSD <sub>R</sub> (%)	15.0
空間再現相対標準偏差の予測値PRSD <sub>R</sub> (%)	22
HorRat (R)	0.6

表11-3 項目別該当機関数

該当機関数	
回収率 (%)	<70
回収率 (%)	>120
データ・クリーニング	0/16
従来方式	2シグマ処理
ロバスト法	メジアン・クリーニング
従来方式	2   z-スコア   <3
	z-スコア   3

注) 別途、Cochran検定 (上側危険率2.5%) およびGrubb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、1機関 (コード番号:7) が該当した



表12 低濃度および高濃度試料に分類した場合の調査試料中農薬および濃度

(単位:μg/g)				
添加農薬	ダイアジノン	クロルピリホス	馬拉チオン	フェニトロチオン
低濃度試料	0.050	0.050	0.050	0.10
高濃度試料	0.12	0.12	0.12	0.24

表13-1 本調査研究における採用手法の質問事項一覧(共通質問)

[1] 試験法						
1) 定性試験						
	公定法(通知法)通り		公定法一部変更法		その他	
2) 定量試験						
	公定法通り(一斉試験法)		公定法一部変更法(一斉試験法)			
	公定法通り(個別試験法)		公定法一部変更法(個別試験法)		その他	
[2] 試料採取						
1) 試料採取量						
	1 g	2 g	5 g	10 g	20 g	その他
2) 水の添加量						
	1 mL	2 mL	5 mL	10 mL	20 mL	その他
3) 水添加後放置時間						
	5分	10分	15分	20分	30分	その他
[3] 抽出と精製						
1) 抽出で使用した溶媒						
	アセトン		アセトニトリル	酢酸エチル	その他	
2) 溶媒抽出後の操作方法						
	液-液分配		固相抽出(オープンカラム含む)		および の併用	
	GPC		および の併用		、 および の併用	
	QuEChERS法		その他			
3) 2)で固相抽出( 、 、 および )を選択した場合:カラムの種類						
	シリカゲル		活性炭	ODS (C18)	GC/ NH2	
	GC/PSA		SAX/PSA	その他		
[4] 標準品						
1) 種類						
	農薬混合標準液		個別標準品	および の併用		その他
2) 各標準品に関するサプライヤー(製造元)の指定について						
	1ヶ所を指定している		複数メーカーを指定している		指定していない	
3) 未開封品の使用期限の設定の有無						
	メーカー表示に従う		機関において設定している		設定していない	
4) 開封後の使用期限の設定の有無						
	メーカー表示に従う		機関において設定している		設定していない	

表13-2 本調査研究における採用手法の質問事項一覧(共通質問)

[5] 標準原液			
1) 純度換算			
	換算する	換算しない	
2) 1)で の場合:純度換算実施時点			
	標準品の採取量で調整	検量線作成時の設定濃度で調整	
	測定後に得られた試験溶液中濃度で調整		
3) 調製			
	測定ごとに標準品を秤量して標準原液を調製する		
	一定量の標準原液を調製し保管して使用する		
	その他		
[6] 標準溶液			
1) 中間希釈標準溶液			
	測定ごとに調製する	調製済みを使用する	その他
2) 検量線用標準溶液			
	測定ごとに調製する	調製済みを使用する	その他
[7] 検量線			
1) 回帰式			
	一次式	二次式	その他
2) 検量線の採用判断基準			
	有り	無し	
3) 検量線の作成に用いた標準溶液に含まれる農薬の種類総数			
	10以下	11～50	51～100
	151～200	201～250	251以上
[8] 測定			
1) [7] 3) でマトリックス添加検量線 ( あるいは ) の場合:試験溶液が検量線の範囲外となったときの操作			
	検量線を再作成する	試験溶液を希釈する	その他
2) 1)で あるいは の場合:検量線および試験溶液のマトリックス濃度			
	マトリックス濃度を合わせる	マトリックス濃度を合わせない	その他
3) 標準溶液の測定回数			
	1回	複数回測定の平均値	その他
4) 試験溶液の測定回数			
	1回	複数回測定の平均値	その他
5) 結果の品質保証について(システム適合性、QC試料等の測定)			
	測定開始前	測定終了後	試験溶液測定の間
	および の併用	および の併用	および の併用
	、および の併用	その他	測定しない
6) 5)で 以外の場合:測定する溶液の種類			
	標準溶液最低濃度	標準溶液中間濃度	標準溶液最高濃度
	標準添加試験溶液	その他	

