

# 国産ミネラルウォーター類および海洋深層水における 重金属類の実態調査について

酒井 綾子、石川 永祐

(環境保健研究所 健康科学課)

**要旨** 平成 26 年 12 月にミネラルウォーター類の規格基準が大幅に改正された。平成 30 年 7 月には規格基準が一部改正され、6 項目 (うち 5 項目が重金属類) について変更された。そこで国内に流通している国産の清涼飲料水のうち、ミネラルウォーター類および海洋深層水の重金属類の実態調査を行った。調査した結果、ミネラルウォーター類の規格基準で定められている元素については、すべて基準値内で超過したものはなかったが、ヒ素 (As) やホウ素 (B) など高い値で検出された元素があった。

**Key Words :** ミネラルウォーター類, 海洋深層水, 重金属類, 実態調査

## 1. はじめに

現在、ミネラルウォーター類 (水のみを原料とする清涼飲料水) は、スーパーマーケットやコンビニエンスストアなどに広く流通し、我々の日常生活に深く浸透している。ミネラルウォーター類の統計資料<sup>1)</sup>によると、国内生産量は 10 年前の約 1.8 倍に増加しており、それに比例してミネラルウォーター類の一人当たりの消費量も年々増加している。また、近年多発している災害等の備蓄などにも利用され、更に消費量が増加していくことが予想される。

ミネラルウォーター類の規格基準については、平成 26 年 12 月に水道法の水質基準を参考に改正された<sup>2)</sup>。また、平成 30 年 7 月には規格基準の一部改正により、亜鉛が基準から削除され、ヒ素、マンガンおよびホウ素の基準値が引き下げられた。また、これまで基準値が設定されていなかったアンチモンおよび亜硝酸性窒素に新たに基準値が設定され<sup>3)</sup>、安全性が強化された。

以上のことを踏まえ、項目の中でも重金属類に着目し、国内に流通している国産のミネラルウォーター類の実態調査を行った。また、ミネラルウォーター類と同様の用途として使用されることが想定される海洋深層水 (ミネラルウォーター類以外の清涼飲料水) についても、同様に実態調査を行った。

2019 年 10 月～2020 年 2 月に国内のスーパーマーケットおよびインターネット通販で購入した採水地が国内のミネラルウォーター類 22 種および清涼飲料水 (海洋深層水のみ) 6 種の計 28 試料を対象とした。ミネラルウォーター類については、採水地がなるべく全都道府県を網羅するように選択した。また、試料の容器の材質はすべて透明のペットボトルであり、発泡性がないものを使用した。試料の概要を表 1 に示した。

表 1 試料の概要

| 試料 | 分類    | 原水   | 採水地  | 硬度<br>(表示) | Na   | Cl   |
|----|-------|------|------|------------|------|------|
| 1  | NMW   | 深井戸水 | 北海道  | 59         | 7    | 6    |
| 2  | NMW   | 湧水   | 青森県  | 0          | N.D. | N.D. |
| 3  | NMW   | 鉱水   | 山形県  | 55         | 16   | 17   |
| 4  | NMW   | 鉱水   | 新潟県  | 24         | 5    | 5    |
| 5  | NMW   | 湧水   | 栃木県  | 23         | N.D. | N.D. |
| 6  | NMW   | 鉱水   | 長野県  | 36         | 8    | 11   |
| 7  | NMW   | 鉱水   | 長野県  | 21         | 12   | 4    |
| 8  | NMW   | 深井戸水 | 長野県  | 72         | 9    | N.D. |
| 9  | NMW   | 鉱水   | 山梨県  | 36         | 12   | 5    |
| 10 | NMW   | 鉱水   | 山梨県  | 30         | 8    | 3    |
| 11 | NMW   | 深井戸水 | 山梨県  | 32         | 9    | N.D. |
| 12 | NMW   | 深井戸水 | 山梨県  | 30         | 4    | N.D. |
| 13 | NMW   | 鉱泉水  | 静岡県  | 63         | 10   | 3    |
| 14 | NMW   | 深井戸水 | 静岡県  | 36         | 7    | 5    |
| 15 | NMW   | 深井戸水 | 静岡県  | 30         | 6    | N.D. |
| 16 | BW    | 鉱水   | 静岡県  | 59         | 8    | 2    |
| 17 | NMW   | 深井戸水 | 富山県  | 57         | 7    | 4    |
| 18 | NMW   | 鉱水   | 岐阜県  | 27         | N.D. | 4    |
| 19 | NMW   | 深井戸水 | 岐阜県  | 15         | 12   | 3    |
| 20 | MW    | 深井戸水 | 大分県  | 31         | 21   | 10   |
| 21 | NMW   | 温泉水  | 鹿児島県 | 2          | 50   | 5    |
| 22 | NMW   | 湧水   | 鹿児島県 | 38         | 11   | 9    |
| 23 | 清涼飲料水 | 海水   | 静岡県沖 | 32         | 52   | 111  |
| 24 | 清涼飲料水 | 海水   | 高知県沖 | 15         | 42   | 76   |
| 25 | 清涼飲料水 | 海水   | 高知県沖 | 20         | N.D. | 19   |
| 26 | 清涼飲料水 | 海水   | 高知県沖 | 0          | N.D. | 3    |
| 27 | 清涼飲料水 | 海水   | 高知県沖 | 500        | 37   | 402  |
| 28 | 清涼飲料水 | 海水   | 高知県沖 | 1200       | 77   | 760  |

