

平成 30 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）
枝豆試料を用いた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	高坂 典子	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所	室長補佐
	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
	佐藤 夏岐	（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）を実施する上で、適正な技能試験用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。

今年度は残留農薬検査の技能試験用に枝豆ペーストを試料基材に用い、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、馬拉チオンおよびフェニトロチオン）を添加し濃度の異なる 2 種類の枝豆試料を作製した。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 17 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、作製した枝豆試料 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。17 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。以上のことから新たに開発した枝豆ペーストを用いた技能試験用の試料は、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と考えられた。

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）を実施する上で、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、技能試験提供者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。残留農薬検査用調査試料としてこれまで調査試料中の均質化や試料処理を考慮して水分含量が高いたんぱく質や脂質含有量の低い野菜ペーストを採用し、外部精度管理調査等において実績を残してきた。次の段階として試料処理でより高い技能が要求されると考えられる新たな調査試料を開発すべく、従来の野菜ペーストと比較してたんぱく質および脂質含有量が高い枝豆（ペースト）を基材とした調査試料作製方法を検討し、所定の水分量を添加し均質化するという新たな作製方法を平成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、技能試験用の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、市販の枝豆ペースト

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ニトロチオンを、内標準物質としてシグマアルドリッチ製のピレンを使用した。その他の試薬として光製薬製の注射用水（日本薬局方、以下、水）、富士フィルム和光純薬製の蒸留水、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）（残留農薬・PCB試験用、濃縮300）、トルエン5000（残留農薬・PCB試験用）、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム（無水）、リン酸水素二カリウムおよびリン酸水素二カリウム（試薬特級）を用い、器材としてGLサイエンス製のグラファイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層（以下、GC/NH₂）ミニカラム（InertSep GC/NH₂、500 mg/500 mg/6 mL）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、エフ・エム・アイ製のブリクサー5プラス（以下、ブリクサー）を使用した。

試験溶液の調製における抽出では、OMNI-International製のオムニミキサーおよび東京理化学器械製の減圧濃縮装置を使用した。

試験溶液の測定は、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/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 で1分間保持、その後毎分

25 で昇温し、125 到達後更に毎分10 で昇温し、300 に到達後10分間保持することとした。注入口温度は250 、注入量は2 μL 、イオン源温度は230 、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

試料基材には市販の枝豆ペーストを用いた。作製方法の概略を図1に、枝豆試料A (以下、試料A) および枝豆試料B (以下、試料B) の添加農薬および添加濃度を表1に示す。

ブリクサー容器に試料基材1.80 kgを入れ、水200 mLを添加し、パルスモードで5~6秒間の混合を5回行った後、低速運転で20秒間混合し、ヘラおよび大型スパーテルで全体を混合した。同様の操作を繰り返し、合計5回行ったものを水添加枝豆試料とした (5回目は低速運転のみ行った)。

これに、添加用農薬混合標準溶液A (ダイアジノンおよびマラチオン4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、クロルピリホス100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、フェニトロチオン120 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、アセトン溶液) 10 mLを正確に添加し、パルスモードで5~6秒間の混合を5回行った後、低速運転で20秒間混合し、ヘラおよび大型スパーテルで全体を混合した。同様の操作を繰り返し、合計5回行ったものを容器No.1とした (5回目は低速運転のみ行った)。以上の操作を更に繰り返し、合計4個 (容器No.1~No.4) 作製後、順次、ステンレス製のボール (50 L容) に合わせた。その後、シリコーンゴム製ヘラで5分間混合し、分注用試料Aとした。(作製予定濃度: ダイアジノンおよびマラチオン0.020 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、ク

ロルピリホス0.50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、フェニトロチオン0.60 $\mu\text{g}/\text{g}$)。

また、添加用農薬混合標準溶液B (ダイアジノン100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、クロルピリホスおよびフェニトロチオン4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、マラチオン120 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、アセトン溶液) 10 mLを正確に加え、以下、分注用試料Aと同様に操作し、作製した試料を分注用試料Bとした (作製予定濃度: ダイアジノン0.50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、クロルピリホスおよびフェニトロチオン0.020 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、マラチオン0.60 $\mu\text{g}/\text{g}$)。

作製した分注用試料AおよびBをそれぞれ分注し、凍結後、配付試料とした。

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、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。一斉試験法で用いた試験溶液の調製方

法は以下のとおりである。

試料20.0 g (容器10個につき、各n=2)を硬質ガラス製容器 (以下、容器) に量りとり、アセトニトリル40 mLを加え、3分間ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物をろ紙ごと容器に戻し、アセトニトリル20 mLを加え、再び3分間ホモジナイズした後、吸引ろ過した。容器内とろ紙上の残留物をアセトニトリルでそれぞれ洗浄した。得られたろ液および洗液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に100 mLとし、試料溶液とした。

予め塩化ナトリウム10 gおよび0.5 mol/Lリン酸緩衝液 (pH7.0) 20 mLを入れた分液漏斗 (100 mL容) に試料溶液を正確に20 mLとり、振とう機を用いて10分間振とうした。30分以上静置した後、分離した水層 (下層) を除いた。

予め硫酸ナトリウム (無水) 5 gを入れた100 mL容の三角フラスコにアセトニトリル層を全量移しとり、時々振り混ぜながら15分間静置して脱水した。硫酸ナトリウム (無水) をろ別 (綿栓ろ過) した後、ろ液 (100 mL容ナス型フラスコ) を40 以下で減圧濃縮し、溶媒を除去した。残留物にアセトニトリルおよびトルエン (3:1) 混液2 mLを加え、超音波処理により溶解した。

予めGC/NH₂ミニカラムに、アセトニトリルおよびトルエン (3:1) 混液10 mLを注入し、流出液は捨てた。このカラムをナス型フラスコ (50 mL容) にセットし、上記抽出操作で得られた溶液を注入した後、アセトニトリルおよびトルエン (3:1) 混液20 mLを注入し、全溶出液をとった (溶出速度1~2滴/秒を目安とした)。

溶出液を40 以下で1 mL以下に減圧濃縮し、これにアセトン10 mLを加えて再び40 以下で1 mL以下に減圧濃縮した。再度アセトン5 mLを加えて減圧濃縮し、溶媒を完全に除去した。

残留物にアセトンおよびヘキサン (1:1) 混液4 mLを正確に加え、超音波処理により溶解した (試料基材1 g/mLに相当)。

さらに、この溶液と試験溶液用内標準溶液をそれぞれ正確に1 mLずつ合わせて良く混合し、これを試験溶液とした (内標準濃度0.01 µg/mL、試料基材0.5 g/mL相当)。

また、定量はマトリックス添加・内標準法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) を試験溶液の調製と同様に操作して、ブランク試験溶液とした (試料AおよびBについて各n=1)。試験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。

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17機関を対象に室間共同試験を実施した。検査機関には試料AおよびBを1個ずつ配付 [平成30年10月10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 (約-15 ~ -30) とした。試料処理および測定操作は各検査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30年11月26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）

各検査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、この範囲外となる報告値および欠測のある報告値（5個未満）については、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検査機関の回収率（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、 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標準偏差（ S_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（以下、メジアン・クリーニング）。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。

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、検査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

合計約8 kg相当の濃度の異なる2種の試料を作製した (試料AおよびB)。作製した試料を180~185 gずつ分取しジッパー付袋に入れ (試料A: 41袋、試料B: 41袋)、ヒートシール後冷凍保管 (約-15 ~ -30) 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。

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、検査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も均質性確認試験で得られた平均濃度に対する割合 (%) が 92.5%~103%であり、当財団の評価基準

80%~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、調査試料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枝豆ペーストは添加農薬の測定に問題がないことを確認した。

3. 室間共同試験

対象とした全17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。

4. データの解析

表4-1~表11-3のとおり、17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

検査機関の回収率 (%) 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2-1~図2-4)。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、分布に極端な歪みや尖りが観察されたため、2シグマ処理を行った。クロルピリホスについてはいずれも該当機関はなかったが、ダイアジノンおよびフェニトロチオンについては試料Aで1機関ずつ該当した。また、マラチオンについては試料AおよびBでそれぞれ1機関ずつ該当し、これらは同一機関であった。

z - スコアは、データ・クリーニング後あるいは2シグマ処理後の機関別平均値の平均値を付与値としてみなし、この平

均値と室間再現標準偏差 (S_R) を用いて算出した。

その結果、試料Aの限界外機関数については、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ はダイアジノン、クロルピリホスおよびマラチオンについて1機関ずつ該当した。そのうち、ダイアジノンおよびマラ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の限界外機関数については、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ はマラチオンについて2機関、その他のいずれの農薬についても1機関であった。そのうち、マラチオンおよびフェニトロチオンについては同一機関であり、また、ダイアジノンおよびマラチオンについても同一機関であった。 $|z\text{-スコア}| > 3$ 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と同様に正規確率プロットを作成した (図2-1~図2-4)。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のダイアジノンおよびクロルピリホスを除くいずれの試料および農薬でも1~3機関を、メジアン・クリーニングにより除外した。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の限界外機関数については、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ はダイアジノンおよびフェニトロチオンについて1機関ずつ該当した。さらに、 $|z\text{-スコア}| > 3$ はマラチオンについて1機関が該当し、これはダイアジノンにつ

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の限界外機関数については、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ はダイアジノンおよびマラチオンはそれぞれ1機関、クロルピリホスは4機関が該当した。 $|z\text{-スコア}| > 3$ は該当しなかった。

Horwitz式

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の限界外機関数については、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ はフェニトロチオンについて1機関が該当した。 $|z\text{-スコア}| > 3$ は該当しなかった。

試料Bの限界外機関数については、 $2 < |z\text{-スコア}| < 3$ はダイアジノンについて1機関が該当した。 $|z\text{-スコア}| > 3$ は該当しなかった。

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いずれも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、マラチオンについては試料Aで2機関、フェニトロチオンについては試料Bで3機関の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3に示す。以降の図中のUCLは上部管

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1~4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4~図6）。なお、図中のAvgは17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）が2機関、公定法一部変更法が8機関、QuEChERS法が5機関ならびに液-液分配およびSTQ法がそれぞれ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は認められなかった。

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（ $RSDr$, %）を図7-1~

図7-2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（ $RSDr$, %）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、ダイアジンは49.1%~178%、クロルピリホスは56.4%~128%、マラチオンは42.4%~182%、フェニトロチオンは28.6%~127%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も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、いずれの農薬についても低濃度は15%未満、高濃度は10%未満が相当する。それに対し、図7-2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低濃度および高濃度においてそれぞれ1機関が該当した。ちなみに、当該機関の回収率は低濃度については70%~120%の範囲内であり、高濃度については70%~120%の範囲外であった。

併行相対標準偏差と内標準法

図7-1~図7-2に検量線に内標準法を採用した機関を黒色マーカで示し、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に農薬別の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試料基材を用い、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従来用いていた野菜ペーストよりもたんぱく質および脂質成分の含有量が高い枝豆ペーストを試料基材に、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、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 (RSD_r , %) 10%未満または15%未満相当である結果が得られた。以上のことから新たに開発した枝豆ペーストを用いた調査試料は、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と考えられた。