表13-3 本調査研究における採用手法の回答結果一覧(共通質問)

以下、表中のNは、該当なしを示す。

質問事項	コード番号															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
[1]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
試験法	2	N	1	3	1	1	N	3	3	3	2	3	3	3	3	1
[2]	2	5	1	5	1	1	5	5	5	2	2	5	5	5	5	1
試料採取	4	4	4	3	4	4	4	3	5	4	5	3	3	3	6	4
[3]	5	5	5	3	5	5	4	4	5	5	6	4	4	4	6	5
抽出と精製	3	6	3	5	3	3	3	5	5	3	3	5	3	5	N	3
[4]	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
標準品	3	1	3	2	3	3	2	8	6	3	3	2	2	2	8	3
[5]	3,5	N	3,4	3,5	3,4	3,4	3,7	7	7	3,4	5	3,7	3,5	3,5	5	3,5
標準原液	2	2	3	2	3	2	2	4	2	2	2	1	1	2	1	2
[6]	3	3	3	3	1	1	3	2	2	3	3	1	3	3	3	3
標準溶液	2	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
[7]	2	2	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
検量線	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2
[8]	1	1	1,7	6	7	1	3	5	1	1	1	7	7	1	7	1
測定	1,2	2	2	1,2	N	N	2	N	N	1	2	2	1,2	2	1,2	1,2
	3	1	1	1	N	N	1	N	N	1	1	1	1	1	1	2
	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	9	1,2,8	9	4	1	2	4	9	3	9	7	4	2	9	8	4
	N	2,5	N	1	4	1,2,3	4	N	2	N	1,2,3,4	4	3	N	2	2

表14-1 本調査研究における採用手法の質問事項一覧(農薬別質問)

[1] 測定機器					
1) 定性でを使用した測定機器(検出器)					
測定機器	検出器				
GC	MS	MS/MS	FPD	FTD (NPD)	その他 (GC)
LC	MS	MS/MS	その他 (LC)		
2) 定量でを使用した測定機器(検出器)					
測定機器	検出器				
GC	MS	MS/MS	FPD	FTD (NPD)	その他 (GC)
LC	MS	MS/MS	その他 (LC)		
[2] 定性の方法					
マススペクトルの測定 (MS/MS [MRM] を含む) [SCAN]					
特徴的なフラグメントイオンの強度比の確認 (用いたフラグメントイオンの質量数) [SIM]					
標準品と保持時間の比較 (相対保持時間の比較を含む)					
その他					
[3] 標準品					
農薬のメーカー					
和光純薬工業	関東化学		Dr.Ehrenstor		シグマアルドリッチ
林純薬工業	その他				
[4] 検量線					
1) 作成における原点について					
原点を検量点として採用しない			原点を検量点として採用		
原点強制通過					
2) 最高/最低濃度の比率					
1 ~ 10倍	11 ~ 50倍		51 ~ 100倍		101倍以上
3) ゼロ点を含めない濃度の点数					
4) 種類					
絶対検量線 (マトリックス非添加)			絶対検量線 (マトリックス添加)		
内標準法 (マトリックス非添加)			内標準法 (マトリックス添加)		
標準添加法			その他		

表14-2 本調査研究における採用手法の回答結果一覧(農薬別質問)

