調査・資料

容器入り飲用水中の無機陰イオン濃度

(平成 12 年 5 月 31 日受理)

鈴木 仁* 勝木 康隆* 小川 仁志*
鈴木 敬子* 松本 ひろ子* 安田 和男*

Concentration of Inorganic Anions in Bottled Drinking Water

Jin SUZUKI, Yasutaka KATSUKI, Hitoshi OGAWA, Keiko SUZUKI, Hiroko MATSUMOTO and Kazuo YASUDA

(The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health: 3-24-1,
Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan)

Inorganic anions (fluoride, chloride, bromide, nitrite nitrogen, nitrate nitrogen, phosphate and sulfate) in 170 samples of bottled drinking water from Japanese markets were determined by ion chromatography. Differences in concentrations of anions were found, depending on the source of the water. The average concentrations of fluoride, chloride and bromide in imported samples were greater than those of Japanese samples. Two samples contained more fluoride than the maximum level of 2 mg/L recommended in the standards of manufacture for bottled drinking water (2.4 mg/L and 2.5 mg/L).

(Received May 31, 2000)

Key words: 陰イオン anion; 容器入り飲用水 bottled drinking water; 誘導結合プラズマ発光分光分析 ICP-atomic emission spectrometry; イオンクロマトグラフィー ion chromatography

緒 言

容器入り飲用水（以下ミネラルウォーター類）の国内生産量や輸入量は、ここ数年で急激に増加し、種類も豊富になってきている¹⁾。これは、消費者の水不足や災害などの対策のためであることはもとより、水道水のカルキ臭やトリハロメタンなどに対する不快感や不安感の現れのほかに、ペットボトルの小型化により携帯しやすくなったことなどが理由として考えられる。ミネラルウォーター類を製造する水すなわち原水の規格基準（以下規格基準）は、食品衛生法の中で清涼飲料水の製造基準として定められた基準（以下原水基準）に適合した水を使用するか、もしくは水道水を使用することと定められている^{2), 3)}。これまで、ミネラルウォーター類中の無機物質について、味や栄養成分に関わるナトリウム (Na) などの陽イオンについての報告^{4)~7)}はあるが、規格基準に定められているフッ素 (F⁻) など無機陰イオンの濃度についての報告⁸⁾は少ない。そこで、ミネラルウォーター類中の陰イオンについて、規格基準に定められたものを中心にそれらの濃度を測定した。また、原水の種類や採水地の違いによる陰イオンの濃度分布について解析するために、Na, マグネシウム (Mg), カリウム (K), カルシウム (Ca) についても測定し、若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試 料

1998 年 6 月から 1999 年 10 月に、東京都内で市販されていたミネラルウォーター類 170 検体（輸入品 33 検体、以下同様）を試料とした。これらを、原材料名の表示にある原水の種類によって分類した。内訳は温泉水 11 検体、海水（含海洋深層水）3 検体、鉱水 40 検体（3 検体）、鉱泉水 26 検体（15 検体）、深井戸水 31 検体（2 検体）、湧水 40 検体（8 検体）及びその他 19 検体（5 検体）である。

2. 調査項目

F⁻, 塩素イオン (Cl⁻), 臭素イオン (Br⁻), 亜硝酸性窒素 (NO₂⁻-N), 硝酸性窒素 (NO₃⁻-N), リン酸イオン (PO₄³⁻), 硫酸イオン (SO₄²⁻), Na, Mg, K 及び Ca。

3. 試 薬

イオンクロマトグラフィー (IC) 用標準溶液は、関東化学(株)製陰イオン混合標準液 IV を水で適宜希釈して用いた。

誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) 用金属混合標準溶液は、メルク社製 ICP 発光分光分析用標準溶液 IV を水で適宜希釈して用いた。

水は Milli-Q SP TOC（日本ミリポア(株)製）により精製した超純水（比抵抗値 18 MΩ・cm 以上）を用いた。

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) 及び炭酸水素ナトリウム

* 東京都立衛生研究所：〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

Table 1. Concentration of Anions and Elements in Bottled Drinking Water Classified by Source Water (mg/L)

