

残留農薬検査における業務管理について（その1） —農薬標準品の管理状況—

徳島県保健環境センター

堤 泰造・浅川 和宏・湯浅 智子・梅宅 郁子
久米田慶子¹⁾・堀見 朋代²⁾・坂本 充司³⁾
四宮 真樹⁴⁾・浅野 昭彦・四宮 正樹⁵⁾
原田 和俊⁶⁾

Operative Management on the Survey of Pesticide Residues in Agricultural products (Part 1 : Keeping of pesticide standards)

Taizou TSUTSUMI, Kazuhiro ASAKAWA, Tomoko YUASA, Ikuko BAIKE, Keiko KUMEDA,
Tomoyo HORIMI, Mitsuhi SAKAMOTO, Maki SHINOMIYA, Akihiko ASANO, Masaki SHINOMIYA and Kazutoshi HARADA

要 旨

残留農薬検査業務管理の改善活動の一環として農薬標準品の管理状況の課題と現状について報告する。

Key words: 残留農薬 pesticide residue, 業務管理 operative management, 農薬標準品管理 keeping of pesticide standards.

【はじめに】

残留農薬検査法、特に前処理法の最適化の検討については検査機関、分析機器・器材メーカー等から種々の情報が提供されている。一方、標準品管理やデータ解析の適正化・効率化の検討も検査を的確に実施するうえで重要であるが、あまり注目されていない。そこで前処理過程以外の検査過程を対象とし、分析機器類（測定機器以外の周辺機器・器材及び市販ソフト等も含む）を活用した検査業務の改善を試みたのでその状況について報告する。

【標準品管理等の問題点】

- 標準品に対する信頼性確保のための対策（開封後の標準品の純度確認等）が実施できていない。
- 標準液及び混合標準液（以下、標準液等と記す）に対する信頼性確保のための対策（標準液等の安定性試験）が実施できていない。
- 標準液等の調製作業の負担が急増している。
- 標準品管理作業が事後処理（後始末）型に変様している。

【問題点への対応と作業の改善】

上記の問題点に対して当所の検査体制で継続可能な次善策として次の対応をとり、作業の改善を図る。

- 標準品の信頼性向上のため暫定的対応をとる。
 - 開封した標準品の使用期限の設定に際して、The e-Pesticide Manual [CD-ROM版] の安定性情報を利用する。安定性について特段の注意事項等の記載がない場合は、未開封標準品の使用期限を暫定的に代用する。
 - 標準原液調製直後のクロマトグラムを遡及して比較し、強度に低下傾向等が生じた場合は純度変化を疑い、他メーカー・別ロット製品を購入して比較する。
 - 吸湿性が純度変化の原因となる標準品は未開封品を併行保存する。
 - 原則として未開封標準品（あるいは複数の標準品）を基準適否判定（基準の1/2を超えた場合の判定再試験）に用いる。
- 標準液の信頼性向上のため次の対応をとる。
 - 用時調製・希釈した標準液のみを基準適否の判定に用いる（混合標準液は使用しない）。
 - 使用目的に応じて標準液の調製・管理法を区別する。

¹⁾ 美波保健所、²⁾ 徳島保健所、³⁾ 環境管理課、⁴⁾ 美馬保健所、⁵⁾ 徳島県警、⁶⁾ 工業技術センター

- a) 基準適否判定用標準原液：標準品の秤量・溶解からスタートし、用時調製・希釈する。
- b) スクリーニング試験用標準原液：500～1000ppm のアセトン溶液（使用期限：原則として1年間）とし冷蔵庫保管する。

表-1に残留農薬検査スケジュール管理表を示し、この中で混合標準調製作業を規定した。

3. 混合標準液の信頼性向上のため次の対応をとる。

- (1) 混合標準液は2.(2)b)の標準原液を混合し調製する。冷蔵庫保管し、原則として調製後7日以内に使用する。2週間前調製液、1週間前調製液、調製直後液等を同時に測定し経時変化の有無を確認しておく。