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

なし

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

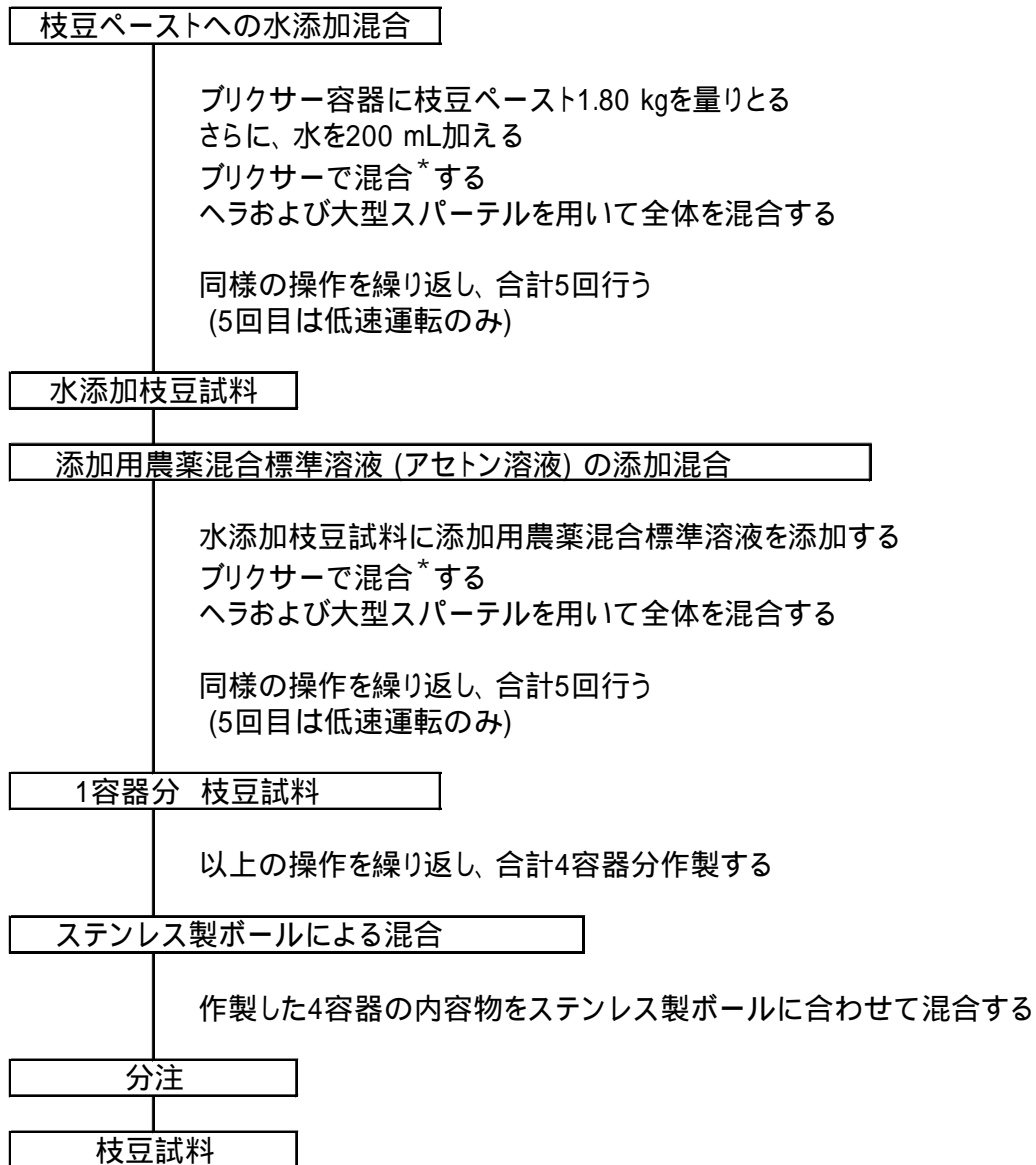
なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

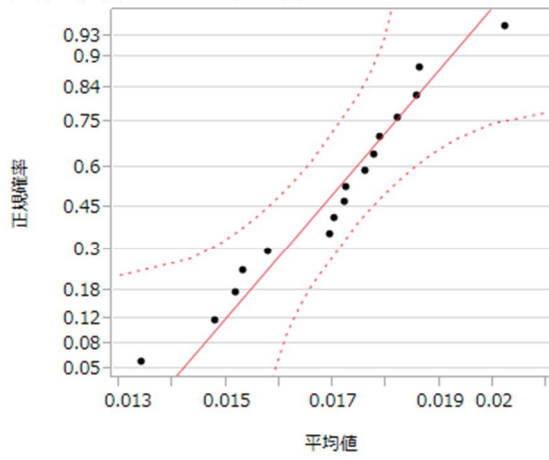
なし



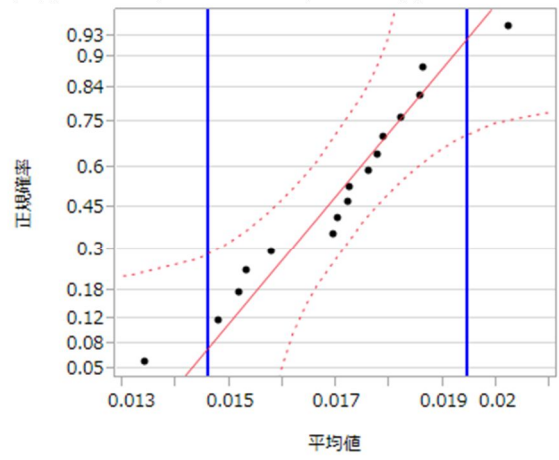
図中「*」: パルスモードで5～6秒間の混合を5回実施後、低速運転で20秒間混合

図1 枝豆試料の作製方法の概略

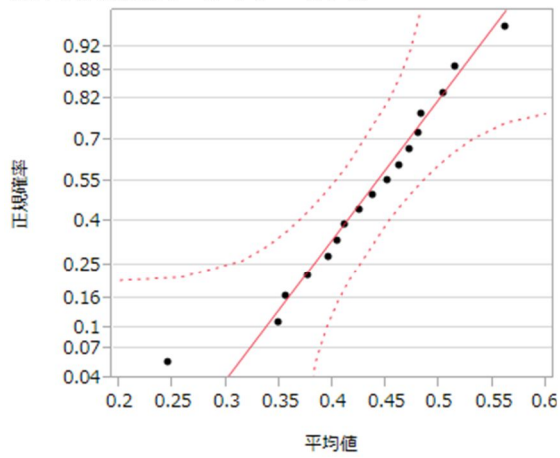
試料A 従来方式2シグマ処理後



試料A ロバスト方式メジアン・クリーニング後



試料B 従来方式データ・クリーニング後



試料B ロバスト方式データ・クリーニング後

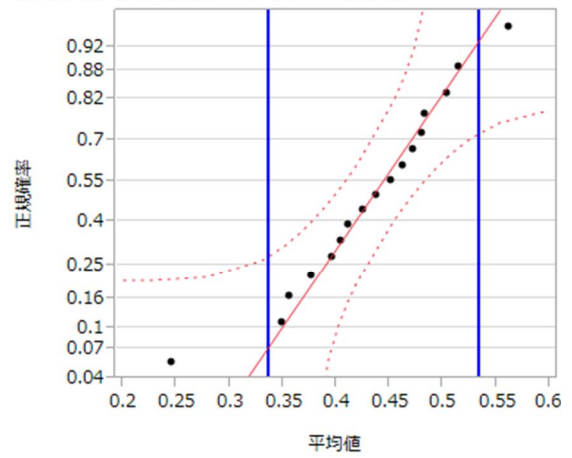
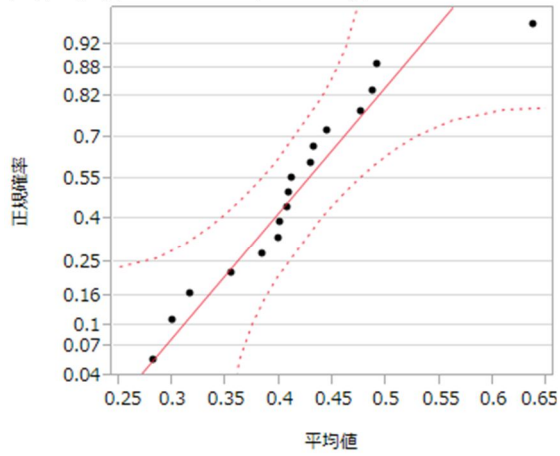
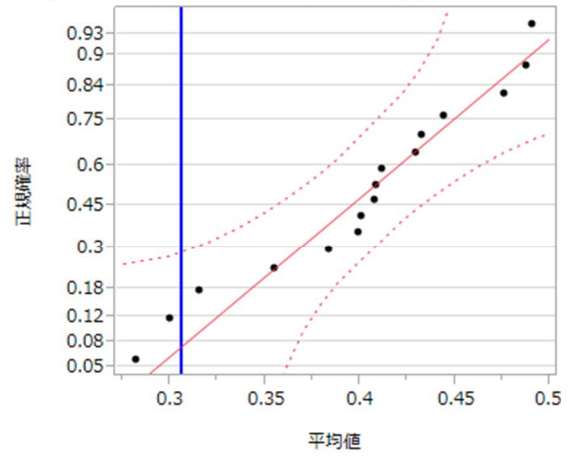


図2-1 ダイアジノンの試料別正規確率プロット

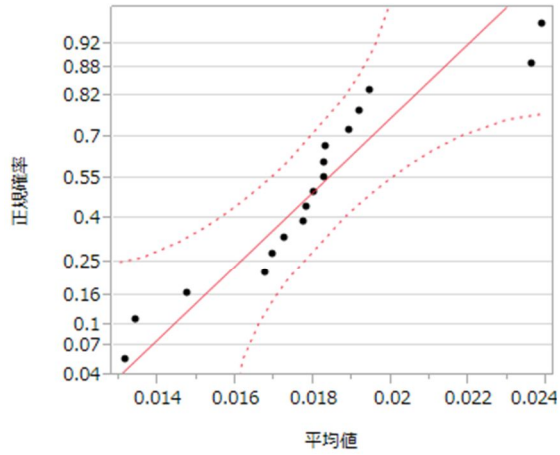
試料A 従来方式データ・クリーニング後



試料A ロバスト方式メジアン・クリーニング後



試料B 従来方式データ・クリーニング後



試料B ロバスト方式データ・クリーニング後

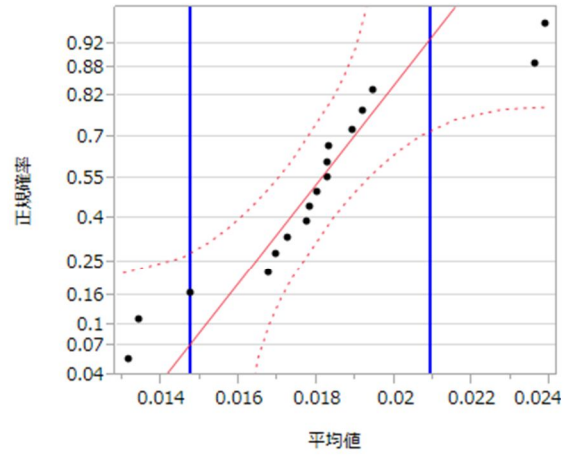
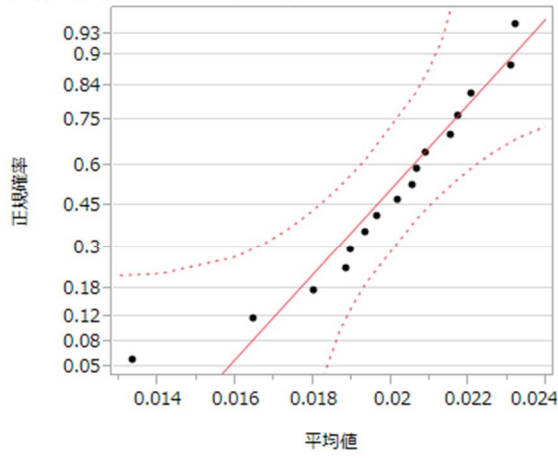
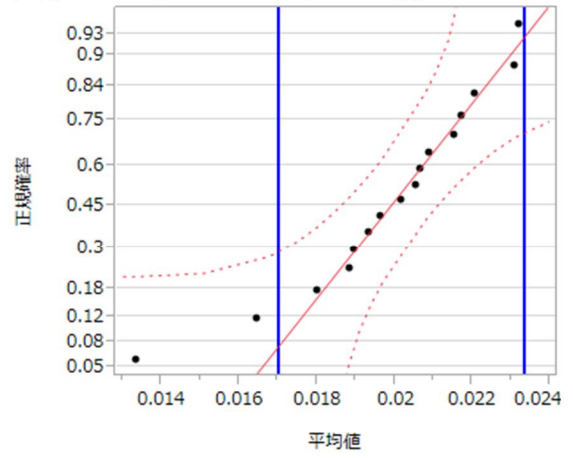