NMW : ナチュラルミネラルウォーター BW : ボトルドウォーター

MW : ミネラルウォーター

Naの定量下限値 : 4mg/L Clの定量下限値 : 2mg/L

硬度、NaおよびClの単位 : mg/L N.D. : 定量下限値未満

## 2. 方法

### 2.1 試料

## 2. 2 試液

### 2. 2. 1 ICP-MS

標準原液：ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、ゲルマニウム (Ge)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd)、すず (Sn)、アンチモン (Sb)、バリウム (Ba)、鉛 (Pb) 標準液 (富士フィルム和光純薬工業 (株)、各 1000ppm)

内部標準液：コバルト (Co)、イットリウム (Y)、インジウム (In)、タリウム (Tl) 標準液 (富士フィルム和光純薬工業 (株)、各 1000ppm)

硝酸：Ultrapur (関東化学 (株))

### 2. 2. 2 ICP

標準原液：鉄 (Fe) 標準液 (富士フィルム和光純薬工業 (株)、1000ppm)

内部標準液：Y 標準液 (富士フィルム和光純薬工業 (株)、1000ppm)

硝酸：有害金属測定用 (富士フィルム和光純薬工業 (株))

## 2. 3 試験溶液の調整

### 2. 3. 1 ICP-MS

試料 50mL を PTFE 製ビーカーに取り、硝酸を 0.5 mL 加え静かに加熱した。液量が 45mL 以下になったところで加熱をやめ、冷却後 50mL の PTFE 製のメスフラスコに移し、各内部標準物質の濃度が 0.005mg/L になるように加え 50mL に定容したものを試験溶液とした。

### 2. 3. 2 ICP

試料 50mL を PTFE 製ビーカーに取り、硝酸を 5mL 加え静かに加熱した。液量が 45mL 以下になったところで加熱をやめ、冷却後 50mL の PTFE 製のメスフラスコに移し、内部標準物質の濃度が 0.5mg/L になるように加え 50mL に定容したものを試験溶液とした。

## 2. 4 分析条件

### 2. 4. 1 ICP-MS

測定装置は Elan DRC-II ((株) パーキンエルマー ジャパン) を、リアクションガスは NH<sub>3</sub> を使用した。測定モードは、標準モード (B、Al、Cu、Zn、Ge、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb) および DRC モード (V、Cr、Mn、As、Se) で実施した。なお、定量下限値は As および Se は 0.001mg/L、それ以外は 0.0003 mg/L とした。

測定質量数および内部標準元素と測定対象元素の組み合わせは以下のとおり。

59Co (11B、27Al、52Cr、63Cu、64Zn、51V、55Mn、74Ge)、89Y (75As、77Se)、115In (114Cd、120Sn、121Sb、138Ba)、205Tl (208Pb)

