

残留農薬検査における業務管理について（その3） ——データ解析過程での透明性・客観性確保に向けた取り組み——

徳島県保健環境センター

堤 泰造・浅川 和宏¹⁾・藤井 伸基・湯浅 智子
武岡 祐子

Operative Management on the Survey of Pesticide Residues in Agricultural products
(Part 3 : Objective Analysis of Chromatograms)

Taizou TSUTSUMI, Kazuhiro ASAKAWA, Nobuki Fujii, Tomoko YUASA, Yuko TAKEOKA

Tokushima Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

要 旨

残留農薬検査業務管理の改善活動の一環として客観性のあるデータ解析過程の確保について報告する。

Key words: 残留農薬 pesticide residue, 業務管理 operative management,
データ解析 analysis of Chromatograms

【はじめに】

残留農薬検査のデータ解析過程において、データ解析を担当するオペレーターの主観に基づく判定や判断ミスをいかに回避するかが重要な課題となっている。

前報ではデータ解析過程での透明性・客観性確保に向けた取り組みのうち作業管理表等について概説した。本報では、管理項目の個別の事例の要点について報告する。

【測定シーケンスの管理】

GC/MSあるいはLC/MSのオペレーターでしか認識できない操作過程を極力少なくしていく方針で測定シーケンスに関して次のように規定している。

- 測定シーケンスを決定した後、標準液・試料試験溶液を調製する。
 - できる限り、試料試験溶液調製操作（前処理操作）を行う前日に測定シーケンスを作成しておく。
 - 測定シーケンスをやむを得ず変更する場合は事前に承認を得る。この場合シーケンスは別名で保存し変更前のシーケンスに上書き保存しない。
- 標準液・試料試験溶液の測定後、再測定が必要な場合は

承認を得て、再測定用シーケンスを作成する。

- データファイル名は再測定であることが識別できるように決定する。
- データシートに再測定が発生した理由等を明記する。
- 測定シーケンスは、取得したデータ類（クロマトグラム、検量線、測定集計表）と同一場所にファイルする。
- データ類（シーケンスを含む）は、すべて取得した年月日・時刻が付記される出力形式を選択する。

【クロマトグラムの波形処理】

GC/MS (SIM) での定量過程でクロマトグラム上の各ピークの波形処理は定量結果に重大な影響を及ぼすため定量操作は完全な自動定量モードでは行わず必ずクロマトグラムを画面上に表示させて確認しながら波形処理を行う。

- 原則としてノイズ除去及びスムージング処理は行わない。

ただし、定性用として試料試験液と標準液の質量スペクトルを比較する目的でノイズ除去が必要な場合は、処理した状況を明示できる出力形式を選択する。

- 定量目的で行う各化合物ピークのベースラインの決定及び確認は、自動積分され正しい結果が得られているピークの場合も含め、必ずすべてのピークを画面上に表示させて

¹⁾ 現業務課

行う。

3. マトリックスの影響を受け、自動積分の設定が定まらない化合物については、手動による積分条件（積分開始/終了点、積分開始/終了時間）を表にまとめ、クロマトグラムとともに参照資料として手元に置き、標準液データと試料試験液データの波形処理に統一性を持たせる。（表1）

了点、積分開始/終了時間）を表にまとめ、クロマトグラムとともに参照資料として手元に置き、標準液データと試料試験液データの波形処理に統一性を持たせる。（表1）

表1 SIM クロマトグラム 波形処理 管理表（記載例：抜粋）

ID	Compound Name	化合物名	SIM				200*.*.*.*現在			
			ion		group		Chromatogram			
			Tg	Q1	No	start time	mark(*)	RT	Start	End
3	propoxur	プロポキスル	110	152	3	10.00	T	10.10	10.02	10.54
21	bromophos	プロモホス(メチル)	331	125	15	19.16	P	19.30	19.19	19.44
26	profenofos	プロフェノホス	139	208	19	23.00	D, P	23.12	23.06	23.22
29	oxadiazon	オキサジアゾン	175	258	20	23.50	D	23.67	23.58	23.74

mark(*)欄注釈 T：テーリングあり（Endポイントを確認） P：ピーク手前にプラトーあり D：ピーク分割の必要あり

【Agilent5973NでのSIMクロマトグラムの定量操作】

1. 定量解析ソフト：MS Powered Professional (Version. 2.00) (ケミステーションアドオンソフト) を使用する。
2. 定量用解析メソッドには自動積分機能を設定しておく。
3. 検量線の作成
 - (1) 検量線作成用の標準液測定データファイルを前回作成した定量解析（検量線）メソッドで読み出し、仮の定量計算をする。
 - (2) 仮の定量計算は、①積分計算（積分値の決定）と②積分値を検量線に当てはめ濃度に変換する計算の2つの動作から成り立っている。
 - (3) 検量点（検量濃度）ごとに各ピークのベースラインを修正してそれぞれの積分値を修正する。ピークによっては自動積分結果のままで修正が不要な場合もある。
 - (4) 検量点（検量濃度）ごとに保存されていた積分値を修正値に置き換えて（更新して）いく。
 - (5) (4)の操作の途中「再定量するか?」（「File has previ-

ously been quantitated. Requantitate now?」）と表示されるが、「Yes」をクリックすると修正した積分値が再度自動積分値に置換されてしまうため、「No」を選択する。

- (6) (3), (4)は一連の操作として1検量点ごとに繰り返し行う。(検量点 A：(3)→(4), 次の検量点 B：(3)→(4), ……)
- (7) 最終的に各検量点の新しい積分値を確定し、新しい定量解析（検量線）メソッドとして保存する。

4. 試料試験溶液の定量

- (1) 試料試験溶液測定データファイルを今回新たに作成した定量解析（検量線）メソッドで読み出し、仮の定量計算をする。
- (2) このとき、マトリックス由来のノイズ成分によって自動積分機能が正しく動作せず誤った積分が行われしまう化合物ピークが存在するため、すべてのピークを画面に表示させて、ベースラインの修正・確認をしてそれぞれの積分値（修正値）を検量線に当てはめる。

