

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

表1 各河川の化学成分月別変化

	月別 試験項目 場所	三 月							四 月							五 月							六 月							七 月							
		気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	
相川系	相	1	6.7	5.0	6.4	9.2	不検	14.6	不検	13.1	12.0	6.5	9.2	30.8	18.6	13.1	18.0	16.0	6.8	15.1	35.4	13.8	10.8	20.0	20.0	7.2	12.5	21.6	17.8	13.8	21.0	22.0	7.1	10.1	18.3	15.8	11.6
	相	2	〃	6.0	6.6	11.2	9.6	20.5	不検	〃	13.2	6.5	31.6	22.2	30.1	14.5	〃	16.0	6.7	42.4	12.4	19.8	13.8	〃	20.0	7.1	29.0	24.9	18.6	13.1	22.0	22.0	7.1	13.8	20.9	19.0	9.4
湯川系	湯	1	不	検	6.7	5.2	4.4	11.4	14.4	〃	18.0	6.7	5.9	9.1	9.1	18.5	25.0	20.5	6.6	8.5	11.5	7.9	10.1	26.8	21.5	6.8	9.2	10.4	10.3	8.0	23.5	21.0	6.8	7.9	7.8	8.3	8.7
	湯	2	6.7	17.1	6.5	27.2	12.4	14.6	14.3	〃	19.0	6.6	44.2	16.4	18.6	14.4	18.0	17.0	6.7	45.5	17.0	14.2	10.5	20.0	20.0	6.9	不検	16.4	12.2	8.9	22.0	23.0	6.9	43.5	16.4	15.4	11.3
	湯	3	〃	11.0	6.3	22.4	10.2	22.8	16.2	〃	13.3	6.4	13.8	11.2	11.4	17.0	〃	17.5	6.8	31.6	16.8	9.9	16.5	〃	20.0	7.0	31.6	13.7	14.6	8.0	〃	23.0	7.0	25.7	21.6	13.8	10.8
荒川系	荒	1	〃	6.0	6.4	5.9	7.6	12.6	11.3	〃	10.0	6.3	5.2	8.5	4.3	12.0	〃	15.0	6.7	9.2	13.1	6.3	10.4	〃	19.0	7.1	11.2	7.8	11.1	11.0	〃	22.0	7.0	3.9	不検	9.1	不検
	荒	2	〃	6.0	7.2	12.5	10.8	16.2	11.2	〃	10.0	6.5	9.9	7.2	9.5	13.0	〃	15.0	7.0	14.5	12.4	7.5	不検	〃	19.2	6.9	12.5	15.3	12.2	9.7	〃	22.0	7.1	11.2	〃	11.2	〃
	甲府市一ヶ月 降雨量	123.2mm							107.4mm							91.8mm							154.7mm							247.8mm							
	試料採取直 前降雨量	32.9mm (3日前迄)							36.8mm (5日前迄)							16.0mm (7日前迄)							14.9mm (2日前迄)							4.9mm (1日前迄)							
	備 考	試料採取(湯1)のみ10a.m.他は8~8.30a.m																																			
	月別 試験項目 場所	八 月							九 月							十 月							十 一 月							十 二 月							
		気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	
相川系	相	1	25.6	23.0	7.3	18.4	不検	22.6	15.5	23.6	20.0	7.2	14.5	34.1	16.0	12.2	11.20	13.0	7.4	12.5	24.2	21.3	13.7	10.8	11.0	7.2	1.45	不検	不検	8.9	3.5	4.0	7.3	13.2	16.9	25.1	8.2
	相	2	〃	24.0	6.9	38.2	〃	25.7	16.0	〃	20.0	7.1	38.9	24.2	17.8	10.6	〃	13.0	7.0	31.0	26.4	26.1	10.5	〃	11.0	7.0	36.8	〃	21.3	9.8	〃	4.0	7.1	13.13	35.7	25.5	13.1
湯川系	湯	1	〃	23.2	6.9	7.9	〃	17.4	8.5	〃	15.4	6.8	9.2	9.2	10.3	10.6	〃	11.5	7.0	5.2	5.9	9.9	10.2	〃	8.5	6.9	7.9	13.1	10.2	10.5	3.0	6.1	7.3	17.8	14.9	23.2	12.0
