

# 市販ミネラルウォーターの成分組成について

石川 英樹・西岡 千鶴・毛利 孝明・黒田 弘之

## I 緒 言

近年おいしい水への一般消費者の関心が高まり、厚生省においても昭和59年6月に「おいしい水研究会」を設置し、昭和60年4月にその検討結果を報告している<sup>1)</sup>また、スーパーマーケット等では多くのミネラルウォーターが市販され、一般消費者の嗜好の高級化が進んできている。

ミネラルウォーターは法令上食品衛生法の清涼飲料水として「食品、添加物等の規格基準<sup>2)</sup>(以下規格基準と略す)により規制されているが、ミネラル成分については不明である。そこで今回我々は、昭和60年3月と昭和61年3月の2回にわたり、11銘柄16検体のミネラルウォーターを県内のスーパーマーケット等で収去し、それらの成分分析を行い、水道法に基づく「水質基準に関する省令<sup>3)</sup>」における基準(以下水質基準と略す)およびおいしい水研究会がまとめたおいしい水の水質要件<sup>1)</sup>(以下おいしい水の要件と略す)と比較したので報告する。

## II 調査方法

### 1) 試料

昭和60年3月に7銘柄7検体および昭和61年3月に9銘柄9検体(合計11銘柄16検体)の市販ミネラルウォーターを県内のスーパーマーケット等で収去して試料とした。

### 2) 検査期間

昭和60年3月～4月および昭和61年3月～4月。

### 3) 検査項目および分析方法

検査項目とその略号および分析方法を表1に示す。

### 4) 分析機器

pH計: CORNING製 pH meter 130.

イオンクロマトグラフ計: DIONEX 製 QIC IonChrom Analyzer.

原子吸光フレイム発光分光光度計: 島津製作所製原子吸光フレイム分光光度計 AA-640-13.

フレイムレス原子化装置: 島津製作所製 FAG-2形.

表1 ミネラルウォーターの検査項目および分析方法

検査項目	分析方法
混濁	成分規格
沈澱物	〃
ヒ素(As)	成分規格の方法およびフレイムレス原子吸光法
鉛(Pb)	〃
カドミウム(Cd)	〃
スズ(Sn)	〃
pH値(pH)	pHメーター計
ナトリウム(Na)	フレイム発光法
カリウム(K)	〃
マグネシウム(Mg)	原子吸光法
カルシウム(Ca)	〃
過マンガン酸カリウム消費量(KMnO <sub>4</sub> 消費量)	水質基準の方法(滴定法)
蒸発残留物	〃 (重量法)
鉄(Fe)	原子吸光法
マンガン(Mn)	〃
塩素イオン(Cl <sup>-</sup> )	イオンクロマトグラフ法
硝酸イオン(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	〃
フ素イオン(F <sup>-</sup> )	〃
硫酸イオン(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	〃
重炭酸イオン(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	滴定法
炭酸イオン(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	〃
リン酸イオン(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	イオンクロマトグラフ法

## III 結果および考察

表2に規格基準の成分規格の検査結果と成分規格中の金属元素のフレイムレス原子吸光法による検査結果を示した。また、表2に示した項目以外のミネラル類の検査結果を表3に示した。

表4には、今回検査した項目に関連する水質基準とおいしい水の要件の項目ならびに基準値を示した。

### 1) 成分規格試験

表2に示すように、すべての試料が規格に適合していた。As, Pb, Cd および Sn についての検出限界は、成分規格ではそれぞれ 0.2 μg/g 以下 (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として)、0.4 μg/g 以下、0.1 μg/g 以下および 5 μg/g 以下であるが今回行ったフレイムレス原子吸光法では、それぞれ 0.02

表2 ミネラルウォーターの成分規格等の検査結果

分析年	試料 銘柄	成分規格の検査結果						フレイムス原子吸光法による検査結果			
		混濁	沈澱物	As	Pb	Cd	Sn	As	Pb	Cd	Sn
昭和 60年	A	認めず	認めず	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	B	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	C	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	D	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	E	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	F	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	G	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
昭和 61年	A	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	B	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	C	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	D	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	E	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	H	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	I	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
J	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	
K	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	
検出限界(μg/g)		—	—	0.2*	0.4	0.1	5	0.02	0.003	0.0005	0.1

\* : As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての値.