図-1に混合標準液の経時変化確認試験の一例を示す。

- (2) 検量線用標準希釈液：測定直前に希釈調製する。

4. 標準液等の調製負担を軽減し、作業の簡略化を図る。

(1) 自家調製した混合標準液以外に、市販の混合標準液を利用する。

市販混合標準液は開封後、高気密保存びん（関東化学製）に移し保管する。

- (2) 調製操作でホールピペット等は使用しない。

使用溶媒による器差確認（目盛補正）及び洗浄度確認ができないため。希釈・混合する標準液の採取にパストールピペット（使い捨て）を用いる。

表-2に混合標準溶液調製記録表の一例を示す。

- (3) パストールピペット専用ピッパーとして、SOCOREX ACURA835（三和通商）を使用する。

予め使用溶媒を用いて専用ピッパーの採取誤差確認を行い、必要な場合はピッパーの校正を行う。

表-3にピッパーの採取誤差確認試験結果の一例を示す。

表-1 残留農薬検査スケジュール管理表

残留農薬検査スケジュール管理表（様式抜粋）

検査前々日 ()			作業時間帯 (作業した時刻にチェックする)												従事者確認印
作業区分	作業内容 (検査前々日)	作業人数	作業予定者	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1-1	ワークシート類の作成	1	B												
1-2	ラベルの印刷	1	C												
2-1	試薬の確認・準備	1	C												
3-1	器具の準備	1	C												

<作業内容内訳>

ワークシート類の作成	<input type="checkbox"/> 「検査実施計画・経過表」, <input type="checkbox"/> 「検体搬入時操作記録表」 <input type="checkbox"/> 「SOP A02操作記録表」, <input type="checkbox"/> 「基準値表」 「標準液調製記録表」: <input type="checkbox"/> GCMS, <input type="checkbox"/> LCMS
ラベルの印刷	混合標準液 (<input type="checkbox"/> 標準原液, <input type="checkbox"/> 検量線用溶液), <input type="checkbox"/> 試験溶液
試薬の確認・準備	<input type="checkbox"/> 確認 (検体数:) <input type="checkbox"/> 次回要発注品 (,)
器具・器材の準備	<input type="checkbox"/> 確認 (検体数:) <input type="checkbox"/> 次回要発注品 (,)

検査前日 ()			作業時間帯 (作業した時刻にチェックする)												従事者確認印
作業区分	作業内容 (検査前日)	作業人数	作業予定者	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
5-1	機器調整 (LCMS)	1	A												
5-2	機器調整 (GCMS)	1	B												
2-3	混合標準液調製	2	C, B												
4-1	検体受付	1	A												
4-2	ホモジナイズ	2	A, B												
4-3	冷凍保管	1	A												

<作業内容内訳>

機器調整 (LCMS)	<input type="checkbox"/> カラムコンディショニング, <input type="checkbox"/> シークエンス作成
機器調整 (GCMS)	<input type="checkbox"/> リークチェック, <input type="checkbox"/> セプタム交換, <input type="checkbox"/> シリジン洗浄溶媒交換
混合標準液調製	<input type="checkbox"/> StdMix C1, <input type="checkbox"/> StdMix D1, <input type="checkbox"/> StdMix L1

検査当日 ()			作業時間帯 (作業した時刻にチェックする)												従事者確認印
作業区分	作業内容 (検査当日)	作業人数	作業予定者	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
5-3	機器調整 (LCMS)	1	A												
5-4	機器調整 (GCMS)	1	B												
2-4	標準液調製 (検量線用)	1	C												
3-1	前処理	2	B, A												
3-2	試験液最終調製	2	B, A												
5-5	サーモLCMS測定開始	1	A												
5-6	アジレントGCMS測定開始	1	B												
5-7	サーモGCMS測定開始	1	B(or,C)												

<作業内容内訳>

機器調整 (LCMS)	<input type="checkbox"/> 溶離液等調製, <input type="checkbox"/> カラム溶出安定性確認 <input type="checkbox"/> 窒素ガス発生器, <input type="checkbox"/> MS安定性確認
機器調整 (GCMS)	<input type="checkbox"/> リークチェック, <input type="checkbox"/> オートチューン, <input type="checkbox"/> 溶媒注入
標準液調製 (検量線用)	<input type="checkbox"/> GCMS用 (34系, 22系), <input type="checkbox"/> LCMS用, <input type="checkbox"/> 内部標準
前処理	<input type="checkbox"/> 抽出, 精製, 濃縮など
試験液最終調製	<input type="checkbox"/> GCMS用試験液 (5倍濃縮), <input type="checkbox"/> LCMS用試験液 (等倍)

