

令和7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

総括研究報告書

研究代表者 渡辺 卓穂 一般財団法人食品薬品安全センター 秦野研究所 副所長

研究要旨

輸入食品や国内食品の流通段階で健康危害リスクを及ぼすような種々の有害物質等を監視するために、行政検査は国民の食生活の安全を担保している。検査において、誤判定を避けるために、各検査機関では分析値の信頼性確保が必須である。現在、食品の輸出の促進と輸入の増加により、誤判定の回避は輸出入国間での係争を回避するためにも重要である。これまで我々は、検査の信頼性を確保するために外部精度管理調査を検査施設に提供しており、ISO/IEC 17043認定取得をできたことで国際的にも認められた技能試験提供者となった。この外部精度管理調査（技能試験）を継続的に検査施設に提供することで、各検査機関の検査結果において信頼性の維持に寄与することができる。外部精度管理プログラムは、検査されているすべての項目に対して開発されていることが理想であるが、調査試料作製の困難さから、一部の検査項目についてしか開発されていない。新規の外部精度管理調査の開発を困難にしている要因は試料の安定性や均質性を担保することの技術的課題にある。本研究では、外部精度管理調査プログラムの改善と開発を目的に、これまで、均質で安定な外部精度管理調査試料の開発にスプレードライヤを用いることが有用であることを見出した。そこで、今年度は、1. 外部精度管理調査プログラム用適正試料の改善と開発に関する研究（梶原研究分担）では、大量作製をするために水系の開放型スプレードライヤを用いて、玄米粉を基材として残留農薬検査用試料を作製して課題5に供与した。また、基材に鶏むねパウダーを用い、カドミウム、鉛、ヒ素を添加した重金属検査用試料も水系の開放型スプレードライヤで作製し、課題3に供与した。さらに、同様の基材で37種の動物用医薬品を含む試料を作製し、課題2に供与した。器具・容器包装では、試料基材にABSペレット、測定対象物質をカドミウム及び鉛、溶解溶媒にジクロロメタンを用いてカドミウムおよび鉛で基準値付近の異なる濃度となるように添加して作製したシート状試料を用いて室間共同試験（パイロットスタディ）を実施した（参加数 25機関）。微生物検査については、食中毒患者数が多いウェルシュ菌検査の現状を掌握するために、50機関参加のもとパイロットスタディを実施し、参加した50機関のうち、49機関が正しく判定したが、試験法により検出感度が大きく違うことが確認できた。2. 食品添加物試験法及び動物用医薬品試験法の開発に関する研究（今井研究分担）では、動物用医薬品37成分を浸漬添加した鶏肉のスプレードライ試料について分析法を検討し、均質性及び安定性を確認し、外部精度管理調査のパイロットスタディを実

施した。品質評価の結果、パイロットスタディ対象4成分（スルファジミジン等）で均質性及び安定性に問題はなく、109日間使用可能と判断した。パイロットスタディでは、試料を14機関に配布し、報告値を検証した。その結果、本試料は「水の存在で抽出回収が改善する」特性を有すると判断し、グループごとに報告値を評価した。今後は長期使用に向け、浸漬条件の最適化及び安定性確認を継続する必要がある。3. 重金属類試験法の改良と妥当性評価に関する研究（新矢研究分担）では、スプレードライヤを用いて粉末肉を基材とするパイロットスタディ用試料を作製し、品質評価を行った。脂肪分の少ない鶏むね肉を基材とすることで均質な試料が得られ、またICP-MS測定時に適切な内標準元素を用いることで、試料に含有する微量成分の影響を除外できた。均質性試験を実施した結果、対象とした鉛、カドミウム、ヒ素の均質性に問題がなく、本試料がパイロットスタディに適用可能であることを示した。4. 下痢性貝毒検査の試験所間比較に関する研究（鎗田研究分担）では、令和6年度までに確立した下痢性貝毒の定量法に標準添加法と内部標準法を適用してさらに高精度化した。さらに、この方法を用いて調査試料の安定性評価試験を実施するとともに、パイロットスタディを実施した。5. 残留農薬分析の外部精度管理に関する研究（大竹研究分担）では、課題1で作製した玄米試料中の農薬7種にIDMSを用いて分析値を付与し、スプレードライヤ作製条件を評価した。

研究分担者名＝梶原三智香（（一財）食品薬品安全センター秦野研究所室長）、今井浩一（埼玉衛生研究所化学検査室長）、新矢将尚（（地独）大阪健康安全基盤研究所衛生化学部食品安全課課長）、鎗田 孝（茨城大学応用生物学部（農学部）教授、大竹貴光（（国研）産業技術総合研究所研究グループ長）

