

# イオンクロマトグラフィーによるミネラルウォーター 及び水道水中の陰イオンの定量

村上 和雄<sup>1)</sup>

(平成 14 年 10 月 3 日受理)

## Determination of Anions in Mineral Water and Tap Water by Ion Chromatography

MURAKAMI, Kazuo

(Received on October 3, 2002)

キーワード：イオンクロマトグラフィー，陰イオン，ミネラルウォーター，水道水

Key words : ion chromatography, anion, mineral water, tap water

### 1. はじめに

かつて，日本人は水は買うものではなく，簡単にしかも，ただで清涼な水が手に入るものと考えていた。しかし，1970年代頃から買う水が出現したのである。それがミネラルウォーターである。初めは高級感や，珍しさがあったが，水道水に対する不安や水道水の不味さから，日本人の間にこの新しい水が浸透していき，80年代の後半5年間には，日本のミネラルウォーターの消費量がそれまでの6.5倍にも膨らみ，その後も，消費量は伸び続けている。現在国内に流通しているミネラルウォーターは300種類以上，外国の輸入品から国産の大手有名メーカーの水，スーパーや地方各地のプライベートブランドまで様々な水が販売されている。これからも，水道水の安全性への疑問，グルメから健康志向，ファッション性を強く訴えるマスコミの派手な宣伝効果によりさらに需要は増えると予想される。

水道水に対する私たちの不安はここ二十年近く増大している。多くの地方自治体がゴミや産業廃棄物の捨て場に水源に近い山間部を認可したことにある。たとえば，東京都では，日の出町に大規模なゴミの集積場につくっているが，極めて大きな穴にゴムシートを敷き，その上にゴミを集積している。ゴムシートは時間がたてば破れて産廃に含まれる有害成分が流れ出し，水源を汚染するのは目に見えている。一度，汚染された水源が元通りに

なるには，数百年いや，永久に戻らないかも知れない。同様なことを行っている全国の自治体はこのよう愚かな姿勢を早急に改め，山間部に建設したゴミ集積場を他に移すか，他の方策を考えるべきである。

十数年以前，味噌醤油工場を見学したときに，工場長が手間暇かけた醤油がミネラルウォーターより安いのはおかしいと嘆いていたが，上記のような愚かな行為を繰り返していると醤油の価格よりも何倍あるいは何十倍のお金を払わないと上水が手に入らなくなる時代がくるかも知れない。

このようにミネラルウォーターはもはや，私たちの生活に欠かせないものになっている。食品衛生法では，ミネラルウォーターに対して使用する原料水，殺菌方法，容器には規格基準が定められているが，水質検査については，製品認可時に水質検査報告書を提出するだけでよい。日常的な水質検査，品質管理の義務は定められていない。そのため，90年2月には，ベンゼンの混入，95年9月にはカビ入りウォーターが発見されたこともある。また，東京都衛生局の調査では，165品目のうち20品目に水質基準が不合格であったとの報告がある。ミネラルウォーターは一見，清潔そうに見えるが，用心が必要であることを認識すべきである。

ミネラルウォーターは農水省が出した品質表示ガイドラインによると，大きく次の4つに分類される。①ナチュラルウォーター（特定の水源からとった地下水をろ過，加熱殺菌が行われたもの）②ナチュラルミネラルウォーター（①の地下水で，ミネラル分が地下で溶けこんだも

1) 環境情報学科 環境分析研究室

の) ③ミネラルウォーター(複数の地下水を混ぜ合わせるか、地下水にミネラル分を添加して成分を調節したもの) ④ボトルウォーター(飲用適の水、純水、蒸留水、河川表流水、水道水など)。ミネラルウォーターの成分表示は、ほとんど陽イオン成分であり、陰イオンの表示は見えない。そこで、ミネラルウォーター中と東京・横浜で飲まれている水道水中に含まれる陰イオンをイオンクロマトグラフィーにより定量することを試みた。