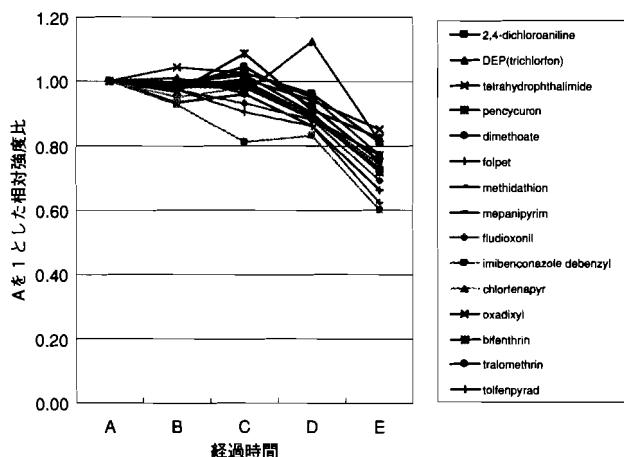


図-1 混合標準液の経時変化確認試験

混合標準液調製	Std Mix D1	調製溶媒	アセトン	調製濃度	20ppm (一部40ppm)
調製方法	通常検査時の操作手順と同じ				
調製液の保存	調製直後に高気密保存びん(茶2ml:関東化学製)に分取し冷蔵庫(5℃)内で保存する(経時変化測定まで開封しない)				
経時変化測定	1週間後, 2週間後, 4週間後, 8週間後初回と同様に調製し保存する				
測定条件	調製直後液(A), 1週間経過液(B), 2週間経過液(C), 4週間経過液(D), 8週間経過液(E)を同時に測定する				
	通常残農検査と同じ検量線範囲内に保存液を希釈、検査時と同一条件で測定する				

表-2 混合標準溶液調製記録表

<混合標準溶液調製記録表> GCMS用 混合標準液の調製 ・混合標準液22 (StdMix 22)						
①混合標準液 StdMix-D1 (溶媒:アセトン) の調製 <調製日: 調製者: >						
調製操作 (採取液/採取量及びメスアップ量)	管理記号	StdMix-D1	調製液濃度	20ppm, 一部40ppm		
	採取標準原液(農薬名)		標準原液濃度	採取量	メスアップ量	
	B1-4	pencycuron	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B1-5	dimethoate	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B1-9	folpet	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B1-12	mepanipyrim	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B1-14	fludioxonil	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B1-15	chlorfenapyr	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B1-21	tralomethrin	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B2-1	2,4-dichloroaniline	1000ppm	0.5ml	25ml	<input type="checkbox"/>
	B2-2	trichlorfon	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	B2-6	imibenconazole debenzyl	1000ppm	1ml	<input type="checkbox"/>	
	B2-8	tetrahydrophthalimide	1000ppm	1ml	<input type="checkbox"/>	
	A2-20	bifenthrin	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
	D1-1	methidathion (DMTP)	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>	
D1-2	oxadixyl	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>		
D1-3	tolfenpyrad	1000ppm	0.5ml	<input type="checkbox"/>		
②混合標準液22 (溶媒:アセトン) の調製 <調製日: 調製者: >						
関東化学混合標準22(原液)			識別記号:	アンプル開封日:		
混合標準液22-5						
調製操作 (採取液/採取量及びメスアップ量)						
管理記号	濃度	関東22(原液)	StdMix-D1	アセトン	全量	
StdMix-22-5	5ppm	2ml	1ml	1ml	4ml	
混合標準液22-1						
調製操作 (採取液/採取量及びメスアップ量)						
管理記号	濃度	StdMix-22-5	アセトン	全量		
StdMix-22-1	5ppm	1ml	4ml	5ml		
③検量線用混合標準液 (溶媒 ヘキサン:アセトン = 4 : 1) の調製 <調製日: 調製者: >						
混合標準液22-1						
調製操作 (採取液/採取量及びメスアップ量)						
管理記号	濃度	StdMix-22-5	StdMix-22-1	内部標準液	全量1 全量2	
StdMix-22-0.5	0.5ppm	500ul			1ml 5ml	
StdMix-22-0.2	0.2ppm	200ul			1ml 5ml	
StdMix-22-0.05	0.05ppm		250ul		1ml 5ml	
StdMix-22-0.02	0.02ppm		100ul		1ml 5ml	