A. 研究目的

輸入食品や国内食品の流通段階で健康危害リスクを及ぼすような種々の有害物質等を監視するために、行政検査は国民の食生活の安全を担保している。検査において、誤判定を避けるために、各検査機関では分析値の信頼性確保が必須である。現在、食品の輸出の促進と輸入の増加より、誤判定の回避は輸出入国間での係争を回避するためにも重要である。これまで申請者は、検査の信頼性を確保するために外部精度管理調査を

検査施設に提供しており、ISO/IEC 17043 認定取得をできたことで国際的にも認められた技能試験提供者となった。この外部精度管理調査（技能試験）を継続的に検査施設に提供することで、各検査機関の検査結果において信頼性の維持に寄与することができる。

外部精度管理調査プログラムは、検査されているすべての検査項目に対して開発されていることが理想であるが、調査試料作製の困難さから、一部の検査項目についてしか開発されていない。新規の外部精度管理調査の開発を困難にしている要因は、試料の安定性や均質性を担保することの技術的課題にある。本研究では、外部精度管理調査プログラムの改善と開発を目的に、これまで、均質で安定な外部精度管理調査用試料の開発にスプレードライヤを用いることが有用であることを見出した。この粉体工

学技術を残留農薬検査用試料作製に応用検討し、新規の基材開発を1〜3年を通して行い、学術的に有用な方法を確認する。微生物学検査では、基材の改善を行い、新規の検査項目を開発すると共に対象菌の検出下限値を掌握する。また、新たに、調査項目になかった器具・容器包装の検査項目の基礎検討を行う。さらに、食品添加物、貝毒及びアレルギー物質検査試料を検討し、開発されたこれらの調査試料は研究分担において外部精度管理調査パイロットスタディとして最終年までに実施し、実行可能性を検討する。

これらの研究は、リスク管理をより堅実なものとし、健康危害の未然防止や食品の輸出入の係争回避に直結する成果が期待でき、検査機関においては、ISO/IEC 17025 認定取得の補助となる。従って、現在の食品流通において必要かつ早急に着手すべきである。実施する5つの研究課題は、互いに密接に連携し、相互に研究成果をフィードバックし進行することが特色である。

B. 研究方法

1 外部精度管理調査プログラム用適正試料の改善と開発に関する研究（梶原研究分担）

1.1 スプレードライヤを用いた残留農薬、重金属及び残留動物用薬検査用試料の開発：

残留農薬検査用試料は玄米粉を用い、20%懸濁溶液は、玄米粉1 kgを精製水4 Lに懸濁させたものを2回作製し、合わせてスプレードライヤに供した。また、重金属検査用試料は鶏肉パウダーを用い、10%懸濁溶液は、鶏肉パウダー0.5 kgを精製水4.5 Lに懸濁させたものを2回作製し

合わせてスプレードライヤに供した。また、鶏肉むねパウダーは10%懸濁溶液としてスプレードライヤに供した。さらに、残留動物薬検査用試料は鶏肉パウダーを用い、20%懸濁溶液は鶏肉パウダー1 kgを精製水4 Lに懸濁させたものを2回作製し合わせてスプレードライヤに供した。また、大量に作製するために装置にOC-16を用いて作製を行った。すなわち4kgの鶏肉むねパウダーは20%懸濁溶液20Lを精製水で2倍に希釈し10%懸濁溶液40Lとしてスプレードライヤに供した。

上記3試料の作製には研究開発用の開放型のスプレードライヤCL-8iを用いた。アトマイザにはロータリー式を用い、ディスクはMC-50型を使用し、OC-16にはMC-65を用いた。回転数は20000 rpmに、入口温度は残留農薬検査用試料では160℃に、重金属検査用試料及び残留動物薬検査用試料は180℃に設定し、作製した。試料は平均粒子径を測定し、顕微鏡下で粒子の観察を行った。得られた残留農薬検査用試料は課題5に、重金属検査用試料は課題3に、残留動物薬検査用試料は課題2に供与した。

1.2 器具・容器包装の原材料の材質別規格に関する調査試料作製検討：

食品衛生法において一般規格となるプラスチックの材質ポリマーについて、昨年度はABSペレットのシート状試料を作製し、パイロットスタディとして室間共同試験を行った。その検討結果より、外部精度管理用調査試料として各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し、十分に適用できることが示唆された。今年度は理論作製濃度を変えて昨年度と同様に試料

を作製し、パイロットスタディとして室間共同試験を行った。なお、今年度は、理論作製濃度を基準値付近の高濃度に設定したことから、昨年度と同様に調査試料の品質評価として1個の作製容器内（1シート）のカドミウムおよび鉛の均質性の確認試験、また、10個の作製容器間（10シート）のカドミウムおよび鉛の均質性および安定性の確認試験を行うと同時にジクロロメタンの残留溶媒測定を実施した。

