

# 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—

小林 浩 輿水達司\*

Origin of Vanadium in Underground, Spring and River Waters  
in Yamanashi Prefecture, Central Japan  
— Vanadium Concentration of Mineral Waters and Beer —

Hiroshi KOBAYASHI and Satoshi KOSHIMIZU

太陽系の惑星の中で地球のみが、その表面に液体の水を大量にたたえている。この約97.5%は海水等であり、淡水は約2.5%しか存在していない。さらに、淡水の大部分は極地などの氷として存在し、地下水や河川・湖沼などの水として存在する淡水は地球上の水の1%未満である。

このわずかな淡水が地球表層部の自然環境の根幹となり、多様な生態系を育てている。人間も他の動・植物と同様に、水から様々な恩恵を受けてきた。しかし一方で、人間活動の結果として、河川・湖沼などの水質汚濁や地下水汚染など、人間活動の存在を脅かしかねない問題も生じてきている。

これら種々の問題に的確に対応していくためには、循環という視点から水の動きに着目していくことが不可欠である。筆者らは山梨県の地下水、湧水、河川水に含まれる微量元素濃度を明らかにし、その上で、これらの水が通過してきた地層・岩石等の化学的特性と関連づけた循環システムの解明を志している。最近、山梨県および周辺域における多数の水試料中のバナジウム濃度を分析し、地域による濃度差が周辺の岩石種と関連していることがわかってきた<sup>1-4)</sup>。さらに、これら地域のバナジウム濃度の差が、動・植物中のバナジウム含有量の違いに反映されていることも明らかになってきた<sup>4)</sup>。これらの報告は、バナジウムのヒトへの影響を示唆するものである。

今回、山梨県内の地下水を原材料として市販され、ヒトの摂取することの多いミネラルウォーターや地ビール(以下「ビール」と記す)を中心に、先の報告で地域性が見られた植物(西洋タンポポ)も含め、これらのバナジウム濃度について分析したところ、興味ある知見が得られたので報告する。

## 試料の調整方法及び分析方法

### 1. 試料

試料のうちミネラルウォーター及びビールの概要を表1に示した。これら試料はいずれも容器に密封され、市販されているものを購入した。購入年月日は99年3月、購入場所は山梨県内のコンビニエンスストア及びスーパーマーケットである。また、植物は富士川水系上流の山梨県尾白川と相模川上流の忍野八海に生育する西洋タンポポを98年4月に採取した。これら植物は頭部、茎部、葉部ごとに分け、ポリ袋に密封し冷暗所に保存した。

### 2. バナジウム分析方法

ミネラルウォーターは0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター(Millipore社製)でろ過し、100 mlあたり超高純度硝酸(関東化学(株)製)を0.15 ml加え、ポリスチレン容器に保存し速やかに分析に供した。

ビール及び植物は湿式灰化法により分解した。硝酸は超高純度硝酸(関東化学(株)製)を使用し、ホットプレート上で分解した。分解後0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター(Millipore社製)でろ過し定容した後、分析に供した。

バナジウムの分析にはHewlett Packard社製結合誘導プラズマ質量分析計(以下「ICP-MS」と略す)HP4500(オートサンプラー付き)を用いた。バナジウム標準液はバナジン酸アンモニウム0.2296 gを少量の硝酸で溶かし100 mlとした。この溶液を精製水により段階的に希釈した。精製水は日本ミリポア製Milli-Qにより精製した超純水を用いた。なお、バナジウム測定は質量数は51を用い、検量線は0.01 ppbから50 ppbの範囲で良好な直線であった。また、本分析装置の5回繰り返し測定における定量下限値(10 $\sigma$ )は0.008 ppbであった。