表-3 ピペットの採取誤差確認試験結果
分注器 SOCOREX Acura835の採取誤差確認試験

採取溶媒	アセトン 0.5ml
採取器具	Acura835（設定値校正機能付き）2本
操作手順	①20ml メスフラスコに0.5ml のアセトンを分注器で注入する。 ②秤量値からアセトン重量を算出し容量 (ml) に換算する。（*） ③同じメスフラスコ内にアセトンを追加注入し、その都度秤量して採取量換算値を求める。 （*アセトン : d20=0.79で換算した。）
受 器	20ml メスフラスコ 2本
使用天秤	sartorius GENIUS ME254S

器具番号 (シリアル#)	No. 1 (14051207)		No. 3 (14051205)	
	検査員 A	検査員 C	検査員 A	検査員 B
秤量回数 秤量値からの 採取量換算値 (ml)				
1	0.529	0.514	0.497	0.481
2	0.532	0.518	0.501	0.478
3	0.525	0.526	0.500	0.479
4	0.525	0.525	0.498	0.477
5	0.525	0.526	0.502	0.478
6	0.528	0.521	0.503	0.477
7	0.527	0.524	0.510	0.479
8	0.521	0.518	0.501	0.476
9	0.525	0.514	0.497	0.476
10	0.520	0.515	0.500	0.477
平均(ml)	0.527	0.520	0.500	0.478
標準偏差	0.004	0.005	0.002	0.002
最大値 - 最小値 (ml)	0.014	0.012	0.006	0.005