試料基材にABSペレット、作製容器にステンレス製バット、添加に用いる標準品はSPEX製カドミウム及び鉛（いずれも5000 µg/g、Base Oil 75）、溶解溶媒には、ジクロロメタンを用いた。

1.3 ウェルシュ菌検査用試料の開発：

ウェルシュ菌検査用調査試料の開発として、パイロットスタディを実施した。

調査試料は野菜のポタージュを基材とした。ウェルシュ菌陰性、陽性菌株を個別に添加した2種の調査試料について、事前に1か月間の冷凍保存で安定していることを確認してから同一ロットの資材で配付用調査試料を作製した。なお配付用調査試料は配付前の均質性確認、報告期限後の安定性確認で調査試料の品質評価を実施した。50機関の検査機関に配付した後、報告値の回収および解析を実施した。

2 食品添加物試験法及び動物用医薬品試験法の開発に関する研究（今井研究分担）

パイロットスタディ調査用試料を分析するため、厚生労働省の発出したHPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法Ⅲ（畜水産物）を基に、試料採取量や、吸引ろ過におけるけいそう土の効果等について検討し

た。検討した分析法の妥当性は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性ガイドライン」に準じて確認した。

作製した調査用試料の均質性は、調査用試料を作製・発送するまでの間に全調査用試料から無作為に10容器を抽出し、各容器2部位を測定し、一元分散分析して判断した。なお、均質性試験の結果を安定性試験の0日間のものとした。調査用試料の安定性については、報告期限日以降である109日目に残存試料10容器を分析し、0日間結果と比較して判定した。

パイロットスタディは、14機関の参加機関に対して実施した。報告は、スルファジミジン、スルファメトキサゾール、エンロフロキサシン及びオキシリン酸の4項目のうち、スルファジミジンを含む1項目以上とした。報告結果は、算術平均値、標準偏差及び相関図等を用いて評価した。

調査用試料の浸漬効果を検証するため、調査用試料1gから試験溶液を調製し、ピーク面積を比較した（ $n=2$ ）。条件は、①非浸漬で抽出、②水4 mLで15分浸漬後に抽出、③抽出溶媒4 mLで15分浸漬後に抽出の3パターンとした。抽出は、抽出溶媒10 mLで2回抽出して濃縮・定容した溶媒抽出液を作製し、残渣を同条件でさらに2回抽出して2次及び3次抽出液も作製した。抽出溶媒は水、メタノール、アセトニトリル、各種混液、ヘキサン飽和アセトニトリル、酢酸エチル等、計8種を用いた。

3 重金属類試験法の改良と妥当性評価に関する研究（新矢研究分担）

(1) パイロットスタディ用試料の作製

鶏肉パウダーおよび鶏むね肉パウダーを

基材とし、スプレードライヤを用いてパイロットスタディ用試料を作製した。試料には Pb、Cd、As を添加し、設定濃度はそれぞれ 0.10mg/kg、0.05mg/kg、0.50mg/kg とした。これらの作製試料は、課題 1 より供与された。試料の均質性確認は一元配置分散分析により評価した。

(2) マイクロウェーブ分解—ICP 質量分析法

試料をテフロン製分解容器に採り、硝酸および過酸化水素水を加えてマイクロウェーブ分解装置により加熱分解した。試料分解液を室温まで冷却後、超純水を加えて定容したものを試験原液とし、適宜希釈して測定液とした。ICP-MS による定量は内標準法で行い、標準モード (No Gas モード)、コリジョンモード (He モード)、およびリアクションモード (H₂ モード) で検討した。内標準元素は、Pb については Tl、Cd については In、As その他については Y または Rh を使用した。

(3) 分析妥当性の再評価

3 種の認証標準物質 (Bovine Liver、Pig Kidney、Bovine Muscle) を用いて分析妥当性の評価を行った。ICP-MS の内標準元素として、Pb の測定には Tl を、Cd の測定には In を、As その他の測定には Rh をそれぞれ使用した。妥当性評価は、分析者 2 名が併行数 2 で 3 日間の枝分かれ試験で実施した。「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に従って、一元配置の分散分析により真度、併行精度および室内再現精度を求めた。

4 下痢性貝毒検査の試験所間比較に関する研究 (鎗田研究分担)

