

第4表 NaOH、KOH含有かん水（主剤Na₂CO₃）

組 成 (%)				比重	食品衛生法による判定	本法による判定
K ₂ CO ₃	K ₂ HPO ₄	NaOH	KOH			
30				1.250	適	+(適)
28		2		1.220	不適	+(〃)
25		5		1.245	〃	-(不適)
20		10		1.248	〃	-(〃)
0	30			1.070	不適	-(〃)
20	10			1.210	適	+(適)
25	5			1.278	〃	+(〃)
23	5	2		1.232	不適	+(〃)
20	5	5		1.230	〃	-(不適)
15	5	10		1.235	〃	-(〃)
28			2	1.234	〃	+(適)
25			5	1.260	〃	-(不適)
20			10	1.235	〃	-(〃)
23	5		2	1.264	〃	+(適)
20	5		5	1.245	〃	-(不適)
15	5		10	1.233	〃	-(〃)

第5表 Na₂SiO₃ 含有かん水

組 成 (%)		比 重	食品衛生法による判定	本法による判定
K ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃			
30	20	1.286	不 適	-(不適)
30	10	1.248	〃	-(〃)
30	5	1.228	〃	-(〃)
25	5	1.197	〃	-(〃)
20	10	1.185	〃	-(〃)
10	20	1.163	〃	-(〃)
	20	1.091	〃	-(〃)

結 論

この方法は苛性アルカリ2～5%以上含有する場合、簡易にまた確実に検出し得る。

また硅酸塩含有の場合もこん濁を生ぜず澄明となるが、前者とは塩酸を用いることにより容易に判別出来る。然しながら現場試験においては両者を判別する必要はなく、又前記不適試料の如く硅酸塩及び苛性アルカリを同時に使用する場合が多いので、実際にはこの試薬のみの携行で、これ等不良かん水の判定が可能である。

尚磷酸塩単独の場合もこん濁を生じないが、この製品は比重の項において不適であつた。

県産葡萄酒中の銅含量について

早 川 善 之 助

葡萄は収穫までに、7～10回又はそれ以上ボルドウ液（硫酸銅—石灰合剤）によって消毒されるので、かくの如き処理を受けた葡萄並にその製品、特に葡萄酒中には、当然銅を含有する事が予想されるが、一般に食品中の銅については、砒素、鉛あるいは弗素程には注目されていない様である。従つてその許容量には、厳格な格一的の規定はなく、一、二の例を挙げれば、米国では、一般食品について2.86ppm、スイス、カナダでは、葡萄酒に対し、夫々10ppm及び2ppmと定めているが、我が国では未だはつきりと成文化されていない。わずかに、清涼飲料中にあつては、重金属を含有すべからずという一項と、「リンゴに残留する農薬の取扱について」と題する¹⁾公衆衛生局長通知中、農薬残留物中、Cuとして50ppmの許容限度を示しているのを見る程度である。但し飲料水判定標準では、上水の場合は、銅は0.7ppmを越えてはならないと恕限度が、又銅クロロフィリンのカリ塩及びソーダ塩及び硫酸銅の使用基準中には、銅に換算しての使用限界が、夫々定められている事は周知の所である。

一方これを裏書きする如く、一般の酒精あるいは清涼飲料水、特に葡萄酒あるいは葡萄液による銅中毒は従来ほとんど知られていなかった。然るに²⁾昨年8月、兵庫県尾崎市内で、清涼飲料水（アップル水）中の銅（18ppmを検出）によつて、7名の小児に中毒患者を出した事は、はなはだ注目すべき事であつた。この事より全国有数の葡萄産地である本県においては、一応この事を検討すべき必要を痛感した。偶々³⁾山梨県葡萄酒品評会（昭和31年度）における山梨大学の分析試験成績を見るに及んで、葡萄酒中の銅含量の意外に大なる事に驚いた。即ち出品供試銘柄46品目中、最高30.3mg/l 最低1.0mg/l、平均14.5mg/lにも達している。

かつて、¹⁾公衆衛生局長通知によつて、市販リンゴの農薬残留物一斉試験を、当所の沼田が行つたが、その時同時に参考に行つた、二三の葡萄果実についての成績は、第一表の通りであつた。