表3 ミネラルウォーターの成分規格以外の検査結果

分析年	試料 銘柄	pH	Na	K	Mg	Ca	硬度*	KMnO <sub>4</sub> 消費量	蒸発 残留物	Fe	Mn	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
昭和 60年	A	6.86	42.0	1.0	1.6	18.2	52.5	1.6	186	<0.05	<0.05	72.5	8.5	<0.1	15.1	44.4	8.0	—
	B	7.34	13.0	1.1	7.5	47.2	150.0	1.6	279	〃	〃	63.8	5.5	〃	37.5	79.2	6.0	—
	C	7.37	68.0	9.6	1.6	27.8	76.6	1.9	300	〃	〃	95.6	3.1	0.9	28.4	83.3	4.0	—
	D	7.15	40.0	5.2	1.1	44.6	116.8	1.7	311	〃	〃	61.5	0.9	0.6	113.0	40.3	5.0	—
	E	7.90	5.1	0.9	2.4	7.6	29.1	9.1	98	〃	〃	2.9	<0.2	<0.1	8.6	40.3	1.0	—
	F	7.75	78.0	9.1	2.5	34.8	98.0	1.7	351	〃	〃	13.0	3.1	0.7	48.0	83.3	2.5	—
	G	7.05	14.0	1.2	2.3	9.4	33.2	1.4	114	〃	〃	6.8	9.6	<0.1	10.9	48.6	7.0	—
昭和 60年	A	7.50	48.0	1.3	1.4	13.9	40.8	2.4	177	〃	〃	65.4	6.1	<0.1	9.3	—	—	<0.5
	B	7.55	19.0	1.4	7.1	40.3	130.9	3.2	239	〃	〃	49.2	4.4	〃	24.6	—	—	〃
	C	7.84	73.0	10.0	1.8	30.6	84.5	8.2	330	〃	〃	131.6	2.8	0.5	23.0	—	—	〃
	D	7.42	61.0	6.5	2.0	25.0	71.2	2.9	278	〃	〃	107.6	1.5	0.4	15.9	—	—	2.8
	E	8.04	6.5	1.1	2.3	7.0	27.2	4.8	95	〃	〃	2.6	<0.2	<0.1	8.6	—	—	<0.5
	H	7.76	36.0	0.6	1.0	30.6	81.2	2.1	222	〃	〃	23.2	0.8	0.1	85.5	—	—	〃
	I	7.20	19.0	1.4	7.2	44.5	141.9	12.6	236	〃	〃	51.6	5.3	0.1	24.3	—	—	〃
J	8.09	2.4	0.4	0.6	15.3	41.0	2.9	65	〃	〃	0.9	2.6	<0.1	5.9	—	—	〃	
K	7.70	3.0	0.4	2.1	8.4	29.9	12.8	62	〃	〃	2.7	2.0	〃	8.9	—	—	〃	

単位 : mg/l (pHを除く).

\* : MgおよびCaの値からCaCO<sub>3</sub>として算出した.

表4 水質基準およびおいしい水の要件検査項目と基準値

検査項目	水質基準	おいしい水の要件
pH	5.8~8.6	—
硬度	300mg/l以下	10~100mg/l
KMnO <sub>4</sub> 消費量	10mg/l以下	3mg/l以下
蒸発残留物	500mg/l以下	30~200mg/l
Fe	0.3mg/l以下	—
Mn	0.3mg/l以下	—
Cl <sup>-</sup>	200mg/l以下	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10mg/l以下*	—
F <sup>-</sup>	0.8mg/l以下	—

\* : NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の合計値.

μg/g以下(Asとして), 0.03μg/g以下, 0.0005μg/g以下および0.1μg/g以下であり, 成分規格より1から3オーダー低いレベルで不検出であった.

