

飲料水、純水等の分析

水田 完*, 辻井 淳*, 丸山 幸美*, 村上 孝之*, 山崎 光廣*, 印出 進*

Analysis of Drinking Water and Purified Water

Yutaka MIZUTA*, Jun TSUJII*, Yukimi MARUYAMA*, Takayuki MURAKAMI*, Mitsuhiro YAMAZAKI*
and Susumu INDE*

*Tokyo Customs Laboratory

2-56, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

Drinking water such as mineral water and purified water such as distilled water are classified into different subheadings in the Customs Tariff Schedule. The quality of 41 kinds of water, including drinking and purified water, was studied for the purpose of their classification. Electrical conductivity and residue on evaporation were measured, and the contents of inorganic electrolytes were determined by ion chromatography and ICP-atomic emission spectroscopy. The data showed a clear difference between the water that had been purified either through distillation or through reverse osmosis, and untreated water. This was demonstrated more exactly by multivariate analysis of the data, such as cluster analysis and principal component analysis.

1. 緒 言

関税率表において、ミネラルウォーターなどの飲料水は、通常、第22.01項に分類される。更に、“鉱水及び炭酸水”及び“その他のもの”に細分される。また、“蒸留水、伝導度水その他これらに類する純水”は第28.51項に分類される。

最近、種々のミネラルウォーター等の飲料水が市販されており、特に純水製造の方法の一つである逆浸透膜処理された飲料水は、無機物、細菌、微粒子及び有機物が製造工程上で取り除かれ、水質的には、蒸留水と同等の純度を示すものがあることが知られている。

一方、鉱水に関する日本国内の規格としては、1990年に農林水産省が制定した「ミネラルウォーター類の品質表示ガイドライン」^{1), 2)}があるが、含有ミネラル分に関する数値的な基準は示されていない。また、国際規格としては、CODEX委員会(FAO/WHO合同食品規格委員会)による規格が存在するが³⁾、国内規格と同様に含有ミネラル分に関して数値的な基準は存在しない。一方、アメリカでは、1995年にFDA(米国厚生省食品医薬品局)が制定したボトルドウォーターの特性基準に関する最終規則が存在する。この規格では、ミネラルウォーターをTDS(総溶解固形分)250 mg/l以上の水と規定している。

そこで、今回、飲料水と純水との分類の一助とするため、基礎データの収集を目的として様々な種類の市販ミネラルウォーター等の飲料水及び純水について水質測定を行い、比較検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2. 1 試 料

精製水、飲料水等、計41種類 (Table 1)

2. 2 分析装置及び測定条件

2. 2. 1 電気伝導率測定

装置: CM-60G (東亜ディーケー社製)

2. 2. 2 イオンクロマトグラフ法 (以下、IC法)

装置: MIC-33 (Metrohm社製)

2. 2. 2 (1) 陰イオン分析

カラム: Shodex IC SI-90 4E (内径4.0 mm×長さ250 mm)

移動相: 1.8 mM Na₂CO₃/1.7 mM NaHCO₃

流量: 1.2 ml/min

カラム温度: 35 °C

検出器: Suppressed Conductivity/UV (210 nm)

注入量: 20 μl

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海2-56

Table 1 Samples of water

Type of water	Country of origin	Number of brands	Sample No.
Purified water	Japan	6	No.1 ~ 6
Bottled water (BW)	Japan	5	No.7 ~ 11
Natural water (NW)	Japan	1	No.12
Mineral water (MW)	Japan	1	No.13
Natural mineral water (NMW)	Japan	7	No.14 ~ 20
Natural mineral water (NMW)	France	4	No.21 ~ 24
Natural mineral water (NMW)	England	2	No.25, 26
Natural mineral water (NMW)	Italy	2	No.27, 28
Natural mineral water (NMW)	Belgium	2	No.29, 30
Natural mineral water (NMW)	U.S.A	2	No.31, 32
Natural mineral water (NMW)	Norway	1	No.33
Bottled water (BW)	U.S.A	1	No.34
Bottled water (BW)	Canada	2	No.35, 36
Deep sea water	Japan	4	No.37 ~ 40
Tap water*)	Japan	1	No.41

*) Tap water is taken from Tokyo Customs Laboratory.