■ ■ ■ …最大値 ■ ■ ■ …最小値

5. 標準品管理に機器類を導入して、作業を使用機器（ソフト）ごとに分化し意識的に事前処理型に変える。

(1) 管理用ソフト（ファイルメーカーPro）を使用する。

重複管理を避けるため製品ごとに識別記号を付し1製品1レコードで管理する。管理簿は各レコードに別画面として添付され、この画面で記載事項を入力する。

図-2に入力画面を、図-3に管理簿画面を示した。

(2) 管理作業は標準品の納品前からスタートさせる。

標準品の納品時には最小限の作業で済むよう、操作機器等で区分した作業を発注時から進めておく。

(3) 管理用ソフトの検索機能及びエクセル（マイクロソフト）を利用して、期限切れ標準品の更新を効率的に行う。

(4) 標準品管理作業と標準液調製・ラベル印刷等の作業はエクセルを介して関連づけながら実施する。

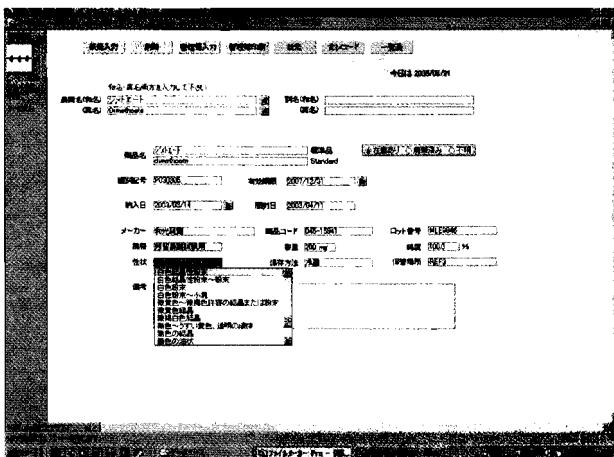


図-2 農薬標準品管理データベース 入力画面

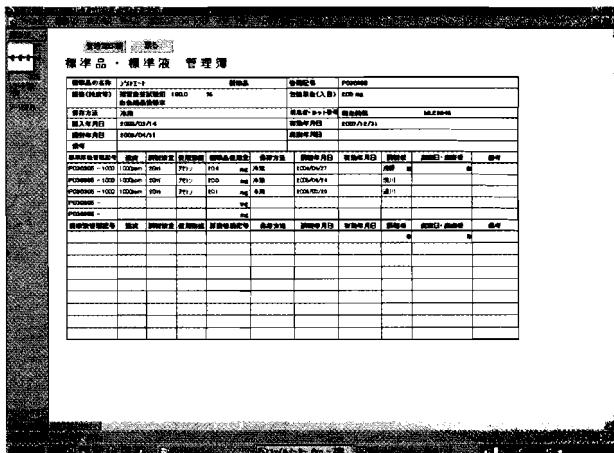


図-3 農薬標準品管理データベース 管理簿画面

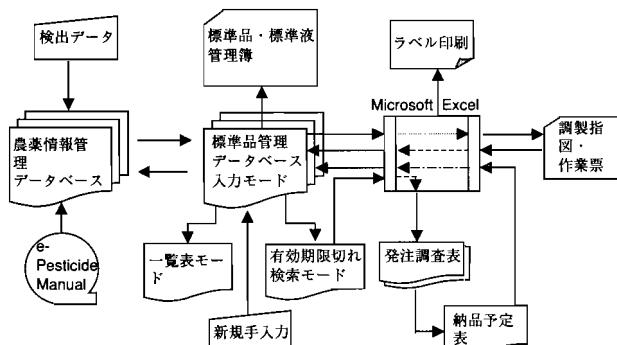


図-4 標準品管理総括図

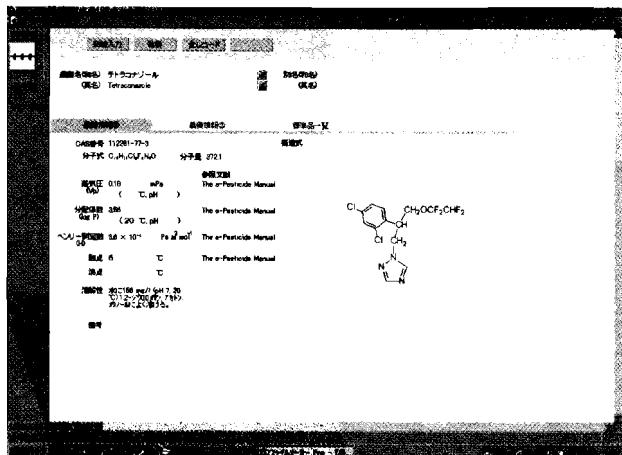
標準品管理総括図を図-4に示す。

図-5に図-4中の農業情報管理データベースを例示した。

【当所におけるその他の工夫】

1. 試薬ラベル等の印刷

- 専用のラベルプリンタとして、TLS PC Link 熱転写プリンタ (BRADY 製) を使用する。標準品、標準液、



図－5 農薬情報管理データベース

- 試験溶液（抽出液）等のラベルを作成する（パソコン上の編集ソフトから入力し、Excelからのデータ転送も可能）。
- (2) ラベル面（1.9mm*2.3mm）に漢字を含む6行程度の印字が可能で印字面は通常の手書きラベルより溶媒に強い。
 - (3) ラベルは溶液調製前に印刷しておき、容器に貼付する際に調製者名を手書きで記入する。
2. 粘稠性標準品の採取ロスの防止

- (1) ガラス製ループ（特注品：先端ループ径3～4mm、直径1mm、長さ5～8cm）で標準品を採取する。
- (2) 秤量ビン中に使用前のガラス製ループを入れた状態で風袋除去し、採取後同様の状態で秤量し、ループに付着した標準品も合算して秤取量とし、ループに付着した標準品は秤量ビン中で溶解させる。

3. 冷蔵庫・冷凍庫内での標準品の保管整理

- (1) 標準品は外箱・外容器ごとフリーズボックス（フリークス製：特注品）の仕切り内に容器の口が上になるよう正置収納する（粘稠性標準品の採取が容易となる）。
- (2) 正置した外箱等の天面に識別記号ラベルを貼付する。

【まとめ】

当所では農薬標準品管理に関して、管理実態が試薬等管理標準作業書の規定どおりとならずこの乖離が改善できないまま標準品が増え続ける状況に長期間甘んじてきた。平成15年度より市販汎用ソフトを核とし関連機器・器材類を意識的に導入して、管理体制を再構築してきた。また、調製関連作業の負担軽減にも取り組んできた。今後さらに改善を続けていく予定である。