

令和 6 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）

食品衛生検査施設等の検査の信頼性確保に関する研究

研究分担報告書

残留農薬分析の外部精度管理に関する研究

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 副所長
研究分担者	大竹 貴光	（国研）産業技術総合研究所 上級主任研究員
研究協力者	中村 圭介	（国研）産業技術総合研究所 主任研究員

研究要旨

食品の安全性を確保するためには、試験・検査等の信頼性の確保が重要であるため、食品衛生法に基づく検査機関には外部精度管理調査への参加が求められている。一方、技能試験に関する国際規格である ISO/IEC 17043 では、技能試験の付与値の不確かさをより小さくする方法として、絶対測定法による決定が挙げられている。そこで、外部精度管理調査試料中の農薬分析のための精確な方法確立し、同調査の信頼性をより向上させることを目的として本研究を行っている。具体的には、「国際単位系にトレーサブルな同位体希釈質量分析法（IDMS）を用いた方法」により得られた信頼性が高い分析値との比較を行うことで、同調査の参加者が、より正確に技能評価できる外部精度管理調査の実現を目指すことが目的である。

今年度は、食品薬品安全センター 秦野研究所がスプレードライヤにより開発した玄米試料中の農薬について、長期の安定性試験を実施して農薬濃度のモニタリングを行った。また、開発する残留農薬分析のための野菜試料の有効性を示すことを目的とし、食品薬品安全センター 秦野研究所がスプレードライヤにより開発するほうれんそう中の農薬に対し、IDMS を用いた方法により正確な分析値を付与した。これにより、試料調製のための噴霧条件決定に寄与した。ここで決定した噴霧条件で調製したほうれんそう試料を用いて、外部精度管理のパイロットスタディを実施することも目的とした。そのための準備として、ほうれんそう試料中の農薬分析を行って得られた結果を基に、試料の均質性および試料中の農薬安定性を評価し、パイロットスタディに用いる試料として問題がないことを示した。また本パイロットスタディでは、参加者の中央値を用いた参照値だけでなく、われわれが IDMS による精確な分析値も参照値として付与した。これにより、より信頼性が高い参加者の技能評価を行うことができた。

A. 研究目的

食品の安全性を確保するためには、試

験・検査等の信頼性の確保が重要である。

そのため、食品衛生法に基づく検査機関

には様々な分析精度管理が求められており、その一つとして外部精度管理調査への参加が求められている。一方、外部精度管理調査を含む多くの技能試験では、付与値として参加機関の分析結果から算出した合意値を採用し、この値を基準として各参加機関の技能評価を行うことが一般的である。これに対し、技能試験に関する国際規格である ISO/IEC 17043: 2010 (JIS Q 17043: 2011) では、付与値の不確かさをより小さくする方法として、絶対測定法による決定が挙げられている。同位体希釈質量分析法 (IDMS) は、分析対象化合物の安定同位体置換化合物 (標識体) を内標準に用いた定量法であり、極めて精確な (正確で精度がよい) 分析を行うことができる方法である。そこで本研究では、同調査の信頼性をより向上させることを目的として、IDMSによる食品中農薬の高信頼性分析を用いた同調査の実施を検討している。

今年度はまず、外部精度管理のパイロットスタディで用いた玄米試料中のクロルピリホス、ダイアジノン、フェニトロチオン、マラチオンを対象とし、長期安定性評価を行った。評価のための分析では、これまでの本研究でIDMSを用いて高精度化した「平成17年1月24日付け食安発第0124001号の通知試験法 (一斉試験法)」により、正確な分析値を付与することで、長期安定性を正しく評価した。また、食品薬品安全センター秦野研究所がスプレードライヤにより開発する残留農薬分析のための野菜試料の有効性を示すために、ほうれんそう試料中のクロルピリホス、ダイアジノン、フェニトロチ