## 2. 実験

### 2.1 試薬および装置

試薬：陰イオン混合標準溶液、塩化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン標準溶液(各1000ppm)は関東化学製のものを使用した。移動相溶液用の試薬、ホウ酸、フタル酸、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール999, 塩酸は和光純薬製の特級試薬を用いた。その他、本実験で使用した試薬はすべて特級である。

装置：イオンクロマトグラフはShodex製のシステム(ポンプDS-4型、電気伝導検出器CD-5型、カラムIC I-524A (4.6mm×100mm)、ノンサプレッサ方式)、SIC製クロマトコーダ21を用いた。

測定条件：移動相溶液は0.15Mホウ酸、0.0015Mフタル酸、0.0014M 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール999-塩酸の溶液(pH4.5)を用いた。pHの調整は2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール999と塩酸の量を調節して行った。その後、ミリポア製0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過した。

各試料は脱イオン水で2倍、または5倍に希釈し測定した。イオンクロマトグラフの移動相流量は1.5ml/min、試料導入量500 $\mu$ l、カラム温度40℃とした。

### 2.2 試料

市販のミネラルウォーターと呼ばれる試料9種類と水道水10種類をそれぞれを2倍～5倍に希釈し、そのまま、イオンクロマトグラフに導入した。得られたクロマトグラムのピーク面積から、検量線を用いて試料中の各イオン濃度を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 測定条件の検討

pHの分離への影響：図1は5種のイオンの保持時間

に対するpHの影響を示した。溶出順はリン酸イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンであった。pHの増大とともにイオンにより若干、異なる挙動を示したが、溶出順は変わらずpH4.5を越えるなどのイオンもはやく溶出し、pH 5では接近しそれ以上ではピークが重なってしまった。この結果から移動相のpHは各イオンのピークがきれいに分離し、シャープなピークを示す4.5とした。

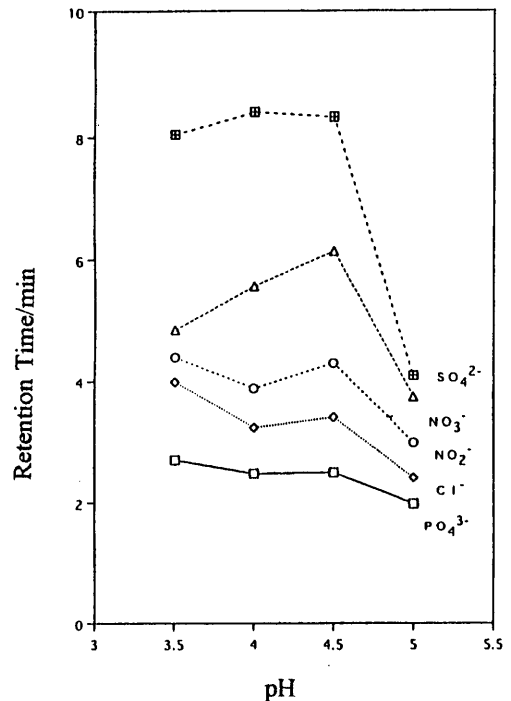


Fig.1  
Effect of pH of mobile phase on the retention time

移動相溶液の塩濃度の分離への影響：移動相溶液成分のうち濃度が高いホウ酸の濃度を0.05Mから0.60Mの範囲で変えてホウ酸濃度の各イオンへの分離の影響を検討した。図2は、ホウ酸濃度の保持時間への影響を示した。ホウ酸濃度の増大とともにリン酸イオンを除き、各イオンの溶出時間は短くなっていった。リン酸イオンはホウ酸イオン濃度の増大とともに溶出時間は若干大きくなった。また、図3はホウ酸濃度の各イオンのピーク高さの影響を示した。各イオンのピーク高さはリン酸イオンを除き、ホウ酸濃度の増大とともに少しずつ、大きくなる傾向を示した。この結果から、ベースラインの安定度、保持時間、ピークの形状の良さを考慮しホウ酸濃度は