以下、表中のNは、該当なしを示す。

農薬名	ダイアジン															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
コード番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
[1] 測定機器	1、2	N	2	2	1	2	N	7	1	2	2	2	2	2	2	2
[2] 定性の方法	1、3	N	1、2、3	2、3	2、3	1、3	N	2、3	2、3	1、3	2、3	1、2、3	1、2、3	1、3	2、3	2、3
[3] 標準品	1	1	5	1	2	3	1	2	4	3	6	2	2	1	2	1
[4] 検量線	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1
	3	2	1	2	2	3	2	2	2	1	1	2	2	2	1	2
	8	7	4	5	6	9	5	4	5	4	4	8	6	6	5	5
	2	2	2	4	1	1	2	1	3	2	2	2	4	4	2	2

農薬名	クロルピリホス															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
コード番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
[1] 測定機器	1、2	N	2	2	1	2	N	7	1	2	2	2	2	2	2	2
[2] 定性の方法	1、3	N	1、2、3	2、3	2、3	1、3	N	2、3	2、3	1、3	2、3	1、2、3	1、2、3	1、3	2、3	2、3
[3] 標準品	1	3	5	1	2	1	1	2	1	1	3	2	2	1	2	1
[4] 検量線	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	3	2	1	2	2	3	2	2	2	1	1	2	2	2	1	2
	8	7	4	5	6	9	5	4	5	4	4	8	6	6	5	5
	2	2	2	4	1	1	2	1	3	2	2	2	4	4	2	2

表14-3 本調査研究における採用手法の回答結果一覧(農薬別質問)

以下、表中のNは、該当なしを示す。

農薬名		馬拉チオン														
コード番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
[1]	1,2	N	2	2	1	2	N	7	1	2	2	2	2	2	2	2
測定機器	2	3	2	2	1	2	2	7	1	2	2	2	2	2	2	2
[2]	1,3	N	1,2,3	2,3	2,3	1,3	N	2,3	2,3	1,3	2,3	1,2,3	1,2,3	1,3	2,3	2,3
定性の方法	6	3	1,5	6	2	3	4	2	1	3	3	2	2	1	2	1
[3]	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1
標準品	3	2	1	2	2	3	2	2	2	1	1	2	2	2	1	2
[4]	8	7	4	5	6	9	5	4	5	4	4	8	6	6	5	5
検量線	2	2	2	4	1	1	2	1	3	2	2	2	4	4	2	2

農薬名		フェイトロチオン														
コード番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
[1]	1,2	N	2	2	1	2	N	1	1	2	2	2	2	2	2	2
測定機器	2	3	2	2	1	2	2	3	1	2	2	2	2	2	2	2
[2]	1,3	N	1,2,3	2,3	2,3	1,3	N	1,3	2,3	1,3	2,3	1,2,3	1,2,3	1,3	2,3	2,3
定性の方法	5	3	1,5	1	2	1	6	1	1	1	3	2	2	1	2	1
[3]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
標準品	3	2	1	2	2	3	2	1	1	1	1	2	2	2	1	2
[4]	8	7	4	5	6	9	5	3	5	4	4	8	6	6	5	5
検量線	2	2	2	4	1	1	2	1	3	2	2	2	4	4	2	2

表15-1 本調査研究の残留農薬検査における採用手法の度数表

変数名	1	2	3	4	5	6	7	8	9
試験法	公定法	公定法一部変更法	その他						
定性試験	4	2	8						
定量試験	公定法通りの 斉試験法	公定法一部変更の 斉試験法	公定法通りの 個別試験法	公定法一部変更の 個別試験法	その他				
	4	3	0	0	9				
試料採取量	1.g	2.g	5.g	10.g	20.g	その他			
	0	0	5	8	2	1			
水の添加量	1.mL	2.mL	5.mL	10.mL	20.mL	その他			
	0	0	1	5	8	2			
水添加後の放置時間	5分	10分	15分	20分	30分	その他			
	0	0	9	0	5	1			
抽出で使用する溶媒	アセトン	アセトニトリル	酢酸エチル	その他					
	1	15	0	0					
溶媒抽出後の操作方法	液-液分配	固相抽出	併用	GPC	併用	併用	QuEChERS法	その他	
	1	5	7	0	0	1	0	2	
固相抽出の場合： カラムの種類	シリカゲル	活性炭	ODS(C18)	GC/NH2	GC/PSA	SAX/PSA	その他		
	0	0	11	4	7	0	4		
標準品種類	農薬混合標準液	個別標準品	併用	その他					
	3	10	2	1					
サブライヤーの指定	1ヶ所を指定	複数メーカーを指定	指定していない						
	3	2	11						
未開封品の使用期限	メーカー表示に従う	機関において設定	設定していない						
	14	1	1						
開封後の使用期限	メーカー表示に従う	機関において設定	設定していない						
	11	4	1						
標準原液 純度換算	換算する	換算しない							
	5	11							