2. 2. 2 (2) 陽イオン分析

カラム: Shodex IC YK-421 (内径4.6 mm×長さ125 mm)

移動相: 4 mM H₃PO₄

流量: 1.2 ml/min

カラム温度: 35 °C

検出器: Conductivity

注入量: 10 μl

2. 2. 3 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (以下, ICP 発光分析法)

装置: Vista-PRO (VARIAN社製)

2. 2. 4 多変量解析

解析ソフト: Pirouette ver.3.02 (Infometrix社製)

2. 3 実験

2. 3. 1 IC法

陽イオン (Li⁺, Na⁺, NH⁴⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) 及び陰イオン (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) 混合標準液を用い、一点絶対検量線法により各試料中の陽イオン及び陰イオンの定性及び定量を行った。測定は、各試料につき3回ずつ行い、その平均値をとった。

2. 3. 2 ICP発光分析法

各サンプルについて、Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Zn等、18種類の金属の定性及び定量を行った。まず、各試料に硝酸を滴下して、容器の壁面に付着している微量金属を溶解した

後、ICP装置へ導入した。また、炭酸を含む試料については、加熱し、脱気してから測定を行った。

2. 3. 3 炭酸水素イオン測定

試料100mlにメチルレッド、プロムクレゾールグリーン混合指示薬を数滴加え、0.1規定塩酸で青緑色が赤になるまで滴定を行い、炭酸水素イオンを定量した³⁾。

2. 3. 4 蒸発残留物測定

あらかじめ105°Cで乾燥後恒量にした蒸発皿に試料100mlを注ぎ、精秤後、水浴上で蒸発乾固するまで加熱する。次に、これを105°Cの乾燥器中で2~3時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、秤量して蒸発残留物量を求めた。

3. 結果及び考察

3. 1 測定結果

3. 1. 1 電気伝導率

電気伝導率の測定結果をTable 2に示す。また、試料を5種類のグループ (精製水、不純物除去処理された飲料水、日本産ミネラルウォーター、海外産ミネラルウォーター、海洋深層水) に分類し、それぞれのグループごとに測定値の平均を求めたものをTable 3に示す。

水質の規格としては主なものとしてJIS, ISO, ASTM (American Society for Testing Materials) 等がある。それぞれの規格において、水質を用途別に数種類のカテゴリーに分類

Table 2 Electric Conductivity and IC result

Sample No.	Sample	EC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
		mS/m	mg/l								
1	Purified01	0.03	n.d.	n.d.	0.07	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<2.5
2	Purified02	0.06	n.d.	n.d.	0.09	0.21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<3.0
3	Purified03	0.11	n.d.	n.d.	0.06	0.22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<3.0
4	Purified04	0.11	n.d.	n.d.	0.07	0.17	0.008	n.d.	n.d.	n.d.	<2.0
5	Purified05	0.18	n.d.	n.d.	0.07	0.19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<3.0
6	Purified06	0.11	n.d.	n.d.	0.05	0.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<3.0
7	JAP-BW01(RO)	0.1	0.042	n.d.	0.05	0.16	n.d.	0.015	n.d.	n.d.	7.3
8	JAP-BW02(RO)	0.11	n.d.	n.d.	0.07	0.32	n.d.	0.005	n.d.	n.d.	<3.0
9	JAP-BW03(RO)	0.22	n.d.	n.d.	0.08	0.49	0.009	0.009	0.057	n.d.	4.3
10	JAP-BW04(RO)	0.91	1.7	n.d.	0.08	0.27	0.043	0.27	0.73	0.18	15.9
11	JAP-BW05(RO)	1.3	2.1	n.d.	0.21	0.72	0.025	0.51	1.4	0.35	6.1
12	JAP-NW01	31.8	63.2	0.45	0.84	7.9	0.36	13	26.6	17.6	118
13	JAP-MW01	28.4	12	0.9	5.3	33.6	1.8	3.2	0.51	65.5	79.6
14	JAP-NMW01	7.4	4.6	0.71	2.5	7.2	0.27	0.49	0.82	1.4	41.6
15	JAP-NMW02	5.4	4.9	0.67	1.2	4.6	0.043	0.55	1	1.5	30
16	JAP-NMW03	23.3	16.5	0.14	4.6	21.2	0.28	15.6	7.9	16.6	80.8
17	JAP-NMW04	17.3	3.1	0.32	1.4	25.5	0.022	2.9	3.1	3	91.8
18	JAP-NMW05	20.1	10.4	1.3	7	17	0.3	10.3	8.9	17.5	64.3
19	JAP-NMW06	6.7	3.5	0.34	1.1	8.1	0.035	2.1	0.3	5.8	27.5
20	JAP-NMW07	7.6	3.9	0.37	0.89	9.5	0.16	2.6	2.3	4.3	28.8
21	FRA-NMW01	57	7.2	0.36	25.6	71.3	0.11	5.9	3.1	11.5	355
22	FRA-NMW02	19.6	11.3	5.7	8	11.1	0.31	14.4	5.9	7.6	70.4
23	FRA-NMW03	61.4	7.9	3.7	21	84.8	0.14	3.4	n.d.	140	260
24	FRA-NMW04	76.2	9.7	n.d.	5.4	136	0.063	26.1	n.d.	35.4	343
25	ENG-NMW01	22.6	5.3	0.42	8.2	28.5	0.045	5.7	0.87	6	129
26	ENG-NMW02	31.1	21.9	0.49	12.4	22.6	0.1	13.6	n.d.	5.7	159
27	ITA-NMW01	201	71.7	8.3	61.9	267	0.33	157	5.3	18.9	1154
28	ITA-NMW02	141	42.6	0.79	58.7	169	0.55	65.1	0.56	540	171
29	BER-NMW01	5.1	3.1	0.25	1.3	4.2	0.036	5.4	1.3	3.6	12.2
30	BER-NMW02	36.6	2.6	n.d.	4.2	65	0.025	3.3	3.6	16.8	214
31	USA-NMW01	11.6	11.1	1.2	5.1	6.2	0.23	0.83	0.35	1.8	67.3
32	USA-NMW02	10.1	4.2	2	3.7	10.2	0.021	1	0.48	0.37	61.2
33	NOR-NMW01	261	448	11.4	34.7	24.8	0.79	821	n.d.	13.8	245
34	USA-BW01	6.5	3.6	0.46	1.7	6.3	0.023	2.6	0.92	4.4	24.5
35	CAN-BW01	0.3	0.5	n.d.	0.06	0.43	n.d.	0.09	0.086	0.071	<3.0
36	CAN-BW02	0.58	0.21	n.d.	0.16	1	n.d.	0.15	0.23	0.62	<3.0
37	Deep Sea01	51.1	85.3	2.9	4.7	2.1	n.d.	165	n.d.	8.7	6.1
38	Deep Sea02	60.5	16.6	0.96	49.8	13	0.24	142	0.65	73.1	39.8
39	Deep Sea03	78	23	15.2	55.7	18.3	0.047	248	n.d.	53.7	<3.0
40	Deep Sea04	73.2	19.5	0.55	60.5	16.7	0.29	172	0.68	86.1	37.3
41	Tap Water	32.8	15.8	2.6	5.5	22.1	0.18	6.9	13.3	42	39.8