Source water	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na	K	Mg	Ca
All samples [170(33) ^b] ^a	Tr ^c ~2.5 0.21±0.37	Tr~450 12±39	Tr~2.5 0.13±0.22	Tr~6.7 0.85±1.2	Tr~4.4 0.52±0.30	Tr~420 13±37	Tr~270 17±31	Tr~44 1.9±4.0	Tr~140 5.3±13	Tr~190 17±23
Spa [11(0)] (Onsen-sui)	Tr~2.4 0.97±0.74	1.0~24 6.7±6.0	Tr 0.10	Tr~0.13 0.050±0.041	Tr 0.50	0.91~180 24±53	5.3~110 52±27	Tr~1.1 0.68±0.23	Tr 0.50	Tr~16 3.3±4.4
Sea [3(0)] (Kai-sui)	Tr 0.050	55~450 240±200	0.22~2.5 1.4±1.1	Tr~0.026 0.022±0.0035	Tr 0.50	4.5~110 40±61	36~270 120±130	1.7~18 9.4±8.2	1.9~58 21±32	0.60~19 6.9±10
Mineral [40(3)] (Ko-sui)	Tr~0.58 0.11±0.094	1.2~90 11±14	Tr~0.39 0.11±0.046	Tr~4.9 1.1±1.2	Tr 0.50	Tr~26 9.0±7.3	3.8~55 13±9.3	Tr~10 1.5±1.6	Tr~54 5.1±8.3	2.3~100 18±15
Mineral spring [26(15)] (Kosen-sui)	Tr~2.5 0.29±0.54	0.37~56 10±11	Tr~0.41 0.11±0.061	Tr~4.0 0.83±1.0	Tr~0.54 0.50±0.078	Tr~420 29±82	2.0~210 25±45	Tr~44 3.7±9.0	Tr~140 13±28	Tr~190 39±46
Deep well [31(2)] (Fukaido-sui)	Tr~1.2 0.18±0.22	0.49~13 5.4±3.1	Tr~0.18 0.10±0.014	Tr~3.8 1.2±1.2	Tr~0.69 0.51±0.034	Tr~48 12±14	1.0~25 8.3±4.9	Tr~5.4 1.7±1.4	Tr~15 4.7±3.8	Tr~42 17±10
Spring [40(8)] (Yu-sui)	Tr~0.76 0.13±0.17	0.28~95 6.8±15	Tr~0.37 0.11±0.043	Tr~6.7 0.72±1.3	Tr~4.4 0.60±0.62	Tr~56 7.1±12	Tr~46 7.0±7.5	Tr~6.4 1.4±1.6	Tr~12 2.9±2.5	Tr~36 10±8.3
Miscellaneous [19(5)]	Tr~0.32 0.082±0.076	Tr~40 4.8±9.1	Tr~0.11 0.10±0.0022	Tr~5.1 0.62±1.3	Tr 0.50	Tr~31 7.0±9.1	Tr~110 13±27	Tr~23 0.83±0.53	Tr~13 2.0±2.9	Tr~25 7.6±7.4

Upper side: range; lower side: mean±S.D. (For calculation of mean, when the concentration fell below the detection limit, the detection limit was used.)

^a[]: number of samples; ^b(): number of imported samples^cTr: F⁻<0.050 mg/L; Cl⁻, SO₄²⁻<0.20 mg/L; Br⁻<0.10 mg/L; NO₃⁻-N<0.020 mg/L; PO₄³⁻, Na, K, Mg, Ca<0.50 mg/L

Table 2. Statistically Significant Differences in Concentration Classified by Source Water

	Spa	Sea	Mineral	Mineral spring	Deep well	Spring
Spa	—					
Sea	** Cl^- , Na, K	—				
Mineral	** F^- * NO_3^-	** Cl^- , Br^- , Na, K	—			
Mineral spring	** F^- , Na, Ca	** Cl^- , Br^- , Na	**Ca	—		
Deep well	**Na, F^- * NO_3^-	** Cl^- , Br^- , Na *K		**Ca	—	
Spring	**Na, F^- * NO_3^-	** Cl^- , Br^- , Na, K		**Ca *Mg		—

^a Significance level *: $p < 0.01$, **: $p < 0.001$

(NaHCO_3) は和光純薬工業(株)製特級を用いた。

硝酸は関東化学(株)製 Ultrapur を用いた。

4. 装 置

IC 装置: ダイオネックス社製 DX-500 シリーズ

ICP-AES 装置: サーマゾジャーレルアッシュ社製 Poly-scan 61ESS に必要に応じてシータック社製 U-5000AT⁺ 超音波ネブライザーを接続した。

5. 試験溶液の調製

IC 用試験溶液は試料を軽くかくはんして調製した。

ICP-AES 用試験溶液は試料 100 mL 当たり 1 mL の硝酸を加え調製した。なお、標準溶液にも同様に硝酸を加えた。

6. 分析条件

6.1 IC (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- -N, NO_3^- -N, PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) 上水試験法に準拠した⁹⁾。