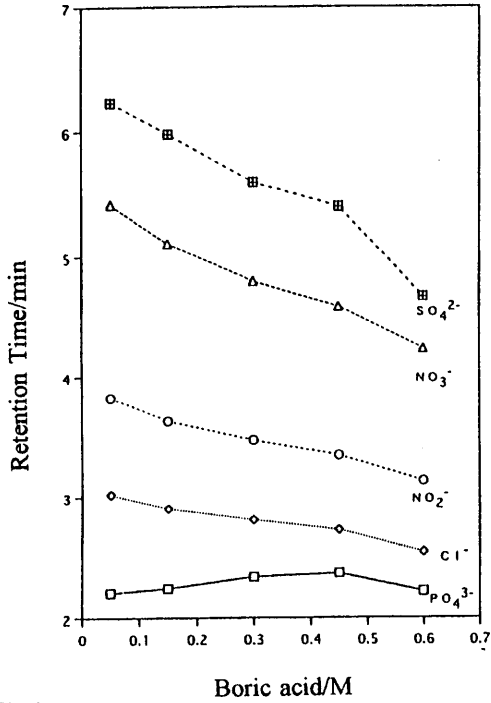


Fig.2  
Effect of salt concentration of mobile phase on the retention time

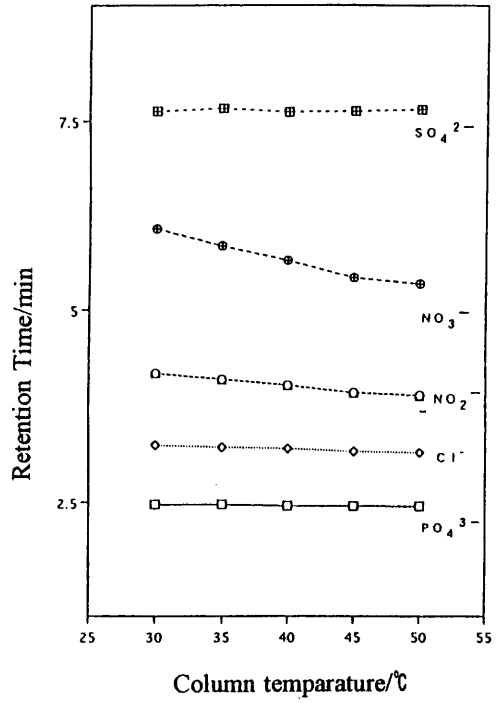


Fig.4  
Effect of column temperature on the retention time

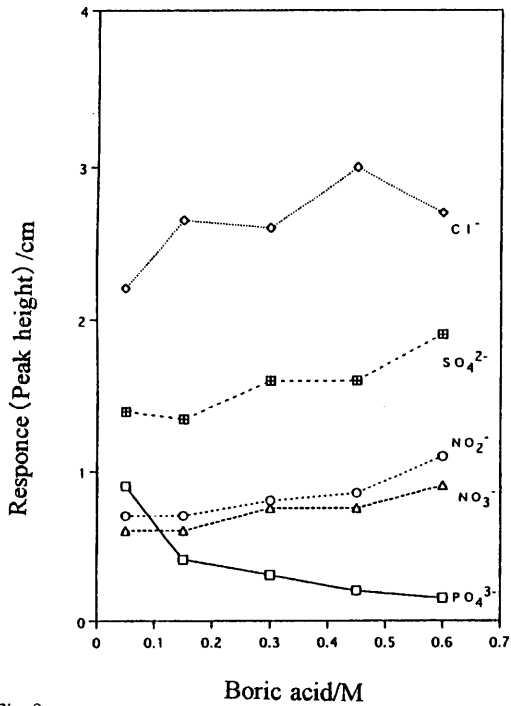


Fig.3  
Effect of salt concentration of mobile phase on the response

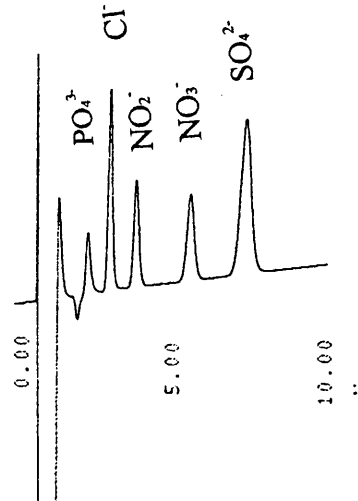


Fig.5  
Typical Chromatogram of five kinds of anions  
Column : Shodex IC I-524(4.6mm×100mm)  
Mobile phase:0.15M Boric acid,0.0015M 2-amino-2-hydroxymethyl-1, 3-propanediol 999-HCl(pH4.5)  
Flow rate:1.5ml/min