### 2. 4. 2 ICP

測定装置は Vista-PRO (バリアンテクノロジーズ ジャパンリミテッド) を使用した。定量下限値は、Fe は 0.01 mg/L とした。測定波長は以下のとおり。

Fe (238.204nm)、Y (371.03nm)

## 3. 結果および考察

28 試料について、重金属類 16 元素を対象にして測定した定量値は表 2 および表 3 のとおりである。なお、すべての試料において Cd、Sn、Pb および Fe は定量下限値未満であった。検出された元素の最大値は、B (1.3540 mg/L)、Al (0.0951 mg/L)、Cr (0.0013 mg/L)、Cu (0.0033 mg/L)、Zn (0.0410 mg/L)、V (0.0878 mg/L)、Mn (0.0013 mg/L)、Ge (0.0073 mg/L)、As (0.007 mg/L)、Se (0.006 mg/L)、Sb (0.0014 mg/L)、Ba (0.0599 mg/L) であった。

ミネラルウォーター類の規格基準が定められている元素については、すべて基準値内で超過しているものはなかった。

ミネラルウォーター類において、平成 30 年 7 月に規格基準の改正で新たに追加された Sb も基準値を超えるものはなく、容器からの溶出が少なかったことが確認できた。Sb および Ge は、ペットボトルを製造する際の重合触媒として使用されており、国産の飲用ボトルはどちらかが単独で使用されている。国産の飲用のペットボトルを構成する PET 樹脂を分析したところ、Sb あるいは Ge のどちらか一方が検出され、製品への残留が認められたとの報告がある<sup>4)</sup>。また、着色されたペットボトルから Sb が高く溶出される傾向 (0.002 mg/L 以上) が認められたとの報告もある<sup>5)</sup>。今回の試料は国産であったため、試料 21 を除いて Sb と Ge の双方が検出される試料はなく、坂本らの報告<sup>4)</sup> を支持する結果が得られた。また、Sb において、透明なペットボトルを対象としたことから、0.002 mg/L 以上の高い値が検出されるものはなかった。

試料 21 からは Sb と Ge の双方が検出されたが、これは試料 21 の採水地周辺には天然の Ge を含む温泉が多く存在することから、検出された Ge は原水である温泉由来のものであると考えられた。