オン、マラチオンを対象とし、同様に正確な分析値を付与することで、試料調製のための噴霧条件決定に寄与することを目的とした。さらに、ここで決定した噴霧条件で調製したほうれんそう試料を用いて、外部精度管理のパイロットスタディを実施することも目的とした。そのための準備として、ほうれんそう試料中の農薬分析を行って得られた結果を基に、試料の均質性および試料中の農薬安定性を評価し、実際のパイロットスタディに使用できるか否かの判断を行った。その後、パイロットスタディ用のほうれんそう試料中農薬に正確な分析値と不確かさを付与し、パイロットスタディの参加機関の分析値を解析した結果と、比較等を行った。

B. 研究方法

(1) 玄米中農薬の長期安定性評価

2022 年度及び 2023 年度に、本研究で分析を行った玄米試料中農薬 (スプレードライヤの噴霧温度は 100 °C の試料) を約 1 年後に分析することで、長期安定性を評価した (今回で 3 年目)。分析には、IDMS を適用した一斉試験法を用いた。

(2) 試料調製の条件検討のための残留農薬検査用ほうれんそう試料の分析

IDMS を適用した一斉試験法を用いて、食品薬品安全センター秦野研究所がスプレードライヤにより開発した残留農薬検査用ほうれんそう試料中の対象農薬を分析した。試料の調製条件は、噴霧温度: 100 °C、懸濁液濃度: 20 %、溶媒のアセトニトリル濃度: 30 vol%であった。得

られた結果は、試料調製における農薬の添加濃度等と比較した。

(3)パイロットスタディのためのほうれんそう試料の均質性評価

ISO Guide35（標準物質－認証のための一般的及び統計的な原則）に基づき、食品薬品安全センター秦野研究所が調製した150本から無作為に選んだ10本について、2回ずつ農薬濃度を分析した。分析法は、IDMSを適用した一斉試験法を用いた。

(4)パイロットスタディのためのほうれんそう試料中農薬の安定性評価

パイロットスタディの試験期間前後における農薬の安定性を評価した。分析には、IDMSを適用した一斉試験法を用いた。

(5)パイロットスタディ用ほうれんそう試料中農薬の値付け

(3)で均質性が確認されたほうれんそう試料中の対象農薬の濃度を分析した。分析には、IDMSを適用した一斉試験法、STQ法を用い、不確かさの算出も行った。

(6)残留農薬含有のほうれんそう試料を用いた外部精度管理調査のパイロットスタディ

30機関から参加申し込みがあった。これらの機関に対して、2025年2月17日に、食品薬品安全センター秦野研究所より、試験試料を冷凍便により送付した（2025年2月19日着とした）。参加機関は、独立した分析（試料の抽出及び精製、GC/MS等による機器測定等）を2回行い、得られた結果と、適用した分析方法（機器の校正に用いた校正用標準、抽

出・精製法、測定法等）を報告することが求められた。最終的に30機関が、分析結果を報告した。

1. 試料基材および試薬

(1) 試料

①玄米分析

食品薬品安全センター秦野研究所がスプレードライヤにより開発した、残留農薬検査用玄米試料（噴霧温度は100℃）を用いた。

②ほうれんそう試料

試料調製の条件検討のための分析では、食品薬品安全センター秦野研究所がスプレードライヤにより開発した残留農薬検査用ほうれんそう試料（噴霧温度：100℃、懸濁液濃度：20%、溶媒のアセトニトリル濃度：30 vol%）を分析対象とした。またパイロットスタディに関する分析でも、食品薬品安全センター秦野研究所がスプレードライヤにより開発した残留農薬検査用ほうれんそう試料（噴霧温度：100℃、懸濁液濃度：20%、溶媒のアセトニトリル濃度：30 vol%）を用いた。

(2) 標準品

測定対象農薬の高純度標準品として、富士フイルム和光純薬製ダイアジノン、フェニトロチオン、マラチオン（以上TraceSure）、クロルピリホス(Traceable Reference Material)を用いた。標識体の標準品として、林純薬工業製クロルピリホス- d_{10} 、フェニトロチオン- d_6 、Toronto Research Chemicals製マラチオン- d_6 とダイアジノン- d_{10} を用いた。シリジスパイク標準品としてジーエルサイ