Table 3 Average electric conductivity of each groups of water

	Average Electric Conductivity (mS/m, 25°C)
Purified water (No.1~6)	0.1
Purified drinking water (No.7~11, 35, 36)	0.51
Japanese drinking water (No.12~20)	16.5
Foreign drinking water (No.21~33)	51.8
Deep sea water (No.37~40)	65.7

しているが、要求される水質の最低基準はいずれの規格においても電気伝導率0.5mS/mである。これは、岩波理化学辞典⁴⁾に記載されている“蒸留水”の伝導率と同じである。

精製水6種類(No.1~6)の測定値の平均は、0.1mS/mと非常に低い値を示す。乳児の調乳用の水や氷河水等の逆浸透膜処理(RO)された飲料水(No.7~11, 35, 36)は、いずれも高純度であることを特長として販売されている。これらの測定値の平均は0.51 mS/mで、飲料水としてはかなり低い値を示す。これは、一般的な蒸留水の伝導率である0.5mS/m⁴⁾とほぼ同じ値である。

3. 1. 2 蒸発残留物

各試料について、蒸発残留物の測定を行った結果をTable 4に示す。溶存成分量が多い水は高い電気伝導率を示すため、両者の間には概ね相関関係がある。しかし、各試料について溶存イオンの組成が異なり、当量伝導率が異なるため直線性は成立しない⁵⁾。

3. 1. 3 IC法及びICP発光分析法

IC法による各サンプルの測定結果をTable 2に示す。日本産の水(No.12~20)は海外産の水に比べて溶解無機分が少なく、サンプル間における違いがさほどみられない。それに対し、海

Table 4 Dry residue after evaporation

Sample No.	Sample	Dry residue after evaporation	Sample No.	Sample	Dry residue after evaporation
					mg/l
12	JAP-NW01	218	26	ENG-NMW02	171
13	JAP-MW01	177	27	ITA-NMW01	1301
14	JAP-NMW01	92	28	ITA-NMW02	1101
15	JAP-NMW02	79	29	BER-NMW01	36
16	JAP-NMW03	40	30	BER-NMW02	246
17	JAP-NMW04	107	31	USA-NMW01	131
18	JAP-NMW05	116	32	USA-NMW02	116
19	JAP-NMW06	34	33	NOR-NMW01	1427
20	JAP-NMW07	44	34	USA-BW01	33
21	FRA-NMW01	362	37	Deep Sea01	280
22	FRA-NMW02	143	38	Deep Sea02	563
23	FRA-NMW03	444	39	Deep Sea03	651
24	FRA-NMW04	547	40	Deep Sea04	668
25	ENG-NMW01	117	41	Tap Water	205

外産の水は特徴的な水質を有する水が多く、各試料によって溶解無機物の種類、量が全く異なることが分かる。

次に、IC法の測定結果の具体例として数種類のサンプルを取り上げる。化学分析用試薬として市販されているHPLC用蒸留水（No.1）の陰イオン、陽イオンクロマトグラムをそれぞれFig.1及びFig.2に示す。陰イオンは、測定イオン種 F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} いずれにおいても測定限界以下となり、ピークは確認されなかった。陽イオンは、測定イオン種 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} のうち、 Mg^{2+} , Ca^{2+} が微量ながら確認されたが、他のイオンに関しては検出限界以下であった。