## 2) pH値

度数分布図を図1に示した. 平均値が7.53で最小値が6.86, 最大値が8.09であった. おいしい水の要件には定めがないが, 水質基準では5.8以上8.6以下の定めがあり, 今回の試料はすべてこの範囲内であった. 一般に, 微酸性の方がおいしいといわれているが, 今回の試験ではpH7.0以上のものが95%(15検体)もあり, 一般的認識

からは逆の結果であった。

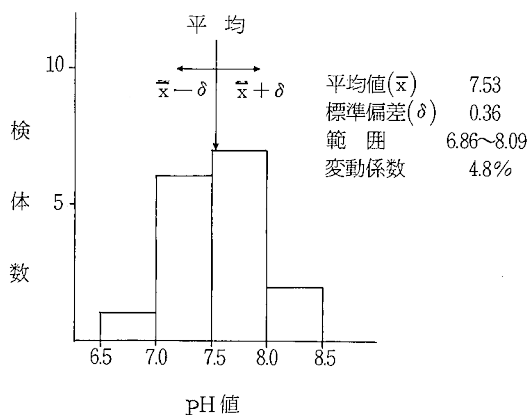


図1 pH値の度数分布図

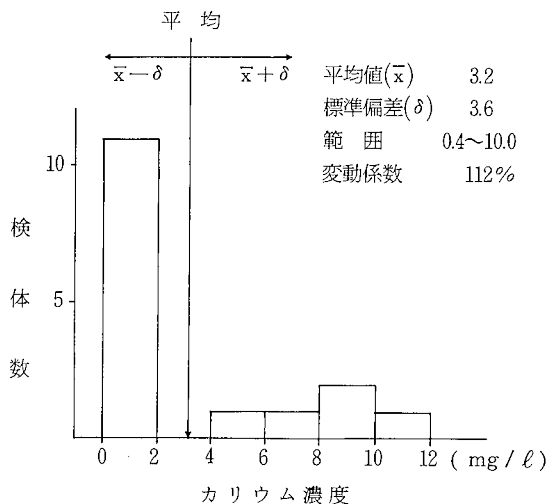


図3 カルシウム濃度の度数分布図

### 3) ナトリウム(Na)

度数分布図を図2に示した。平均値は33.0mg/lで最小値は2.4mg/l, 最大値は78.0mg/lであった。20mg/l以下が50%(8検体), 60mg/l以上が25%(4検体)あり, 試料間で二分極化がみられた。水質基準およびおいしい水の要件とも定めがない。

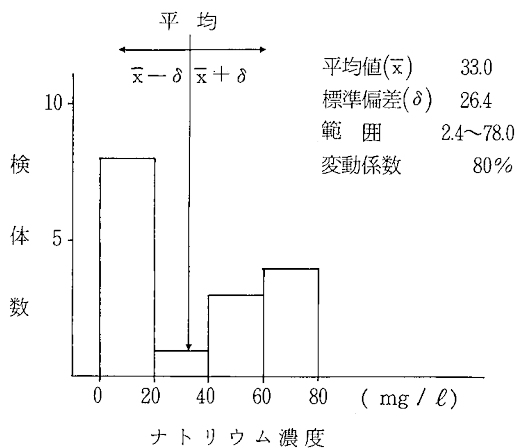


図2 ナトリウム濃度の度数分布図

### 5) マグネシウム(Mg)

硬度の要因となる元素で, 水のおいしさにも影響を与えるが, おいしい水の要件にも水質基準にも直接の定めはない。度数分布図を図4に示した。平均値が2.8mg/l, 最小値が0.6mg/l, 最大値が7.5mg/lであり, 2.5mg/l以下が81%(13検体)もあった。

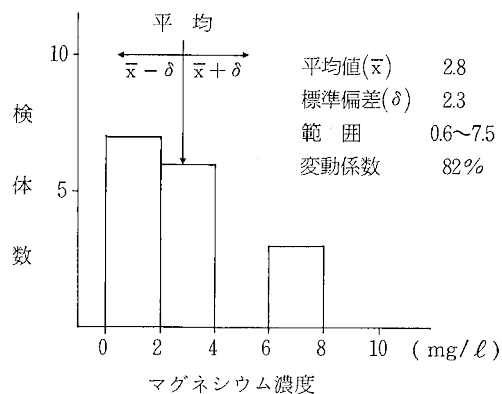


図4 マグネシウム濃度の度数分布図

### 4) カリウム(K)

Naと同様, 水質基準およびおいしい水の要件とも定めがない。度数分布図を図3に示した。平均値は3.2mg/l, 最小値は0.4mg/l, 最大値は10.0mg/lであった。2mg/l未満のものが69%(11検体)を占めていた。一般的にNa含量の高いものがK含量も高い傾向が認められた。

