

HPC/Agilent セミナーウィーク 2024 Day3

水道水質・環境分析セミナー2024（4月18日） セミナーレポート

アジレント・テクノロジー（株）と林純薬工業（株）が開催した『HPC/Agilent セミナーウィーク 2024 Day3 水質・環境分析セミナー2024（4月18日）』のセミナーレポートをお届けします。

プログラム

Day 3：4月18日（木） 水道水質・環境分析セミナー		
10：00 - 10：10	ご挨拶	
10：10 - 11：30	特別講演 水道水質検査の基礎と応用 1 基礎編：告示法・通知法を理解するためのポイント	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 小林 憲弘 先生
11：40 - 12：10	精確な濃度調製のために知っておきたい基本の基	林純薬工業株式会社
12：30 - 13：00	ICP-MS、ICP-OES の分析における自動化・省力化のご提案	アジレント・テクノロジー株式会社
13：10 - 14：30	特別講演 水道水質検査の基礎と応用 2 応用編：検査方法の最新情報と水質検査の将来予測	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 小林 憲弘 先生
14：40 - 15：40	LC/MS の最先端 ～水道水質検査ワークフローの効率化と PFAS 分析の最前線～	アジレント・テクノロジー株式会社
	GC/MS の最先端 ～代替キャリアの最新事情と MassHunter 最新機能による解析時間短縮のための新たな提案～	アジレント・テクノロジー株式会社
	FTIR を用いた環境中のマイクロプラスチック定性分析	アジレント・テクノロジー株式会社
15：50 - 16：20	水道水質・環境分析に役立つ試薬のご紹介	林純薬工業株式会社
16：20 - 16：40	トークセッション	

午前の特別講演「水道水質検査の基礎と応用 1 基礎編：告示法・通知法を理解するためのポイント」は、国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室 室長 小林 憲弘 先生による講演で、2024 年 4 月の水道水質検査方法の改正の内容について説明がありました。改正では、試薬調製や検量線作成等の試験操作に関する種々の規定が大きく見直された点と、試験を行うにあたって検査精度を確保するために知っておくべきポイントについて詳しく説明いただきました。水道水質検査に携わる方にとっても役立つ内容の講演でした。

特別講演スライド（抜粋、配布資料より）

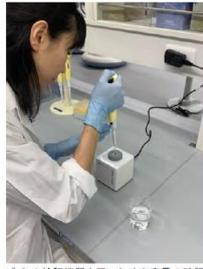
2-4. 2024年4月の告示法の改正内容(抜粋)

- 試薬の調製量に係る規定の改正
 - 試薬の調製量は、同濃度であれば各別表に定める調製量以上に調製できる
- 検量線の作成における調製量に係る規定の改正
 - 検量線の作成に当たって調製量を検査機関ごとに自由に設定できる
- 採水容器の材質・洗浄方法に係る規定の改正
 - ホルムアルデヒド、TOCの検査の採水容器に「ポリエチレン」を追加
 - ホルムアルデヒド、フェノールの検査の採水容器の「アセトン」による洗浄作業を不要とする
- 試料採取時における残留塩素除去剤の添加に係る規定の改正
 - 試料量に対する添加割合を明確に記載 ⇒ 「試料 1 Lにつき」等の表記を追加
 - 非イオン界面活性剤の検査でアスコルビン酸ナトリウムが使用可（これまでは亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムのみ）
 - 種類を変更する場合は使用する試薬・器具の変更(SOPの変更)に当たるため、検査方法の妥当性評価が必要

試薬調製・検量線作成において不確かさを生む要因の一例

- 秤量時の誤差
 - 天秤の誤差(質量校正、温度による影響等)
 - 秤量時の誤差(人による)
 - 市販標準液の場合は規格値あるいは試験成績書に記載された誤差範囲内
- 標準原液調製時の誤差
 - ガラス体積計の容量誤差
- 希釈時の誤差
 - ビベット、ガラス体積計の容量誤差
 - ビベッティングの誤差(人による)
- 合成標準不確かさは、標準不確かさの二乗和の平方根で計算できる

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots}$$



ビベット検証機器を用いた吐出容量の確認

(続き) 特別講演スライド (抜粋、配布資料より)

3-1. 検査精度を確保するためには

- 内部精度管理の実施
 - 標準作業手順書(SOP)の確認
 - 分析方法の妥当性評価
 - データの管理および評価
- 外部精度管理の実施
 - 厚生労働省が実施する統一試料調査への参加(2024年度はハロ酢酸, TOC)
 - 地方自治体が実施する統一試料調査への参加
 - 給衛協が実施する統一試料調査への参加
- 外部認証の取得
 - 水道GLP(Good Laboratory Practice, 優良試験所規範)(日本水道協会)
 - ISO/IEC17025(試験及び校正を行う試験所の能力に関する一般要求事項)等