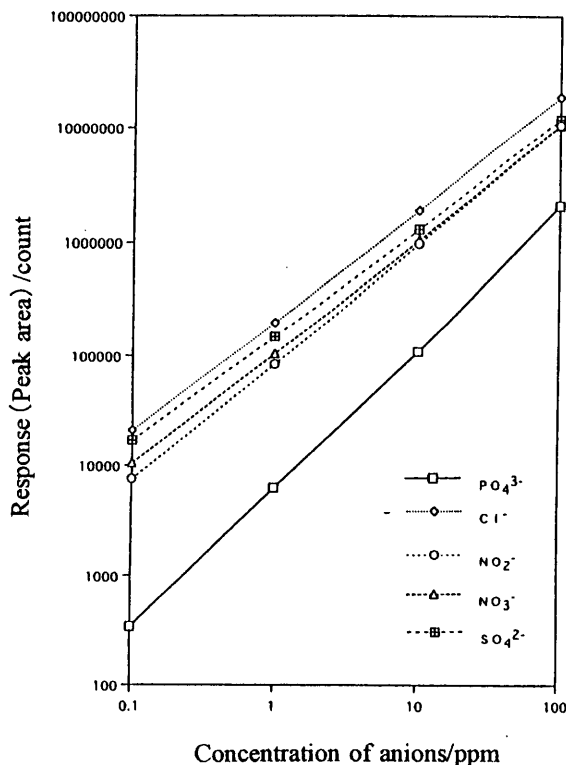


Fig.6 Calibration curves of five anions

0.15Mとした。ピークの高さはホウ酸濃度の高い方が大きかったが、塩濃度が高いとカラムの寿命へ影響があることからホウ酸濃度は上記の値とした。

カラム温度の分離への影響：カラム温度を30℃～50℃の範囲で変えて、各イオンの分離への影響を検討した。図4はカラム温度の保持時間への影響を示した。硝酸イオンはカラム温度が高いほどはやく溶出したが、他のイオンはほとんどカラム温度の影響を受けず保持時間は一定であった。ベースラインの安定性、ピークの形状などからカラム温度は40℃とした。

以上の実験結果から、測定条件は移動相が0.15Mホウ酸、0.0015Mフタル酸、0.0014M 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール999の混合溶液(pH4.5)で、移動相流量1.50 ml/min, 試料導入量500  $\mu\text{l}$ , カラム温度40℃とした。図5はこの条件で測定した5種イオンの代表的なクロマトグラムである。