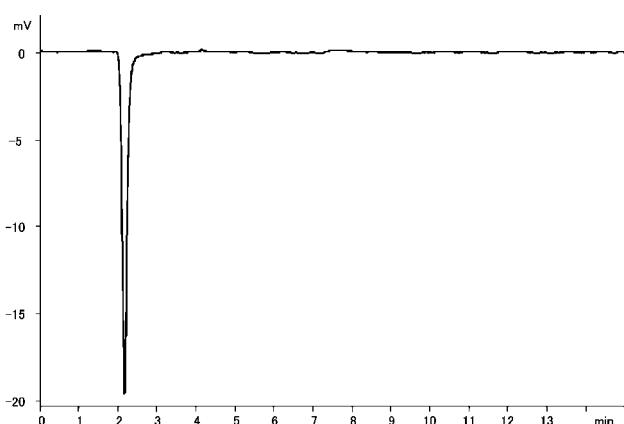


Fig. 1 Anion Chromatogram of Purified01 (No.1) : distilled water for HPLC

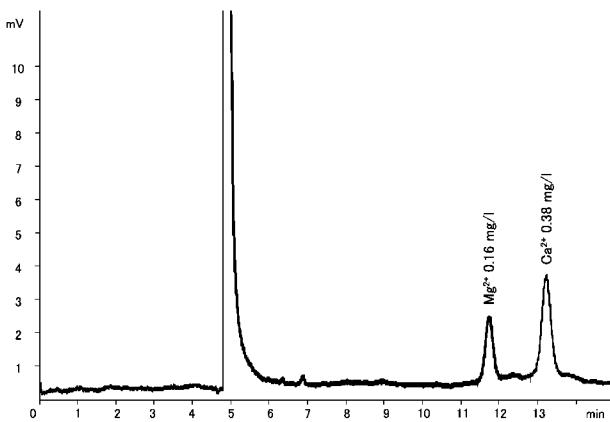


Fig. 2 Cation Chromatogram of Purified01 (No.1) : distilled water for HPLC

乳児の調乳用として市販されている飲料水（No.9）の陰イオン、陽イオンクロマトグラムをそれぞれFig.3及びFig.4に示す。このサンプルは飲料水であるが、逆浸透膜処理されており純度の高い水となっている。陰イオン、陽イオン共に数種類確認されるが、いずれも非常に微量である。

イタリア産ナチュラルミネラルウォーター（No.27）の陰イ

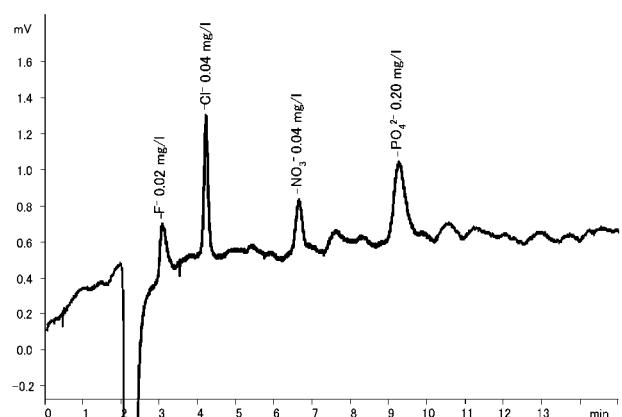


Fig. 3 Anion Chromatogram of JAP-BW03 (No.9)

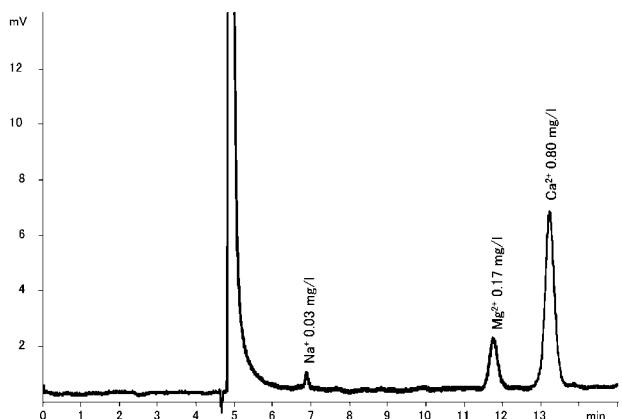


Fig. 4 Cation Chromatogram of JAP-BW03 (No.9)

オン、陽イオンクロマトグラムをそれぞれFig.5及びFig.6に示す。この水は非常に多量の無機物を含有するが、中でも特にカルシウムイオンの含有量が多い。海外産の水には、このように非常に多量の無機分を含むものが多くみられる。