図2-2 クロルピリホスの試料別正規確率プロット

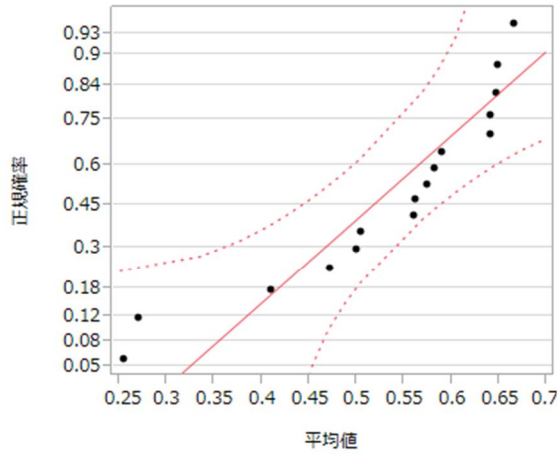
試料A 従来方式2シグマ処理後



試料A ロバスト方式メジアン・クリーニング後



試料B 従来方式2シグマ処理後



試料B ロバスト方式メジアン・クリーニング後

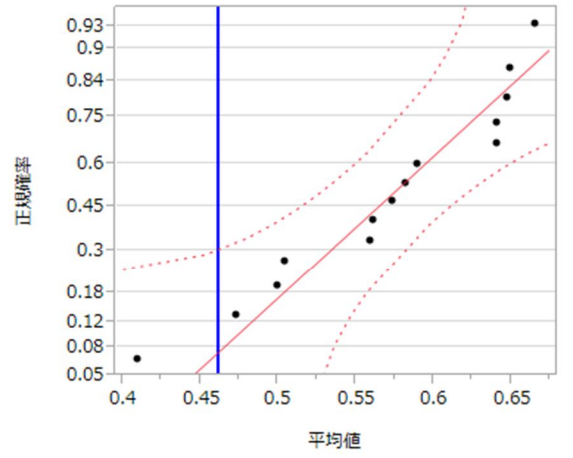
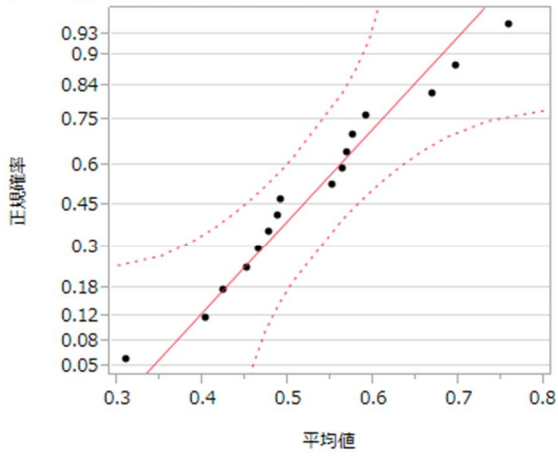
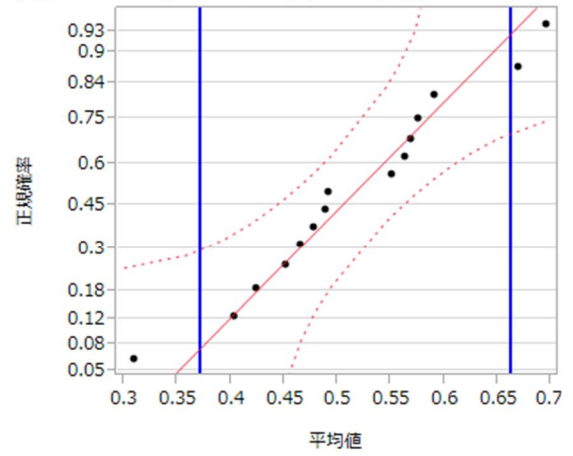


図2-3 マラチオンの試料別正規確率プロット

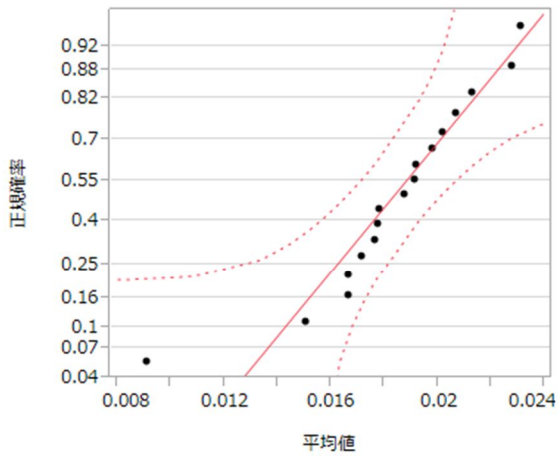
試料A 従来方式2シグマ処理後



試料A ロバスト方式メジアン・クリーニング後



試料B 従来方式データ・クリーニング後



試料B ロバスト方式メジアン・クリーニング後

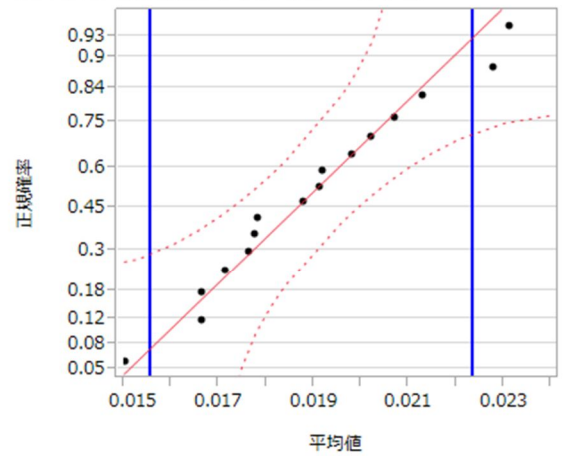


図2-4 フェニトロチオンの試料別正規確率プロット

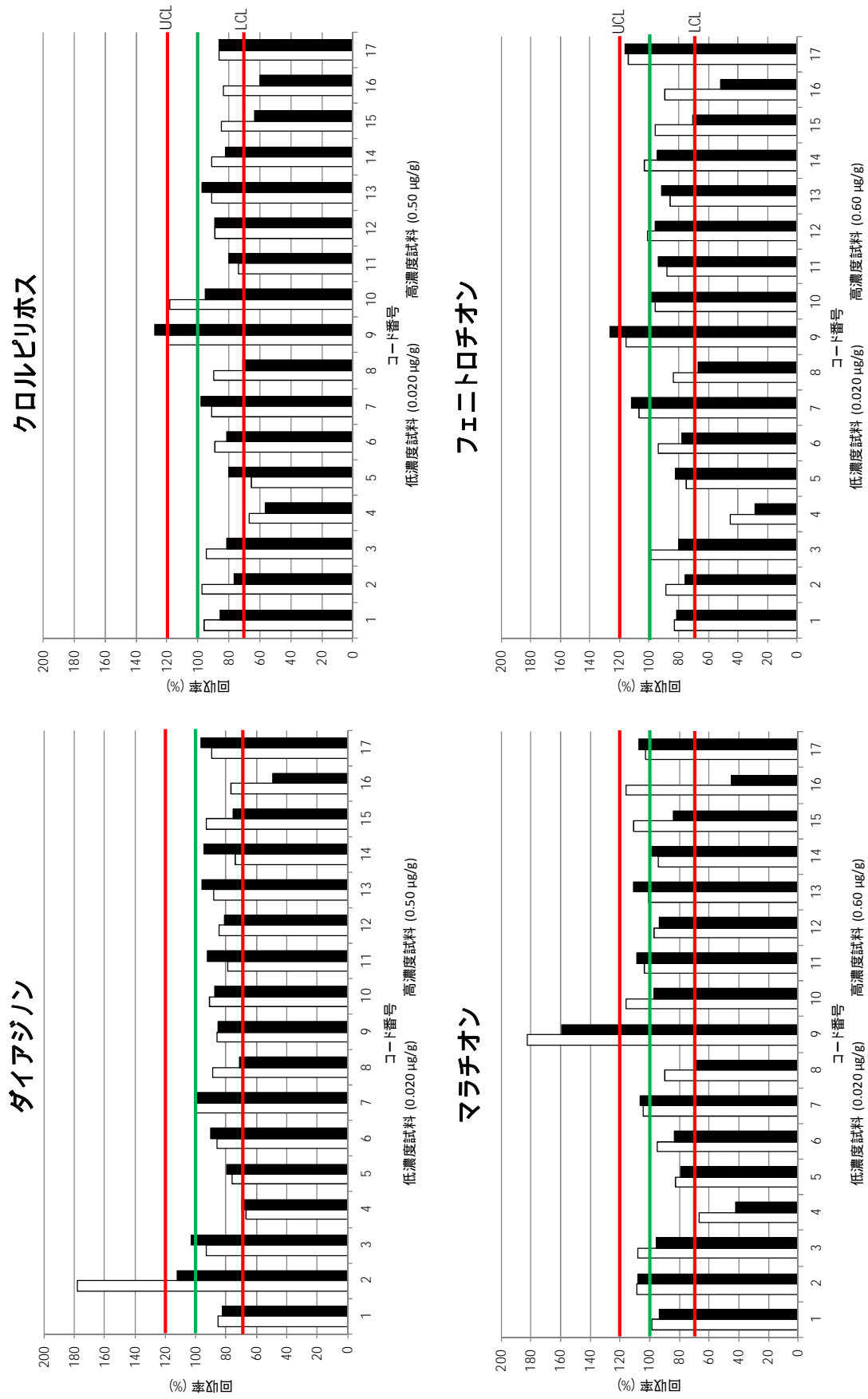
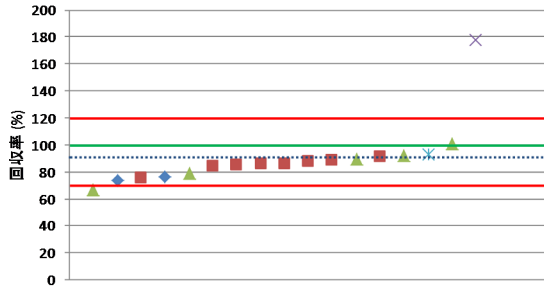


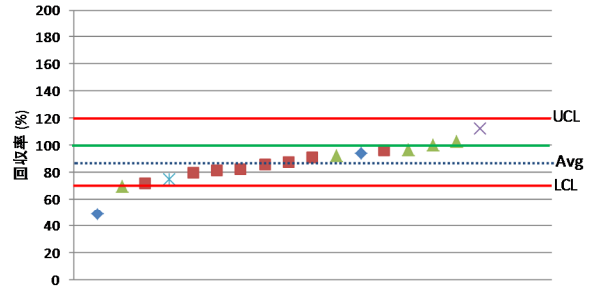
図3 機関別の低濃度および高濃度試料の回収率の比較

ダイアジノン

低濃度 (0.020 µg/g)

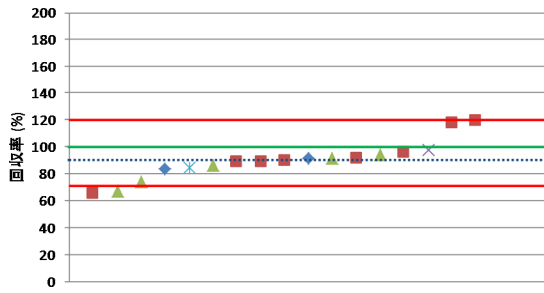


高濃度 (0.50 µg/g)



クロルピリホス

低濃度 (0.020 µg/g)

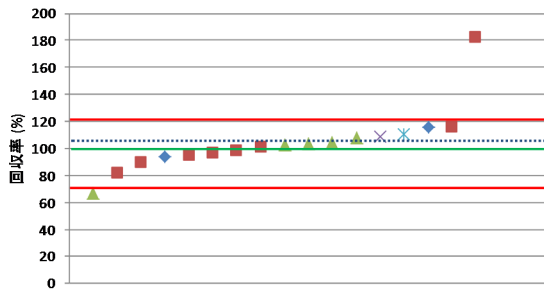


高濃度 (0.50 µg/g)