As も基準値を超過したものはなかったが、基準値の 5 割以上の高い値で検出されたものが 28 試料中 3 試料

表2 ミネラルウォーター類の各元素の定量値

| 試料  | B      | Al     | Cr     | Cu     | Zn     | V      | Mn     | Ge     | As    | Se   | Sb     | Ba     | 硬度 | 採水地  |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|------|--------|--------|----|------|
| 基準値 | 5      | -      | 0.05   | 1      | -      | -      | 0.4    | -      | 0.01  | 0.01 | 0.005  | 1      | -  | -    |
| 1   | 0.0101 | 0.0004 | N.D.   | N.D.   | 0.0097 | 0.0009 | 0.0007 | N.D.   | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0108 | 59 | 北海道  |
| 2   | 0.0043 | ND     | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | 0.0004 | N.D.   | 0  | 青森県  |
| 3   | 0.0076 | 0.0006 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | 0.0027 | N.D.   | N.D.   | 0.002 | N.D. | N.D.   | 0.0060 | 55 | 山形県  |
| 4   | 0.0118 | 0.0017 | N.D.   | 0.0008 | 0.0009 | 0.0005 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0027 | 24 | 新潟県  |
| 5   | 0.0058 | 0.0047 | N.D.   | 0.0006 | 0.0007 | 0.0101 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | 0.0006 | N.D.   | 23 | 栃木県  |
| 6   | 0.0152 | N.D.   | N.D.   | 0.0007 | 0.0009 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0057 | 36 | 長野県  |
| 7   | 0.0277 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | 0.0006 | N.D.   | N.D.   | 0.001 | N.D. | N.D.   | 0.0006 | 21 | 長野県  |
| 8   | 0.0039 | N.D.   | N.D.   | 0.0033 | 0.0008 | 0.0016 | N.D.   | N.D.   | 0.007 | N.D. | N.D.   | 0.0007 | 72 | 長野県  |
| 9   | 0.0195 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | 0.0016 | 0.0014 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0012 | 36 | 山梨県  |
| 10  | 0.0035 | 0.0007 | N.D.   | N.D.   | 0.0006 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0030 | 30 | 山梨県  |
| 11  | 0.0123 | 0.0009 | N.D.   | N.D.   | 0.0170 | 0.0011 | 0.0013 | N.D.   | 0.005 | N.D. | N.D.   | N.D.   | 32 | 山梨県  |
| 12  | 0.0059 | 0.0046 | 0.0005 | N.D.   | N.D.   | 0.0633 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | 0.0003 | N.D.   | 30 | 山梨県  |
| 13  | 0.0182 | 0.0026 | 0.0013 | N.D.   | 0.0016 | 0.0736 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | 0.0011 | 0.0014 | 63 | 静岡県  |
| 14  | 0.0069 | 0.0043 | N.D.   | N.D.   | 0.0007 | 0.0243 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | 0.0004 | 0.0006 | 36 | 静岡県  |
| 15  | 0.0105 | 0.0081 | 0.0003 | N.D.   | N.D.   | 0.0672 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0004 | 30 | 静岡県  |
| 16  | 0.0270 | 0.0049 | 0.0010 | N.D.   | 0.0008 | 0.0878 | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | 0.0005 | 0.0011 | 59 | 静岡県  |
| 17  | 0.0295 | 0.0006 | N.D.   | N.D.   | 0.0006 | 0.0003 | N.D.   | N.D.   | 0.002 | N.D. | 0.0005 | 0.0100 | 57 | 富山県  |
| 18  | 0.0071 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | 0.0004 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0061 | 27 | 岐阜県  |
| 19  | 0.0190 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | 0.002 | N.D. | N.D.   | 0.0020 | 15 | 岐阜県  |
| 20  | 0.1213 | 0.0007 | 0.0008 | N.D.   | N.D.   | 0.0100 | N.D.   | 0.0023 | 0.001 | N.D. | N.D.   | 0.0122 | 31 | 大分県  |
| 21  | 0.1670 | 0.0951 | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | N.D.   | 0.0073 | N.D.  | N.D. | 0.0014 | 0.0004 | 2  | 鹿児島県 |
| 22  | 0.0160 | 0.0007 | N.D.   | 0.0006 | 0.0011 | 0.0011 | N.D.   | 0.0009 | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0.0064 | 38 | 鹿児島県 |

Cd, Sn, PbおよびFeは定量下限値未満

単位：mg/L As, Seの定量下限値：0.001mg/L その他の元素の定量下限値：0.0003mg/L N.D.：定量下限値未満 n=3

表3 清涼飲料水（海洋深層水）の各元素の定量値

| 試料  | B      | Al     | Cr   | Cu     | Zn     | V      | Mn   | Ge     | As   | Se    | Sb   | Ba     | 硬度   | 採水地  |
|-----|--------|--------|------|--------|--------|--------|------|--------|--|-------|------|--------|------|------|
| 基準値 | -      | -      | -    | -      | -      | -      | -    | -      | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> として<br>0.16 | -     | -    | -      | -    | -    |
| 23  | 0.4737 | 0.0280 | N.D. | 0.0005 | 0.0034 | N.D.   | N.D. | N.D.   | N.D.                                       | N.D.  | N.D. | 0.0599 | 32   | 静岡県沖 |
| 24  | 1.3540 | N.D.   | N.D. | N.D.   | 0.0003 | 0.0009 | N.D. | 0.0011 | N.D.                                       | N.D.  | N.D. | N.D.   | 15   | 高知県沖 |
| 25  | N.D.   | N.D.   | N.D. | 0.0004 | 0.0017 | N.D.   | N.D. | 0.0028 | N.D.                                       | N.D.  | N.D. | N.D.   | 20   | 高知県沖 |
| 26  | N.D.   | N.D.   | N.D. | N.D.   | 0.0006 | N.D.   | N.D. | 0.0027 | N.D.                                       | N.D.  | N.D. | N.D.   | 0    | 高知県沖 |
| 27  | N.D.   | N.D.   | N.D. | N.D.   | 0.0116 | N.D.   | N.D. | 0.0026 | 0.001                                      | 0.001 | N.D. | N.D.   | 500  | 高知県沖 |
| 28  | N.D.   | N.D.   | N.D. | N.D.   | 0.0410 | N.D.   | N.D. | 0.0022 | 0.006                                      | 0.006 | N.D. | N.D.   | 1200 | 高知県沖 |