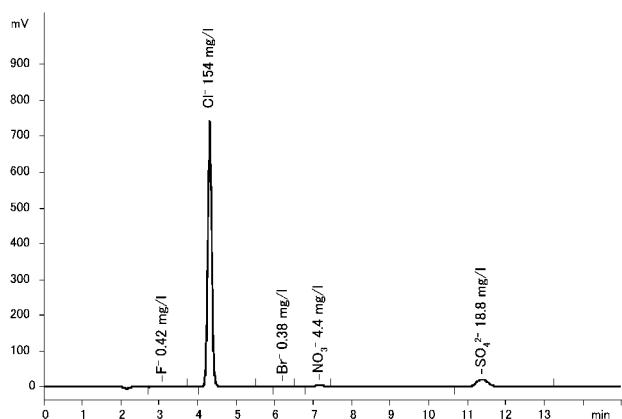


Fig. 5 Anion Chromatogram of ITA-NMW01 (No.27)

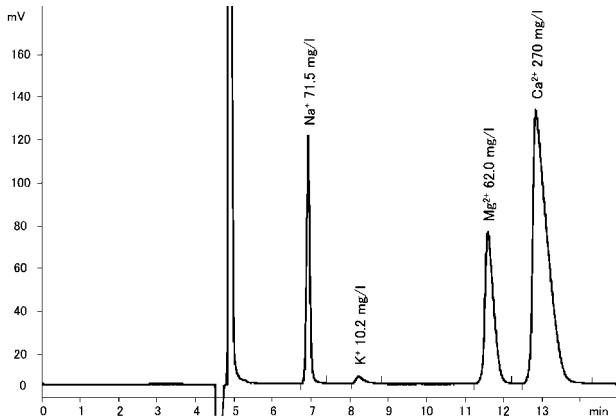


Fig. 6 Cation Chromatogram of ITA-NMW01 (No.27)

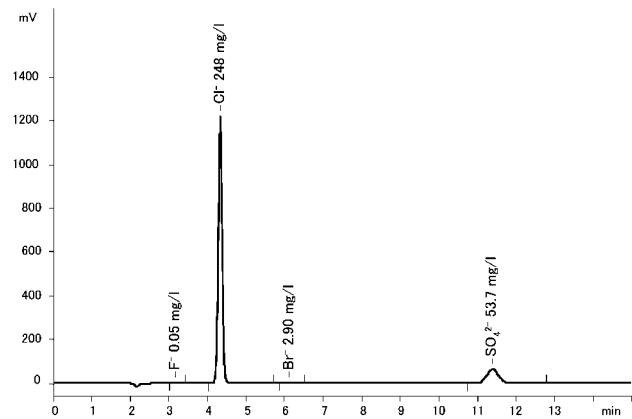


Fig. 7 Anion Chromatogram of Deep Sea03 (No.39)

海洋深層水（No.39）の陰イオン、陽イオンクロマトグラムをそれぞれFig.7及びFig.8に示す。海水が原水であるため、ナトリウムイオンと塩化物イオンを多く含む。また、一般的な天然水と異なり、カルシウムイオンよりマグネシウムイオンを多く含んでいる点が特徴的である。

また、一部の試料に関しては、ICP発光分析法により微量元素の測定を行った。測定結果をTable 5に示す。ナトリウム、カルシウム及びマグネシウムの測定結果は、IC法と概ね一致する。

3. 2 データ解析

3. 2. 1 スティフダイアグラム

Table 1の測定データのうち、特徴的な水質を示すものに関してスティフダイアグラム表示を試みた。スティフダイアグラムとは、測定データを重量単位 (mg/l) から当量単位 (me/l) に

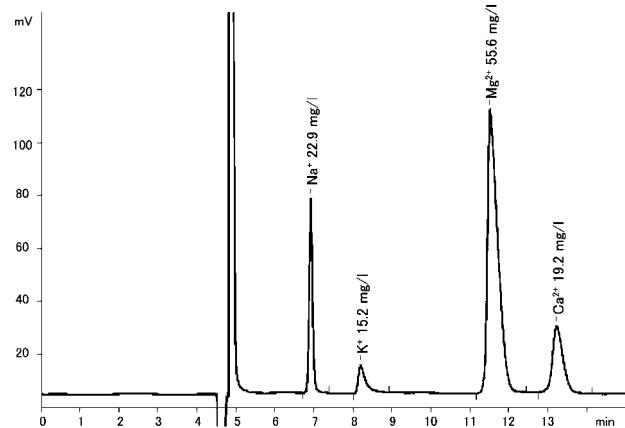


Fig. 8 Cation Chromatogram of Deep Sea03 (No.39)