### 6) カルシウム(Ca)

Mgと同様硬度の要因となる元素で, 水のおいしさにも影響を与える。おいしい水の要件にも水質基準にも直接の定めがない。度数分布図を図5に示した。平均値は25.3mg/lで最小値が7.0mg/l, 最大値が47.2mg/lであった。平均値付近の試料数が少なく, 濃度の濃い方

と薄い方にかけて試料数が多くなる谷型の分布を示した。

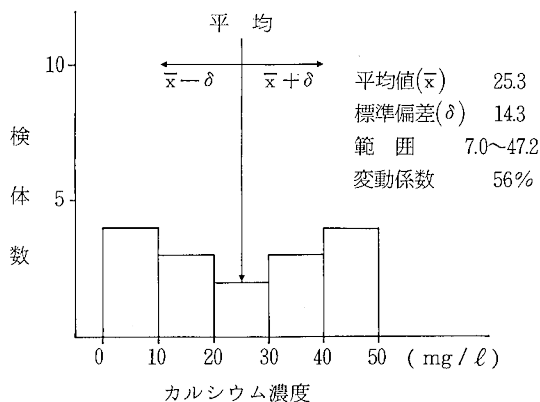


図5 カルシウム濃度の度数分布図

### 7) 硬度

硬度の値はMgとCaとの値をCaCO<sub>3</sub>として算出した。度数分布図を図6に示した。平均値は75.3mg/l, 最小値は27.2mg/l, 最大値は150.0mg/lであった。水のおいしさに影響を与える要素で、おいしい水の要件では10mg/l以上100mg/l以下の範囲に定められ、水質基準では300mg/l以下に定められている。水質基準に対して、すべての検体はその基準内であったが、おいしい水の要件の範囲をこえるものが25%(4検体)あった。

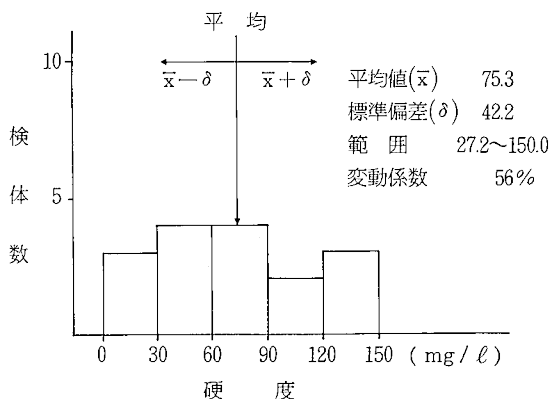


図6 硬度の度数分布図

### 8) KMnO<sub>4</sub> 消費量

度数分布図を図7に示した。平均値は4.4mg/l, 最小値は1.4mg/l, 最大値は12.8mg/lであった。KMnO<sub>4</sub>消費量は水中の有機物や還元性物質の量を示す

もので、一般的に有機物が多いと渋味のある水になるといわれている<sup>1)</sup>。水質基準では10mg/l以下の定めがあるが、この基準値をこえるものが12.5%(2検体)あった。また、おいしい水の要件では3mg/l以下の定めとなっているが、この基準値をこえるものが37.5%(6検体)あった。