3-4. ガイドラインに基づく妥当性評価の方法

- 標準検査方法(告示法・通知法)を新たに検査室へ導入する場合、検査方法の一部を変更する場合、水質管理目標設定項目の検査に標準検査方法以外の検査方法を検査室へ導入する場合に、ガイドラインに基づいた評価を行う
 - 検査線標準試料を用いて、検査濃度範囲における検査線の妥当性を評価する
 - 水道水添加試料を用いて、定量下限における検査方法の妥当性を評価する
- 検査線の作成方法のみ変更した場合は、検査線の評価のみ行えばよい
- 検査線の作成方法に影響しない部分のみ変更した場合は、添加試料の評価のみ行えばよい
- 試験操作や試験環境の変化が生じない場合(検査担当者の変更等)は、再度評価を行う必要はない
- 日本水道協会が認定する水道水質検査優良試験所規範(水道GLP)、ISO9001あるいはISO/IEC17025等に基づく精度管理が実施されている場合は、その際に使用したデータを用いて評価を行ってもよい
- 過去の実験データを用いた評価も可

13:00 までの企業講演「精確な濃度調製のために知っておきたい基本の基 (林純薬工業)」、「ICP-MS, ICP-OES の分析における自動化・省力化のご提案 (アジレント・テクノロジー)」では、小林先生がご説明された検査方法告示の改正に伴って、標準液を取り扱うための留意点や実際の操作の注意点の説明、および ICP-MS, ICP-OES 機器に適用できる測定時間の短縮化、試料やアルゴンガスの消費削減を実現できるバルブシステムが紹介されました。

企業講演スライド (抜粋、配布資料より)

検査方法告示の改正に伴う留意事項

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部改正等における留意事項について (令和6年3月21日付け厚生水保0321第1~4号)

1 試薬の調製及び検査線の作成に当たり、メスフラスコの容量が規定されていない場合には、原則として其規格のメスフラスコの最小容量である5mL以上のものを使用すること。

標準液の希釈 例1

Q: 1,000 µg/mLの標準原液から0.1 µg/mLの標準液を調製したい。不確かさが小さいのはどちらの方法?

A: ① 10 mLの全量ピペットと100 mLの全量フラスコを用いて、**10倍希釈を4回**行う方が小さい。

希釈回数	標準液の濃度 (µg/mL)	相対標準偏差 (%)
1	100	0.03%
2	20	0.06%
3	2	0.12%
4	0.2	0.24%
5	0.02	0.48%

測定時間の削減

バルブシステムなし

バルブシステムあり

高速ポンプにより短縮

ネプライザー、チャンバーへの送液が一定

データ取得中にサンプリング、サンプリングチューブを同時に洗浄

サンプル消費量の削減

データ取得が終了した時の状態

バルブシステムなし

バルブシステムあり

サンプルを無駄に消費

サンプルを効率的に消費

午後の特別講演「水道水質検査の基礎と応用 2 応用編：検査方法の最新情報と水質検査の将来予測」は、午前と同じ、国立医薬品食品衛生研究所 小林先生による講演で、有機フッ素化合物 (PFAS) やその他の項目の検査方法の検討状況に関する最新情報と、水質検査の将来展望について講演されました。PFOS・PFOA の検査では、PFOS・PFOA の検査方法 (通知法) の課題と対応方針について説明があり、総 PFAS の対象物質の検討に資するデータを得ることを目的として、現段階で標準品が入手可能な PFAS80 種の一斉分析法の開発、および PFAS の検出実態調査を行っていること、そして、農業スクリーニング分析方法についても検討を進めていることが紹介されました。今後の水質管理の効率化に役立

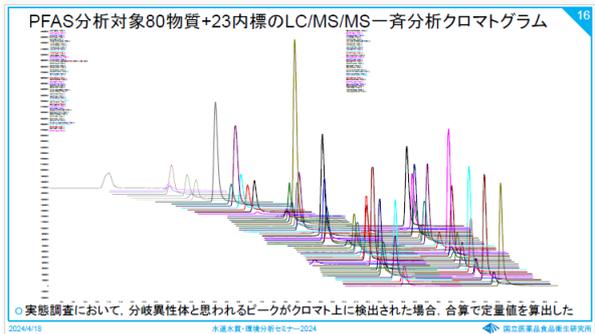
つ可能性が示され、大変興味深い内容の講演でした。

特別講演スライド (抜粋、配布資料より)

