

# 飲料水分析の自動化とITについて

*Automation of Drinking Water Analysis and Information Technology*

社団法人 東京都食品衛生協会 東京食品技術研究所 主任研究員

松前 英一\*

EIICHI MATSUMAE

小林 厚文

ATSUFUMI KOBAYASHI

山下 征洋

YUKIHIRO YAMASHITA

*Tokyo Food Sanitation Association Food Research Laboratory \*Senior Researcher*

## 1. はじめに

わが国の水道水の普及率は96.7%(2001年水道統計調査より)に達した。水道水利用者の水質に対する関心も高く、供給事業者は水質に厳しい管理をしてきた。平成16年4月には10年ぶりに水道法水質基準も改正され、基準項目がこれまでの46項目から50項目に拡大された。また内容的にも全面的な見直しが行われ、管理の強化が図られた。

本稿では、今回の水道法水質基準改正および当研究所における飲料水分析の自動化とITについて紹介する。

## 2. 水道水質汚染に関する話題

この10年間の水道水質に関する話題を以下に列挙するが、今回の水質基準の改正ではこれらの対策も反映されている。

### ①重金属による汚染

- ・井戸水源にヒ素の混入。
- ・鉛給水管、水道用資機材等から溶出する鉛の基準値の引き下げ。

### ②微生物、原生動物等による汚染

- ・クリプトスポリジウムなど耐塩素性の微生物による汚染、レジオネラ属菌、O157等による中毒。

### ③内分泌かく乱化学物質、ダイオキシン類による汚染

- ・いわゆる環境ホルモンといわれた物質やPCBs、ダイオキシン類等による環境汚染。

### ④消毒副生成物質による汚染

- ・消毒によるトリハロメタン、ハロゲン化酢酸、臭素酸、塩化シアン等の副成。

### ⑤農薬類による汚染

- ・ゴルフ場農薬の水源汚染。

### ⑥臭気物質による汚染

- ・藻やカビによって産生される化学物質による異臭。

## 3. 水質基準改正の概要

今回の水道法の水質基準改正では、世界保健機関(WHO)の飲料水水質ガイドラインの10年ぶりの改訂と国内の状況を踏まえ、50項目にも及ぶ検査内容が採択されている。また、水質を全国画一的に管理することは困難であるため、特定地域に起因する検査項目と、全国共通の検査項目がある。このため、新法では検査項目の省略や検査頻度に条件が付け加えられた。水質検査機関においては、基準値の1/10までを正確に測定し、依頼者は過去3年間分の検査データの履歴より、検査頻度や省略の可否判定を行わねばならない。水質検査依頼者は、検査のデータ管理を管理会社等に委託している場合が多いが、検査機関においても登録制、民間参入も進み、より厳しい競争が考えられるため、サービスの一環として依頼者(管理会社を含む)への情報提供は重要な施策になっている。しかし多くの顧客情報を管理判定し、適切な検査項目で成績書を作成するには、検査の履歴、結果の評価、検査案内等の管理ができるシステム構築が不可欠になる。