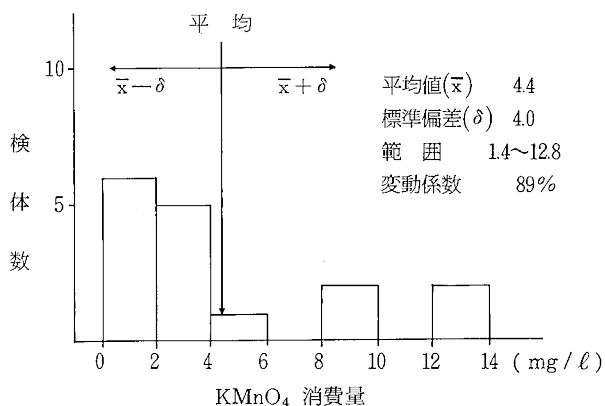


図7 KMnO<sub>4</sub>消費量の度数分布図

### 9) 蒸発残留物

度数分布図を図8に示した。平均値は208.9mg/lで最小値は62mg/l, 最大値は351mg/lであった。水質基準では500mg/l以下の定めがあるが、今回の試料はすべてこの基準内であった。蒸発残留物とは、無機塩類の含有量を示すものと考えられ、水に苦味、渋味、塩味などを付け適当な量ではこくのあるまろやかな味をつけるといわれている<sup>1)</sup>。おいしい水の要件においても30mg/l以上200mg/l以下の定めとなっているが、この要件の範囲をこえるものが56%(9検体)もあった。

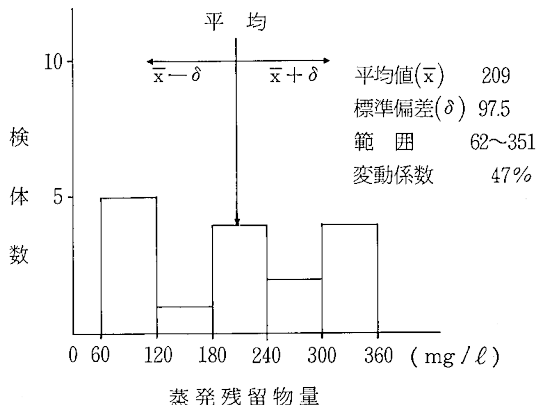


図8 蒸発残留物量の度数分布図

### 10) 鉄(Fe)およびマンガン(Mn)

今回の試料からは検出されなかった。水質基準ではFeおよびMnとも0.3mg/l以下の定めがあるが、おいしい水の要件には定めがない。しかし、これらの金属の含有量が多くなると水に金気臭や渋味を感じさせるので、この点では今回の試料には問題がなかった。

### 11) 塩素イオン(Cl<sup>-</sup>)

度数分布図を図9に示した。平均値は46.9mg/lで、最小値0.9mg/l、最大値131.6mg/lであった。水質基準では200mg/l以下の定めであるが、今回の試料はいずれも水質基準に適合していた。おいしい水の要件には定めがなかった。

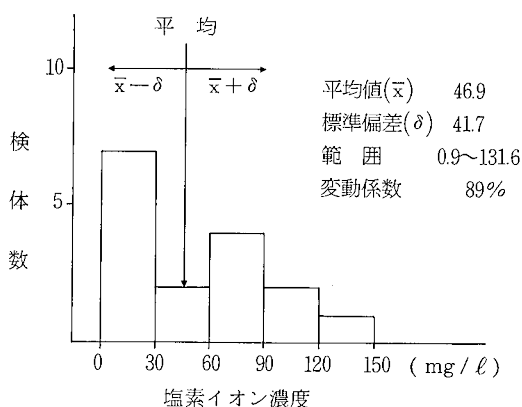


図9 塩素イオン濃度の度数分布図

### 12) 硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

度数分布図を図10に示した。平均値が3.5mg/lで、濃度範囲は検出限界以下のものから9.6mg/lまでであった。おいしい水の要件には定めがないが、水質基準にはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>との合計値で10mg/l以下の定めがあるが、今回の試料はすべてこの基準値内であった。

### 13) フッ素イオン(F<sup>-</sup>)

度数分布図を図11に示した。平均値は0.2mg/lで範囲は不検出のものから最大値が0.9mg/lまでであった。おいしい水の要件には定めがなかったが、水質基準では0.8mg/l以下の定めがある。この基準をこえるものが1検体(6%)あった。不検出のものは56%(9検体)あった。