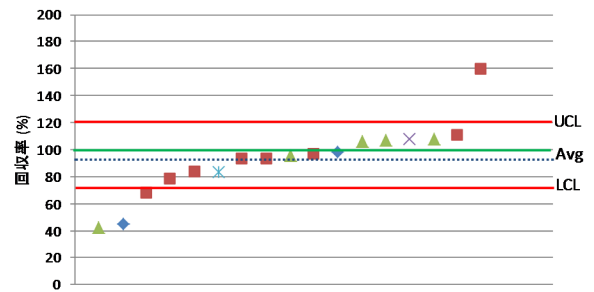


マラチオン

低濃度 (0.020 µg/g)

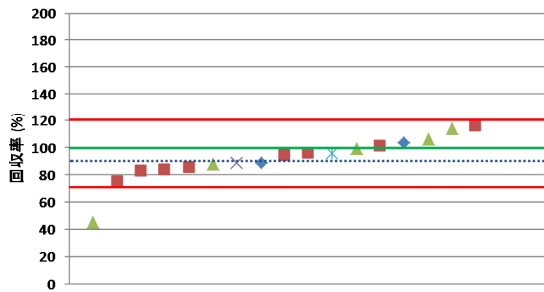


高濃度 (0.60 µg/g)

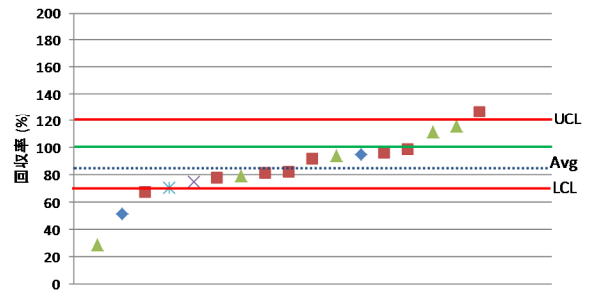


フェニトロチオン

低濃度 (0.020 µg/g)



高濃度 (0.60 µg/g)



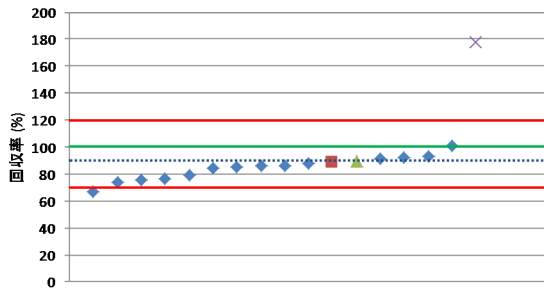
◆ 公定法(通知法) ■ 公定法一部変更法 ▲ QuEChERS法 × 液-液分配 * STQ法

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

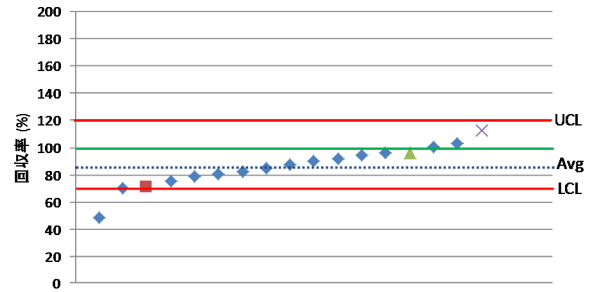
図4 抽出方法の種類と回収率

ダイアジノン

低濃度 (0.020 µg/g)

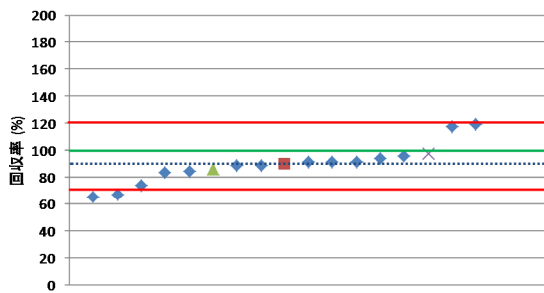


高濃度 (0.50 µg/g)

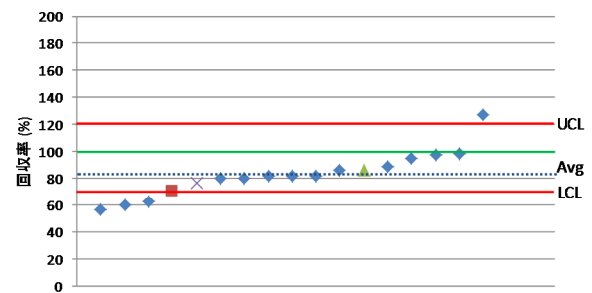


クロルピリホス

低濃度 (0.020 µg/g)

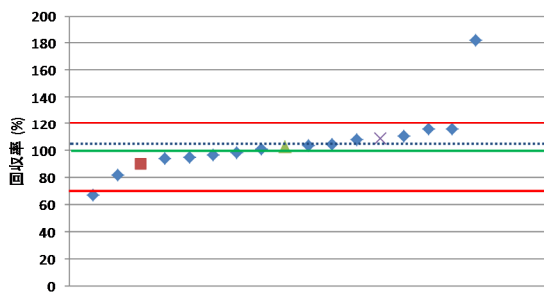


高濃度 (0.50 µg/g)

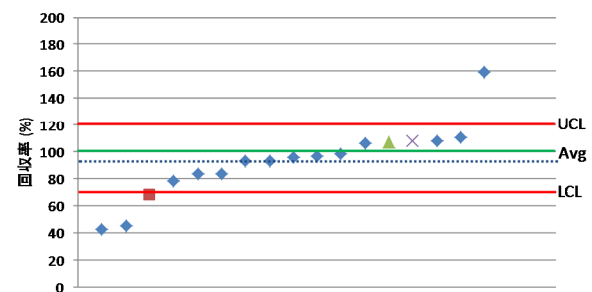


馬拉チオン

低濃度 (0.020 µg/g)

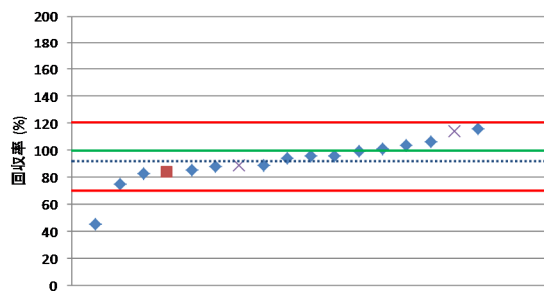


高濃度 (0.60 µg/g)

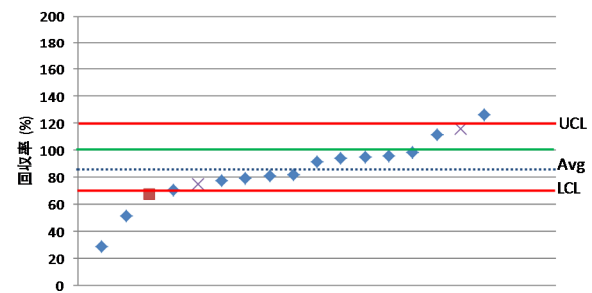


フェントロチオン

低濃度 (0.020 µg/g)



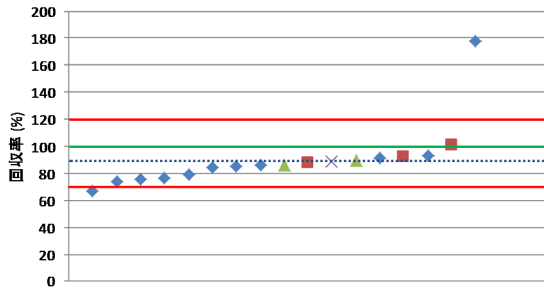
高濃度 (0.60 µg/g)



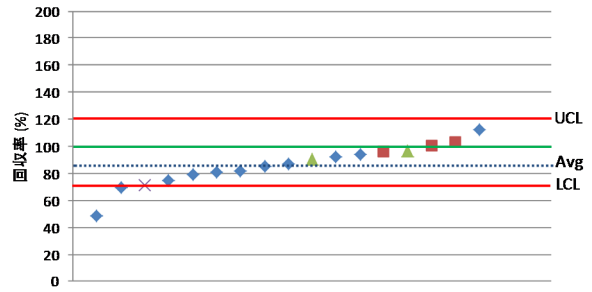
◆ GC-MS/MS ■ GC/MS ▲ LC-MS/MS × GC-FPD
 平均値 (n=5) の回収率 (%) を昇順で並び替えて横軸に配列した
 図5 測定機器(検出器)の種類と回収率

ダイアジノン

低濃度 (0.020 µg/g)



高濃度 (0.50 µg/g)

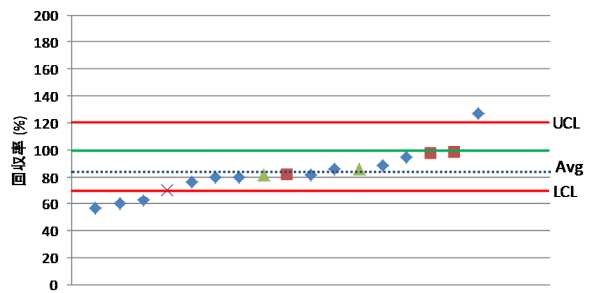


クロルピリホス

低濃度 (0.020 µg/g)



高濃度 (0.50 µg/g)

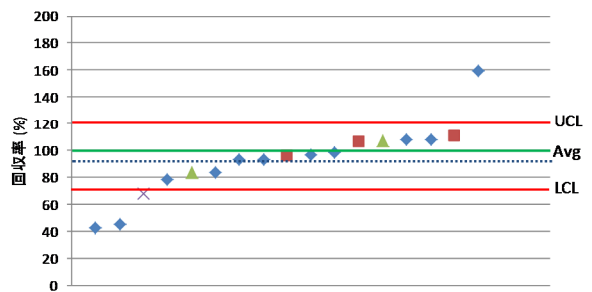


馬拉チオン

低濃度 (0.020 µg/g)

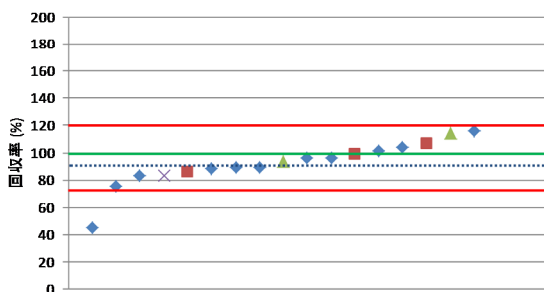


高濃度 (0.60 µg/g)

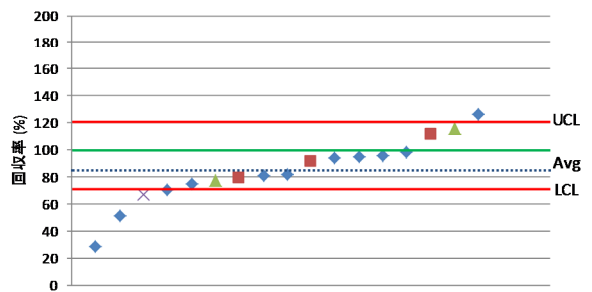


フェニトロチオン

低濃度 (0.020 µg/g)



高濃度 (0.60 µg/g)