### 3.2 検量線の作成

5種のイオンの標準溶液1000ppmを希釈し、0.1ppm

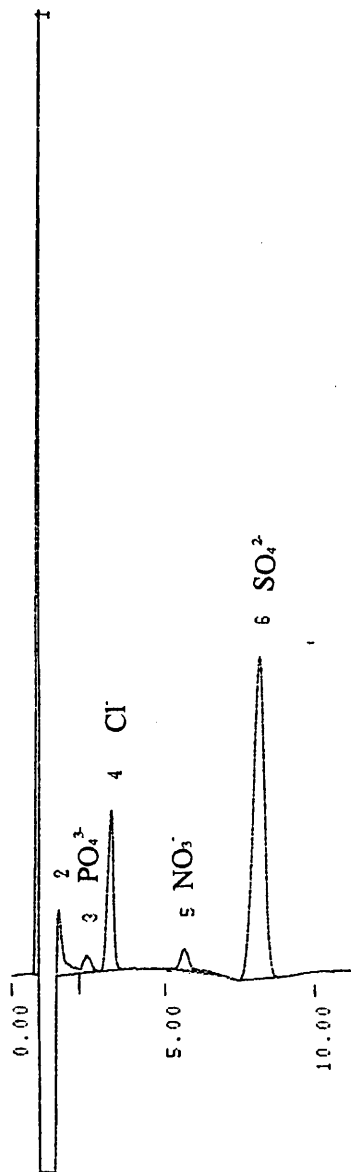


Fig.7 Chromatogram of anions in mineral water

から100ppmの標準溶液を調製し、イオンクロマトグラフに導入、ピーク面積とイオン濃度の関係から検量線を作成した。いずれのイオンも検討した濃度領域で良好な直線性を示した。図6は5種のイオンの検量線の一例を示した。

### 3.3 ミネラルウォーター及び水道中の陰イオンの定量

試料は8種のミネラルウォーター(外国製6種, 国産

Table 1 Anion concentration in mineral water

| 試料          | 分類 | 原材料名    | 塩化物イオン | 硝酸イオン | 硫酸イオン | リン酸イオン |
|-------------|----|---------|--------|-------|-------|--------|
| A (フランス産)   | I  | 水 (鉱泉水) | 15.20  | 6.85  | 10.60 | 5.30   |
| B (フランス産)   | I  | 水 (鉱泉水) | 14.25  | 3.60  | 12.75 | —      |
| C (韓国)      | I  |         | 7.80   | 5.37  | 9.20  | 3.30   |
| D (韓国)      | I  |         | 10.60  | 2.30  | 2.75  | 2.80   |
| E (アメリカ)    | I  | 水 (湧水)  | 3.60   | 1.39  | 22.20 | 10.25  |
| F (ベルギー)    | I  | 水 (鉱泉水) | 4.20   | 5.20  | 15.80 | —      |
| G (国産・中国地方) | I  | 水 (鉱水)  | 21.50  | 0.59  | 19.00 | —      |
| H (国産・中部地方) | I  | 水 (鉱水)  | 10.60  | 3.26  | 15.90 | 2.58   |
| I (国産・関東地方) | II | 水 (鉱水)  | 10.50  | 8.70  | 14.80 | —      |

分類 I : ナチュラルミネラルウォーター II : ボトルウォーター

イオン濃度 (ppm)

Table 2 Anion concentration in tap water

| 地域名          | 塩化物イオン | 硝酸イオン | 硫酸イオン |
|--------------|--------|-------|-------|
| 寄居 (水道水)     | 8.0    | 17.0  | 28.0  |
| 寄居 (井戸水)     | 8.5    | 5.6   | 27.0  |
| 板橋 (東京家政大学内) | 35.0   | 13.7  | 46.7  |
| 池袋 (水道水)     | 35.5   | 14.6  | 52.0  |
| 豊島区 (水道水)    | 34.5   | 13.8  | 52.0  |
| 豊島区 (浄水器)    | 28.0   | 11.0  | 37.0  |
| 田無 (水道水)     | 11.0   | 5.0   | 20.5  |
| 日野市 (水道水)    | 15.0   | 7.0   | 21.0  |
| 八重洲 (水道水)    | 30.0   | 12.5  | 42.0  |
| 横浜市 (水道水)    | 10.6   | 5.0   | 35.0  |

イオン濃度 (ppm)

2種), 1種のボトルウォーター (国産) と10種の水道水, 井戸水 (埼玉県) を希釈して測定した. 図7はミネラルウォーター中の陰イオンのクロマトグラムである. 図8は水道水中の陰イオンのクロマトグラムである. そして, 表1, 表2には, ミネラルウォーターと水道水中の陰イオンの測定結果を示した. ミネラルウォーター中に含まれているイオンは塩化物イオン, 硝酸イオン, 硫酸イオン, リン酸イオンであった. 一方, 水道水中には塩化物

イオン, 硝酸イオン, 硫酸イオンでリン酸イオンは検出されなかった. ミネラルウォーター中には, 塩化物イオンが3.60~20ppm程度, 硝酸イオンは0.59~8.70ppm, 硫酸イオンは2.75~19.00ppm, リン酸イオンは地域により含まれているものとそうでないものがあり, 2.58~10.25ppm含まれていた. ミネラルウォーターにより, 含有量に差が見られるのは, 原料とする水の採取地周辺のミネラル成分に左右されていると考えられる.