### 14) 硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

度数分布図を図12に示した。平均値は29.2mg/lで最

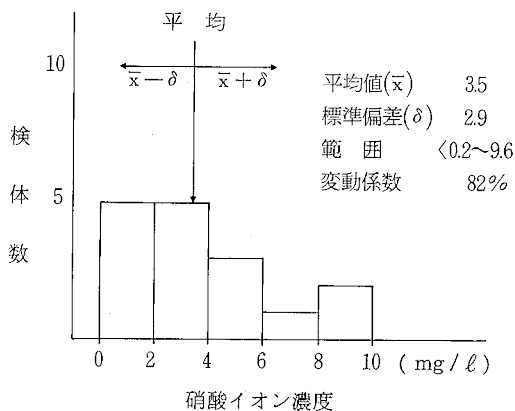


図10 硝酸イオン濃度の度数分布図

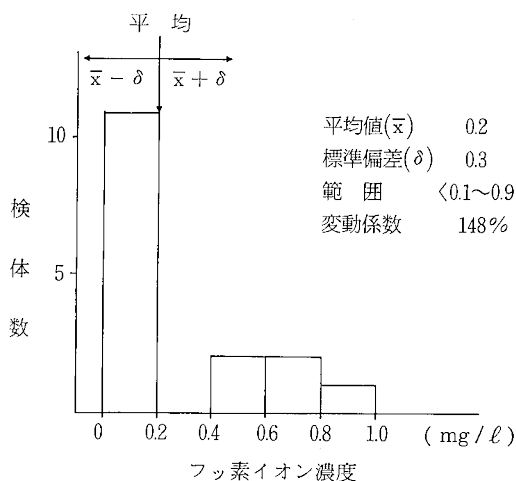


図11 フッ素イオン濃度の度数分布図

小値は5.9mg/l、最大値は113.0mg/lであった。水質基準およびおいしい水の要件とも定めがない。

### 15) 重炭酸イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

昭和60年の試料についてのみ検査した。度数分布図を図13に示した。平均値は59.9mg/lで最小値が40.3mg/l、最大値が83.2mg/lであった。おいしい水の要件および水質基準とも定めがない。

### 16) 炭素イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と同様、昭和60年の試料についてのみ試験した。度数分布図を図14に示した。平均値は4.8mg/lで最小値は1.0mg/l、最大値は8.0mg/lであった。おいしい水の要件、水質基準とも定めがない。