Cd, Sn, PbおよびFeは定量下限値未満

単位：mg/L As, Seの定量下限値：0.001mg/L その他の元素の定量下限値：0.0003mg/L N.D.：定量下限値未満 n=3

あった。今回の結果では、Asの検出状況について地域性等の傾向は認められなかった。

Vについて、採水地が静岡県および山梨県で高い値を示した。これは富士山を構成する火山噴出物がVを多く含む玄武岩で構成されていることから、地質由来のものであると考えられた。しかし、採水地が山梨県であってもV濃度が低いものについては、山梨県中央部に位置する甲府盆地のV含有量の少ない花崗岩を含む地域を通過してきた水が原水であると推察された<sup>6)</sup>。

試料27および試料28の海洋深層水のZn、As、Se、NaおよびClが、硬度に比例した数値を示していた。これは製品の製法が、脱塩水処理をした水に、海水から抽出したミネラル分を添加することにより硬度の調整を行っていることから、海水由来のものと考えられ

た。抽出したミネラル分を添加することで、清涼飲料水の規格基準はないが、Clが水道法の基準値である200 mg/Lを超えて検出されていた。

また、試料24の海洋深層水はBが1.3540 mg/Lと高い値を示していた。海水は約4.6 mg/LのBを含んでいるため<sup>7)</sup>、これも海水成分由来のものであると考えられた。Bは清涼飲料水の規格基準はなく、またミネラルウォーター類の規格基準である5 mg/Lを超えていなかった。しかし、水道法では健康に関する項目であり、水道法の基準値である1 mg/Lを超えた数値であることから、水道水の代わりに大量に飲用するなど、用途によっては注意が必要と考えられた。

今回の実態調査により、規格基準を超える試料はなかったものの、元素によっては高い値で検出される試

料があることが明らかになったことから、今後もさらに食の安心安全を確保できるよう調査を進めていく必要がある。

## 文 献

- 1) 一般社団法人 日本ミネラルウォーター協会, 統計資料 <https://minekyo.net/smarts/index/5/> (2020. 4. 27 アクセス).
- 2) 厚生労働省, 乳及び乳製品の成分規格等に関する省令及び食品、添加物等の規格基準の一部を改正について 食安発 1222 第 1 号, 平成 26 年 12 月 22 日.
- 3) 厚生労働省, 食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について (清涼飲料水の規格基準の一部改正) 生食発 0713 第 5 号, 平成 30 年 7 月 13 日.
- 4) 坂本広美, 金子栄廣 “PET ボトルとそのリサイクル製品に含まれる Sb および Ge の定量” 環境化学, Vol.17, No.1: 2007, pp.1-6.
- 5) 吉川循江, 堀切佳代 “ミネラルウォーター類の 26 元素一斉分析—平成 30 年 7 月に改正された B、As、Sb を中心に—” 地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学部会, 第 32 回:2019, pp.59-62.
- 6) 小林浩, 興水達司 “山梨県の地下水・湧水・河川水等のバナジウム起源-ミネラルウォーター等のバナジウム含有量からの考察-” 山梨衛公研年報, 第 42 号:1998, pp.81-85.
- 7) 野村雅夫, 岡本真美, 垣花秀武 “海水中におけるホウ素含有量とその同位体比の測定” 日本海水学会誌, 第 38 巻, 第 1 号:1984, pp.28-33.