複数回答を含む

表15-2 本調査研究の残留農薬検査における採用手法の度数表

変数名	合計	1	2	3	4	5	6	7	8	9
換算する場合:	5		検査線作成時の 設定濃度で調整	検査溶液中濃度で調整						
純度換算実施時点		5	0	0						
調整について	16		測定ごとに標準品を秤量して 原液を調整	一定量を調整し 保管使用	その他					
標準溶液	16		測定ごとに調製	調製済みを使用	その他					
中間希釈標準溶液	16	5	11	0						
検査線用標準溶液	16	10	6	0						
検査線	16	一次式	二次式	その他						
回路式	16	13	3	0						
検査線の採用についての判断	16	有	無							
検査線の作成に用いた標準 溶液に	17	10以下	11~50	51~100	101~150	151~200	201~250	251以上		
マトリクス添加検査線の場合: 検査線の範囲外となったときの	17	9	0	1	0	1	1	5		
検査線、試験溶液のマトリクス濃	14	検査線を再作成	試験溶液を希釈	そのまま採用						
		6	11	0						
検査線、試験溶液のマトリクス濃	14	合わせる	合わせない	その他						
		10	1	1						
標準溶液の測定回数	16	1回	複数回測定の 平均値	その他						
		13	3	0						
試験溶液の測定回数	16	1回	複数回測定の 平均値	その他						
		16	0	0						
結果の品質保証	18	測定開始前	測定終了後	試験溶液測定の間	併用	併用	併用	併用	その他	測定しない
		2	3	1	4	0	0	1	2	5
測定する溶液の種類	17	標準溶液最低濃度	標準溶液中間濃度	標準溶液最高濃度	標準添加試験溶液	その他				
		3	6	3	4	1				

複数回答を含む



表16-1 本調査研究の残留農薬検査(ダイアジノン)における採用手法の度数表

変数名	1	2	3	4	5	6	7	8
合計								
定性で使用した測定機器	GC/MS 15	GC/MS/MS 11	GC/FPD 0	GC/FTD(NPD) 0	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 1	LCその他 0
定量で使用した測定機器	GC/MS 2	GC/MS/MS 12	GC/FPD 1	GC/FTD(NPD) 1	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 0	LCその他 0
定性の方法	マスハケルの測定 7	フラグメントの測定 強度比の確認 10	標準品との 保持時間の比較 14	その他 0				
農薬のメーカー	和光純薬工業 6	関東化学 5	Dr. Ehrenstorfer GmbH 2	シマダリツチ 1	林純薬工業 1	その他 1		
検量線作成における原点	検量点として 採用しない 15	検量点として採用 1	原点強制通過 0					
濃度範囲	1~10倍 4	11~50倍 10	51~100倍 2	101倍以上 0				
濃度の点数	4 4	5 5	6 3	7 1	8 2	9 1		
検量線の種類	絶対検量線 (マトリックス非添加) 3	絶対検量線 (マトリックス添加) 9	内標準法 (マトリックス非添加) 1	内標準法 (マトリックス添加) 3	標準添加法 0	標準添加法 0	その他 0	