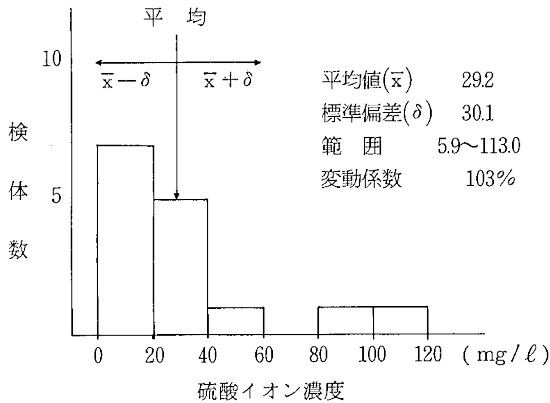


図12 硫酸イオン濃度の度数分布図

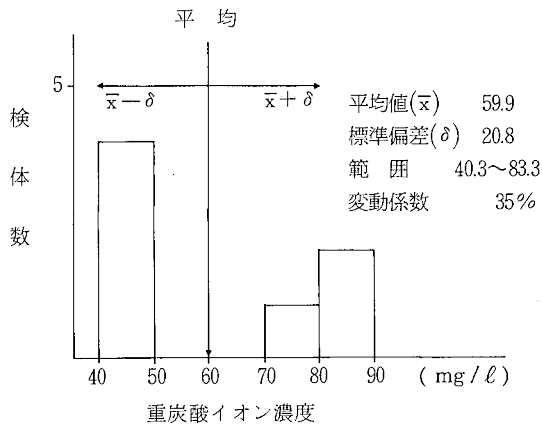


図13 重炭酸イオン濃度の度数分布図

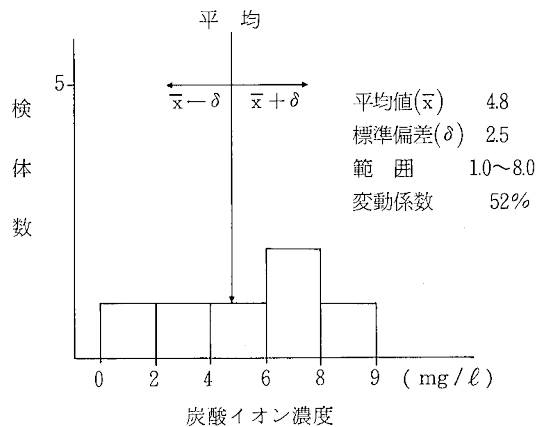


図14 炭酸イオン濃度の度数分布図

### 17) リン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

昭和61年の試料について検査した、おいしい水の要件および水質基準とも定めがない、94% (15検体) が不検出であったが、1件だけ 2.8mg/ℓ 検出した。

## IV ま と め

表5に水質基準およびおいしい水の要件に適合するものと不適合のものとの試料数を示した。水質基準に不適合のものは  $\text{KMnO}_4$  消費量について2件、 $\text{F}^-$ について1件あった。また、おいしい水の要件については、硬度、 $\text{KMnO}_4$  消費量および蒸発残留物に不適合のものがそれぞれ4件、6件および9件あった。今回試験したおいしい水の要件の3項目すべてに対して不適合のものは2件あった。昭和60年と昭和61年の試料には5銘柄が同じであったが、水質基準については同じ銘柄が同じ検査項目で不適合なものはなかった。しかし、おいしい水の要件については、硬度および  $\text{KMnO}_4$  消費量で1銘柄、蒸発残留物について3銘柄が2年とも要件の範囲外であった。

表5 水質基準およびおいしい水の要件の適否試料数

検査項目	水質基準		おいしい水の要件	
	適	不適	適	不適
pH	16	0	—	—
硬度	16	0	12	4
$\text{KMnO}_4$ 消費量	14	2	10	6
蒸発残留物	16	0	7	9
Fe	16	0	—	—
Mn	16	0	—	—
$\text{Cl}^-$	16	0	—	—
$\text{NO}_3^-$	16	0	—	—
$\text{F}^-$	15	1	—	—

昭和60年3月と昭和61年3月に香川県下のスーパーマーケット等で収去したミネラルウォーターについて、成分規格<sup>2)</sup>の6項目およびその他の成分16項目の計22項目の成分分析を行い、水道法の水質基準<sup>3)</sup>ならびにおいしい水研究会の報告したおいしい水の要件<sup>1)</sup>との比較を行った。

成分規格試験については、6項目すべてについて全試料が適合し、食品衛生法上は問題がなかった。また、合せて成分規格中の金属元素As, Pd, Cd およびSn について、フレームレス原子吸光分析を行ったところ、成分規格の検出限界より1から3オーダー低いレベルでも不検出であった。

各試料間の変動係数は、pHのように4.8%と小さいも

から、K (112%)、 $F^-$  (147%) および  $SO_4^{2-}$  (103%) のように 100% を越える大きなものがあった。また、80% 以上のものは Na (80%)、Mg (82%)、 $KMnO_4$  消費量 (89%)、 $Cl^-$  (89%) および  $NO_3^-$  (82%) があり、試料間でその成分が大きく変動していることが認められた。

ミネラルウォーターの原水は水質基準に適合するものである<sup>2)</sup>ことが定められているが、今回の試料の中には  $KMnO_4$  消費量について 2 件、 $F^-$  について 1 件の水質基準不適合があった。

おいしい水の要件の 7 項目のうち 3 項目について比較したが、3 項目すべてについて適合したものは 3 銘柄 4

検体しかなく、3 項目すべてについて不適合な試料が 2 件あり、おいしさの点からは問題が多いと思われる。

## 文 献

- 1) おいしい水研究会：水道協会雑誌，54(5)，76～81 (1985)。
- 2) 食品，添加物等の規格基準：昭和34年12月28日厚生省告示第370号。
- 3) 水質基準に関する省令：昭和53年8月31日厚生省令第56号。