Table 5 ICP result

Sample No.	Sample	Al	B	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Zn
4	Purified04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.004	n.d.	0.009	n.d.
10	JAP-BW04(RO)	n.d.	0.03	0.058	0.003	n.d.	0.022	n.d.	1.46	0.002
13	JAP-MW01	0.027	0.004	38.6	0.001	0.001	5.58	0.013	12.7	0.022
16	JAP-NMW03	0.007	0.021	23.4	n.d.	n.d.	4.49	0.0002	16.6	n.d.
17	JAP-NMW04	0.01	n.d.	29.0	n.d.	n.d.	1.28	n.d.	3.01	n.d.
22	FRA-NMW02	n.d.	0.0003	11.9	n.d.	n.d.	8.24	0.001	12.0	n.d.
33	NOR-NMW01	0.027	0.51	26.5	0.001	0.005	33.8	0.044	459	n.d.
34	USA-BW01	n.d.	0.003	6.30	n.d.	n.d.	1.61	n.d.	3.22	0.001
36	CAN-BW02	0.042	0.021	0.58	0.001	0.007	0.059	0.0012	0.18	n.d.
39	Deep Sea03	0.005	1.60	16.5	n.d.	0.001	57.1	n.d.	24.2	n.d.
40	Deep Sea04	0.007	0.10	17.0	0.001	n.d.	59.7	0.0005	20.7	0.002
41	Tap Water	0.024	0.07	27.9	0.004	0.006	5.96	0.0002	22.7	0.011

変換し、中央の軸を0として、これを境に左側に陽イオンとしての Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の3成分を表示し、右側に陰イオンとして Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} の3成分、計6成分を表示したものである。この図では、横軸に当量単位の成分量を示し、六角形としてのパターン認識から、各サンプルの水質特性を直感的に把握することができる⁶⁾。

今回測定した水のサンプルの中で一番多くみられる水質パターンは、 Ca^{2+} と HCO_3^- が全イオン量のほとんどを占める $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 型であった。これは石灰岩の地質に特徴的な水質である。日本の天然水もこのタイプの水質であるものが多い。日本産のナチュラルミネラルウォーター（No.17）に関してスティフダイアグラム表示したものをFig.9に示す。

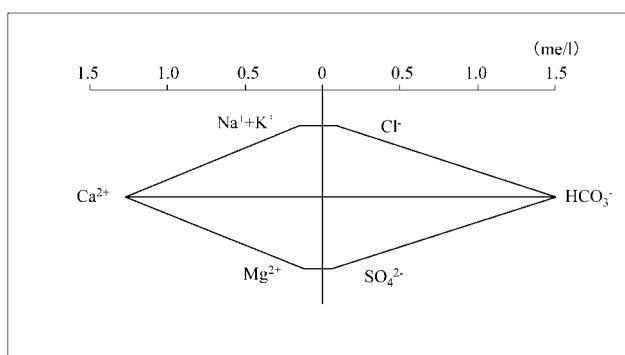


Fig. 9 Stiff diagram of JAP-NMW04 (No.17)

$\text{Ca}-\text{SO}_4$ 型は、火山地域の水において特徴的にみられるパターンである。なぜなら、火山地域には硫酸塩が多いためである。日本産のミネラルウォーター（No.13）に関してスティフダイアグラム表示したものをFig.10に示す。

これに対して、海洋深層水は海水を原水としているため Na^+ と Cl^- の量が多い。また、その他の測定サンプルとは対照的に、 Ca^{2+} と HCO_3^- をほとんど含まず、非常に特徴的な形をしている。海洋深層水のサンプル（No.40）に関してスティフダイアグラム

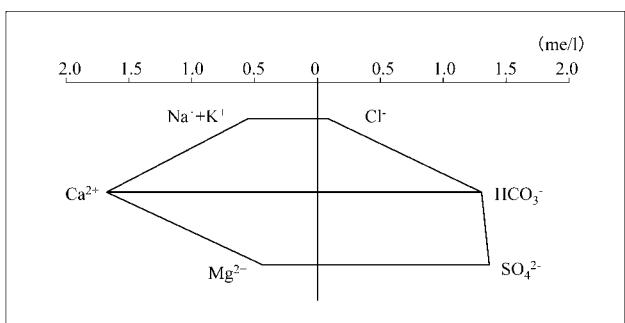


Fig. 10 Stiff diagram of JAP-MW01 (No.13)

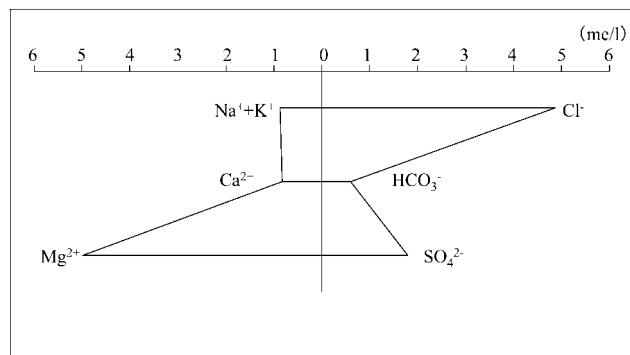


Fig. 11 Stiff diagram of Deep Sea04 (No.40)

ム表示したものをFig. 11に示す。

3. 2. 2 多変量解析

電気伝導率及びIC法の測定データを多変量解析し、試料のグループ化を試みた。Table 2のデータから大きく他と異なる傾向を示す試料を取り除いたものを解析に用いた。前処理は、データを分散スケーリングした後に平均化するオーツスケール処理を用い、クラスター分析（CA）、主成分分析（PCA）を行った。クラスターの結合方法は、インクリメンタル法を用いた。クラスター分析により得られたデンドログラムをFig.12に、主成分分析により得られる第1及び第2主成分に関するスコアを二次元座標上にプロットしたものをFig.13に、主成分分析により得られる第1及び第2主成分に関する変数のローティングを二次元座標上にプロットしたものをFig.14に示す。