エンス製アラクロールを用いた。

(3) 試薬

アセトニトリル (AN)、アセトン (Ac)、トルエン (To1)、メタノール (Me)、無水 Na_2SO_4 は関東化学製ポリ塩化ビフェニル・残留農薬分析用を用いた。QuEChERS 法で用いた分散固相剤は、Supel QuE チューブ (無水 MgSO_4 : 150 mg, PSA: 50 mg, C18: 50 mg, 活性炭: 50 mg; シグマアルドリッチ) を用いた。他の試薬は試薬グレードを用い、水は超純水を用いた。

2. 検量線溶液、内標準溶液、シリンジスパイク溶液

質量比混合法によって以下の溶液を調製した。

(1) 玄米中農薬の長期安定性評価用

クロルピリホス- d_{10} 、ダイアジノン- d_{10} 、フェニトロチオン- d_6 、マラチオン- d_6 を含む Ac 溶液を調製し、内標準溶液 A とした。アラクロールを Ac に溶解した溶液を調製し、さらにこの一部を Ac に希釈してシリンジスパイク溶液 A を調製した。一方、クロルピリホス、ダイアジノン、フェニトロチオン、マラチオンを Ac に溶解させ農薬混合溶液 A を調製した。さらに、農薬混合溶液 A、内標準溶液 A、アラクロール溶液 A、Ac を混合することにより、検量線溶液 A を調製した。検量線溶液 A の各成分濃度は、3(1) に示す前処理法によって、玄米試料を処理して得られる試料溶液中の各農薬濃度と等しくなるように調製した。

次に、あらかじめ分析対象農薬とその標識体含有しないことを確認したほう

れんそう試料を 3(1) に示す前処理法によって処理した。得られたブランク溶液を窒素気流で乾固し、前述の検量線溶液 A に溶解させることにより、マトリックスマッチ検量線溶液 A を調製した。

(2) 試料調製の条件検討、及びパイロットスタディのための均質性および安定性の評価並びに値付けを目的としたほうれんそう試料の分析用

(1) と同様に、内標準溶液 B、農薬混合溶液 B、アラクロール溶液 B、検量線溶液 B、マトリックスマッチ検量線溶液 B を調製した。なお、検量線溶液 B 中の各成分濃度は、3(2) と 3(3) に示す前処理法によって残留農薬含有ほうれんそう試料を処理して得られる試料溶液中の各農薬濃度と等しくなるように調製した。

3. 分析方法

玄米中農薬の長期安定性評価の一斉試験法による評価では分析法 1 (一斉試験法) を、ほうれんそう試料中農薬の分析では分析法 2 (一斉試験法)、3 (STQ 法) を用いた。

(1) 分析法 1 (一斉試験法、玄米試料の分析)

玄米試料 3 g に内標準溶液 A 0.4 mL を加えて静置した。これに水 10 mL を加えて 15 分静置した後、AN 25 mL を加えて細砕し、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物に AN 10 mL を加えて細砕した後、吸引ろ過した。これに NaCl 10 g と 0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) 20 mL を加え、10 分間振とうした。その後、あらかじめ AN 10 mL でコンディショニングした Agilent Technologies 製 Bond Elut C18 固相抽出カートリッジ (1 g) を

用いて、振とうによって得られたAN層とAN2 mLを通液する処理を行った。得られた処理液を無水Na₂SO₄によって脱水し濃縮・乾固した後、AN/Tol (3:1) 混液 2 mLに溶解した。Supelco製ENVI-Carb/LC-NH₂固相抽出カートリッジ (500 mg/500 mg) をAN/Tol (3:1) 混液10 mLでコンディショニングした後、前述の抽出液を注入し、さらにAN/Tol (3:1) 混液20 mLを注入した。全溶出液を乾固して得られた残さをアラクロール溶液A 0.5 mLに溶解させ、試料溶液とした。