\* : 山梨県環境科学研究所

表1 ミネラルウォーター及びビールの概要とバナジウム含有量

試料番号(採水地又は産地)	分類	硬度	pH	Na	K	Mg	Ca	バナジウム濃度 (ppb)
W1 (山梨県富士吉田市)	NM	27	7.9	4.6	0.8	2.6	0.8	60.7
W2 (山梨県富士吉田市)	NM	—	—	4.7	0.8	2.4	7.1	62.3
W3 (山梨県西桂町)	NM	—	—	5.5	0.6	4.3	1.6	69.6
W4 (山梨県西桂町)	M	26	7.5	2.4	0.2	1.4	8.0	3.39
W5 (山梨県白州町)	NM	26	7.1	20.2	1.6	2.7	6.7	1.29
W6 (富山県常楽寺)	NM	—	—	10.0	1.4	1.4	5.0	0.85
W7 (島根県伊賀群)	NM	40	8.2	—	—	—	—	1.17
W8 (兵庫県神戸市)	NM	84	7.4	16.9	0.4	5.2	25.1	2.57
ビール (山梨県富士吉田市)								65.9

試料の概要はラベル表示による  
 NM: ナチュラルミネラルウォーター M: ミネラルウォーター — は表記なし  
 硬度, Na, K, Mg, Ca の単位は mg/l

## 結 果

### 1. ミネラルウォーター及びビールのバナジウム濃度

これら食品中のバナジウム濃度を表1に示した。ミネラルウォーターについてみると、富士山麓に採取地点のあるもの(W1~W4)はバナジウム濃度が3.39~69.6 ppbであり、この地域以外に採取地点を持つもの(W5~W8)は、0.85~2.57 ppbでありW1~W4と比較し濃度が低かった。濃度の高い試料と低い試料では約80倍もの濃度差が見られた。

また、ビール中のバナジウム濃度は65.9 ppbと富士山麓に採取地点のあるミネラルウォーターの濃度と良く一致した値が得られた。

### 2. 植物中のバナジウム濃度

植物(西洋タンポポ)中の結果を表2に示した。

富士山麓の忍野八海で採取された試料中のバナジウム濃度はいずれの部位でも高く、尾白川流域で採取された試料中の濃度は低かった。富士川水系のタンポポは0.42~2.25 ppm、一方相模川水系のタンポポは1.30~2.58 ppmと対応する部位のバナジウム含有量は相模川水系のタンポポが高かった。

## 考 察

### 1. 岩石から水へのバナジウムの循環

地下水や河川水等の陸水は、現在の分布域に至る過程で岩石を風化・浸食し、その現象が水の化学組成に反映される。一般に、風化作用は大気圏と岩石圏の境界面における酸化等の化学作用や物理作用と考えられ、大気圏側から供給された水物質に岩石および土壌中の成分が溶出する現象である。地球表層部の岩石類のうち、火成岩はマグマの固結により形成されたもので、二酸化珪素の含有量で区分されている。

表2 植物(西洋タンポポ)に含まれるバナジウム濃度(ppm)

部位	富士川水系 (尾白川)	相模川水系 (忍野八海)
葉	2.25	2.58
茎	0.42	1.30
頭	1.58	2.07

日本地質調査所より配布されている火成岩中の元素含有量については、詳しい分析値が示されている<sup>5)</sup>。それによれば、二酸化珪素の値が高い花崗岩や流紋岩にはバナジウムが乏しく、玄武岩や斑れい岩など二酸化珪素の値が低い岩石にはバナジウムが豊富に含まれており、二酸化珪素とバナジウムの火成岩中の含有率には負の相関が認められ(図1)、花崗岩・流紋岩のバナジウム含有量に対し、玄武岩・斑れい岩のそれは10~200倍となっている。

標準岩石中に含まれる微量元素としては、バナジウム以外にも多数の元素の分析値が報告されている<sup>5)</sup>。我々が行った微量元素の岩石から水への循環に関する溶出実験では、岩石中の多くの微量元素が岩石種に応じ水への溶出量の差として認められた<sup>6, 7)</sup>。溶出した微量元素の中でも、とりわけバナジウムの値は岩石種に対応して顕著な違いを示していた。