クラスター分析（CA）において、不純物除去処理された水は、デンドログラムの横軸の類似値が約0.9と1に近いところで同一のクラスターに結合するため、サンプル間の類似性が非常に強いことが分かる。また、主成分分析（PCA）において、第1、第2及び第3主成分の寄与率は、それぞれ約63%、14%及び11%であった。

不純物除去処理された水は、クラスター分析、主成分分析のいずれの方法によっても同一のグループに分類され、各サンプル同士の類似性が非常に強いことが分かる。なお、飲料水、特に海外産のミネラルウォーターは、それぞれの水によって個体差が大きく、まとまったグループに分類されなかった。

4. 要 約

ミネラルウォーター等の市販飲料水や、蒸留水、純水等、41種類の水のサンプルについて、溶解無機分の測定を行った。水中の電解質の総量を電気伝導率、溶解物の総量を蒸発残留物測定により分析した。また、水中の個々のイオンについては、IC法及びICP発光分析法により定性、定量を行った。蒸留、逆浸透等により精製された水とその他の水では、溶解無機物量に関して明らかな差異が見られる。これは、測定データをクラスター分析、主成分分析によって多変量解析すると、蒸留水、逆浸

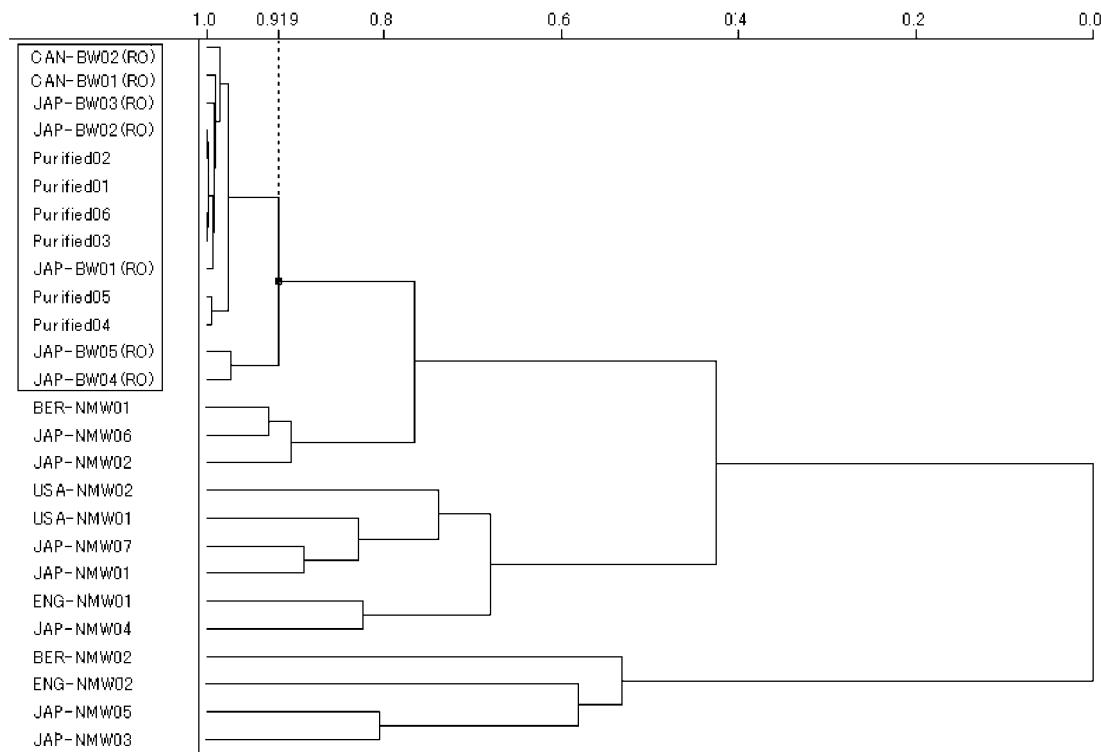


Fig. 12 Dendrogram of Cluster Analysis