試料溶液中の対象農薬を、GC/MSによって測定した。測定条件は以下の通りである。装置：7890/5975c GC/MSシステム (Agilent Technologies製)、カラム：DB-5ms (30 m×0.25 mm、膜厚0.25 μm、Agilent Technologies製)、カラム温度：50 °Cで2分間保持した後、+20 °C/分で160 °Cまで昇温し、さらに+7 °C/分で300 °Cまで昇温し、10分間保持、注入口温度：250 °C、検出器温度：230 °C (イオン源)、注入方式：スプリットレス、キャリアガス：ヘリウム、注入量：1 μL、イオン化条件：EI、定量に用いた*m/z*：314 (クロルピリホス)、324 (クロルピリホス-*d*₁₀)、304 (ダイアジノン)、314 (ダイアジノン-*d*₁₀)、277 (フェニトロチオン)、283 (フェニトロチオン-*d*₆)、285 (マラチオン)、291 (マラチオン-*d*₆)、160 (アラクロール)。

(2) 分析法2 (一斉試験法、ほうれんそう試料の分析)

ほうれんそう試料0.5 gに内標準溶液B0.4 mLを加えて静置した。これに水10 mLを加えて15分静置した後、AN25 mLを加え

て細砕し、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にAN10 mLを加えて細砕した後、吸引ろ過した。これにNaCl10 gと0.5 mol/Lリン酸緩衝液 (pH7.0) 20 mLを加え、10分間振とうした。AN層を無水Na₂SO₄によって脱水し濃縮・乾固した後、AN/Tol (3:1) 混液 2 mLに溶解した。Supelco製ENVI-Carb/LC-NH₂固相抽出カートリッジ (500 mg/500 mg) をAN/Tol (3:1) 混液10 mLでコンディショニングした後、前述の抽出液を注入し、さらにAN/Tol (3:1) 混液20 mLを注入した。全溶出液を乾固して得られた残さをアラクロール溶液B 0.5 mLに溶解させ、試料溶液とした。

試料溶液中の対象農薬を GC/MS によって測定した。測定条件は、分析法 1 と同じであった。

(3) 分析法3 (STQ法、残留農薬含有のほうれんそう試料の分析)

残留農薬検査用ほうれんそう試料 0.5 g に内標準溶液 B0.4 mL を加えて静置した。水 10 mL を加えてさらに 15 分間静置し、AN10 mL を加えて 1 分間振とう (手振り) した。これに 4 g の MgSO₄、1 g の NaCl を加え、1 分間振とう (手振り) した。この抽出液を 3500 rpm で 5 分間遠心分離し、上澄み液 1 mL を分取し、あらかじめ Ac2 mL と AN2 mL でコンディショニングしたアイスティサイエンス製 C18 50 mg 固相抽出カートリッジを用いて通液し、AN0.2 mL で溶出した。得られた処理液に Tol10.4 mL を添加し、その試料を Ac2 mL と Tol1/AN (1:3)2 mL でコンディショニングしたアイスティサイエンス製 GCS-20 mg/PSA-30 mg により精製した (溶出には Tol1/AN (1:3)0.6 mL)。溶出

液を乾固して得られた残さをアラクロール溶液 B 0.5 mL に溶解させ、試料溶液とした。

試料溶液中の対象農薬を GC/MS によって測定した。測定条件は、分析法 1 と同じであった。

4. 評価方法

(1) 農薬濃度の算出

3 で示した分析方法で得られた結果を基に、以下の式によって農薬濃度を算出した。

$$C = F_e \times \frac{R_s}{R_c} \times \frac{M_c \times C_c \times P \times M_{sp(s)}}{M_s \times M_{sp(c)}} \quad (1)$$