## 4. 水質基準改正の内容

水質基準50項目の基準値および検査方法は、表-1の通りである。

表-1 新水質基準の基準値および検査方法

No.	項 目	基 準 値	検査方法
1	一 般 細 菌	100個/mL以下	標準寒天培地法
2	大 腸 菌	検出されないこと	特定酵素基質培地法
3	カドミウム及びその化合物	カドミウムの量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 2, 3, 4
4	水銀及びその化合物	水銀の量に関して0.0005mg/L以下	還元気化-原子吸光光度法
5	セレンおよびその化合物	セレンの量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 4, 5, 6
6	鉛及びその化合物	鉛の量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 3, 4
7	ヒ素及びその化合物	ヒ素の量に関して0.01mg/L以下	注) 1, 4, 5, 6
8	六価クロム化合物	六価クロムの量に関して0.05mg/L以下	注) 1, 2, 3, 4
9	シアン化物イオン及び塩化シアン	シアンの量に関して0.01mg/L以下	注) 7
10	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10mg/L以下	注) 12
11	フッ素及びその化合物	フッ素の量に関して0.8mg/L以下	注) 12
12	ホウ素及びその化合物	ホウ素の量に関して1.0mg/L以下	注) 3, 4
13	四塩化炭素	0.002mg/L以下	注) 8, 9
14	1,4-ジオキサン	0.05mg/L以下	注) 14
15	1,1-ジクロロエチレン	0.02mg/L以下	注) 8, 9
16	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下	注) 8, 9
17	ジクロロメタン	0.02mg/L以下	注) 8, 9
18	テトラクロロエチレン	0.01mg/L以下	注) 8, 9
19	トリクロロエチレン	0.03mg/L以下	注) 8, 9
20	ベンゼン	0.01mg/L以下	注) 8, 9
21	クロロ酢酸	0.02mg/L以下	溶媒抽出-GC-MS法
22	クロロホルム	0.06mg/L以下	注) 8, 9
23	ジクロロ酢酸	0.04mg/L以下	溶媒抽出-GC-MS法
24	ジプロモクロロメタン	0.1mg/L以下	注) 8, 9
25	臭素酸	0.01mg/L以下	注) 7
26	総トリハロメタン	0.1mg/L以下	
27	トリクロロ酢酸	0.2mg/L以下	溶媒抽出-GC-MS法

No.	項 目	基 準 値	検 査 方 法
28	プロモジクロロメタン	0.03mg/L以下	注)8,9
29	プロモホルム	0.09mg/L以下	注)8,9
30	ホルムアルデヒド	0.08mg/L以下	注)10
31	亜鉛及びその化合物	亜鉛の量に関して1.0mg/L以下	注)1,2,3,4
32	アルミニウム	アルミニウムの量に関して0.2mg/L以下	注)1,3,4
33	鉄及びその化合物	鉄の量に関して0.3mg/L以下	注)1,2,3
34	銅及びその化合物	銅の量に関して1.0mg/L以下	注)1,2,3,4
35	ナトリウム	ナトリウムの量に関して200mg/L以下	注)1,2,3,11
36	マンガン	マンガンの量に関して0.05mg/L以下	注)1,2,3,4
37	塩化物イオン	200mg/L以下	注)12,滴定法
38	カルシウム、マグネシウム等(硬度)	300mg/L以下	注)2,3,11,滴定法
39	蒸発残留物	500mg/L以下	重量法
40	陰イオン界面活性剤	0.2mg/L以下	注)13
41	*ジェオスミン	0.00001mg/L以下	注)8,9,14
42	*2-メチルイソボルネオール	0.00001mg/L以下	注)8,9,14
43	非イオン界面活性剤	0.02mg/L以下	固相抽出-吸光度法
44	フェノール類	フェノールの量に換算して0.005mg/L以下	注)15
45	*有機物(TOCの量)	5mg/L以下	TOC
46	pH値	5.8以上8.6以下	ガラス電極法
47	味	異常でないこと	官能法
48	臭 気	異常でないこと	官能法
49	色 度	5度以下	比色法、透過光測定法
50	濁 度	2度以下	比濁法、注)16,17,18,19,20

- 注) 1. フレームレス-原子吸光度法                      8. バージトラップ-GC-MS法                      15. 固相抽出-誘導体化-GC-MS法  
2. フレーム-原子吸光度法                              9. ヘッドスペース-GC-MS法                      16. 透過光測定法  
3. ICP法    10. 溶媒抽出-誘導体化-GC-MS法                      17. 積分球式光電光度法  
4. ICP-MS法    11. イオンクロマトグラフ法(陽イオン)                      18. 光度法  
5. 水素化物発生-原子吸光度法                        12. イオンクロマトグラフ法(陰イオン)                      19. 散乱光測定法  
6. 水素化物発生-ICP法                                13. 固相抽出-高速液体クロマトグラフ法                      20. 透過散乱法  
7. イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法    14. 固相抽出-GC-MS法

\* 有機物については、平成17年3月31日まで有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)10mg/L以下を適用し、ジェオスミンと2-メチルイソボルネオールの基準値は、既設水道については平成19年3月31日まで0.00002mg/Lとする。