第1表 葡萄果実中の銅含有量

製品NO	Cu (ppm)
1	1.14
2	0.80
3	1.11

平均 1.02

然るにこれと³⁾上述の葡萄酒中の成績とを比較すると、後者において、即ち葡萄果実よりも葡萄酒中に断然多いので、この原因に不審を抱き、先づ市販の県産葡萄液及び葡萄酒、醸造元の葡萄酒原液等について、

銅含有量を追試した。

『試験法』

液体試料は、約5~20ccを水浴上農縮乾固し、600℃にて灰化後得た灰分をN/10塩酸に溶解濾過し、この濾液についてカルバミン酸法により測定した。

『試験成績並に考察』

(1) 葡萄酒原液

葡萄酒原液とは、葡萄搾汁を醸酵槽中で醸酵させて、滓引した所までの醸造途中にあつて、それ以後の工程を経していないものである。この液32試料についての成績は、第2表の如く、最高0.99ppm、最低0.07ppm、平均0.31ppmで第1表と比較すれば葡萄果実より少く、食品衛生上問題にするに当らぬ量でもある。

第2表 葡萄酒原液中の銅含有量

製品NO.	Cu (ppm)	製品NO.	Cu (ppm)
1	0.34	17	0.97
2	0.35	18	0.49
3	0.40	19	0.50
4	0.41	20	0.21
5	0.08	21	0.17
6	0.23	22	0.11
7	0.22	23	0.10
8	0.16	24	0.07
9	0.99	25	0.29
10	0.55	26	0.41
11	0.13	27	0.18
12	0.12	28	0.24
13	0.14	29	0.18
14	0.15	30	0.18
15	0.33	31	0.61
16	0.24	32	0.23

最高 0.99
最低 0.07
平均 0.31

銅は植物界にも、動物界にも、微量ではあるが、食品自体の成分として広く存在し、葡萄果実中にもこの量は2~3mg/kgとして報じられている。従つて問題とすべきは、きょう雑物として含まれる場合であるが、この点に関して、葡萄酒原液は、毫も農薬の影響を受けていないと言ひ得る。この事は最も農薬残留の多いと考へられる原料の果実に、なほだ少い事実(第1表)とよく一致する。

(2) 葡萄酒

市販の葡萄酒(製品)とは、嗜好その他の点から葡萄酒原液を調合或は調整し、更に濾過、火入れ、熟成、びん詰等の過程を経て、市場に出されたものである。これ等7銘柄の試験成績は第3表の如く、最高7.50ppm、最低2.03ppm、平均3.75ppmで、上述の

3) 山梨大学の成績に比較すると約1/4の量であるが、

第2表に比較すると、葡萄酒原液の約10倍近い銅を検出した。既に原液が農薬の影響を受けていない以上、この事は原液より市販製品を作る迄の加工過程中に混入するものと考えなければならない。

第3表 葡萄酒製品中の銅含有量

製品NO.	Cu (ppm)
1	5.04
2	2.78
3	4.00
4	7.50
5	2.03
6	2.40
7	2.52

最高 7.50
最低 2.03
平均 3.75

(3) 葡萄酒

葡萄果汁を醸酵させる事なく、単に甘味剤その他の添加物を加へて製品化したもので、いわゆる「グレープジュース」と称されるものである。これ等の成績は第4表の如く、最高7.45ppm、最低0.25ppm、平均2.20ppmで、第3表の市販葡萄酒にやや近い値を示している。これははなはだ意外とする結果であつて、その理由は、本液は葡萄酒原液に比して醸酵階程を経ない、より簡単なものであるので、葡萄酒原液より当然少いか或は高々同量の銅を含有すると思へたからである。即ち(2)の葡萄酒についての成績において、葡萄酒中の銅は、農薬に由来するのではなく、加工過程中に混入するものとの想定を得たので、ほとんど加工工程を経ない葡萄酒においてはこの不審はもつともである。この時偶々びん詰にする前の貯蔵槽にある試料を得る事が出来たので、これとびん詰後の双方を比較したところ、(第4表No.12)、前者即ちびん詰前の貯蔵槽のものは、びん詰品に比してはるかに少く、びん詰品の約1/5に近い0.73ppmという値を得た。則ち殺菌、びん詰等の工程を経ただけで銅含量は5倍に増へた事になる。そこで醸造元に赴き実地調査を行つた処、このびん詰はしんちゆう製のびん詰機を使つており、滅菌器中の蛇管及び輸送パイプ等は何れも銅製であつた。この事より本来は銅含量の少い葡萄酒液或は葡萄酒原液が、これ等の銅製器具を通過中に銅を混入するものと思定した。この事は葡萄汁を用いて、アイスクリームを作る時、葡萄汁のタンニンと器具の銅との作用により銅分が移行して、速に香味と色調が失はれるという⁴⁾報告と相共通する点があつて興味深い。