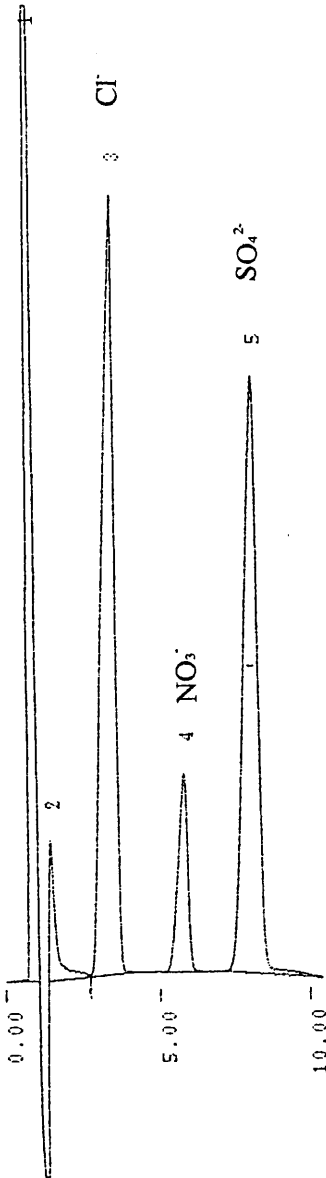


Fig.8 Chromatogram of anions in tap water of Tokyo Kasei University

一方、水道水は、供給される水がどの浄水場から来ているか、水源が地下水かで差が見られる。板橋区、豊島区、中央区八重洲の水は3つのイオン濃度がほぼ近い値を示しており、いずれも金町浄水場から供給されていることからこの値は理解できる。豊島区の水は水道水と、その水を浄水器にかけたものである。浄水器の効果がそれほど現れていない。この浄化器を通した水は依頼して採取されたもので浄水器を正しく使っていないためと考

えられる。即ち、浄水器に水道水を通すとき、勢いよく浄水器に通すと活性炭などに成分が吸着されずに出てしまうので水道水とほとんど同じ成分になってしまったと考えられる。寄居、日野、田無では、水源は地下水を利用しており、横浜の水源は海から離れ、塩分を含む地層がないため塩化物イオンは少ない。また、硫酸イオン濃度は、水源に関係なく塩化物イオン濃度より高いことが分かった。水道水もミネラルウォーターと同様、水源となる採水地周辺の地層中のミネラル成分量に支配されることが分かった。

#### 4. 終わりに

ミネラルウォーターの成分表示には、陰イオンの表示は見られないが、主に塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンが含まれていた。また、水道水や井戸水中には塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが含まれていたがリン酸イオンは検出されなかった。ミネラルウォーター、水道水、井戸水中に含まれる陰イオンはその採水地や水源の周辺の地層中に含まれているミネラル成分に影響されていることが確認できた。

最後に本研究に協力いただいた平成10年度環境情報学科4年永井友美君と高屋彰子君に感謝します。

#### 参考文献

- 1) 監修全国清涼飲料検査協会：ソフトドリンク（改訂新版）光琳
- 2) 監修早川光：水のめぐみ 求龍堂（1996）
- 3) <http://hello.to/health> 食・健康・エコロジーデータベース（2002）
- 4) <http://www.gokkun.com/guidelines.htm> ミネラルウォーター類（容器入り飲料水）の品質表示ガイドライン（2002）

### **Summary**

Anions in mineral waters and tap waters were determined by ion chromatography. Four kinds of anions (chloride ion, nitric acid ion, sulfuric acid ion and phosphoric acid ion) were detected in mineral waters and three kinds of anions (chloride ion, nitric acid ion and sulfuric acid ion) in tap waters.

The concentration of anions in mineral waters and tap waters depended on existing in areas where the waters were collected.