検査項目は、従来の46項目に比べ4項目増加しているが、内容的には9項目削除、13項目追加で、検査方法に至っては大幅に改訂された。検査方法や検査機関の登録要件を見ると、機器分析が大半を占め、重量分析や容量分析等の手分析はわずかで自動化を促している。また機器分析の前処理方法も高度な濃縮、分離法が採用され、目的の規制物質を的確に定量できる方法になった。飲料水は、浄水処理等が施されているため、前処理操作なしでは目的物質が検出されない場合があるが、固相抽出等の前処理で選択的濃縮を行うことで分析機器の感度を補うことができる。また多量の有機溶剤を使用する抽出法も減少し、金属の測定法では、使用できる機器の種類が増え、それらを使い分けることで測定範囲も広がった。

検査機関の登録要件には、保有する分析機器の設備要件(各1台以上)、設置場所(室)、検査員の人数(5名以上)等が定められている。依頼検査では、受付検査件数と処理速度によりこれらの条件は流動的になるが、最低限度の設備投資、最小の人員、最短検査時間で、正確に成績書を出すため、前処理の自動化、分析機器の効率的な稼働と適切なメンテナンスの実施、スタンドアロン分析機器の連動、連結制御、生データの集中管理、検査データの精度管理(品質保証)など、効率化の工夫がされている。

分析の精度を確保するには、性能、耐久性、操作性、拡張性等にすぐれた機器の選択を行い、操作に習熟し、高品質な標準試薬での校正が必要である。分野は違いますが、臨床検査等では自動化迅速分析システムが確立され、ラボラトリーオートメーション(LA)やオフィスオートメーション(OA)の連結が理想的に導入されているが、水質検査についても総合的なオートメーション化が今後の課題となろう。