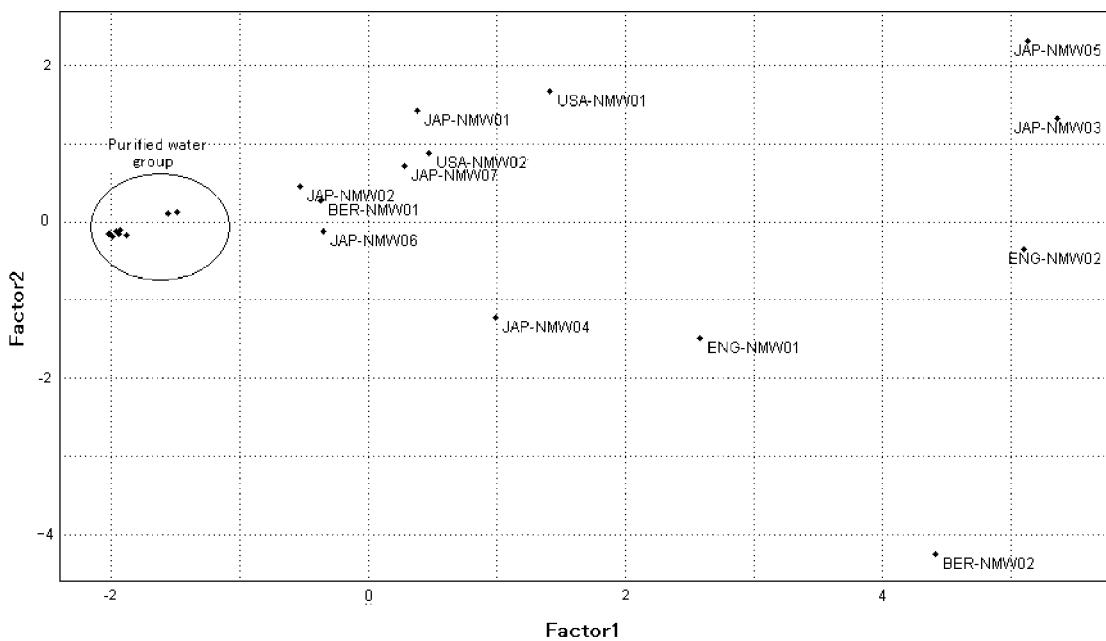


Fig. 13 Scores of first and second principal components

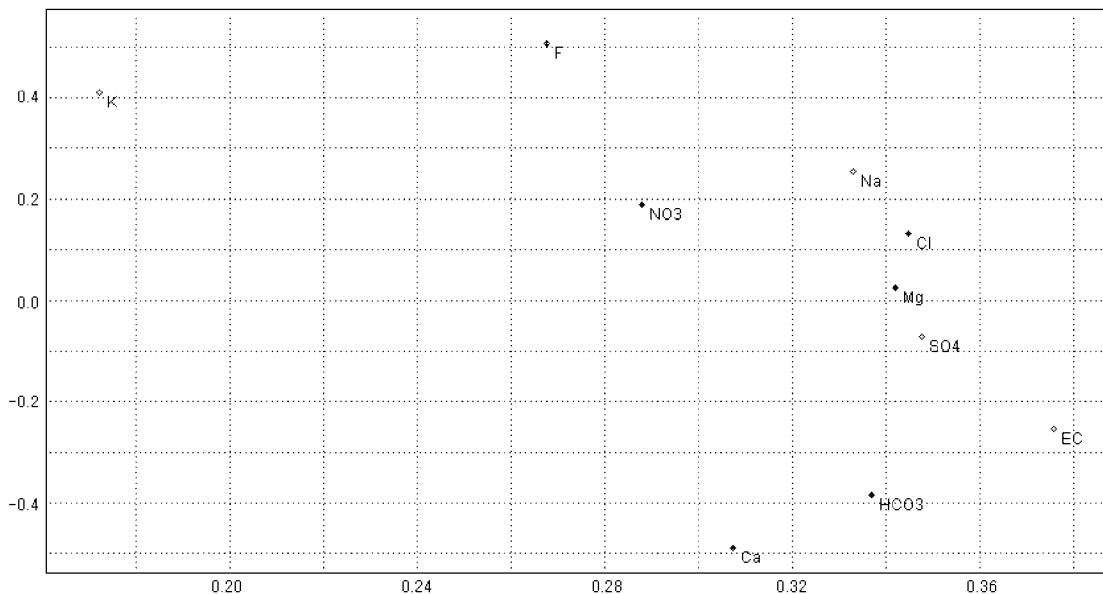


Fig. 14 Loadings of first and second principal components

透水等により精製された水が同一グループに分類されることによっても確かめられる。また、市販飲料水の中には、製造工程で逆浸透、蒸留等の処理を施されたものが存在し、これらの水

質は、一般の精製水（純水）と同じくらい高純度で、組成の違いがみられなかった。

文 献

- 1) 早川光：“ミネラルウォーター・ガイドブック増補版”，P.10（1995），（新潮社）。
- 2) 日本ミネラルウォーター協会：日本ミネラルウォーター協会報－要約版－。
- 3) 日本薬学会編：“衛生試験法・注解2000”，P.886（2000），（金原出版）。
- 4) “岩波理化学辞典第5版”，P.658（1998），（岩波書店）。
- 5) 半谷高久, 小倉紀雄：“水質調査法（第3版）”，P.201（1995），（丸善）。
- 6) 日本地下水学会編：“名水を科学する”，P.12（1994），（技報堂出版）。
- 7) 中村穰：ぶんせき, 12, 1009（1999）。