	湯	2	〃	24.0	7.2	42.2	〃	16.0	10.5	〃	21.0	7.3	42.2	13.7	12.6	11.7	〃	13.5	7.0	40.2	15.0	16.2	16.1	9.0	12.0	6.9	43.4	不検	15.6	16.1	3.5	4.5	7.0	44.8	14.3	12.9	11.7
	湯	3	〃	25.0	6.8	37.6	〃	11.5	17.0	〃	22.0	6.8	27.9	11.1	10.3	11.8	〃	14.5	6.8	23.7	21.6	11.8	19.7	10.8	12.5	6.9	21.1	14.4	9.0	不検	3.5	4.5	7.0	31.0	18.8	10.6	16.7
荒川系	荒	1	〃	22.0	4.7	11.8	〃	12.0	15.1	〃	19.0	7.2	7.2	6.2	10.3	11.6	〃	12.0	7.1	5.9	不検	11.4	10.4	〃	9.7	7.0	7.8	不検	11.8	12.1	〃	3.5	0.9	6.6	12.3	9.9	8.9
	荒	2	〃	22.0	7.2	14.5	〃	15.4	12.0	〃	19.0	7.2	13.8	8.7	14.6	10.7	〃	12.0	7.0	9.2	7.2	11.4	13.2	〃	9.7	7.0	11.2	〃	11.2	9.2	〃	5.3	0.9	19.0	12.3	10.2	10.8
	甲府市一ヶ月 降雨量	43.1mm							62.1mm							80.5mm							60.6mm							20.9mm							
	試料採取直 前降雨量	18.4mm (4日前迄)							3.5mm (当日)							27.7mm (4日前迄)							7.4mm (3日前まで)							10.7mm (5日前まで)							
	備 考																																				
	月別 試験項目 場所	一 月							二 月							年 平 均																					
		気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	
相川系	相	1	0.9	3.0	7.1	12.5	33.6	24.5	9.6	2.1	6.0	7.2	15.8	22.9	34.6	22.9	12.9	12.9	7.1	13.3	26.4	20.4	11.7	〃	12.8	6.9	44.2	27.7	22.3	12.3	〃	13.9	7.0	10.9	9.6	12.2	11.6
	相	2	〃	3.5	7.2	40.9	27.4	20.9	12.8	〃	7.0	7.0	85.8	46.2	不検	46.2	〃	12.8	6.9	44.2	27.7	22.3	12.3	〃	14.4	9.9	49.1	17.7	14.7	12.7	〃	15.4	6.8	26.5	13.8	12.9	14.6
湯川系	湯	1	〃	3.0	7.1	12.5	4.3	15.0	16.1	〃	6.0	7.0	34.7	6.8	13.7	6.8	〃	13.9	7.0	10.9	9.6	12.2	11.6	〃	14.4	9.9	49.1	17.7	14.7	12.7	〃	15.4	6.8	26.5	13.8	12.9	14.6
	湯	2	〃	4.0	7.0	52.8	6.8	20.5	15.0	〃	7.0	6.8	114.1	49.0	13.7	49.0	〃	14.4	9.9	49.1	17.7	14.7	12.7	〃	15.4	6.8	26.5	13.8	12.9	14.6	〃	15.4	6.8	26.5	13.8	12.9	14.6
	湯	3	〃	4.0	7.0	22.4	6.2	10.3	12.3	〃	7.0	6.8	19.1	6.2	11.2	6.2	〃	15.4	6.8	26.5	13.8	12.9	14.6	〃	15.4	6.8	26.5	13.8	12.9	14.6	〃	15.4	6.8	26.5	13.8	12.9	14.6
荒川系	荒	1	〃	3.5	6.8	10.5	8.6	12.5	8.6	〃	6.0	6.8	9.7	8.6	10.6	8.6	〃	12.1	6.9	7.8	9.1	10.1	11.1	〃	12.1	6.9	7.8	9.1	10.1	11.1	〃	12.1	6.9	7.8	9.1	10.1	11.1
	荒	2	〃	3.5	6.8	13.8	9.3	17.7	12.7	〃	6.0	6.8	19.8	11.7	11.8	11.7	〃	12.1	6.9	13.5	10.1	12.5	11.2	〃	12.1	6.9	13.5	10.1	12.5	11.2	〃	12.1	6.9	13.5	10.1	12.5	11.2
	甲府市一ヶ月 降雨量	346mm							29.5mm							88.1mm																					
	試料採取直 前降雨量	0 (5日間)							10.3mm (5日前まで)							15.3mm																					
	備 考																																				