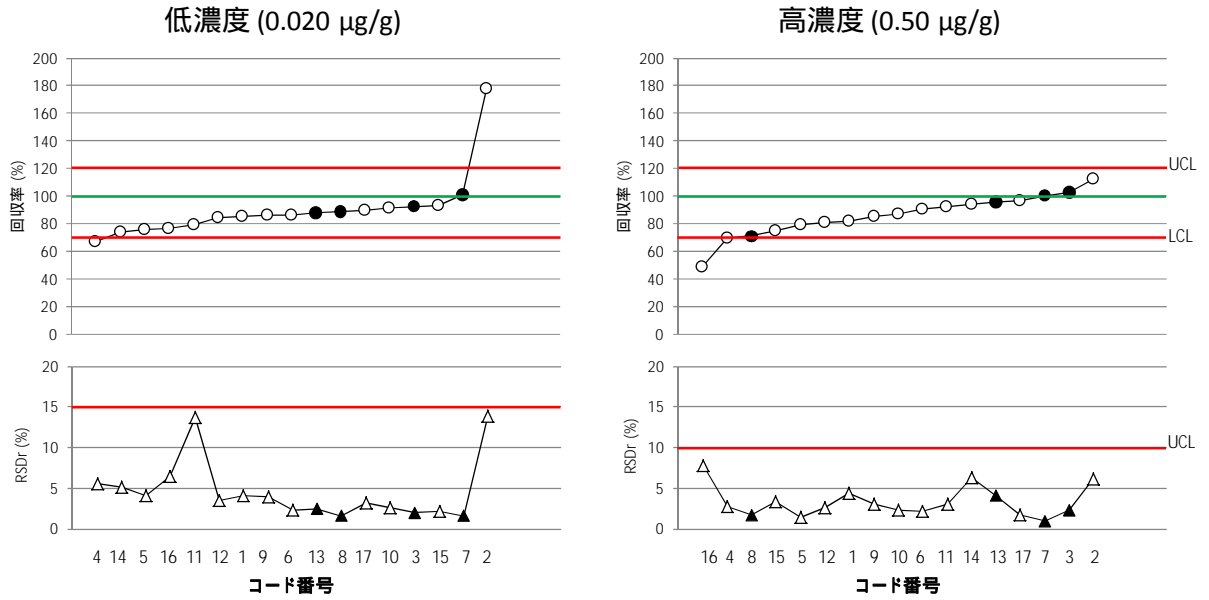


◆マトリックス添加・絶対検量線 ■マトリックス添加・内標準法 ▲マトリックス非添加・絶対検量線 ×マトリックス非添加・内標準法

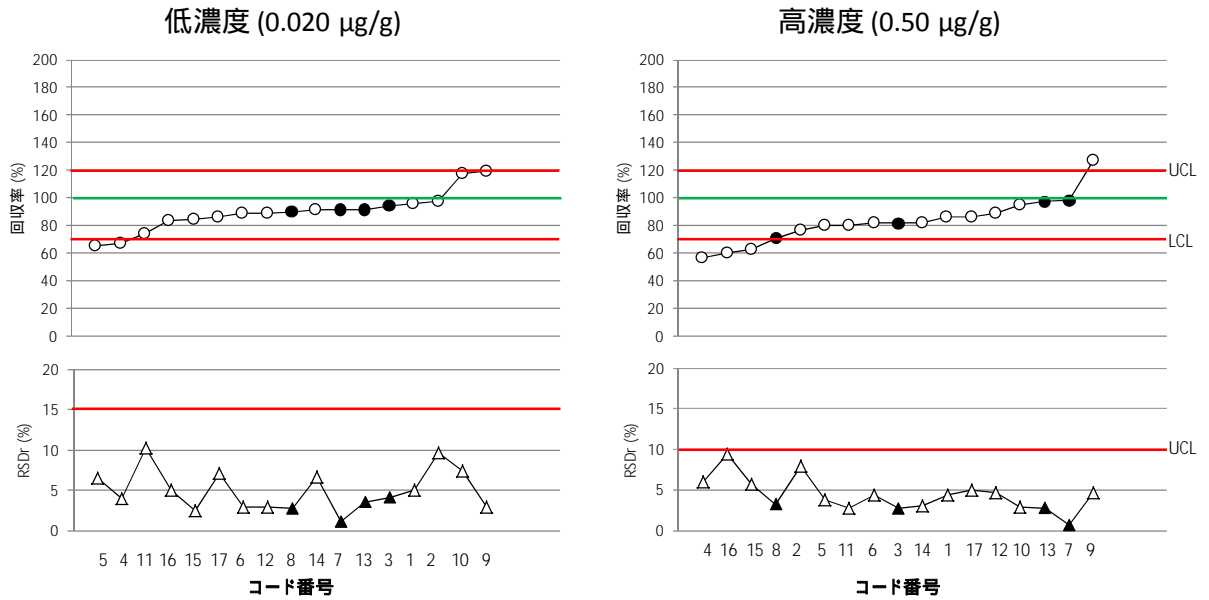
平均値 (n=5) の回収率 (%) を昇順で並び替えて横軸に配列した

図6 検量線の種類と回収率

ダイアジノン



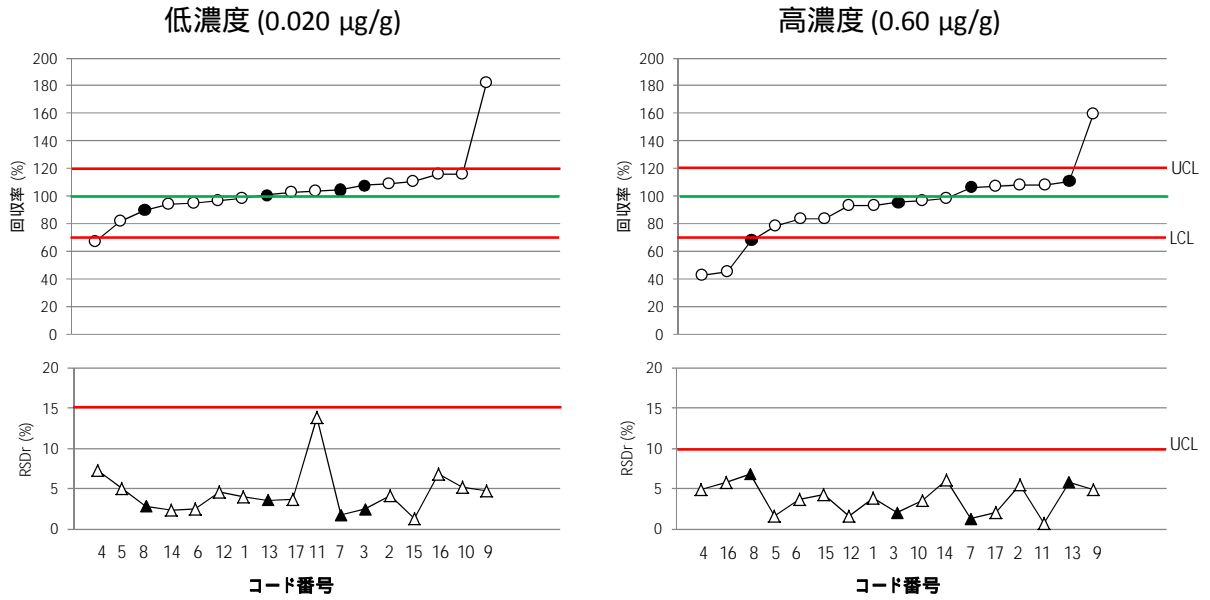
クロルピリホス



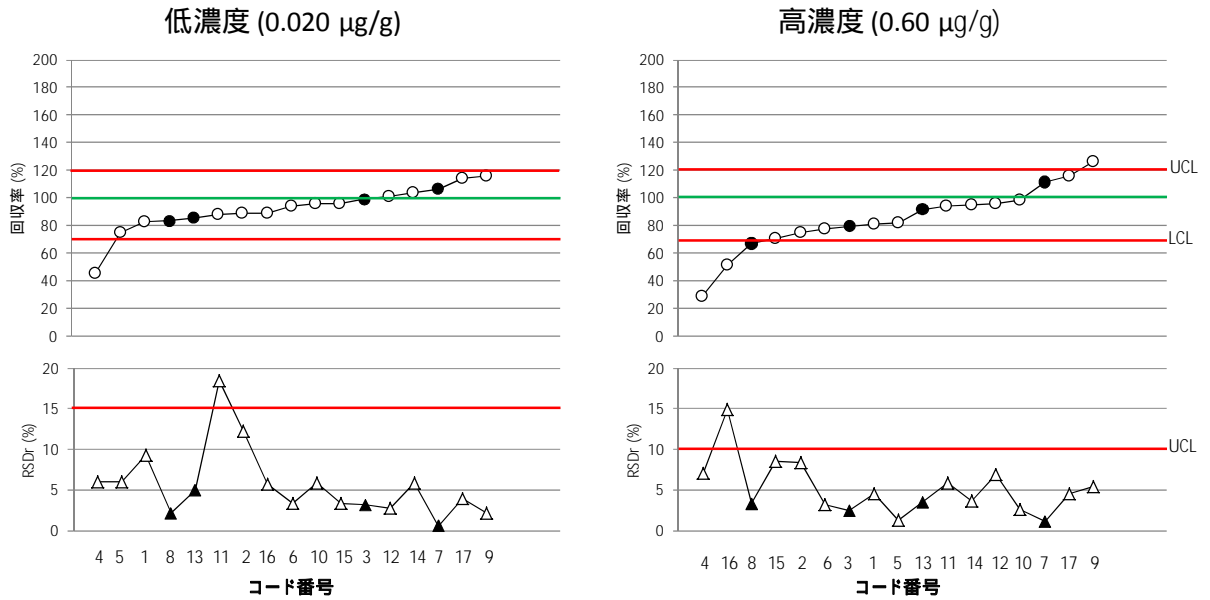
黒色マーカーは、検量線に内標準法を採用した機関を示す

図7-1 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

マラチオン



フェニトロチオン



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7-2 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 枝豆試料への添加農薬および添加濃度

(単位: µg/g)

添加農薬	ダイアジノン	クロルピリホス	マラチオン	フェントロチオン
枝豆試料A	0.020	0.50	0.020	0.60
枝豆試料B	0.50	0.020	0.60	0.020

表2 均質性確認試験結果

一斉試験法 (GC/MS)					
試料A	ダイアジノン	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)	0.020	0.50	0.020	0.60	
平均濃度 (µg/g)	0.0191	0.477	0.0202	0.572	
標準偏差 (µg/g)	0.000637	0.0100	0.000471	0.0110	
変動係数	0.033	0.021	0.023	0.019	
F値	1.383	2.851	1.805	2.437	
P-値	0.309	0.059	0.185	0.091	
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020	
回収率 (%) [*]	95.4	95.3	101	95.3	
試料B	ダイアジノン	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)	0.50	0.020	0.60	0.020	
平均濃度 (µg/g)	0.0508	0.0203	0.616	0.0204	
標準偏差 (µg/g)	0.0126	0.000540	0.0162	0.000619	
変動係数	0.025	0.027	0.026	0.030	
F値	1.333	1.062	1.036	1.023	
P-値	0.329	0.460	0.474	0.482	
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020	
回収率 (%) [*]	102	102	103	102	

*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容器の分析試料を抽出し、各n=2の試験溶液を調製した。

表3 安定性確認試験結果

一斉試験法 (GC/MS)					
試料A	ダイアジノン	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)	0.020	0.50	0.020	0.60	
平均濃度 (µg/g)	0.184	0.490	0.0203	0.566	
標準偏差 (µg/g)	0.000326	0.00564	0.000329	0.00831	
変動係数	0.018	0.012	0.016	0.015	
F値	0.257	0.317	0.464	0.351	
P-値	0.974	0.951	0.868	0.935	
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020	
安定性 (%) [*]	96.2	103	101	98.9	
試料B	ダイアジノン	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)	0.50	0.020	0.60	0.020	
平均濃度 (µg/g)	0.485	0.0196	0.580	0.0189	
標準偏差 (µg/g)	0.00830	0.000325	0.00984	0.000365	
変動係数	0.017	0.017	0.017	0.019	
F値	1.637	0.725	0.711	0.474	
P-値	0.227	0.680	0.690	0.862	
F境界値	3.020	3.020	3.020	3.020	
安定性 (%) [*]	95.5	96.5	94.1	92.5	

*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容器の分析試料を抽出し、各n=2の試験溶液を調製した。