## 5. 水質検査の流れ

当研究所では、図-1の流れで水質検査を実施している。

## 6. 水質検査のLaboratory Automation(LA)化

水質検査のLAの試みとして、前処理、分析、データ処理収集の自動化および実験室と事務処理室との

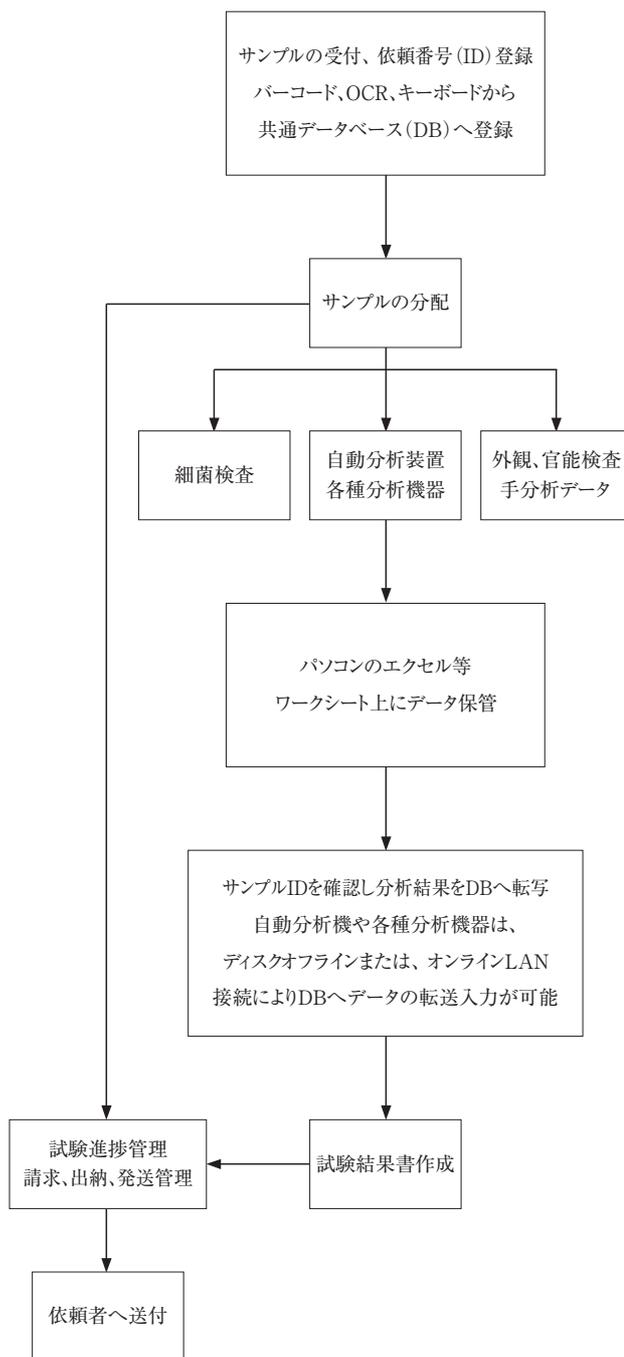


図-1 東京食品技術研究所における水質検査の流れ

ネットワーク接続を行った。図-1の水質検査の流れは、当研究所のシステムの一部として運用されているが、各部門ごとにサーバーをもち、状況に応じたデータ管理が行われ、それぞれ使用しているソフトが異なり、分散処理の状況であった。これは検査室においても同様で、各種分析機器のメーカーが異なることから、機器操作、データ処理のソフトが違うため、生データの共通性がなくネットワーク上での閲覧ができな

いという状況にあったが、プラットホームのエクセル等、表計算ソフトで扱えるファイル形式に変換してデータの共有化を行い、どの端末からも閲覧可能とした。同様に当研究所全体の統合化を行うには、各部門間のDB連結用プラットホームソフトが構築できれば、一元管理可能と考える。実験データや進捗に関する情報をデータベース化し、試験検査を効率化したのがLIMS (Laboratory Information Management System) である。LA化はLIMSへと発展して行く過程に含まれる。

### 6.1 水質検査の自動化を目的とした機器

- ①自動固相抽出装置、前処理ロボット等(分析の前処理)
- ②自動分析装置(pH、色度、濁度、有機物等4項目自動計測制御測定装置、FIA等)
- ③オートサンプラー
- ④データ処理装置・ワークステーション(分析の後処理、イントラネット、インターネットへの接続)

### 6.2 自動分析の条件

- ①自動化導入前に設置スペース、処理能力、省力化、コストの検討。
- ②自動分析に掛ける試料については、同一多数検体処理が原則。
- ③分析項目によるブロック分け。クロマトグラフ分析系(GC、LC、IC) 金属関係(ICP、原子吸光) 比色分析等、同系列処理分析ソフトの一本化。
- ④機器の連結や連動。Flow Injection Analyzer (FIA) の活用、オートサンプラーの共有化、シーケンサーによる複数台分析機器の連結制御。
- ⑤分析機器に接続されたデータ処理装置(PC) の実験室内LAN接続イントラネットの活用。
- ⑥分析装置から出力される信号およびデータの通信転送方式の統一化(アナログ 0~1000mV、デジタル出力、RS-232C、GP-IB、LAN、USB等が使用されている)。
- ⑦分析作業(機器に掛ける試料の前処理)の効率化、機器操作やデータ管理の標準化。
- ⑧故障、メンテナンス時のシステムからの分離およびスタンドアロン駆動、手動による運転の継続。

### 6.3 PCの接続とデータの管理

自動分析の目的は、省力化およびコストの削減である。高速液体クロマトグラフ(HPLC)分析装置をブロックに分けて設置すれば、1台のPCで異メーカー機器間のデータ収集ができる。また一部機能もPCから制御可能で、ネットワーク上からリモートアクセス、リモートコントロール等の集中管理体制がとれる。機器増設時には、ライセンスの購入とLANの接続をするだけでネットワークに組み入れることができる。