4.1 貝毒分析法の高精度化

抽出過程における OA 群の回収率の補正や LC-MS/MS 測定におけるマトリックス効果の影響の補正のために、昨年度までに確立した本法に標準添加法を適用した。

ホタテガイ試料 (調査資料) 2 g に既知量の OA と DTX1 溶液を添加した後、内部標準物質として DTX2 を添加した。この試料を食安基発 0306 第 4 号・食安監発 0306 第 2 号の別紙 2 に従って前処理した。ただし、固相抽出による精製は、HLB カートリッジ (Waters 社製 Oasis PRiME HLB 200 mg) を用いて、次の通りに行った。加水分解処理を行い、さらにヘキサン洗浄を行った貝試料の抽出液 (約 2.5 mL) 水 2.5 mL を加え攪拌し、HLB カートリッジに注入し、流出液を捨てた。次に、アセトニトリル/メタノール (4:1) 5.0 mL をカートリッジに注入し、得られた溶液を回収した。その際、少量のアセトニトリル/メタノール (4:1) で、抽出液が入っていたねじ口試験管の内壁を洗った。得られた溶出液を窒素下で 2 mL まで濃縮させ、試料溶液とした。得られた試料溶液を LC-MS/MS 測定に供し、OA 及び DTX1 を定量した。

4.2 安定性評価試験

参加機関における比較試料の分析期間の前後、及び、分析期間中の 2 回 (合計 4 回)、調査試料を分析し、OA 及び DTX1 の濃度変化を評価した。

4.3 試験所間比較試験のパイロットスタディ

参加機関による分析期間は、令和 7 年 7 ~9 月とした。定量のための OA 及び DTX1 は参加機関所有のものを使用することとし、適用する分析法 (前処理法) は指定しなかった。9 月 12 日までに全ての参加機関から分

析結果を受領した。

5 残留農薬分析の外部精度管理に関する研究（大竹研究分担）

試料調製の条件検討のための残留農薬検査用玄米試料の分析を行った。IDMS を適用した一斉試験法と簡易分析法（STQ 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玄米試料中の対象農薬を分析した。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。

（1）試料と試薬

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を用いた。試料はチャンバー部とサイクロン部より採取し、分析を行った。

アセトニトリル（AN）、アセトン（Ac）、トルエン（To1）、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。メタノール（Me）は富士フイルム和光純薬製 LC/MS 用を用いた。他の試薬は試薬グレードを用い、水は超純水を用いた。

（2）分析方法

有機りん農薬には分析法 1（一斉試験法）を、ネオニコチノイド系農薬には分析法 2（STQ 法）を用いて分析を行った。

A. 分析法 1（一斉試験法、有機りん系農薬）

玄米試料 3 g に内標準溶液 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、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（pH

7.0）20 mL を加え、10 分間振とうした。その後、あらかじめ AN10 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 Na_2SO_4 によって脱水し濃縮・乾固した後、AN/To1（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/To1（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/To1（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 0.3 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 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分間保持した後、+20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 160 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、さらに +7 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 300 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、10 分間保持、注入口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度：230 $^{\circ}\text{C}$ （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）。

B. 分析法2（STQ法、ネオニコチノイド系農薬）

玄米試料 3 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、AN10 mL を加えて 1 分間振とう（手振り）した。これに 4 g の MgSO_4 、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 AN/水 (4/1, v/v) 2 mL と AN2 mL でコンディショニングしたアイステイサイエンス製 C18 50 mg および PSA 30 mg（連結）固相抽出カートリッジを用いて通液し、AN0.5 mL で溶出した。得られた処理液を、AN2 mL と AN/水 (4/1, v/v) 2 mL でコンディショニングしたアイステイサイエンス製 C18 30 mg により精製した（溶出には AN0.5 mL を使用）。溶出液を乾固して得られた残さを Me/水 (1/1, v/v) 0.3 mL に溶解させ、試料溶液とした。試料溶液中の対象農薬を LC-MS/MS によって測定した。測定条件は以下の通りである。装置：LC-20A（高速液体クロマトグラフ、島津製作所製）、LCMS-8030（質量分析計、島津製作所製）、カラム：L-column3 C18（2.1×150 mm, 3 μm , 化学物質評価研究機構）、移動相：5 mmol/L ギ酸アンモニウム水溶液（A 液）および 5 mmol/L ギ酸アンモニウムメタノール（B 液）、流速：0.2 mL/min、カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$ 、イオン化法：エレクトロスプレーイオン化（ESI）法、ネブライザーガス流量：3 L/min、ドライイングガス流量：15 L/min、ヒートブロック温度：400 $^{\circ}\text{C}$ 、DL 温度：250 $^{\circ}\text{C}$ 、MRM イオン：250.00>169.05（クロチアニジン）、253.20>172.10（クロチアニジン- d_3 ）、292.00>211.15（チアメトキサム）、295.20>214.10（チアメトキサム- d_3 ）、