河川の清浄な早朝の八時～八時半の間に必ず採取する様にして月末に一回これを行なつた。

なほ、各試料採取前の雨量及び一ヶ月間の雨量合計（甲府气象台観測）及び河川の流量等も、求めて流量と化学成分の関係をも明にした。（表3）

(2) 試験方法

(a) 試料採取

試料は各月末に、一回宛午前八時より八時半までの間に約 1l を採取し、水温はその個所にて、気温は同時刻の甲府气象台の標準温度を採用した。

(b) 分析方法

試験成分は、比較的温泉に多量に含有されている Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 及び河川の主要成分である Si をこれに加えた。

分析法は三宅泰雄著水質分析(小山書店)によつた。

i) pH 溶液による比色法を採用し、試料を試験室に

もちかへり直ちに測定した。

ii) Cl^- Mohr 銀滴定法によつた。

iii) Ca^{2+} 蔞酸カルシウムの沈澱を硫酸にとかし、 $\text{N}/100 \text{ KmnO}_4$ にて滴定した。

iv) SO_4^{2-} 一定量のクロム酸バリウムを試水に加えて、過剰のクロムをヨード法にて滴定する Wildenstein-Andrew 法によつた。

v) Si ケイモブリデン酸の黄色を、クロム酸カリの代用標準と比色し定量した。この比色ケイ酸を Si として表す。

(3) 試験結果

試験結果は（表1）の如く、又附近の温泉の化学成分は（表2）の如くである。これらを図示すると（図2）、（図3）、（図4）の如くである。

図1 甲府市地図

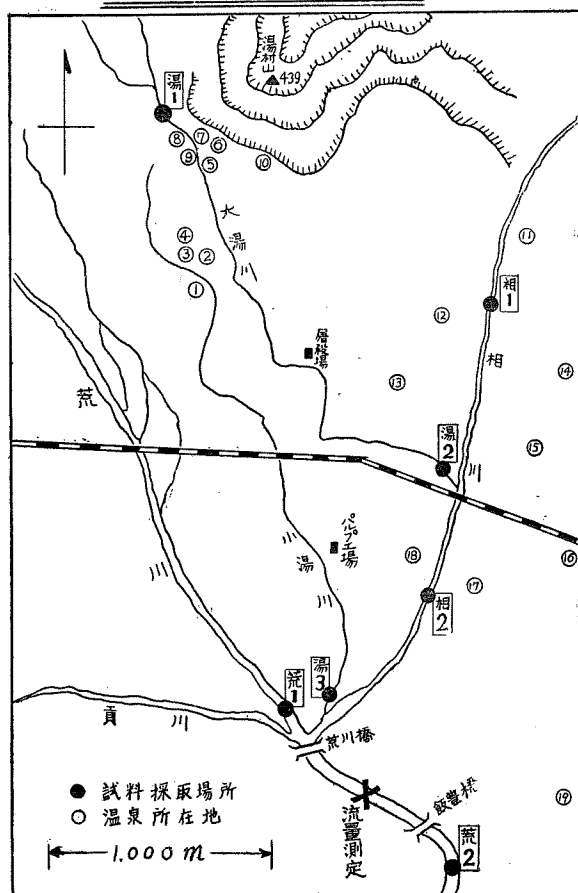


図2 各河川系に於ける化学成分変化(年平均)其の一

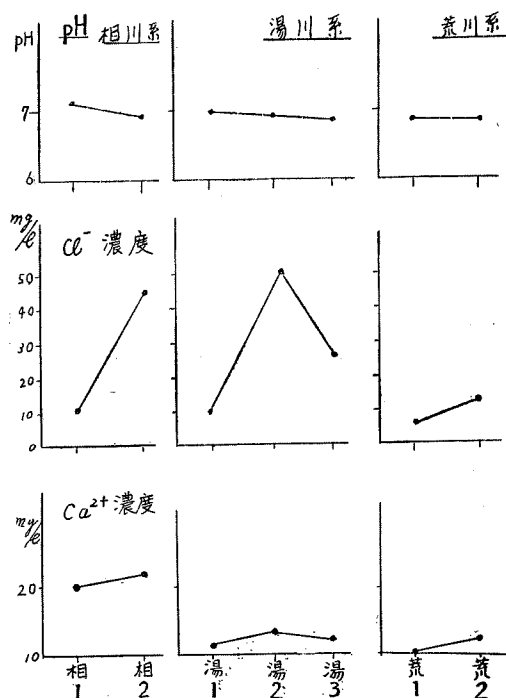


表 2 各河川流域の温泉の化学成分