岩石の化学組成に着目し、元素ごとの移動・循環のしやすさを議論した研究は知られているものの、水物質中の特定の元素に着目し広域に溶存濃度を追跡した研究は少ない。

酒井ら<sup>3, 8)</sup>は放射化分析により本州中央部の広範の水道水(主として高速道路沿いのサービスエリア)のバナジウム濃度を分析し、水試料の採取場所による濃度差の大きいことを報告している。この報告によれば、本州中央部の中で静岡県西部から愛知県、岐阜県にかけての水道水のバナジウム濃度は概して低い値を示している。こ

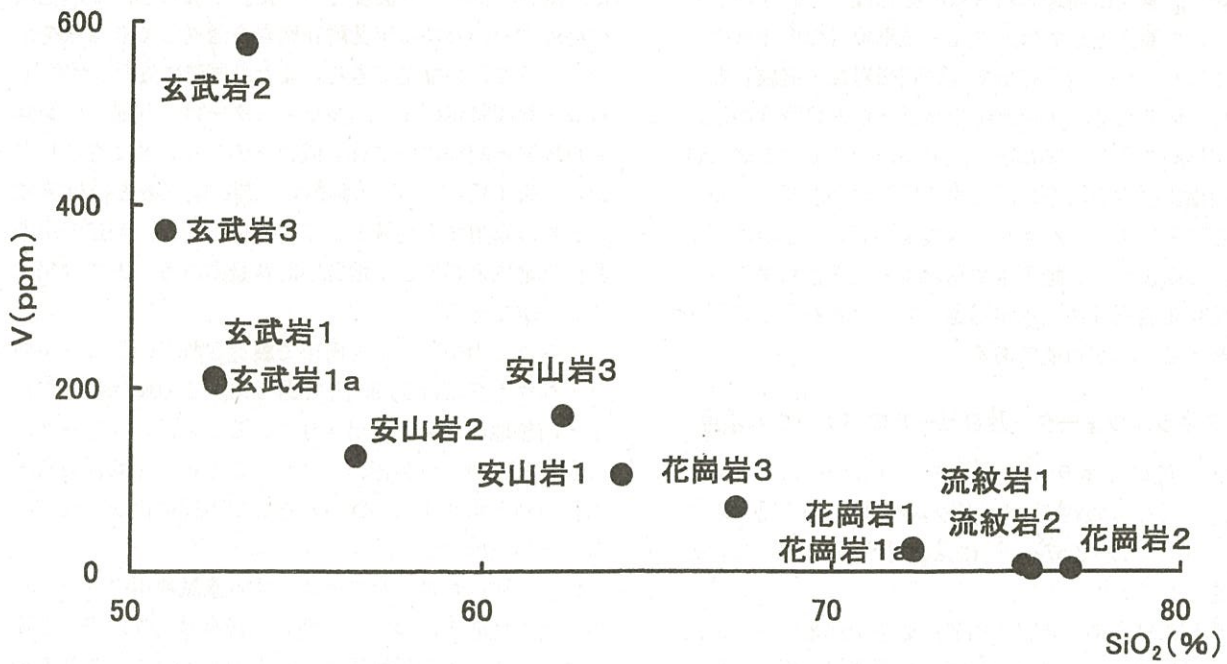


図1 火成岩中の二酸化珪素とバナジウムの関係<sup>5)</sup>

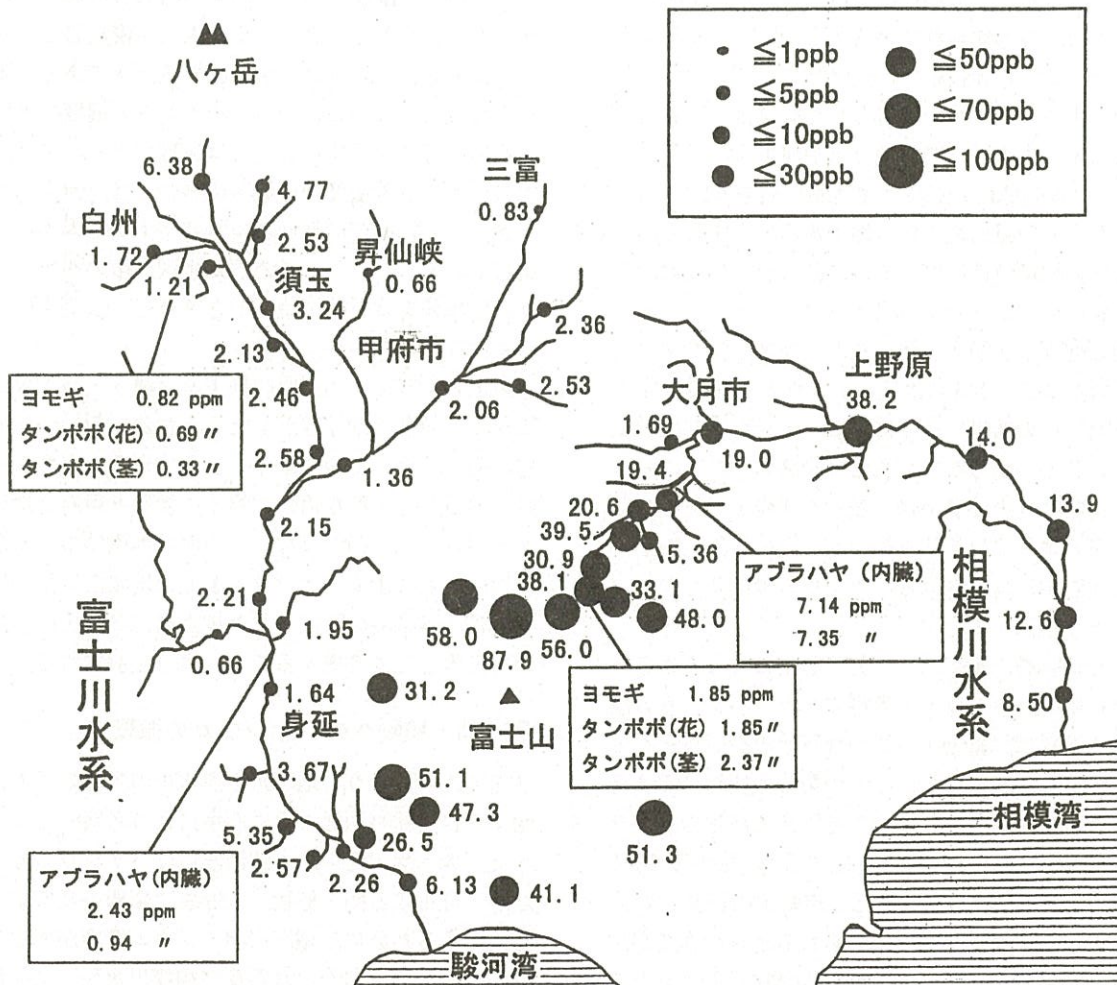


図2 山梨県の地下水・湧水・河川水及び動・植物のバナジウム濃度 (文献1～3を元に作図)

れに対し、富士山周辺の水試料のそれは高い値を示している。この原因としては、愛知・岐阜両県の内陸域の山地側にはバナジウム含有量の低い花崗岩類・流紋岩類が発達しているため、水道水中のバナジウムの濃度が低いことが推測できる。また富士山周辺については玄武岩質の火山噴出物やそれを起源とする堆積岩類が厚く分布していることにより、バナジウム濃度が高いことが理解できる。このように、地下水や湧水中の元素含有量の違いは胚胎する岩石種や、水が通過してきた岩石種との関係で考察することが可能である。

## 2. ミネラルウォーター及びビールのバナジウム濃度

富士山麓のミネラルウォーター（W1～W4：3.39～69.6 ppb）は、高濃度のバナジウムを含有し、他の地域（W5～W8：0.85～2.57 ppb）に採水地点を持つものは低い値を示していた。

こうした結果につき富士山麓周辺や中部地方を中心として、既に地下水・湧水・河川水を調査・分析した輿水<sup>4)</sup>や酒井ら<sup>8)</sup>の報告と比較して以下に考察した。