253.00>126.05（チアクロプリド）、257.00>126.05（チアクロプリド- d_4 ）。

C.D. 研究結果および考察

1 梶原研究分担

1.1 スプレードライヤを用いた残留農薬検査用試料の開発：

これまで玄米粉を基材として残留農薬検査用試料作製を検討し、添加した 4 種の農薬の回収率が良好な条件を見出してきた。その条件を参考に野菜を基材として適用するためにハウレンソウパウダーを用いた。このハウレンソウパウダーは玄米粉より粒子径は小さく均質なパウダーであり数 μm ～200 μm の粒度分布で平均粒子径は 26.76 μm である。昨年度残留農薬検査用野菜試料としてハウレンソウパウダーを使用し、作製条件を検討した。ハウレンソウパウダーは粘張度が高いことから 10%懸濁液として検討した。しかし、処理量が少ないことから、最終的に玄米粉と同様に 20%懸濁溶液を用い検討した。昨年度、噴霧温度（入口温度）を 100 $^{\circ}\text{C}$ 、懸濁溶媒には 30%アセトニトリル溶液を用い良好な結果が得られたことから同一の条件で検討を行った。すなわち、昨年度最適化した条件の 20%懸濁液で再度作製した。20%懸濁液は粘性が高くまた、粒子径の大きなハウレンソウパウダーは乾燥が不完全でありアトマイザから噴霧されると装置の壁に線状に付着した。得られたハウレンソウパウダーの平均粒子径は 54 μm であり 30 μm ～100 μm の微細な粉体を得られた。しかし、粉体の回収率は約 60%であり、パイロットスタディを行う必要量には達しな

かった。そこで、再度 2 倍量の作製を行うこととした。パイロットスタディの必要量である 1.2 kg 以上作製を目標とした。20%懸濁液は粘性が高く前回は回収率が約 60%であったが、今回はそれを下回る 56%であり、得られた粉体は 660g と低かった。この原因としては、前回のハウレンソウパウダーに比べ今回用いたパウダーは粘性がやや高く、処理量が前回の 1.7kg/h に対して 1.1kg/h と低かったためと考えられた。得られたパウダーの平均粒子径は 50 μ m であり、前回は作製した時とほぼ同様の粒子径であった。これまでの結果から、20%懸濁液では収量は期待できるが、粘性が高いことから処理量を低くする必要があり結局得られる粉体の回収が低く必要量に達しなかった。そこで、粘性を加味して 15%懸濁液を用いることとした。基本的な条件はこれまでの条件と同一であるが、処理量は 2kg/h が達成できた。それにより回収された粉体は 1267g であり、回収率は 90% と良好であり、必要量は確保できた。得られた粉体の平均粒子径は 46 μ m となり、20%懸濁液の場合と同様の粒子径が得られた。得られたハウレンソウパウダーは、課題 5 に供与し、パイロットスタディのために、均質性、安定性試験に供した。

1.2 器具・容器包装の原材料の材質別規格に関する調査試料作製検討：

今年度は、食品衛生法において合成樹脂一般を対象とした一般規格の材質試験として、試料基材に ABS ペレット、測定対象物質をカドミウム及び鉛、溶解溶媒にジクロロメタンを用いて作製したシート状試料を

用いて室間共同試験（パイロットスタディ）を実施し以下の結論を得た。昨年度の理論作製濃度より高いカドミウムおよび鉛の基準値付近で異なる濃度になるように作製した試料は、1 個の作製容器内および 10 個の作製容器間のいずれでもカドミウムおよび鉛で良好な均質性および安定性が得られた。作製直後に行った均質性確認試験で得られた各濃度（平均値）は理論作製濃度に対し、いずれも回収率 80%以上であり、作製濃度のコントロールも可能であると考えられた。この方法で作製した調査試料を用いて室間共同試験を実施した結果、正規確率プロット中のデータ分布においてもいずれの測定対象物質でも概ね直線状に分布しており、妥当な結果が得られたと考えられた。また、カドミウムでは試料採取量が 0.1 g 以上 0.3 g 未満で 1 機関、0.5 g 以上 0.7 g 未満で 3 機関、1 g 以上で 21 機関であった。なお、25 機関中 1 機関が、カドミウムでは 1 g 以上であったが、鉛では 0.1 g~0.3 g と回答し、元素によって異なる試料採取量を採用していた。 $\bar{X}$ 管理図で管理限界外となった機関はカドミウムで 25 機関中 2 機関（8%）、鉛で 3 機関（12%）あり、いずれも低値による。最も低値を示した機関の機関別平均値はカドミウムで 55.9%、鉛で 40.8%であり、「器具及び容器包装に係る規格基準に関する試験法等の取扱いについて」（消食基第 362 号、令和 7 年 5 月 30 日、消費者庁食品衛生基準審査課長）（以下、通知）に示されるカドミウムおよび鉛の性能評価パラメータの目標値である真度（%）85%~110%からはいずれの元素も低く、約 1/2 程度であった。 R 管理図で管理限界外となった機関はカドミウムで 25 機関