第1 番	温 泉 名	泉温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si	湧 出 量	備 考
		°C		mg/l	mg/l	mg/l			
①	常 盤 温泉	45.5	7.8	968.3	293.7	143.0	—	昭和27年 69l/min	昭和27年 中央温泉研究所調査による
②	八 香 園 "	49.5	7.8	986.0	357.4	202.9	—	昭和15年 169l/min	昭和28年 地質調査所調査による
⑤	吉 野 "	47.0	8.0	974.0	403.4	144.6	—	同 54l/min	同 上
⑧	富士野屋 "	37.0	7.5	1,686.0	痕跡	224.0	—	同 27l/min	同 上
⑩	饅 頭 森 "	27.0	7.8	650.0	744.9	155.7	—	昭和30年調 37.9l/min	山梨県立医学研究所調査 湧出量動力使用
⑥	明 治 "	43.0	7.6	612.4	417.9	417.9	—	昭和15年調 50.1/min	地質調査所調査による
⑦	弘 法 "	40.0	8.2	812.8	163.6	128.0	—	同 9.2l/min	"
⑫	朝 日 "	27.0	8.4	170.0	100.3	94.0	—	昭和25年調 約900l/min	筆者の調査による
⑬	塩 部 "	35.2	8.1	52.7	19.5	9.9	—	昭和32年調 402l/min	昭和28年 山梨県立医学研究所調査による
⑮	開 発 "	41.0	7.4	487.1	443.6	130.0	—	昭和27年 3l/min	昭和27年 中央温泉研究所調査による
⑮	若 竹 "	35.0	7.7	13.9	2.4	13.4	—	不 明	筆者の調査による
⑰	穴 切 "	28.0	7.9	14.3	8.3	4.7	—	不 明	同 上
⑪	厚 生 湯 "	24.0	7.7	10.1	352.5	180.5	—	不 明	同 上