表4-1 ダイアジン 結果一覧-試料A(低濃度:0.020 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	z-スコア
	1	2	3	4	5			
1	0.0174	0.0159	0.0169	0.0172	0.0177	0.01702	4.05	0.003
2	0.0318	0.0335	0.0441	0.0335	0.0348	0.03554	13.79	-
3	0.0185	0.0187	0.0180	0.0186	0.0190	0.01856	1.96	0.915
4	0.0136	0.0137	0.0143	0.0131	0.0123	0.01340	5.58	-2.089
5	0.0154	0.0157	0.0155	0.0152	0.0141	0.01518	4.15	-1.053
6	0.0169	0.0179	0.0172	0.0170	0.0173	0.01726	2.26	0.158
7	0.0203	0.0206	0.0202	0.0197	0.0203	0.02022	1.61	1.881
8	0.0174	0.0176	0.0180	0.0177	0.0181	0.01776	1.62	0.449
9	0.0179	0.0163	0.0173	0.0178	0.0168	0.01722	3.92	0.135
10	0.0188	0.0176	0.0183	0.0185	0.0179	0.01822	2.61	0.717
11	0.0162	0.0185	0.0136	0.0170	0.0136	0.01578	13.65	-0.704
12	0.0169	0.0163	0.0179	0.0168	0.0168	0.01694	3.45	-0.028
13	0.0176	0.0183	0.0176	0.0171	0.0175	0.01762	2.45	0.367
14	0.0155	0.0150	0.0150	0.0135	0.0150	0.01480	5.12	-1.274
15	0.0181	0.0192	0.0186	0.0185	0.0188	0.01864	2.16	0.961
16	0.0164	0.0160	0.0154	0.0149	0.0139	0.01532	6.38	-0.972
17	0.0182	0.0173	0.0186	0.0180	0.0173	0.01788	3.19	0.519
全機関の項目別平均値						0.01808	4.59	0.517

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
(2シグマ処理後)

最小値(µg/g)	0.01340	該当機関数	1/17
最大値(µg/g)	0.02022	回収率(%)	<70
平均値(µg/g)	0.01699	回収率(%)	>120
分散	0.00000295	データ・クリーニング	0/17
中央値(メジアン)	0.01724	従来方式	2シグマ処理
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.001718	ロバスト方式	メジアン・クリーニング
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	10.1	従来方式	2 z-スコア <3
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD _R (%)	22		z-スコア

注)別途、Coc Iran検定(上側危険率2.5%)およびGurbb検定(片側危険率1.25%)による棄却検定の結果、Coc Iran検定で2機関(コード番号:2および11)が該当した。

表4-3 項目別該当機関数

回収率(%)	<70	該当機関数	1/17
回収率(%)	>120	該当機関数	1/17
従来方式	2シグマ処理	1/17	
ロバスト方式	メジアン・クリーニング	1/17	
従来方式	2 z-スコア <3	1/16	
	z-スコア	3	0/16

*:2シグマ処理による除外

表5-1 ダイアジン 結果一覧-試料B (高濃度:0.50 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	z-スコア	
	1	2	3	4	5			機関別平均値 (µg/g)	従来方式
1	0.414	0.413	0.417	0.382	0.431	0.4114	4.36	-0.263	-0.346
2	0.555	0.528	0.557	0.620	0.547	0.5614	6.18	1.747	1.877
3	0.524	0.518	0.525	0.501	0.502	0.5140	2.28	1.112	1.175
4	0.354	0.359	0.354	0.334	0.346	0.3494	2.80	-1.094	-1.265
5	0.400	0.395	0.395	0.403	0.389	0.3964	1.35	-0.464	-0.568
6	0.451	0.465	0.453	0.451	0.437	0.4514	2.20	0.273	0.247
7	0.503	0.510	0.502	0.502	0.497	0.5028	0.92	0.962	1.009
8	0.360	0.350	0.350	0.358	0.363	0.3562	1.66	-1.003	-1.164
9	0.445	0.410	0.420	0.423	0.429	0.4254	3.04	-0.076	-0.138
10	0.435	0.427	0.443	0.452	0.432	0.4378	2.24	0.090	0.045
11	0.478	0.474	0.446	0.449	0.460	0.4614	3.11	0.407	0.395
12	0.405	0.415	0.414	0.394	0.394	0.4044	2.53	-0.357	-0.449
13	0.472	0.510	0.479	0.456	0.483	0.4800	4.10	0.656	0.671
14	0.514	0.460	0.489	0.442	0.451	0.4712	6.30	0.538	0.540
15	0.387	0.385	0.363	0.385	0.363	0.3766	3.30	-0.730	-0.861
16	0.263	0.236	0.233	0.269	0.226	0.2454	7.85	-2.488	-2.806
17	0.495	0.477	0.477	0.488	0.476	0.4826	1.76	0.691	0.709
全機関の項目別平均値						0.4310	3.29		

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5-2 機関別平均濃度に係る結果
(データ・クリーニング後)

最小値 (µg/g)	0.2454
最大値 (µg/g)	0.5614
平均値 (µg/g)	0.4310
分散	0.00556844
中央値 (メジアン)	0.4378
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.07462
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	17.3
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD _R (%)	18.

表5-3 項目別該当機関数

		該当機関数
回収率 (%)	< 70	2/17
回収率 (%)	> 120	0/17
データ・クリーニング		
従来方式	2シグマ処理	0/17
ロバスト方式	メジアン・クリーニング	0/17
従来方式		
	z-スコア < 3	1/17
	z-スコア	3

注) 別途、Coc Iran検定 (上側危険率2.5%) およびGurbb検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、Coc Iran検定で2機関 (コード番号:2および14) が該当した。

表6-1 クロルピリホス結果一覧-試験A (高濃度: 0.50 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	z-スコア	
	1	2	3	4	5			機関別平均値 (µg/g)	従来方式
1	0.410	0.449	0.421	0.418	0.450	0.4296	4.33	0.169	0.390
2	0.393	0.397	0.403	0.395	0.329	0.3834	7.99	-0.384	-0.296
3	0.412	0.407	0.390	0.415	0.418	0.4084	2.70	-0.084	0.075
4	0.285	0.297	0.285	0.291	0.253	0.2822	6.04	-1.595	-1.801
5	0.388	0.410	0.389	0.420	0.389	0.3992	3.72	-0.194	-0.062
6	0.411	0.436	0.406	0.394	0.392	0.4078	4.33	-0.092	0.066
7	0.492	0.490	0.495	0.486	0.492	0.4910	0.67	0.904	1.303
8	0.366	0.348	0.341	0.353	0.368	0.3552	3.26	-0.721	-0.716
9	0.665	0.609	0.618	0.676	0.622	0.6380	4.74	2.664	-
10	0.470	0.482	0.497	0.471	0.461	0.4762	2.89	0.727	1.083
11	0.397	0.398	0.397	0.420	0.391	0.4006	2.79	-0.178	-0.041
12	0.473	0.437	0.456	0.434	0.419	0.4438	4.72	0.339	0.601
13	0.500	0.497	0.466	0.482	0.491	0.4872	2.81	0.860	1.246
14	0.424	0.413	0.410	0.391	0.420	0.4116	3.10	-0.046	0.123
15	0.292	0.336	0.310	0.331	0.309	0.3156	5.67	-1.195	-1.304
16	0.346	0.307	0.290	0.284	0.274	0.3002	9.41	-1.380	-1.533
17	0.444	0.438	0.414	0.459	0.408	0.4326	4.91	0.205	0.435
全機関の項目別平均値						0.4154	4.36		

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6-2 機関別平均濃度に係る結果
(データ・クリーニング後)

最小値 (µg/g)	0.2822
最大値 (µg/g)	0.6380
平均値 (µg/g)	0.4154
分散	0.00697788
中央値 (メジアン)	0.4084
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.08353
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	20.1
室間再現相対標準偏差の予測値 PRSD _R (%)	18.

表6-3 項目別該当機関数

該当機関数	
回収率 (%)	< 70
回収率 (%)	> 120
従来方式	データ・クリーニング
ロバスト方式	2シグマ処理 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、Coc Iran 検定 (上側危険率2.5%) および Gurbb 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7-1 クロルピリホス結果一覧-試験料B (低濃度:0.020 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		
	1	2	3	4	5				従来方式	ロバスト方式	Horwitz式
1	0.0201	0.0190	0.0178	0.0201	0.0189	0.01918	5.01	95.9	0.421	0.639	0.346
2	0.0226	0.0185	0.0192	0.0176	0.0194	0.01946	9.72	97.3	0.519	0.771	0.418
3	0.0200	0.0189	0.0190	0.0178	0.0188	0.01890	4.13	94.5	0.322	0.508	0.275
4	0.0140	0.0135	0.0138	0.0131	0.0127	0.01342	3.92	67.1	-1.608	-2.072	-1.123
5	0.0130	0.0123	0.0131	0.0146	0.0128	0.01316	6.54	65.8	-1.700	-2.194	-1.189
6	0.0181	0.0180	0.0182	0.0176	0.0169	0.01776	2.99	88.8	-0.080	-0.029	-0.016
7	0.0181	0.0185	0.0185	0.0181	0.0182	0.01828	1.12	91.4	0.104	0.216	0.117
8	0.0187	0.0180	0.0176	0.0175	0.0183	0.01802	2.75	90.1	0.012	0.093	0.051
9	0.0236	0.0238	0.0229	0.0247	0.0244	0.02388	2.95	119	2.076	2.852	1.545
10	0.0250	0.0216	0.0247	0.0250	0.0218	0.02362	7.44	118	1.985	2.730	1.479
11	0.0156	0.0163	0.0129	0.0156	0.0134	0.01476	10.21	73.8	-1.136	-1.441	-0.781
12	0.0178	0.0176	0.0174	0.0187	0.0176	0.01782	2.87	89.1	-0.058	-0.001	0.000
13	0.0189	0.0184	0.0179	0.0174	0.0189	0.01830	3.56	91.5	0.111	0.225	0.122
14	0.0199	0.0179	0.0191	0.0169	0.0175	0.01826	6.68	91.3	0.097	0.206	0.112
15	0.0175	0.0172	0.0169	0.0166	0.0165	0.01694	2.45	84.7	-0.368	-0.415	-0.225
16	0.0175	0.0159	0.0168	0.0177	0.0159	0.01676	5.09	83.8	-0.432	-0.500	-0.271
17	0.0157	0.0177	0.0190	0.0168	0.0170	0.01724	7.06	86.2	-0.263	-0.274	-0.148
全機関の項目別平均値						0.01799	4.97	89.9			

RSDr: 併行相対標準偏差 (当該調査試験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

(データ・クリーニング後)		該当機関数
最小値 (µg/g)	0.01316	2/17
最大値 (µg/g)	0.02388	0/17
平均値 (µg/g)	0.01799	0/17
分散	0.00000806	0/17
中央値 (メジアン)	0.01802	0/17
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.002839	0/17
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	15.8	1/17
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD _R (%)	22	3/17

表7-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	該当機関数
<70	2/17
>120	0/17
データ・クリーニング	該当機関数
従来方式	2シグマ処理 0/17
ロバスト方式	メジアン・クリーニング 0/17
従来方式	該当機関数
z-スコア <3	1/17
z-スコア 3	0/17