中4機関（16%）、鉛で3機関（12%）あり、最も $n=5$ のばらつきが大きかった機関の $n=5$ の相対標準偏差（%）は、カドミウムで11%、鉛で10%であり、通知に示されるカドミウムおよび鉛の性能評価パラメータの目標値である併行制度（RSD%）10%以下を満たさない機関があった。器具および容器包装の規格基準に係る試験検査を実施する機関においては、本通知に示される性能評価パラメータの目標値を参考に試験が行われていると考えられる。本研究で調査試料の作製検討をし、パイロットスタディとして試験室間共同試験を行ったが、精度管理の一環としても本研究で行った調査試料の作製は意義のあるものとする。

今回の25機関中、1機関がエネルギー分散型蛍光X線装置による定量値を報告していた。特にカドミウムにおいて $n=5$ の平均値は理論作製濃度とよく一致していたが、R管理図では管理限界外であった。鉛においては、全体で見ると高濃度側の測定値を報告しており、 $n=5$ のばらつきは問題なかった。この傾向は1機関のみのデータであり、今後も蛍光X線装置によるデータの蓄積は必要である。全体25機関で使用された測定装置は原子吸光分光光度計（フレイム方式）が13機関で最も多く、次いで、ICP-OESが9機関、ICP-MSが2機関、蛍光X線装置が1機関であった。データ数は異なるが本調査研究結果では、原子吸光分光光度計、ICP-OESおよびICP-MSの装置において、報告値に明らかな差は認められなかった。これらの結果より、本作製による調査試料は外部精度管理用調査試料として各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し、十分に適用できることが示唆された。

以上より、当該項目の外部精度管理調査への適用は問題ないと考えられるが、作製量の拡大や、より効率的な作製方法の検討が必要と考えられる。

1.3 ウェルシュ菌検査用調査試料の開発：

ウェルシュ菌調査試料（野菜のポタージュ）は性能評価、均質性確認、安定性確認ともに評価基準を満たしていた。調査試料 No.1（ウェルシュ菌陰性： 1.8×10^2 cfu/g）、調査試料 No.2（ウェルシュ菌陽性： 4.7×10^3 cfu/g）を配付し、50機関のうち49機関が正しく報告した。1機関がNo.1とNo.2を逆に報告した。逆に報告した原因は明らかではないが、ラベルミスや試料の取り違いが原因と考えられる。参加機関が採用した試験法は食品衛生検査指針に収載の（卵黄加）CW培地をベースにした方法（40機関）またはパウチ法をベースにした方法（9機関）であり、ほとんどの機関が食品衛生検査指針に準じた試験を採用した。またこれらの機関は陽性を疑う菌について追加試験により陽性菌を判定していた。なお2つの試験法の検出限度値に大きな差があるため、希釈率の高い前者では陽性菌の発育が非常に少なく検出が困難、希釈率の低い後者では菌数が多く純粋分離が困難となった。当財団では試験法により結果に影響が出る可能性を想定して調査試料の菌数設定をしていたが、想定通り2通りの試験法が採用されていたこと、および両者ともに問題ない生菌数の調査試料作製は困難であり、現時点での外部精度管理調査事業への適用も困難であることが明確になった。

なお、今後ウェルシュ菌検査が外部精度管理調査となった場合の参加希望につい

て調査したところ、参加したい、または公定法となれば参加したいという肯定的な回答が9割程度であった。ウェルシュ菌の検査項目は現時点で公定法がないため試験法にばらつきが生じるが、今後NIHSJ法などの基準が示されれば調査試料の生菌数設定も容易となり外部精度管理調査事業への適用が期待できる。

2 今井研究分担

パイロットスタディ調査用試料に添加にする項目については、秦野研究所が現在スルファジミジンの外部精度管理調査（残留動物用医薬品検査）を実施していることから、スルファジミジンをはじめとしたサルファ剤を含む市販の混合標準液を選定した。さらに、サルファ剤がスプレードライ工程に対して適用不良である可能性に備え、近年の検疫所における動物用医薬品の違反事例において件数が多い1エンフロロキサシンを含むキノロン剤混合標準液を選定した。

分析法については、一斉試験法Ⅲを基に、まず、試料採取量について検討した。試料採取量を一斉試験法Ⅲの5 gから1 gに水4 mLを加えて15分浸漬させることで、添加回収試験における回収率が良好となった。次に、吸引ろ過におけるけいそう土の有無による効果について検討したところ、今回の添加対象項目に限定すれば、添加回収試験の結果がほぼ同等であったことから、けいそう土を使用しないこととした。これらの検討を実施した分析法を「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性ガイドライン」に準じて妥当性を確認したところ、36項目が基準を満たすことが確認された。