測定条件:

ガードカラム: IonPac AG14 (4 mm i.d.×50 mm)

分析カラム: IonPac AS14 (4 mm i.d.×250 mm)

サブレッサー: ASRS-1 (以上ダイオネックス社製)

溶離液: 3.5 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3

水溶液

流速: 1.2 mL/min

カラム温度: 30°C

注入量: 25 μL

検出: 電気伝導度

定量限界: F^- 0.050 mg/L, Cl^- 及び SO_4^{2-} 0.20 mg/L, Br^- 0.10 mg/L, NO_2^- -N 0.010 mg/L, NO_3^- -N 0.020 mg/L, PO_4^{3-} 0.50 mg/L

6.2 ICP-AES (Na, Mg, K, Ca)

衛生試験法に準拠した¹⁰⁾。

測定条件:

測定波長: Na 589.0 nm, Mg 279.0 nm, K 769.9 nm, Ca 317.9 nm

定量限界: 0.50 mg/L

7. 統計処理

平均濃度などの計算で、検出濃度が定量限界未満の検体については定量限界値を用いて計算した。有意差検定は Fisher の最小有意差法¹¹⁾を用い、全検体が検出限界未満

の項目は、検定から除外した。

結果及び考察

1. 使用された原水の種類による濃度比較

各試料の陰イオン濃度及び Na, Mg, K, Ca を測定し、検出範囲及び平均濃度を使用された原水の種類別に分類し、Table 1 に示した。なお、 NO_2^- -N は全検体検出されなかった。また、原水を種類別に比較したとき、各測定イオン及び元素濃度に 1% 未満及び 0.1% 未満の危険率で有意差が認められたものを Table 2 に示した。

温泉水使用のものでは F^- , SO_4^{2-} 及び Na 濃度が全検体の平均濃度より高く、 NO_3^- 濃度が低かった。 F^- では最高濃度 2.4 mg/L, 平均濃度 0.97 mg/L で他の原水使用のものとの比較でも有意差が認められた。これは温泉地帯ではホタル石 (主成分 CaF_2) が多く分布し、それらの地域の地下水中に F^- が多く含有する¹⁰⁾ ためと思われる。

海水使用のものでは Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , Na, K 及び Mg 濃度が全検体の平均濃度より高かった。 Cl^- 及び Br^- ではそれぞれの最高濃度 450 mg/L, 2.5 mg/L, 平均濃度 240 mg/L, 1.4 mg/L で他の原水使用のものとの比較でも有意差が認められた。これは Br^- は自然陸水中には存在せず、海水中に MgBr_2 の形で含有する¹⁰⁾ ためと思われる。

鉱泉水使用のものでは SO_4^{2-} , K, Mg 及び Ca 濃度が全検体の平均濃度より高かった。

鉱水、深井戸水及び湧水使用のものではいずれのイオン及び元素も、全検体の平均濃度と同程度もしくはそれ以下であった。

2. 輸入品と国産品との濃度比較

ミネラルウォーター類中に含まれるイオンや元素は、主に原水の水源地質に由来することが考えられる。一般的に日本の地下水の多くは Mg 及び Ca 濃度に基づく硬度が低く、ヨーロッパのそれは高いことが知られている¹⁰⁾。Mg 及び Ca は水中で 2 価の陽イオンとして存在することから、対となる陰イオンの含有量も大きく異なることが考えられる。そこで、輸入品、国産品における陰イオン濃度を比較するため、鉱水、鉱泉水及び湧水を使用したものについて、各イオン及び元素の検出範囲及び平均濃度を、

Table 3. Concentration of Anions and Elements in Bottled Drinking Water Classified by Imported and Japanese (mg/L)