注) 別途、Coc Iran検定 (上側危険率2.5%) およびGurbb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-試験A (低濃度:0.020 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	z-スコア		
	1	2	3	4	5			従来方式	ロバスト方式	Horwitz式
1	0.0200	0.0202	0.0183	0.0196	0.0201	0.01964	3.98	-0.108	-0.243	-0.120
2	0.0203	0.0223	0.0217	0.0218	0.0226	0.02174	4.07	0.728	0.717	0.353
3	0.0220	0.0218	0.0207	0.0214	0.0218	0.02154	2.40	0.648	0.626	0.308
4	0.0134	0.0145	0.0139	0.0131	0.0119	0.01336	7.28	-2.606	-3.115	-1.535
5	0.0158	0.0162	0.0162	0.0179	0.0162	0.01646	5.00	-1.373	-1.697	-0.836
6	0.0189	0.0196	0.0191	0.0183	0.0188	0.01894	2.49	-0.386	-0.563	-0.278
7	0.0211	0.0208	0.0214	0.0205	0.0207	0.02090	1.69	0.393	0.333	0.164
8	0.0179	0.0179	0.0174	0.0188	0.0181	0.01802	2.81	-0.752	-0.984	-0.485
9	0.0370	0.0337	0.0378	0.0378	0.0359	0.03644	4.71	-	-	-
10	0.0230	0.0230	0.0229	0.0252	0.0220	0.02322	5.09	1.316	1.394	0.687
11	0.0204	0.0241	0.0181	0.0231	0.0177	0.02068	13.92	0.306	0.232	0.114
12	0.0186	0.0184	0.0206	0.0196	0.0195	0.01934	4.56	-0.227	-0.380	-0.187
13	0.0196	0.0201	0.0212	0.0194	0.0205	0.02016	3.58	0.099	-0.005	-0.003
14	0.0194	0.0190	0.0187	0.0182	0.0189	0.01884	2.33	-0.426	-0.609	-0.300
15	0.0223	0.0221	0.0223	0.0216	0.0221	0.02208	1.29	0.863	0.872	0.430
16	0.0257	0.0232	0.0222	0.0228	0.0216	0.02310	6.81	1.269	1.339	0.660
17	0.0199	0.0209	0.0216	0.0198	0.0206	0.02056	3.61	0.258	0.177	0.087
全機関の項目別平均値						0.02088	4.45			

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
(2シグマ処理後)

最小値 (µg/g)	0.01336	該当機関数	1/17
最大値 (µg/g)	0.02322	1/17	1/17
平均値 (µg/g)	0.01991		
分散	0.00000632		
中央値 (メジアン)	0.02036		
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.002514		
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	12.6		
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD _R (%)	22		

注) 別途、Coc Iran 検定 (上側危険率2.5%) および Gurbb 検定 (片側危険率1.25%) による棄却検定の結果、Coc Iran 検定で1機関 (コード番号:11)、Gurbb 検定で1機関 (コード番号:9) が該当した。

表8-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	<70	該当機関数	1/17
回収率 (%)	>120	1/17	1/17
従来方式	2シグマ処理	1/17	1/17
ロバスト方式	メジアン・クリーニング	1/17	1/17
従来方式	z-スコア <3	1/16	1/16
	z-スコア	3	0/16

*: 2シグマ処理による除外

表9-1 マラチオン結果一覧-試料B (高濃度:0.60 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	z-スコア		
	1	2	3	4	5			機械別平均値 (µg/g)	従来方式	ロバスト方式
1	0.585	0.561	0.528	0.572	0.561	0.5614	3.76	0.226	-0.171	-0.135
2	0.636	0.612	0.654	0.705	0.629	0.6472	5.50	0.900	0.921	0.724
3	0.585	0.585	0.575	0.565	0.560	0.5740	1.98	0.325	-0.011	-0.009
4	0.269	0.258	0.263	0.241	0.242	0.2546	4.94	-2.181	-	-
5	0.485	0.469	0.474	0.470	0.465	0.4726	1.61	-0.470	-1.302	-1.023
6	0.523	0.510	0.488	0.502	0.476	0.4998	3.67	-0.257	-0.956	-0.751
7	0.644	0.646	0.648	0.635	0.630	0.6406	1.20	0.848	0.837	0.658
8	0.447	0.411	0.415	0.404	0.369	0.4092	6.81	-0.968	-2.110	-1.657
9	1.02	0.948	0.983	0.902	0.929	0.9564	4.82	-	-	-
10	0.600	0.566	0.584	0.603	0.556	0.5818	3.54	0.387	0.088	0.069
11	0.651	0.645	0.650	0.645	0.656	0.6494	0.71	0.917	0.950	0.746
12	0.553	0.564	0.559	0.550	0.572	0.5596	1.57	0.212	-0.194	-0.153
13	0.631	0.681	0.644	0.646	0.726	0.6656	5.78	1.044	1.156	0.908
14	0.631	0.581	0.621	0.549	0.564	0.5892	6.04	0.445	0.183	0.144
15	0.505	0.538	0.506	0.486	0.486	0.5042	4.21	-0.222	-0.900	-0.707
16	0.285	0.264	0.262	0.288	0.252	0.2702	5.77	-2.058	-	-
17	0.636	0.626	0.657	0.651	0.636	0.6412	1.95	0.853	0.845	0.664
全機関の項目別平均値							0.5575	3.76	92.9	

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9-2 機関別平均濃度に係る結果

(2シグマ処理後)		該当機関数
最小値 (µg/g)	0.2546	3/17
最大値 (µg/g)	0.6656	1/17
平均値 (µg/g)	0.5325	
分散	0.01624444	
中央値 (メジアン)	0.5677	
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.1275	
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	23.9	
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD _R (%)	17	

表9-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	該当機関数
<70	3/17
>120	1/17
データ・クリーニング	
従来方式	2シグマ処理
ロバスト方式	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
	0/16

注) 別途、Coc Iran検定 (上側危険率2.5%) およびGurbb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10-1 フェニトロチオン結果一覧-試験A (高濃度: 0.60 µg/g)

コード 番号	併行分析数					RSDr (%)	回収率 (%)	機関別平均値 (µg/g)		z-スコア	
	1	2	3	4	5			従来方式	ロバスト方式		Horwitz式
1	0.468	0.514	0.469	0.482	0.510	0.4886	4.52	81.4	-0.363	-0.279	-0.308
2	0.466	0.472	0.483	0.452	0.387	0.4520	8.41	75.3	-0.680	-0.643	-0.709
3	0.483	0.476	0.459	0.485	0.488	0.4782	2.42	79.7	-0.453	-0.383	-0.422
4	0.167	0.182	0.181	0.176	0.153	0.1718	7.02	28.6	-	-	-
5	0.483	0.500	0.492	0.492	0.492	0.4918	1.22	82.0	-0.336	-0.248	-0.273
6	0.475	0.485	0.463	0.450	0.452	0.4650	3.22	77.5	-0.567	-0.514	-0.566
7	0.672	0.671	0.678	0.658	0.670	0.6698	1.08	112	1.204	1.522	1.677
8	0.393	0.392	0.395	0.414	0.420	0.4028	3.27	67.1	-1.105	-1.132	-1.248
9	0.812	0.733	0.732	0.794	0.724	0.7590	5.37	127	1.976	-	-
10	0.573	0.597	0.590	0.584	0.614	0.5916	2.58	98.6	0.528	0.745	0.821
11	0.514	0.553	0.582	0.602	0.569	0.5640	5.88	94.0	0.289	0.470	0.518
12	0.638	0.568	0.583	0.556	0.533	0.5756	6.84	95.9	0.389	0.586	0.645
13	0.576	0.543	0.547	0.527	0.565	0.5516	3.48	91.9	0.182	0.347	0.382
14	0.592	0.572	0.573	0.536	0.572	0.5690	3.57	94.8	0.332	0.520	0.573
15	0.398	0.375	0.447	0.460	0.442	0.4244	8.51	70.7	-0.919	-0.918	-1.011
16	0.388	0.317	0.285	0.285	0.275	0.3100	14.96	51.7	-1.908	-2.055	-2.264
17	0.666	0.711	0.699	0.665	0.739	0.6960	4.51	116	1.431	1.783	1.964
全機関の項目別平均値						0.5095	5.11	85.0			

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

(2シグマ処理後)	該当機関数
最小値 (µg/g)	0.3100
最大値 (µg/g)	0.7590
平均値 (µg/g)	0.5306
分散	0.01336331
中央値 (メジアン)	0.5217
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.1156
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	21.8
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD _R (%)	17

表10-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	<70	>120
回収率 (%)	3/17	1/17
従来方式	2シグマ処理	1/17
ロバスト方式	メジアン・クリーニング	2/17
従来方式	z-スコア <3	0/16
	z-スコア	3

*: 2シグマ処理による除外

注) 別途、Coc Iran検定 (上側危険率2.5%) およびGurbb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11-1 フェニトロチオン結果一覧-試料B (低濃度:0.020 µg/g)

コード 番号	併行測定回数					RSDr (%)	回収率 (%)	機関別平均値		z-スコア	
	1	2	3	4	5			(µg/g)	従来方式	ロバスト方式	従来方式
1	0.0158	0.0183	0.0156	0.0152	0.0183	0.01664	9.19	83.2	-0.542	-0.983	-0.551
2	0.0216	0.0166	0.0171	0.0165	0.0170	0.01776	12.17	88.8	-0.197	-0.504	-0.282
3	0.0208	0.0198	0.0197	0.0191	0.0196	0.01980	3.13	99.0	0.430	0.370	0.207
4	0.00975	0.00958	0.00854	0.00875	0.00881	0.00909	5.95	45.4	-2.867	-	-
5	0.0158	0.0153	0.0159	0.0143	0.0139	0.01504	5.97	75.2	-1.034	-1.669	-0.935
6	0.0192	0.0191	0.0190	0.0189	0.0177	0.01878	3.26	93.9	0.116	-0.067	-0.038
7	0.0213	0.0214	0.0213	0.0214	0.0211	0.02130	0.57	107	0.892	1.012	0.567
8	0.0172	0.0165	0.0168	0.0163	0.0165	0.01666	2.10	83.3	-0.536	-0.975	-0.546
9	0.0228	0.0238	0.0226	0.0229	0.0235	0.02312	2.19	116	1.452	1.792	1.004
10	0.0200	0.0202	0.0193	0.0174	0.0188	0.01914	5.86	95.7	0.227	0.087	0.049
11	0.0180	0.0209	0.0142	0.0207	0.0144	0.01764	18.46	88.2	-0.234	-0.555	-0.311
12	0.0199	0.0200	0.0198	0.0212	0.0201	0.02020	2.82	101	0.553	0.541	0.303
13	0.0181	0.0174	0.0163	0.0162	0.0177	0.01714	4.96	85.7	-0.388	-0.769	-0.431
14	0.0222	0.0200	0.0217	0.0193	0.0203	0.02070	5.84	104	0.707	0.755	0.423
15	0.0193	0.0184	0.0200	0.0196	0.0187	0.01920	3.39	96.0	0.246	0.113	0.063
16	0.0189	0.0169	0.0178	0.0188	0.0167	0.01782	5.76	89.1	-0.179	-0.478	-0.268
17	0.0223	0.0234	0.0239	0.0216	0.0228	0.02280	3.95	114	1.354	1.655	0.927
全機関の項目別平均値						0.01840	5.62	92.1			

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

(データ・クリーニング後)	該当機関数
最小値 (µg/g)	0.00909
最大値 (µg/g)	0.02312
平均値 (µg/g)	0.01840
分散	0.00001056
中央値 (メジアン)	0.01878
室間再現標準偏差 S _R (µg/g)	0.003249
室間再現相対標準偏差 RSD _R (%)	17.7
室間再現相対標準偏差の予測値PRSD _R (%)	22

注)別途、Coc Iran検定(上側危険率2.5%)およびGurbb検定(片側危険率1.25%)による棄却検定の結果、Coc Iran検定で2機関(コード番号:2および11)、Gurbb検定で1機関(コード番号:4)が該当した。

表11-3 項目別該当機関数

回収率 (%)	該当機関数
<70	1/17
>120	0/17
データ・クリーニング	該当機関数
従来方式	2シグマ処理
ロバスト方式	メジアン・クリーニング
従来方式	z-スコア <3
	z-スコア
	3
	0/17

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

添加農薬	(単位:μg/g)			
	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
低濃度試料	0.020	0.020	0.020	0.020
高濃度試料	0.50	0.50	0.60	0.60

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) - 1/2

[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	公定法通りの一斉試験法 公定法通りの個別試験法		公定法一部変更の一斉試験法 公定法一部変更の個別試験法	その他
[2] 試料採取量				
	5 g	10 g	20 g	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 GPC QuEC HERS法	固相抽出 (オープンカラム含む) および の併用 その他		および の併用 、 および の併用
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 GC/PSA	活性炭 SAX/PSA	ODS (C18) その他	GC/ NH2
[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	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) - 2/2