ここで、 C ：試料中の農薬濃度、 F_e ：前処理の精度に関わる係数(= 1)、 R_s ：試料溶液測定における分析対象農薬の標識体に対する面積比、 R_c ：検量線溶液の測定における分析対象農薬の標識体に対する面積比、 M_c ：検量線溶液中の農薬混合液の質量、 C_c ：農薬混合液中の測定対象農薬の高純度標準品の濃度、 P ：分析対象農薬の高純度標準品の純度、 $M_{sp(s)}$ ：試料に添加した内標準溶液の質量、 M_s ：試料量、 $M_{sp(c)}$ ：検量線溶液中の内標準溶液の質量、である。

(2) 玄米中農薬の長期安定性評価

式(1)に準じて一斉試験法（分析法 1）による分析値を算出した。得られた結果は、2022 年及び 2023 年に得られた農薬の分析結果と比較した。

(3) 試料調製の条件検討のための残留農薬検査用ほうれんそう試料の分析

一斉試験法を用いて、食品薬品安全センター秦野研究所がスプレードライヤに

より開発した残留農薬検査用ほうれんそう試料中の対象農薬を分析した（試料の調製条件は、噴霧温度：100 °C、懸濁液濃度：20 %、溶媒のアセトニトリル濃度：30 vol%）。得られた結果は、昨年度までの結果や試料調製における農薬の添加濃度等と比較した。

(4) パイロットスタディに用いるほうれんそう試料の均質性評価

式(1)に準じて一斉試験法（分析法 2）による分析値を算出した。得られた分析結果を分散分析して、農薬濃度の瓶間のばらつきを評価した。また、均質性に関する標準不確かさは ISO Guide 35: 2017 に従って求めた。

(5) パイロットスタディに用いるほうれんそう試料中の農薬の安定性評価

式(1)に準じて一斉試験法（分析法 2）による分析値を算出した。パイロットスタディの試験期間の前後における定量結果を比較して、各農薬の安定性を評価した。

(6) パイロットスタディ用ほうれんそう試料中農薬の値付け

不確かさは、式(1)の各項について評価した。校正用標準液やサロゲート溶液は分析法 2, 3 を通じて同一のものを使用したため、式(1)における M_c 、 C_c 、 $M_{sp(c)}$ は分析法間で共通である。そこで、これらの不確かさの合成標準不確かさを $u(C_{com})$ とした。一方、 F_e 、 R_s/R_c 、 $M_{sp(s)}$ 、 M_s は適用した分析法あるいは測定毎に異なるために、これらの合成標準不確かさを $u(C_{ind,1})$ 、 $u(C_{ind,2})$ とした。ここで、添字の番号は分析法を示し、1 は一斉試験法、2 は STQ 法とした。 $u(C_{ind,1})$ 、

$u(C_{ind,2})$ の逆数を重みとして、一斉試験法と STQ 法の平均値 C_{av} と、あわせて分析法毎に依存する項目の合成標準不確かさ $u(C_{ind})$ を算出した。一斉試験法と STQ 法の結果の違いに関する不確かさ $u(F_{method})$ として、一元配置分散分析により分析法間の標準偏差を求めた。さらに、 $u(C_{com})$ 、 $u(C_{ind})$ 、 $u(F_{method})$ を合成することにより、重み付き平均値の不確かさ $u(C_{av})$ を求めた。

(6) ほうれんそう試料を用いた外部精度管理調査のパイロットスタディ

パイロットスタディの参加機関から得られた分析値を基に算出した中央値を、参照値として求めた。

(倫理面への配慮)

食の安全・安心に係わる研究であり、特に倫理面への配慮を必要としなかった。実験者および環境への配慮としては、特に有害な溶媒（ベンゼン等）を使用しなかった。

C. D. 研究結果および考察

(1) 玄米中農薬の長期安定性評価

今回得られた結果と、2022 年度及び 2023 年度に得られた結果を図 1 に示す。これより、ダイアジノンとクロルピリホスは濃度が減少傾向であり、フェニトロチオンは今年度に特に濃度が減少したことがわかった。一方、マラチオンも濃度が減少しているようにも思えるが、分析のバラツキの範囲内である可能性もあり、これまでの結果からは濃度減少しているかどうかを明確に判断できないと考えられる。以上から、もし技能試験後に