分析者は、試料の前処理、機器本体の操作や簡単な部品交換等については、従来通り行わねばならないが、装置ごとの操作やメーカー固有のソフトの操作を覚える負担や労力が軽減される。問題は、継続的に使用している機器でソフトの更新による操作法の変更があったり、出力データ形式がテキスト形式(\*.TXT)、CSV形式(\*.CSV)、Analytical Instrument Association (AIA)形式、(\*.CDF) エクセル形式(\*.XLS)等、メーカー独自のファイル形式が多種多様存在することである。これにより、データベースへ直接ファイルをカットアンドペーストすることになり、手間がかかる。また歴代のオペレーティングシステム(OS)の混在(DOSやWINDOWS)等により、LAN接続環境に適応しない機器もあり、オフラインとオンラインの機器が共存することになる。LAN上でファイルの自動収集ができない限り、中継は人の手と記憶にたよりプラットホームのワークシートに集められ、DBへカットアンドペーストで転送処理される。分析データの保存場所は、ソフトにより指定されたりユーザー指定であったりするので、一覧ワークシートにデータを転記するルールを遵守しなければならない。日付(いつ)、操作者名(だれが)、データ(何を)、ファイル名、ファイル形式、どここのディレクトリーからどこへ移動したか(どこへ)等を転記し、履歴として保管する。PC上で目的のファイルを探すのはなかなか困難であるが、ファイル検索機能を活用すると便利である。各ファイルの紙ベース保管、電子ファイルでの保管バックアップ、PC上でのログの保管も不可欠である。

### 6.4 自動分析装置の実例

写真-1は水質4項目自動分析装置で、右からデータ処理装置、中央が96検体用オートサンプラー、左側が分析装置である。分析装置の上部には色濁度計、pHメー

ター、滴定装置を制御するシーケンサーが組み込まれている。分析機器のシグナルは、RS-232Cの通信方式にてPCに送られる。

写真-2はリレー・ロジックによる自動化シーケンス制御の様子で、温度センサー、タイマー等が組み込まれマイコンチップにより制御される。

## 6.5 連結作動と制御

自動分析計のオートサンプラーは、TOC計およびイオンクロマトグラフ2台のサンプラーとして共用可能である。分析サイクルタイムは、一番分析時間の長いものに依存する。検査可能な項目はpH、色度、濁度、有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)、有機物(TOCの量)、フッ素、塩化物イオン、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、硫酸イオン、ナトリウム、カリウム、アンモニア、マグネシウム、カルシウムおよび硬度で、最大16項目の分析情報を得ることが可能となる。分析対象試料によって装置の連断を行い、プール水分析モード、飲料適否分析モードで動作することにより分析の効率化を図っている。通常プール水分析中にイオンクロマトグラフ分析を切り離し、溶離液の調製と標準液による校正を手動で行う。自動分析計オートサンプラーに試料をセットすると同時に鉄、その他の金属のサンプリングも行い、金属類はICP測定に掛けられる。

写真-3は、自動分析計オートサンプラーと背面に設置されたイオンクロマトグラフ分析計で、自動分析機オートサンプラーよりサンプリングスタート信号とバルブ切り替え信号を自動的に出し2台のイオンクロマトグラフへ交互に分析を行わせる。

分析データは、LAN接続されたクロマトワークステーションに取り込まれる。

## 7. ITと情報管理システム

試験品受付時から日々発生する多量な情報また実験室から出る大量のデータ等の情報は、依頼番号(ID)の元に収集され、DB上にシーケンシャルファイルとして保管される。DBはネットワークからアクセスし、検査データの入力状況や試験品の受注情報の確認、問い合わせ時の検索等に役立つ。収集されたデータ情報は、DBで保管され成績書発行だけではなく、統計処理システムに掛けるデータ、GLP、品