Source water	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na	K	Mg	Ca
Mineral water (Ko-sui)										
Imported (3) ^{a)}	0.15~0.58 0.30±0.24	1.2~90 34±48	Tr ^b ~0.39 0.20±0.17	Tr~0.59 0.22±0.32	Tr 0.50	2.9~18 8.8±8.1	7.1~55 28±25	Tr~10 3.8±5.4	1.4~54 22±28	12~100 46±48
Japanese (37)	Tr~0.23 0.094±0.054	3.3~21 9.1±5.0	Tr~0.13 0.10±0	Tr~4.9 1.2±1.2	Tr 0.50	Tr~26 9.0±7.3	3.8~26 11±6.2	Tr~4.3 1.3±0.89	Tr~7.8 3.7±2.0	2.3~30 15±6.9
Mineral spring water (Kosen-sui)										
Imported (15)	Tr~2.5 0.33±0.63	0.37~56 13±13	Tr~0.41 0.12±0.080	Tr~4.0 0.99±1.1	Tr~0.54 0.50±0.010	Tr~420 45±110	2.3~210 32±57	Tr~44 5.6~12	0.60~140 20±36	3.1~190 57±53
Japanese (11)	Tr~1.4 0.24±0.40	0.38~20 6.8±6.4	Tr 0.10	Tr~2.4 0.62±0.89	Tr 0.50	Tr~28 7.8±7.9	2.0~49 14±16	Tr~5.3 1.3±1.4	Tr~5.8 2.6±1.8	Tr~37 15±12
Spring water (Yu-sui)										
Imported (8)	Tr~0.50 0.18±0.18	0.57~19 4.6±6.0	Tr 0.10	0.46~0.032 1.2±2.2	Tr 0.50	Tr~20 4.7±6.6	1.0~15 7.5±5.2	Tr~1.9 1.1±0.63	0.75~5.9 2.7±1.7	Tr~17 6.8±5.0
Japanese (32)	Tr~0.76 0.12±0.17	0.28~95 7.3±16	Tr~0.37 0.11±0.048	Tr~3.4 0.61±0.92	Tr~4.4 0.62±0.69	Tr~56 7.7±13	Tr~46 6.9±8.1	Tr~6.4 1.5±1.7	Tr~12 2.9±2.6	Tr~36 11±8.8

Upper side: range; lower side: mean±S.D. (For calculation of mean, when the concentration fell below the detection limit, the detection limit was used.)

^{a)} : number of samples^bTr: F⁻<0.050 mg/L; Cl⁻, SO₄²⁻<0.20 mg/L; Br⁻<0.10 mg/L; NO₃⁻-N<0.020 mg/L; PO₄³⁻, Na, K, Mg, Ca<0.50 mg/L

Table 4. Number of Samples Deviated from Recommended Concentration

Source water	Standard of manufacture of bottled drinking water in general and individual standard of soft drinks	Standard items of Japanese water quality standard of drinking water	
	Elements and maximum level	Elements and standard values	
	F ⁻ ≤2 mg/L	F ⁻ ≤0.8 mg/L	Cl ⁻ ≤200 mg/L
Spa	1 (0) ^a	7 (0)	
Sea			1 (0)
Mineral			
Mineral spring	1 (1)	2 (1)	
Deep well		1 (0)	
Spring			
Miscellaneous			

^a(): number of imported samples

Table 3 に示した。

鉱水使用のものでは、PO₄³⁻ 及び SO₄²⁻ 濃度は輸入品と国産品に差がなく、NO₃⁻-N 濃度は国産品が高かった。しかし、他のイオン及び元素はいずれも輸入品の濃度が高く、有意差が危険率 0.1% 未満で認められた。

鉱泉水使用のものでは、各イオン及び元素濃度について輸入品の濃度が高い傾向がみられたが、有意差は認められなかった。

湧水使用のものでは、各イオン及び元素濃度は、輸入品と国産品に大きな差は認められなかった。

3. 規格基準値との比較

陰イオンの濃度について、規格基準値と比較し、それらを超えたものの検体数を Table 4 に示した。陰イオンで原水基準値が定められているものは F⁻ (2 mg/L 以下) 及び NO₂⁻-N と NO₃⁻-N の総和 (N として 10 mg/L 以下) である。温泉水使用 (国産品) 及び鉱泉水使用 (輸入品) の各 1 検体で F⁻ が 2.4~2.5 mg/L と基準値を超えた。また、水道水水質基準には基準項目、快適水質項目及び監視項目が定められており、測定イオンのうち基準項目に基準値が定められているものは F⁻ (0.8 mg/L 以下)、Cl⁻ (200 mg/L 以下) 及び NO₂⁻-N と NO₃⁻-N の総和 (N として 10 mg/L 以下) である。温泉水使用 (国産品) の 7 検体、鉱泉水使用 (輸入品) 1 検体、鉱泉水使用 (国産品) 1 検体、深井戸水使用 (国産品) 1 検体、計 10 検体で F⁻ が 1.1~2.4 mg/L と基準値を超えた。また海水使用 (国産品) の 1 検体で Cl⁻ が 450 mg/L と基準値を超えた。監視項目に指針値が定められている元素は NO₂⁻-N (0.05 mg/L 以下) であるが、これを超えるものはなかった。