玄米試料を精度管理用試料として使用する場合、例えば分析値の保証はせずに均質な精度管理試料として使用してもらう等であれば、使用可能であると考えられる。

(2) 試料調製の条件検討のための残留農薬検査用ほうれんそう試料の分析

食品薬品安全センター秦野研究所より提供された残留農薬検査用ほうれんそう試料（試料の調製条件は、噴霧温度：100 °C、懸濁液濃度：20 %、溶媒のアセトニトリル濃度：30 vol%）の 4 種類に含まれる対象農薬を、一斉試験法によって分析した。得られた結果を表 1（マトリックスマッチ検量線を使用）に示す。食品薬品安全センター秦野研究所によると、添加濃度はクロルピリホス：0.1 mg/kg、ダイアジノン：0.4 mg/kg、フェニトロチオン、マラチオン：0.2 mg/kg であった。本研究で得られた結果（表 1）を用いて、調製時の回収率を計算した結果を表 2 に示す。これより、スプレードライヤの添加濃度に対する回収率の範囲は、51 %から 67 %であった。昨年度も、スプレードライヤの条件検討を行ったが、回収率に多少の差は見られたものの、問題になるような低い回収率となる結果はなかった。そこで、試料のハンドリングや収量が良い条件を優先に選択するのが適切であると考え、パイロットスタディに用いる試料は、噴霧温度：100 °C、懸濁液濃度：15 %、溶媒のアセトニトリル濃度：30 vol%の条件で調製することとした。

(3) パイロットスタディに用いるほうれんそう試料の均質性評価

得られた分析結果を図 2 に示す。この結果を分散分析したところ、すべての対象農薬の瓶間濃度に統計的な有意差は見られず、試料が均質であることが示された。また、分散分析の結果を基に、瓶間

均質性標準偏差 $s_{bb} \left(= \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n} \right)$ と

測定 の ば ら つ き に 由 来 す る u_{bb}

$\left(= \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt{\frac{2}{v_{MS_{within}}}} \right)$ を求めたところ、

表 3 の通りであった。この結果から、均質性試験の不確かさは 0.49 % から 1.38 % と十分に小さく、パイロットスタディに用いるためには問題ない品質であることが示された。

(4)パイロットスタディに用いるほうれんそう試料中の農薬の安定性評価

得られた結果を表 4 に示す。この結果より、今回対象としたすべての農薬に対して、有意な濃度減少は見られなかった。よって、試験期間中の安定性に問題ないことが示された。

(5)パイロットスタディ用ほうれんそう試料中農薬の値付け

各分析法によって得られた結果を用いて算出された、IDMS による精確な参照値と拡張不確かさを表 5 に示す。この値と、参加者の中央値を用いて算出された参照値の比較を、以下の(6)で行う。

(6) 残留農薬含有のほうれんそう試料を用いた外部精度管理調査のパイロットスタディ

参加者の中央値を用いて算出された参照値を、表 6 に示す。表 5 に示した、IDMS によって得られた参照値と比較すると、マラチオンを除いて、おおよそ一致

していた。マラチオンの分析値の差の原因は、マトリックス効果や校正用標準溶液の種類の違い等が考えられたが、詳細は今後の検討が必要である。

E. 結論

IDMS を用いて高精度化した一斉試験法によって、玄米試料中農薬の長期安定性を評価した。今回が 3 年目であるが、引き続きモニタリングを行う予定である。また同方法により、食品薬品安全センター秦野研究所が調製したほうれんそう試料中農薬に精確な分析値を付与した。これは、スプレードライヤの噴霧条件を決定するための重要なデータとなった。決定した噴霧条件によって調製した、ほうれんそう試料を用いた外部精度管理のパイロットスタディでは、まず試料中農薬の均質性と安定性を評価した。その結果、パイロットスタディに用いるには、十分優れた品質であったことが示された。またパイロットスタディにおいては、参加者の中央値を用いた参照値だけでなく、われわれが IDMS による精確な分析値も参照値として付与した。これにより、より信頼性が高い参加者の技能評価を行うことができた。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) Otake, T., Nakamura, K., Hirabayashi, N., and Watanabe, T.: A reliable quantification of