2-2. PFOS・PFOA等の管理に関する方針について
令和5年度第2回水質基準逐次改正検討会(2024/2/21)資料より抜粋

- 諸外国の動向と内閣府食品安全委員会の健康影響評価を踏まえ、引き続きPFOS・PFOAの取扱いを検討
 - 2024/2/6 PFAS評価書(案)が公開
 - 現時点の科学的知見に基づくと、動物試験結果から算出したTDIとしてPFOS・PFOA各20 ng/kg/日が妥当
 - 50 ng/Lの目標値に相当
- その他のPFASについては「PFASに対する総合戦略検討専門家会議」(環境省)の対応を踏まえながら検討
 - POPs条約で廃絶が決定しているPFHxS、廃絶対象として検討中の長鎖PFCA(PFNA等)を優先的に取り組む
 - それ以外の物質については、各国の規制動向、国内法令に基づく取扱状況、製造・輸入等の状況、モニタリングによる検出状況、現時点で確立されている分析法の適用の可否等を踏まえ、当面对応すべき検出物質を整理
 - 一斉分析法の開発状況を踏まえ必要に応じて水環境中の要調査項目に位置づけ、水環境中の存在状況を調査
 - 個別物質として管理が必要な物質については、適正な管理の在り方を検討
 - 諸外国で行われている複数の物質を総体としてリスク評価する手法などを参考に、評価手法を検討

➢ 国立衛研では、現段階で標準品が入手可能なPFAS80種の一斉分析法を検討し、妥当性評価を行なった上で、確立した分析法を用いて全国の河川水、水道原水、水道水等に含まれるPFASの検出実態調査を行うことで、総PFASの対象物質の検討に資するデータを得ることを目的として研究を実施中



標準検査法とスクリーニング分析法の比較

○ スクリーニング分析法は、毎回の分析時に標準品を使用せず、データベース登録情報を用いて迅速・網羅的に定性・定量を行うことができるが、定性・定量誤差について評価中であり、水質管理での適用方法を検討中

分析法	標準検査方法 (告示法・通知法等)	スクリーニング分析法
分析対象	個別分析 あるいは一斉分析	網羅分析 (測定後に物質を追加可能)
測定方法	SIM(GC/MS, LC/MS) SRM(LC/MS/MS)	TIM(GC/MS) SRM(LC/MS/MS)
定性方法	対象物質の標準品を毎回測定	データベースの相対保持時間 とマススペクトルを利用
定量方法	対象物質の検量線を毎回作成	データベースの検量線を利用 (事前に装置性能評価が必要)
用途	水質基準・目標値の適合評価	検査対象物質の絞り込み 水質基準・目標値のスクリーニング評価 汚染事故時の迅速分析・原因究明
目標とする 分析精度	真度: 70~130% 併行精度: 10%あるいは20%	評価中
目標とする 定量下限	水質基準の1/10 (農業は1/100)	水質基準・目標値の1/100

農業スクリーニング分析のメリットとデメリット

○ **メリット**

- 標準品を用いずに定性・定量が可能であることから、水道水中に含まれる多くの農業を迅速に分析できる
- 標準品の入手・調製が困難な農業も分析対象に加えることができる
- 測定時にマススペクトルのScanデータを取得することから、同一分析条件で分析可能な農業であれば、分析後に解析対象に加えることができる(シロスぺクティブ分析)
- 試料(検水や抽出液)の保存が困難な農業にも適用できる

× **デメリット**

- 分析経験の浅い検査員では誤同定や見逃しが起こる可能性が高く、結果の信頼性が低い
- データベースの登録農業数が多いほど、誤同定のリスクが高くなる
- 装置感度の変動等により定量誤差が生じることから、告示法や通知法と同等の精度で検査できない(同一装置での検証では多くの農業は誤差3~5倍以内だが、誤差が大きい農業も存在)
- 装置状態が一定に保たれていないと、定量誤差はさらに大きくなる

➢ メリット、デメリットを踏まえて水道水質検査・管理に適用する必要がある

午後の企業講演「LC/MS の最先端 ~水道水質検査ワークフローの効率化と PFAS 分析の最前線~」、
「GC/MS の最先端 ~代替キャリアの最新事情と MassHunter 最新機能による解析時間短縮のための新たな提案~」、
「FTIR を用いた環境中のマイクロプラスチック定性分析」(アジレント・テクノロジー3講演)、
「水道水質、環境分析に役立つ試薬のご紹介 (林純薬工業)」では、機器分析での水道水質検査ワークフローの効率化と PFAS 高感度分析時の注意点、代替キャリアガスを用いたアプリケーションの最新情報、マイクロプラスチックの定性分析、ならびに水道水質、環境分析に役立つ試薬が紹介されました。PFAS 分析上での一般的な注意点および高感度分析時に留意すべき点や PFCs 試薬の説明と受託調製サービス等の紹介がありました。

企業講演スライド (抜粋、配布資料より)