[5] 標準原液				
1) 純度換算	換算する	換算しない		
2) 1)で	を選択した場合: 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) 調製について	測定ごとに標準品を秤量して標準原液を調製する			
	一定濃度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	101~150
	151~200	201~250	251以上	
[8] 測定				
1) 農薬別質問においてマトリックス添加検量線を選択した場合: 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		そのまま採用する
2) 1)で	あるいは	を選択した場合: 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
	、	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NIは、該当なしを示す。

		コード番号																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
[1]	1)	N	N	3	3	2	3	3	3	2	3	3	2	3	1	3	1	3
	2)	5	5	5	5	2	5	5	5	2	2	5	2	5	1	5	1	5
[2]	試料採取量	2	3	1	4	2	2	2	3	3	2	2	3	3	3	2	3	2
	1)	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2)	2	1	3	2,7	3	2	2	6	3	3	2	3	2	3	2	3	8
	3)	3,7	N	3,5	3,5	3,4	5	3,5	7	5	3,4	3,5	5	3,5	5	3,7	4	7
	1)	2	2	1	1	2	1	2	2	2	2	1	2	2	2	1	3	1
	2)	3	3	3	1	1	1	3	2	3	3	3	3	3	3	1	3	2
	3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	3	1
	4)	1	2	1	1	1	2	1	1	2	1	1	3	2	1	1	3	1
	1)	1	1	2	2	2	2	1	2	1	2	1	2	2	2	2	2	1
	2)	1	1	N	N	N	N	1	N	1	N	1	N	N	N	N	N	1
	3)	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	3	2	2
[6]	1)	2	2	2	2	1	2	2	2	1	1	2	1	2	1	1	2	2
	2)	2	1	2	1	1	1	2	1	1	1	2	1	2	1	1	2	1
	1)	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	1	1	1	2	1
	2)	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2
	3)	3	1	7	7	1	3	1	1	1	1	7	1	6	1	7	1,7	5
	1)	2	2	2	1	1	N	1	N	2	1	2	1,2	1,2	1,2	2	2	N
	2)	1	1	1	1	1	N	1	N	1	1	1	3	1	1	2	1	N
	3)	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	2
	4)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	5)	4	4	2	4	2	3	9	3	7	9	1	9	4	4	4	9	9
	6)	4	5	3	2	1,2,3	2	N	2	1,2,3,4	N	4	N	1	2	4	N	N

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]						
標準品との保持時間の比較 (相対保持時間の比較を含む)						
その他						
[3] 標準品 (各農薬のメーカー)						
富士フイルム和光純薬		関東化学	Dr.Ehrenstor & Co. GmbH			
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。

ダイアジノン	コード番号																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
[1] 測定機器	N	N	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1,2	2	2	2	2	7
[2] 定性の方法	N	N	1,2,3	2,3	1,3	1,2,3	1,3	2,3	2,3	1,3	1,3	1,3	2,3	1,3	1,2,3	2,3	1,2,3
[3] 標準品	1	1	2	2	1	5	1	4	3	3	2	1	1	2	2	1,5	2
[4] 検量線	1,2	2	2	1	1,2	2	4	1,2	1	1	2	2	2	1	2	1	2
	4,5	6	6	4	6	4	15	5	4	4	6	5	6	5	8	4	4
	2	2	4	2	2	1	4	3	2	2	2	2	4	2	2	2	1

クロルピリホス	コード番号																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
[1] 測定機器	N	N	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1,2	2	2	2	2	7
[2] 定性の方法	N	N	1,2,3	2,3	1,3	1,2,3	1,3	2,3	2,3	1,3	1,3	1,3	2,3	1,3	1,2,3	2,3	1,2,3
[3] 標準品	1	3	2	2	1	5	1	1	3	1	2	1	1	2	2	1,5	2
[4] 検量線	1,2	2	2	1	1,2	2	4	1,2	1	1	2	2	2	1	2	1	2
	4,5	6	6	4	6	4	15	5	4	4	6	5	6	5	8	4	4
	2	2	4	2	2	1	4	3	2	2	2	2	4	2	2	2	1

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。

マラチオン	コード番号																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
[1] 測定機器	N	N	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1,2	2	2	2	2	7
[2] 定性の方法	N	N	1,2,3	2,3	1,3	1,2,3	1,3	2,3	2,3	1,3	1,3	1,3	2,3	1,3	1,2,3	2,3	1,2,3
[3] 標準品	4	3	2	2	3	5	1	1	3	3	2	4	3	1	2	1,5	2
[4] 検量線	1,2	2	2	1	1,2	2	4	1,2	1	1	2	2	2	1	2	1	2
	4,5	6	6	4	6	4	15	5	4	4	6	5	6	5	8	4	4
	2	2	4	2	2	1	4	3	2	2	2	2	4	2	2	2	1

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	17
[1] 測定機器	N	N	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1,2	2	2	2	2	1
[2] 定性の方法	N	N	1,2,3	2,3	1,3	1,2,3	1,3	2,3	2,3	1,3	1,3	1,3	2,3	1,3	1,2,3	2,3	1,3
[3] 標準品	6	3	2	2	3	5	1	1	3	1	2	5	1	1	2	1,5	1
[4] 検量線	1,2	2	2	1	1,2	2	4	1,2	1	1	2	2	2	1	2	1	1
	4,5	6	6	4	6	4	15	5	4	4	6	5	6	5	8	4	3
	2	2	4	2	2	1	4	3	2	2	2	2	4	2	2	2	1

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
合計	15	3	10	1	11	0	1	1	4
試験法定性試験	15	3	10	1	11	0	1	1	4
定量試験	2	4	0	0	0	0	0	0	0
試料採取量	5.g	10.g	20.g	その他					
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					
溶媒抽出後の操作方法	液-液分配	固相抽出	併用	GC	併用	GC/PSA	併用	GC/PSA	併用
固相抽出の場合： カラムの種類	シカゲル	活性炭	ODS(C18)	GC/NH2	GC/PSA	SAX/PSA	その他		
標準品種類	農薬混合標準液	個別標準品	併用	その他					
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						
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						
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						

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	1	2	3	4	5	6	7	8	9
合計	17	6	11	17	17	17	17	17	17
標準原液 純度換算	換算する	換算しない							
換算する場合:	標準品の採取量で 調整	検量線作成時の 設定濃度で調整	試験溶液中濃度で 調整						
純度換算実施時点	6	0	0						
調製について	測定ごとに標準品を 秤量して原液を調製	一定濃度を調製し 保管して使用	その他						
標準溶液 中間希釈標準溶液	測定ごとに調製	調製済みを使用	その他						
検量線用標準溶液	測定ごとに調製	調製済みを使用	その他						
検量線 帰式	一次式	二次式	その他						
検量線の採用判断基準	有	無							
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	101~150	151~200	201~250	251以上		
マトリックス添加検量線の場合: 検量線の範囲外となったときの操作 操作を再度行う場合: 試験溶液のマトリックス濃度	検量線を再作成	試験溶液を希釈	そのまま採用						
標準溶液の測定回数	合わせる	合わせない	その他						
試験溶液の測定回数	1回	複数回測定 の平均値	その他						
結果の品質保証	測定開始前	測定終了後	試験溶液測定 の中間	併用	併用	併用	併用	併用	測定しない
結果の品質保証を実施する場合: 測定する溶液の種類	1	2	2	6	0	0	1	0	5
	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	合計								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
定性で使用した測定機器	GC/MS 2	GC/MS/MS 13	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 1	GC/MS/MS 14	GC/FPD 1	GC/FTD(NPD) 0	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 1	LCその他 0	
定性の方法	10	9	15	0	0	0	0	0	
	マスマイトの測定		フラスコイオンの 強度比の確認		標準品との 保持時間の比較				
	その他								
農薬のメーカー	7	6	2	1	2	0	0	0	
	富士フイルム和光純薬		関東化学		Dr. Ehrenstorfer GmbH		シグマアルドリッチ	林純薬工業	その他
検量線作成における原点	検量点として 採用しない		検量点として採用		原点強制通過				
濃度範囲	17	0	0	0	0	0	0	0	
	1~10倍		11~50倍		51~100倍		101倍以上		
濃度の点数	4	11	5	6	8	15	1	0	
	7	4	5	5	8	15	1	0	
検量線の種類	絶対検量線		絶対検量線		内標準法		内標準法		
	(マトリクス非添加)		(マトリクス添加)		(マトリクス非添加)		(マトリクス添加)		
	2	11	1	1	3	0	0	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 2	GC/MS/MS 13	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 1	GC/MS/MS 14	GC/FPD 1	GC/FTD(NPD) 0	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 1	LCその他 0
定性の方法	10	9	15	0	0	0	1	0
	マスハクトルの測定	フラスコイオンの 強度比の確認	標準品との 保持時間の比較	その他				
農薬のメーカー	8	6	2	0	2	0	0	0
	富士フイルム和光純薬	関東化学	Dr. Ehrenstorfer GmbH	シグマアルドリッチ	林純薬工業	その他		
検量線作成における原点	17	0	0	0	0	0	0	0
	検量点として 採用しない	検量点として採用	原点強制通過					
濃度範囲	17	8	11	0	0	1	1	0
	1~10倍	11~50倍	51~100倍	101倍以上				
濃度の点数	4	5	6	8	15	1	1	0
	7	4	5	1	1	0	0	0
検量線の種類	17	2	11	3	0	0	0	0
	絶対検量線 (マトリクス非添加)	絶対検量線 (マトリクス添加)	内標準法 (マトリクス非添加)	内標準法 (マトリクス添加)	標準添加法	その他		

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 2	GC/MS/MS 13	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 1	GC/MS/MS 14	GC/FPD 1	GC/FTD(NPD) 0	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 1
定性の方法	10	9	15	0	0	0	0
	マスのハクトルの測定 フラスコ内の 強度比の確認 標準品との 保持時間の比較 その他						
農薬のメーカー	4	5	5	2	2	0	0
	富士フイルム和光純薬 関東化学 Dr. Ehrenstorfer GmbH シグマアルドリッチ 林純薬工業 その他						
検量線作成における原点	17	0	0	0	0	0	0
	検量点として採用しない 検量点として採用 原点強制通過						
濃度範囲	17	8	11	0	0	1	0
	1~10倍 11~50倍 51~100倍 101倍以上						
濃度の点数	4	7	5	6	8	15	1
	絶対検量線 絶対検量線 絶対検量線 絶対検量線 絶対検量線 絶対検量線 絶対検量線 絶対検量線						
検量線の種類	2	11	1	1	3	0	0
	(マトリクス非添加) (マトリクス非添加) (マトリクス非添加) (マトリクス非添加) (マトリクス非添加) (マトリクス非添加) (マトリクス非添加) (マトリクス非添加)						
	標準添加法 標準添加法 標準添加法 標準添加法 標準添加法 標準添加法 標準添加法 標準添加法						
	その他 その他 その他 その他 その他 その他 その他 その他						
	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	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 13	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 1	GC/MS/MS 14	GC/FPD 2	GC/FTD(NPD) 0	GCその他 0	LC/MS 0	LC/MS/MS 0
定性の方法	10	8	15	0	0	0	0
	マスのハクトルの測定 フラスコ内の 強度比の確認 標準品との 保持時間の比較 その他						
農薬のメーカー	7	4	3	0	3	1	0
	富士フイルム和光純薬 関東化学		Dr. Ehrenstorfer GmbH		シグマアルドリッチ	林純薬工業	その他
検量線作成における原点	17	0	0	0	0	0	0
	検量点として採用しない 検量点として採用 原点強制通過						
濃度範囲	9	10	0	1	1	0	0
	1~10倍 11~50倍 51~100倍 101倍以上						
濃度の点数	3	4	5	6	8	15	1
	1	6	4	5	1	1	0
検量線の種類	2	11	1	3	0	0	0
	絶対検量線 絶対検量線 (マトリクス非添加) 絶対検量線 (マトリクス非添加) 絶対検量線 (マトリクス非添加) 内標準法 (マトリクス非添加) 内標準法 (マトリクス非添加) 標準添加法 (マトリクス添加) 標準添加法 (マトリクス添加) その他 その他						
	複数回答を含む						