第 4 表
葡萄酒中の銅含有量

製品NO.	Cu (ppm)
1	1.60
2	1.31
3	1.39
4	0.32
5	1.98
6	0.68
7	2.28
8	5.18
9	7.45
10	1.78
11	0.25
12	3.95
12(原液)	0.73

最 高 7.45
最 低 0.25
平 均 2.35

(4) オレンジジュース

葡萄酒と製造工程を同じくする本県製オレンジジュース 4 試料について、対照の意味を以つて試験した。但しこれ等の試料は、オレンジペースを基にして、フレーバー、甘味剤等の添加物を加へて調製したものであるが、矢張り第 5 表に示す如くに銅を含んでいる。これ等は何れも葡萄酒醸造の場合と同様に銅器具を使用して作られたものであるので、矢張り製造工程中における混入ではなからうか。

第 5 表 オレンジジュース中の銅含有量

製品NO.	Cu (ppm)
1	0.91
2	2.50
3	1.34
4	1.85

『結語』

以上の結果より葡萄酒、葡萄酒中の銅は、農薬に由来するのでなく、何れも製造工程中に、銅製器具より移行するのではないかの疑を深めるに至つた。特に本県醸造家はほとんど銅製器具を使用している現状であるので、注目すべき事である。更に一步進めて他府県のものと比較して見る必要もあろうし、更に鍍錫良好の銅器具によるものに、銅の移行がなければ一層確かめられる。

今回の成績は、天然に含有せられる食品成分としての銅量に比較すれば、又微量の銅は生体に必要であり、この量は 1 日 2mg といはれている事を考へれば、食品衛生上、問題とするに足りないかも知れな

いが、更に詳細に検討し、幾多の追究を要すべき興味ある問題を示唆しているものと思う。

終りに臨み、材料の提供、醸造施設の縦覧等に種々便宜を賜つた山梨県醸造研究所風間敬一技師、一宮町役場中川金策氏、各醸造元並びに御助言賜つた小尾食品科長、沼田技師に對して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 31.11.2. 衛発第769号
- 2) 33.9.24 衛食第213号
- 3) 日本醸造協会雑誌51巻 (1956)
- 4) 三雲：衛生化学及検査法 上巻47(1949)

温泉放流水の河川の水質に及ぼす影響について

化学科 秋 山 悌 四 郎

(1) 緒 言

甲府市においては、(図 1)に示す様に、市内各所に温泉が散在し、とくに湯村山麓には、温度45°C前後、 Cl^- 1.686~612mg/l の湯村温泉が①~⑩の如く散在し、これ等の放流水及び廃水は大湯川、小湯川にて相川に運び、相川はまた荒川本流に運ぶ。

なほ、相川沿岸には又(表 2)の化学成分を示す様な⑪~⑬の如き多数の温泉が散在する。

よつて河川に比較して Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 等を著しく多く含有し、またこれらの中には極めて多量の湧出量を有する温泉もあり、これ等の温泉放流水、廃水等が各河川系に如何なる化学成分変化を与えながら、流下しているかを調査せんと思ひ、昭和二十七年三月より同二十八年二月まで一箇年、(図 1)に示す七ヶ所において採水して、その変化状況を明にした。

すなわち湯川系においては、湯 1 は温泉水の全く流入しない場所であり、湯 2、湯 3 は湯村温泉水が完全に流入した場所であり、相 1 は相川系にては、温泉影響少なき点であり、相 2 は大湯川の流入が終つた地点である。また、荒川系において、荒 1 はこれらの河川水がまだ混入しない地点であり、荒 2 は流入後の地点である。

今これらの試料を整理し、更に新な考察を加えてここに発表する。

ただし湯川系には、屠殺場、パル工場等があり、これ等が汚水を流出せしめるので唯単に、温泉の影響のみ考えられない点も存在する様である。よつて試料は