富士山周辺における水試料中に高いバナジウム濃度を示すことは、放射化分析が行われる以前に、抽出法や接触法などによっても知られている<sup>9, 10)</sup>。また、最近筆者らが行った、ICP-MS法による分析でも<sup>6, 7, 11)</sup>、富士山周辺の地下水や湧水について得られた結果は、測定法の違いによらず日本の平均的な地下水や河川水中に認められるバナジウム濃度よりも、いずれも高い値を示している。

ところが、山梨県内の広範の地下水等に含まれるバナジウム濃度の地域特性については、詳しい比較検討が今までなされていなかった。最近、輿水ら<sup>1, 2, 4, 11)</sup>による県内各地の地下水・湧水・河川水および水道水について、放射化分析やICP-MSによるバナジウム濃度の測定が試みられた。その結果、地域によるバナジウム濃度の変動の大きいことが明らかにされた（図2）。すなわち、富士山を構成する火山噴出物が概ね玄武岩質であるのに対し、甲府盆地側には新第三紀の花崗岩類が広く発達し、これら火成岩中に含有されるバナジウム量に著しい違いのあることに起因する。

こうした報告をふまえ、今回分析したこれらミネラルウォーター中のバナジウムを考察すると、バナジウム濃度の高い水試料は、富士山周辺の地下水等を原料としていることが推定される。しかし、山梨県西桂町のミネラルウォーターの中に、この地域の地下水や湧水のバナジウム濃度とは明らかに異なる値を示すものが認められた（W4）。この原因としては、市販用に調整する過程で本来のバナジウム濃度が薄められるような作業が試みられたか、あるいは地元とは別の水が材料とされたのかも知れない。一方、山梨県白州地域のミネラルウォーターについては花崗岩地域特有の水に共通する特徴であ

る、低いバナジウム濃度であった。すなわち、この地域に発達するいわゆる甲斐駒花崗岩を通過してきた水を用いていることが推定できる。また、同時に分析した富山、鳥取、兵庫県産のミネラルウォーターは、前述の山梨県白州地域と同様にいずれも低いバナジウム濃度を示している（表1）。これらの地域は、花崗岩、あるいは流紋岩質岩の卓越する地域として特徴付けられ、前述の山梨県白州地域と類似した地質学的背景にあることで説明することができる。

さらに、山梨県富士吉田市で製造されているビールのバナジウム濃度は65.9 ppbであった。この値は前述した富士山麓地域から売り出されているミネラルウォーターの濃度と良い一致が認められた。このビールも含め富士山麓の地下水や湧水が飲料水として市民に摂取されていることが理解される。

以上に述べた地下水を始めとする水試料中のバナジウム濃度の地域差について、地層・岩石の化学組成上の違いのほかに、人為的影響や大気中のバナジウム濃度の地域差についても簡単に考察する。仮に人為的影響によりバナジウム濃度の地域差を説明するならば、富士山周辺の水試料に高濃度のバナジウムが認められることは不自然である。むしろ、より多くの人口が密集している甲府盆地側に高濃度の水試料が存在するべきである。事実はそうっていないことから、バナジウム濃度の地域差を人為的影響で説明することには無理がある。また、大気中のバナジウム濃度の地域差については、富士山周辺域の大気中には県内の他地域よりもバナジウムが比較的濃集している。しかし、前述した水試料中のバナジウム濃度の地域差を本質的に説明できるほど、大気中にバナジウムは存在しない<sup>12)</sup>。

以上のように、山梨県の地下水・湧水・河川水中のバナジウム濃度の地域差がもたらされる現象については地質の違いによって説明することができる。もちろん山梨県の地質の化学的な違いが富士山麓側と甲府盆地側とに2大別されるものではない。甲府盆地側の中でも水試料の採取地点によるバナジウム濃度の地域差が認められる。これは、各試料の採取された地点周辺の地質の詳細な違いを基本として考慮することにより説明される。

## 3. 動・植物へのバナジウムの循環

先に述べたように地下水や湧水中の各種の元素は、胚胎する岩石種や通過する岩石種により考察することができた。地下水・河川水・湖沼水中のバナジウム濃度の相違が、分布する動・植物、人間まで影響を及ぼすか否かを検討するために、極端にバナジウム濃度が異なる山梨県内の河川系（富士川水系及び相模川水系）に生育する動・植物を採取し、分析した結果が報告されている<sup>4)</sup>。