PFAS分析のトータルパッケージ

Agilentは分析装置だけでなく消耗品、測定メソッドおよび分析系立ち上げまでトータルでサポートいたします

LC-MS/MS装置

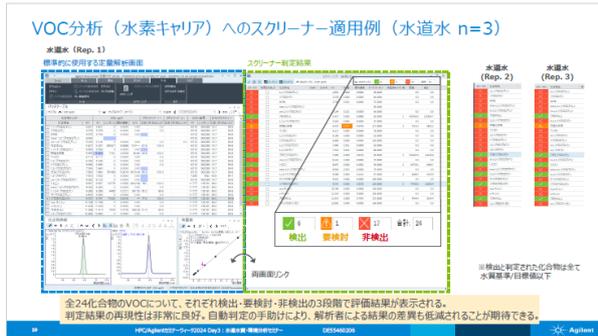
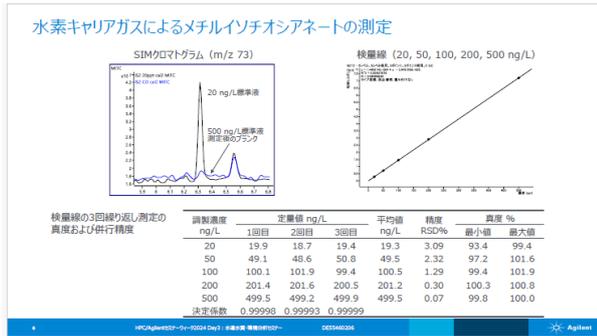
PFAS MRM データベース

PFC-free改造キット

アプリケーションサービス&サポート

PFC-free カラムおよび消耗品

(続き) 企業講演スライド (抜粋、配布資料より)



FTIR を用いたマイクロプラスチック分析

プラスチック成分判定

スペクトル検査

プラスチック環境中で
・紫外線
・熱
・夾雑物の付着
などの影響を受けスペクトルが変化している

その1: ユーザライブラリを作成
→ 数値化したスペクトルをユーザーライブラリに登録しておく
→ 次回以降、同じ系統のサンプルを素早く判定

その2: 環境の影響を反映したスペクトルライブラリを使用

実環境プラスチックライブラリ登場
京都大学大学院地球環境学 田中寿平准教授によって収集された、実環境マイクロプラスチックスペクトル 85 件を収録

さまざまな分析手法

サンプルサイズの目安

- 1 μm
- 10 μm
- 100 μm
- 1000 μm

分析手法の選択:

- ATR-FTIR
- 赤外分光法
- 赤外イメージング
- 光学顕微鏡
- Raman イメージング
- Raman
- GC/MS

赤外分光法の利点:
①扱いやすい
②測定スピードが速い
③非破壊
など

PFOS・PFOA 分析用超純水

製品規格

項目	規格	検定方法	単位
1) 有機炭素	-	検定済	ppb
2) 硫酸根イオン	0.007 ~ 0.009	検定済	ppm
3) 硝酸根イオン	0.007 ~ 0.009	検定済	ppm
4) 亜硝酸根イオン	1.002 ~ 1.004	検定済	ppm
5) 亜硝酸根イオン(還元)	0.002 以下	検定済	ppm
6) 2,6-ジメチルピロカドリン	0.002 以下	検定済	ppm
7) 2,6-ジメチルピロカドリン(還元)	0.002 以下	検定済	ppm
8) 2,6-ジメチルピロカドリン(還元)	0.002 以下	検定済	ppm
9) 2,6-ジメチルピロカドリン(還元)	0.002 以下	検定済	ppm
10) 2,6-ジメチルピロカドリン(還元)	0.002 以下	検定済	ppm

受託調製サービス

「一本からでも小分け・調製させていただきます！」

- ・少量から大容量まで供給
- ・数十、数百種類以上の混合調製にも対応
- ・特殊調製品の製造に伴う、**秘密保持契約**にも対応
- ・仕込値による検査成績書の発行も可能

オンデマンドウェビナーのウェブページでは、本セミナーレポートで紹介した特別講演や企業講演をはじめ、HPC/Agilent セミナーウィーク 2024 Day4 機器分析に役立つデータサイエンスウェビナーの特別講演「食・農データサイエンス：コーヒー香気成分の分析データ・化学構造処理によるデータ・マイニング」(奈良先端科学技術大学院大学 金谷重彦 先生) の講演ビデオと配布資料、並びに企業講演のビデオと配布資料を公開しています。また、HPC/Agilent セミナーウィーク 2024 Day1 化成品・材料分析セミナーの企業講演のビデオと配布資料も公開しています。



オンデマンドウェビナーの視聴はこちらから

【オンデマンド・資料】HPC / Agilent セミナーウィーク 2024

<https://aglt.co/hpcagilent>



(作成 HPC/Agilent セミナーウィーク 2024 担当 アジレント・テクノロジー 瀧川/林純薬工業 小西)