調査用試料については、スルファジミジン、スルファメトキサゾール、エンフロロキサシン及びオキシリン酸の平均濃度±標準偏差(μg/g)は、それぞれ 0.128 ± 0.003 、 0.142 ± 0.002 、 0.153 ± 0.004 及び 0.153 ± 0.003 (μg/g)であった。均質性については、一元配置分散分析により評価した結果、F値<F境界値(3.020)、かつp値>0.05を満たしたことから、均質と判断した。安定性については、均質性における平均濃度と比較して、それぞれ100.0%、99.6%、97.0%及び99.7%であり、調査期間中の安定性に問題はなかったと判断した。

パイロットスタディについては、参加機関の試験溶液作製における抽出方法によって報告値に大きな幅が生じた。そのため、14機関の参加機関を抽出方法に基づき、①水またはメタノールを用いない「非水抽出G(グループ)」、②抽出に水またはメタノールを用い、かつ試料を水で浸漬しない「水/メタノール含有抽出G」、③試料を水で浸漬した「浸漬G」に分類し、比較した。その結果、すべての調査対象項目において、各グループの平均値及び中央値は非水抽出G<水/メタノール含有抽出G<浸漬Gとなっていた。また、参加機関の3回測定の平均値を用い、Welchの2標本t検定(両側検定)を実施し、多重比較についてはHolm補正を適用してグループ間の差を検討したところ、オキシリン酸では、水/メタノール含有抽出G - 浸漬Gは有意水準5%では有意差が認められなかったが(Holm補正後p値=0.13)、非水抽出G - 水/メタノール含有抽出G及び非水抽出G - 浸漬Gの各比較が有意であった(Holm補正後p値<0.05)。これらの結果より、調査用試料は「水の存在により抽出

回収が改善する」という特性を有すると判断した。

調査用試料の浸漬効果を検証するため、調査用試料 1 g から試験溶液を調製し、B 2 のとおりに、溶媒抽出液、2 次抽出液及び 3 次抽出液を調製・測定し、確認した。その結果、溶媒としてアセトニトリル、ヘキサン飽和アセトニトリル及び酢酸エチルを用いた場合は、浸漬しない場合及び溶媒で浸漬した場合、十分に抽出されない傾向が確認された。一方、水で浸漬した場合であれば、酢酸エチルを用いた場合のキノロン系の一部の項目（シプロフロキサシン等）を除き、回収率が大幅に向上する傾向が確認された。

3 新矢研究分担

鶏肉パウダーを基材とした作製試料は、回収量が少なく、作製時の画分間で濃度のばらつきが大きかったことから、パイロットスタディには不適と考えられた。

一方、鶏むね肉パウダーを基材とした作製試料は、Pb、Cd、As のいずれも試料濃度の分布は設定値付近に集中しており、ばらつきも小さかった。均質性の確認を一元配置分散分析により評価した結果、Pb、Cd、As の試料中濃度は、評価基準である F 値（分散比） $< F$ 境界値かつ P 値 > 0.05 を満たし、いずれの元素においても良好な均質性が得られた。これらの結果より、パイロットスタディへ用試料の基材には鶏むね肉パウダーが適していると考えられた。ただし、As 測定時の内標準元素に用いる Y がスプレードライ操作中に混入していたことが疑われたため、内標準元素を Rh に変えることで作製試料の品質評価は満足された。

ICP-MS の内標準元素を Y から Rh へ変更

したことにしたが、前年度に行った 3 種の肉由来認証標準物質（Bovine Liver、Pig Kidney、Bovine Muscle）による分析妥当性を再評価した。いずれの認証標準物質においても、測定した元素濃度は認証値とほぼ一致し、真度、併行精度および室内再現精度は目標値を満たしていた。ただし、Bovine Liver 中の K および Cr、ならびに Bovine Muscle 中の Cd においては目標値を満たさなかった。外部精度管理において多元素を設定する場合には、それぞれの濃度範囲に留意し、内標準元素の選択も含めて、引き続き検討を行う必要がある。

4 鎗田研究分担

4.1 調査試料の安定性評価試験

参加機関における調査試料の分析期間中及び前後に、今年度高精度化した定量法を用いて、調査試料中の OA と DTX1 濃度を定期的に定量した。OA と DTX1 の濃度変化に関する数学的モデルがないため、単純な直線回帰を仮定した。その結果、得られた回帰式の傾きは経過時間に対して有意とはいえなかった ($p > 0.05$)。そこで、4 回の定量結果の相対標準偏差 (OA : 4.8 %, DTX1 : 1.2 %) を安定性に関する (標準) 不確かさ (各濃度に対する相対標準偏差) とした。

4.2. パイロットスタディにおける参加者の分析結果

パイロットスタディには 22 機関が参加した。各参加機関には、異なる試料瓶を用いることにより、独立した 3 回の分析を行うことを求めた。報告値を基に併行相対標準偏差 (併行精度) RSR_p と室間再現相対標準偏差 (室間精度) RSR_R を算出したところ、 RSR_p : 4.6 % (OA) 及び 4.2 % (DTX1)、 RSR_R :