すなわち、動・植物へのバナジウムの循環として、

輿水ら<sup>4)</sup>は魚(アブラハヤ)とヨモギ, タンポポについて比較している。この論文によれば, 富士川水系で得られたヨモギやタンポポは0.33~0.82 ppmの含有量に対して, 相模川水系での植物は1.85~2.37 ppmであり, 富士川水系より含有量の高いことが指摘されている。また, 富士川水系のアブラハヤは0.94~2.43 ppmの含有量に対して, 相模川水系のアブラハヤのバナジウム含有量は7.14~7.35 ppmとなり, 前述の植物の含有量と同様な傾向を指摘している。

今回我々が行った西洋タンポポの分析でも, 富士川水系のタンポポは0.42~2.25 ppm, 一方相模川水系のタンポポは1.30~2.58 ppmと, 対応するいずれの部位でも相模川水系のタンポポのバナジウム含有量が多かった。

つまり, 分布する岩石の化学的な相違が, 水を媒体にしてそこに生育する生物にまで反映していることが明らかにになった。

バナジウムのヒトへの必須性はまだ確認されていない。しかし, Meyerovitchら<sup>13)</sup>の報告によれば, ラットに高濃度のバナジウムを摂取させた場合, バナジウムには血糖降下作用のあることを報告している。しかし, これは日常的に我々が水道水などから摂取している場合に比べ, 極端に異なる高濃度の条件下で実施されたものである。この研究例を, 富士山麓の住民が, 高濃度バナジウムの地下水等を摂取していることと関連づけて, 血糖降下作用について疫学的に議論するには, まだ基本的なデータが不十分な段階と思われる。将来このような議論を可能にさせるためにも, 本報告で繰り返し述べてきている富士山麓の地下水等のバナジウム分析のみならず, 現在これらの水を材料にして飲料用に作られているミネラルウォーターやビールなどに含まれるバナジウム濃度を明らかにすることは重要と考えられる。

## ま と め

山梨県内に採水地点のあるミネラルウォーターや県外に採取地点のあるミネラルウォーターのバナジウム濃度を測定し, 濃度差の生じる原因につき, 地質との関連を中心に考察した。すなわち, 地質の影響により富士山麓周辺で生産されるミネラルウォーターやビールなどは, バナジウム濃度の高いことが理解できる。また, 極端にバナジウム濃度の異なる河川系に生息する動・植物についても, バナジウム濃度の違いが系統的に現れていることが確認された。その結果, 分布する岩石の化学的な相違が, 水を媒体にしてそこに生育する生物にまで反映していることが明らかにされた。この現象が人間にまで及ぶか否かについて, 筆者らは引き続き研究を進めている。

## 文 献

- 1) 輿水達司ら: 第40回放射化学討論会講演予稿集, 266~267 (1996)
- 2) 輿水達司ら: 第34回理工学における同位元素研究発表会要旨集, 132 (1997)
- 3) Sakai, Y., et al., : J. Radioanal. Nucl. Chem. 216, 203~212, (1997)
- 4) 輿水達司ら: 地球科学, 2, 2号, 215~220 (1998)
- 5) Ando, A. et al., : Geochem. J. 23, 143~148 (1989)
- 6) 輿水達司ら: 第35回理工学における同位元素研究発表会, 40 (1998)
- 7) 小林 浩ら: 日本地下水学会1998年春季講演会, 20~23 (1998)
- 8) 酒井陽一ら: 分析化学, 43, 919~924 (1994)
- 9) 岡部史郎, 森永豊子: 日本化学雑誌, 89, 284~287 (1968)
- 10) 岡部史郎ら: 東海大学紀要海洋学部, 14, 81~105 (1981)
- 11) 輿水達司ら: 日本化学会第74春季年会, 205 (1998)
- 12) 輿水達司ら: 未発表資料
- 13) Meyerovitch, J., et al. : J. Biol. Chem., 262, 6658~6662 (1987)