organophosphorus pesticides in brown rice samples for proficiency testing using Japanese official analytical method, QuEChERS, and modified QuEChERS combined with isotope dilution mass spectrometry. Journal of Pesticide Science, 49, 179-185 (2024)

2. 学会発表

1) 大竹貴光、中村圭介、平林尚之、渡辺卓穂：技能試験の玄米試料に含まれる有機りん系農薬に対する信頼性が高い定量値の付与、第47回農薬残留分析・第41回農薬環境科学合同研究会、徳島、2024

2) 中村圭介、大竹貴光、羽成修康、平林尚之、渡辺卓穂：スプレードライヤを用いて調製した玄米試料中の有機りん系農薬を対象とした超臨界流体抽出法の評価、日本食品衛生学会第120回学術講演会、愛知、2024

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

表1 一斉試験法によって得られた残留農薬検査用ほうれんそう試料中の農薬濃度
(平均値±標準偏差, n=3, mg/kg)

対象農薬	調製条件
	噴霧温度: 100 °C、懸濁液濃度: 20 %、 溶媒のアセトニトリル濃度: 30 vol%
クロルピリホス	0.051±0.0005
ダイアジノン	0.210±0.001
フェニトロチオン	0.129±0.001
マラチオン	0.134±0.004

表2 一斉試験法の分析結果を基にしたほうれんそう試料調製時の回収率
(平均値, n=3, %)

対象農薬	調製条件
	噴霧温度: 100 °C、懸濁液濃度: 20 %、 溶媒のアセトニトリル濃度: 30 vol%
クロルピリホス	50.9
ダイアジノン	52.4
フェニトロチオン	64.3
マラチオン	67.1

表3 均質性評価試験における s_{bb} と u_{bb} (相対値)

対象農薬	s_{bb}	u_{bb}
クロルピリホス	—	0.00769
ダイアジノン	—	0.00491
フェニトロチオン	—	0.00705
マラチオン	—	0.01375

表4 ほうれんそう試料中農薬の安定性評価 (平均値±標準偏差, n=4, mg/kg)

対象農薬	分析日: 2025/1/29	分析日: 2025/4/1
クロルピリホス	0.071±0.001	0.070±0.002
ダイアジノン	0.248±0.001	0.249±0.001
フェニトロチオン	0.141±0.001	0.141±0.001
マラチオン	0.126±0.001	0.128±0.003

表5 IDMSによるほうれんそう試料中農薬の精確な参照値 (mg/kg)

対象農薬	参照値±拡張不確かさ
クロルピリホス	0.071±0.004
ダイアジノン	0.250±0.009
フェントロチオン	0.141±0.005
マラチオン	0.126±0.007

(参照値の不確かさは、合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から決定された拡張不確かさであり、約95 %の信頼の水準をもつと推定される区間を示す)

表6 参加機関の分析結果から算出した参照値 (mg/kg)

対象農薬	参照値± <i>NIQR</i>
クロルピリホス	0.080±0.012
ダイアジノン	0.246±0.030
フェントロチオン	0.153±0.024
マラチオン	0.154±0.021

(参照値には中央値を用いた。また*NIQR*は、正規四分位数範囲を示す)