17.4 % (OA) 及び 22.4 % (DTX1) であり、試験所内及び試験所間のばらつきは良好であった。

4.3. 技能評価

参加機関の分析結果の中央値を付与値とした。また、参加機関間の正規四分位範囲と、調査試料の安定性に関する不確かさから、技能評価のための標準偏差を求めたところ、OA : (0.0263 ± 0.0038) mg/kg、DTX1 : (0.0359 ± 0.0074) mg/kg (付与値±技能評価のための標準偏差) と算出された。この結果を基に z スコアを算出した。その結果、参加者の技能を定量的に評価することができた。具体的には、OA について 2 機関の z スコアが 3.0 以上、OA について 1 機関、DTX1 については 2 機関の z スコアが 2 から 3 の範囲であった。 z スコアが 3 以上の機関の分析方法や結果を精査したが、定量計算における計算ミスや、LC-MS/MS におけるクロマトグラムに異常は認められず、原因の解明には至らなかった。

なお、本研究で開発した定量法によっても調査資料を分析したところ、その結果は付与値よりも高かった。パイロットスタディの参加機関では前処理過程での OA 群の回収率を補正していないことがその一因と考えられたが、原因の特定にはさらなる検討が必要である。

5 大竹研究分担

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玄米試料（チャンバー部とサイクロン部）に含まれる対象農薬を、一斉試験法および STQ 法によって分析した。食品薬品安全センター秦野研究所によると、添加濃度はすべての対象農薬に

ついて 0.4 mg/kg であった。本研究で得られた結果を用いて、調製時の回収率を計算したところ、サイクロン部におけるネオニコチノイド系農薬を除き、スプレードライヤの添加濃度に対する回収率の範囲は、チャンバー部で 37 % から 61 %、サイクロン部で 29 % から 48 % であった。これまでも、スプレードライヤの条件検討を行ってきたが、回収率に多少の差は見られたものの、今回も問題になるような低い回収率ではなく想定内であったと考えられる。一方でサイクロン部におけるネオニコチノイド系農薬では、回収率が 258 % から 294 % となった。同じ試料を複数回分析しても同様の結果となったため、分析の問題ではなく、元々の試料に何らかの問題があったと考える（調製過程でのコンタミや濃縮が考えられるが、詳細は不明である）。そもそも、サイクロン部の試料は抽出・精製操作がやりづらく、精製後も脂成分が残ったことから、上記の回収率の問題がなくても技能試験試料に用いるには不向きであると考えられた。今回の結果からは、これまでと同様の回収率であり、ハンドリングにも優れるチャンバー部の試料が技能試験試料として適していると結論される。

E. 研究発表

1. 論文発表

1) Otake, T., Machida, K., and Nakamura, K.: Evaluation of modified QuEChERS using small-scale SPE for the analysis of organophosphorus pesticides in spinach. Journal of AOAC International, accepted (2025) DOI: <https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsaf0>

2) 細谷まい、内田華那、若栗忍、桑野志穂美、伊藤里恵、岩崎雄介、渡辺卓穂、樺山浩：卵由来タンパク質の外部精度管理サンプルの作製とパイロットスタディ、食衛誌、67(1)、8-15（2026）

F. 知的所有権の取得状況

なし

2. 学会発表

1) 柳瀬望，高坂典子，渡辺卓穂，鎗田孝，下痢性貝毒検査の試験所間比較のためのホタテガイ試料の評価，AOAC International Japan Section 第 28 回年次大会（東京），2025.

2) 柳瀬望，鎗田孝，下痢性貝毒分析における分散固相抽出法を用いた簡易クリーンアップ法の開発，日本分析化学会関東支部第 19 回茨城地区分析技術交流会（水戸），2025.

3) 太竹貴光、町田香織、平林尚之、渡辺卓穂：ほうれんそう粉末を用いた有機りん系農薬分析の技能試験結果の概要、第 48 回農薬残留分析研究会、東京、2025

4) 油谷藍子，村野晃一，村上太郎，新矢将尚：マイクロウェーブ分解-ICP-MS 法による食肉等元素分析法の妥当性評価，日本食品衛生学会第 121 回学術講演会，東京（2025）.

5) 池田真季、平林尚之、高坂典子、中阪聡亮、梶原三智香、渡辺卓穂：ABS 試料を用いた器具・容器包装検査用技能試験プログラムのパイロットスタディ、日本食品衛生学会第 121 回学術講演会，東京（2025）.

6) 梶原三智香、中阪聡亮、堀田実和、高坂典子、渡辺卓穂：硫化水素非産生株を用いたサルモネラ属菌検査の技能試験プログラム開発、日本食品衛生学会第 121 回学術講演会，