F⁻ については、乳幼児が高濃度の飲料水を摂取することにより、斑状菌を発生させるおそれがあることが報告されている¹⁰⁾。原水基準の F⁻ の基準が 1994 年に改正された際、0.8 mg/L を超える F⁻ を含有する原水を用いて製造されたミネラルウォーター類には、その濃度と乳幼児の摂取を控えることを表示することが通知がされた¹²⁾。しかし、この表示がされているものは 0.8 mg/L を超えた

10 検体のうち 1 検体だけであった。

近年は、粉ミルクの調製などにミネラルウォーターが用いられる機会も増加していることから、乳幼児には F⁻ の含有量の少ないものを選択する必要がある。

ま と め

ミネラルウォーター類 170 検体の無機陰イオン (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, PO₄³⁻ 及び SO₄²⁻) の濃度を測定するとともに、原水の種類や採水地の違いによる陰イオンの濃度分布についても解析した。温泉水使用のものでは F⁻ 及び SO₄²⁻、海水使用のものでは Cl⁻, Br⁻ 及び SO₄²⁻、鉱泉水使用のものでは SO₄²⁻ 濃度が高い傾向がみられ、使用される原水の種類により陰イオンの濃度分布に大きな差があることが認められた。

また鉱水、鉱泉水及び湧水使用のものについては、更に輸入品及び国産品別に分類し各陰イオン濃度の比較を行った。その結果、鉱水使用のものでは輸入品の陰イオン濃度が高い傾向が見られ、F⁻, Cl⁻ 及び Br⁻ 濃度は国産品との間に有意差が認められた。

清涼飲料水の製造基準の基準値を超えるものは 2 検体でいずれも F⁻ が 2.4~2.5 mg/L と高い値を示した。また水道水水質基準を超えるものが 11 検体みられた (F⁻ 10 検体, Cl⁻ 1 検体)。F⁻ については、乳幼児が高濃度の飲料水を摂取することにより、斑状菌を発生させるおそれがあることが報告されていることから、乳幼児用には F⁻ の含有量の少ないものを選択できるよう適切な表示が必要である。

付 記

本研究の要旨の一部は日本食品衛生学会第 76 回学術講演会 (1998 年 11 月, 新潟) において発表した。

文 献

- 1) アーク・コミュニケーションズ編 “マップルマガジンミネラルウォーター” 東京, 昭文社, 1997.
- 2) 厚生省生活衛生局長通知 “食品, 添加物等の規格基準の一

- 部改正について”平成6年12月26日, 衛食第212号(1994).
- 3) 厚生省生活衛生局長通知“食品, 添加物等の規格基準の一部改正について”平成6年12月26日, 衛食第213号(1994).
- 4) Sugahara, T., Bottled drinking waters—properties of mineral waters on the Japanese market and in the neighboring countries—. *Joshi Eiyo Daigaku Kiyo*, **30**, 15–26 (1999).
- 5) Sugahara, T., Sasaki, H., Mineral contents of commercialized mineral waters. *Joshi Eiyo Daigaku Kiyo*, **19**, 125–129 (1988).
- 6) Sugahara, T., Sasaki, H., Mineral contents of commercialized mineral water (2). *Joshi Eiyo Daigaku Kiyo*, **21**, 151–156 (1990).
- 7) Sugahara, T., Kawai, H., Safe and palatable mineral water. *Kuki Chowa-Eisei Kogaku*, **70**, 37–45 (1996).
- 8) Dabeka, R. W., Conacher, H. B. S., Salminen, J., Nixon, G. R., Riedel, G., Crocker, R., Dubé, G., Survey of bottled drinking water sold in Canada. Part 1. Lead, cadmium, arsenic, aluminum, and fluoride. *J. AOAC Int.*, **75**, 949–953 (1992).
- 9) 厚生省生活衛生局水道環境部監修“上水試験方法1993年版”東京, 日本水道協会, 1993, p. 164–167.
- 10) 日本薬学会編“衛生試験法注解1990”東京, 金原出版, 1995.
- 11) Furukawa, T. ed., “Shinpan Igaku He No Toukeigaku” Tokyo, Asakura Shoten, 1993, p. 218–223. (ISBN4-254-12546-1)
- 12) 厚生省生活衛生局食品保健課長通知“食品, 添加物等の規格基準の一部改正について”平成6年12月26日, 衛食第214号(1994).