写真-1

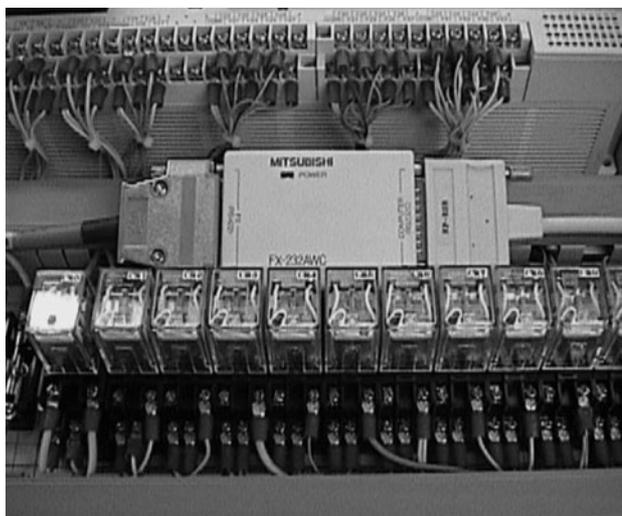


写真-2



写真-3

質管理、品質保証やISOに活用できる。イントラネット／インターネット接続によるメールサービスやホームページ閲覧機能により個人情報のセキュリティーが確立できれば、効率のよいデータ情報サービスを可能になる。

今後ITを軸にしたデータベースマネジメントシステム(DBMS)の確立を目指したい。

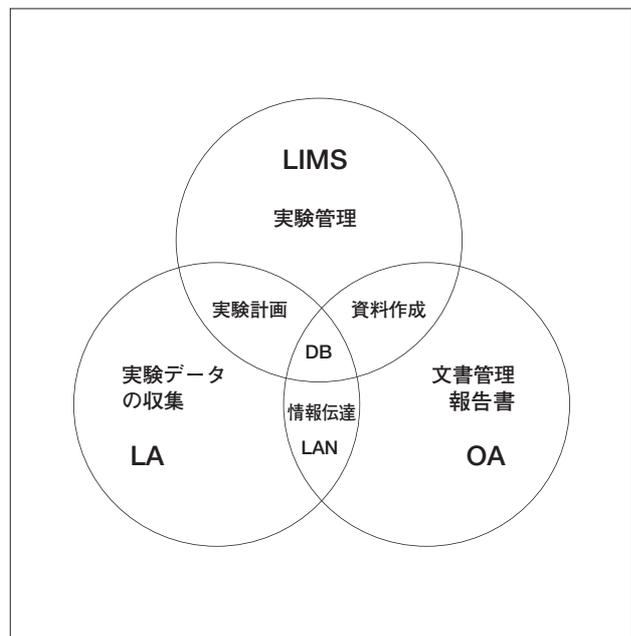


図-2 試験や実験におけるコンピュータの役割

年後にはOSの進歩で誰もがこの環境の設定が可能となったため、当初考案したUNIXサーバーで稼働するORACLE等の、リレーショナルデータベースマネジメントシステム(RDBMS)を使用しなくても、ダウンサイジングのPCと市販アプリケーションソフトやシステムを使用し、小回りのきく当研究所独自のデータベースシステムが運用できるようになった。今後インターネットを活用した成績書のメール送信機能や閲覧サービス等の運用においては、セキュリティー、(ウイルス、ハッカー等の対策)を慎重に行い、イントラネット上のデータや成績書等の電子決済、電子署名、電子ファイルの保管を円滑に行えるようにシステムを構築して行きたい。

#### 参考文献

- 1) 環境と計量, VOL. 29, N. 9, 2002
- 2) トラ技コンピュータ 計測制御とプログラミング 1 1990
- 3) 島津 CLASS Agent マニュアル
- 4) ダイオネックス クロメリオン マニュアル
- 5) FDA-21CFR Part 11

## 8. おわりに

水質検査を行いながら検査の自動化を考え試行錯誤することで、十余年の年月が過ぎてしまった。検査機器もGCからGC-MS、原子吸光光度計やICPからICP-MS、HPLCからLC-MSへ、主流は質量分析計へと移行してきた。これは、これらの機器が低濃度の物質を高感度で同定し定量することができるためである。ECD付きGCが公定法からなくなりつつあるのも、廃棄に伴う事故や環境への配慮からであろう。また分析装置のほとんどがPCより操作できるようになり、OSがWINDOWS 95以降のPCではネットワーク環境が自由に構築できるようになって、オンラインによるファイルの移動が可能となった。以前外注ソフトで無線LANによるネットワーク環境を構築し、データの共有化および成績書作成できるシステムの見積もりしたところ、数千万円であつた。しかし数