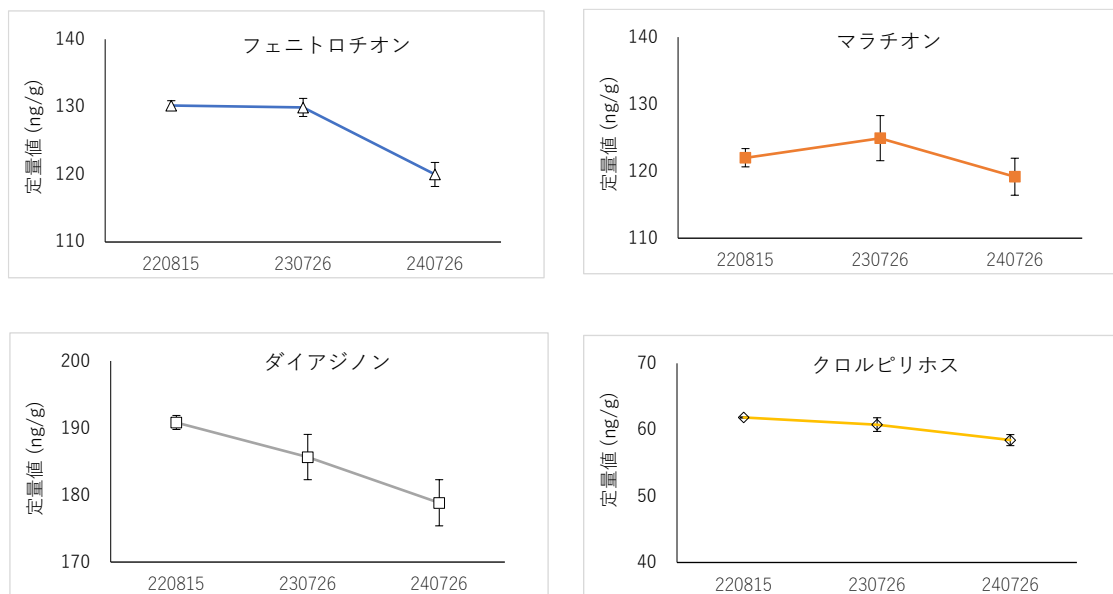


図1 玄米中農薬の長期安定性評価の結果

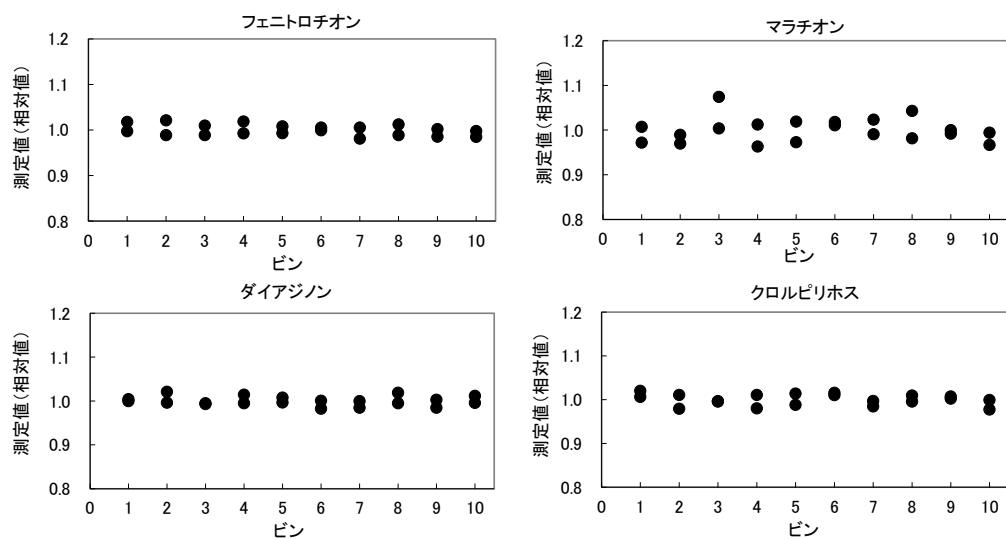


図2 均質性評価試験の結果