複数回答を含む

表16-2 本調査研究の残留農薬検査(クロルピリホス)における採用手法の度数表

変数名	1	2	3	4	5	6	7	8
合計								
定性で使用した測定機器	GC/MS 15	GC/MS/MS 11	GC/FPD 0	GC/FTD(NPD) 0	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 1	LCその他 0
定量で使用した測定機器	GC/MS 2	GC/MS/MS 12	GC/FPD 1	GC/FTD(NPD) 1	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 0	LCその他 0
定性の方法	マススペクトルの測定 7	フラグメントの測定 強度比の確認 10	標準品との 保持時間の比較 14	その他 0				
農薬のメーカー	和光純薬工業 8	関東化学 5	Dr. Ehrenstorfer GmbH 2	シマダトリフ 0	林純薬工業 1	その他 0		
検量線作成における原点	検量点として 採用しない 16	検量点として採用 0	原点強制通過 0					
濃度範囲	1~10倍 4	11~50倍 10	51~100倍 2	101倍以上 0				
濃度の点数	4 4	5 5	6 3	7 1	8 2	9 1		
検量線の種類	絶対検量線 (マトリックス非添加) 3	絶対検量線 (マトリックス添加) 9	内標準法 (マトリックス非添加) 1	内標準法 (マトリックス添加) 3	標準添加法 0	その他 0		

複数回答を含む

表16-3 本調査研究の残留農薬検査(マラチオン)における採用手法の度数表

変数名	合計						
	1	2	3	4	5	6	7
定性で使用した測定機器	GC/MS 3	GC/MS/MS 11	GC/FPD 0	GC/FTD(NPD) 0	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 1
定量で使用した測定機器	GC/MS 2	GC/MS/MS 12	GC/FPD 1	GC/FTD(NPD) 1	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 0
定性の方法	マスハクトルの測定 6	フラグメントイオンの 強度比の確認 10	標準品との 保持時間の比較 14	その他 0			
農薬のメーカー	和光純薬工業 4	関東化学 5	Dr. Ehren stor & r GmbH 4	シカマルトリチ 1	林純薬工業 0	その他 2	
検量線作成における原点	検量点として 採用しない 15	検量点として採用 1	原点強制通過 1				
濃度範囲	1~10倍 4	11~50倍 10	51~100倍 2	101倍以上 0			
濃度の点数	4 4	5 5	6 3	7 1	8 2	9 1	
検量線の種類	絶対検量線 (マトリクス非添加) 3	絶対検量線 (マトリクス添加) 9	内標準法 (マトリクス非添加) 1	内標準法 (マトリクス添加) 3	標準添加法 0	その他 0	

複数回答を含む

表16-4 本調査研究の残留農薬検査(フェニトロチオン)における採用手法の度数表

変数名	1	2	3	4	5	6	7
合計							
定性で使用した測定機器	GC/MS 4	GC/MS/MS 11	GC/FPD 0	GC/FTD(NPD) 0	GC/その他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 0
定量で使用した測定機器	GC/MS 2	GC/MS/MS 12	GC/FPD 2	GC/FTD(NPD) 0	GC/その他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 0
定性の方法	マスバクトルの測定 8	フタメントインの 強度比の確認 9	標準品との 保持時間の比較 14	その他 0			
農薬のメーカー	和光純薬工業 8	関東化学 4	Dr. Ehrenstorfer GmbH 2	シガマアルドリッチ 0	林純薬工業 2	その他 1	
検量線作成における原点	検量点として 採用しない 16	検量点として採用 0	原点強制通過 0				
濃度範囲	1~10倍 6	11~50倍 8	51~100倍 2	101倍以上 0			
濃度の点数	3 1	4 3	5 5	6 3	7 1	8 2	9 1
検量線の種類	絶対検量線 (マトリックス非添加) 3	絶対検量線 (マトリックス添加) 9	内標準法 (マトリックス非添加) 1	内標準法 (マトリックス添加) 3	標準添加法 (マトリックス非添加) 0	標準添加法 (マトリックス添加) 0	その他 0

複数回答を含む