図3 各河川系に於ける化学成分変化(年平均)其二

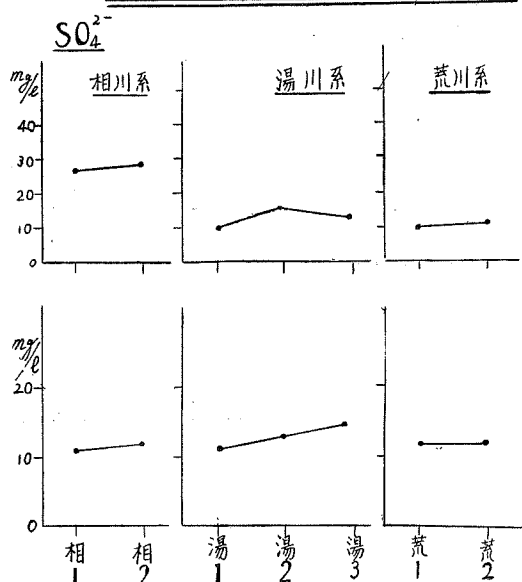
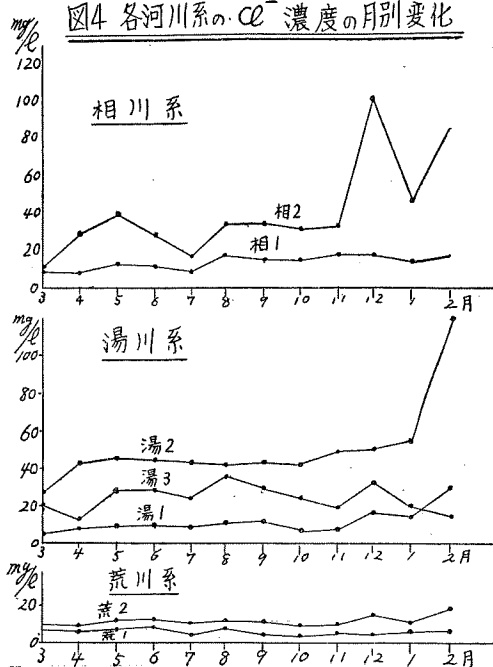


図4 各河川系の Cl^- 濃度の月別変化



(4) 河川の流量及び化学成分との関係

a) 流水測定方法

(図1)の×印の荒川において流量を測定した。
その方法は「ブライス式流速計」により水中におけ

る、プロペラの廻転数により、流速をもとめ、尚その地点の河川の横断面積をもとめて、全流量を求めた。

b) 試験結果

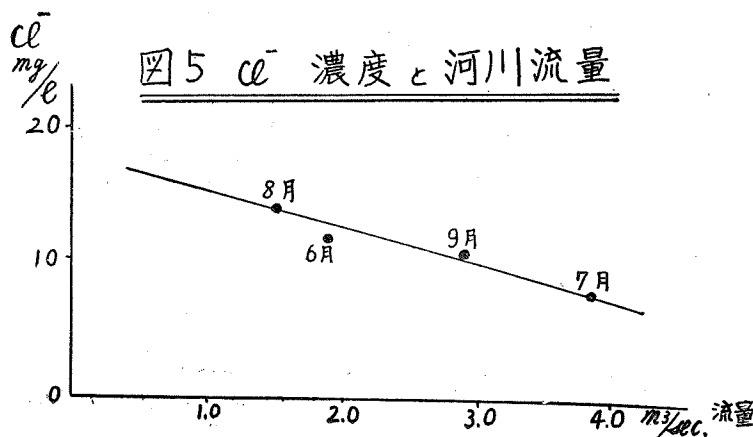
表3 河川流量と化学成分

測定日時	測定位置	流量	流速	化 学 成 分						
				気温	水温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Si
六月二十八日午後二時	—	m ³ /sec 1.832		—	—	7.1	11.5	19.0	11.3	10.6
七月二十七日午後二時	—	3.807		—	—	7.1	7.2	—	11.0	14.2
八月三十日午後三時	—	1.409		—	—	7.0	14.0	8.0	19.0	12.0
九月三十日午後二時 "	水面下10cm	2.930	1.81	26.0	22.0	7.0	11.2	6.56	13.8	10.4
	水面下40cm		1.81	26.0	21.3	7.0	10.5	5.84	13.4	10.3

c) Cl⁻と流量との関係

化学成分の中においてCl濃度が最も著しく河川流

量との関係を求めると、(5図)の如くなり、大体直線関係を示した。



d) 河川の水深と化学成分

九月三十日測定において、水面下10cmと、水面下40cmにおいて、流速は各々1.81cm/secより1.18cm/secなり、その化学成分も、(表3)に示す様に上部が大体において濃い。

これは、相川と荒川が合流し、約300m流下しても、まだ二河川は完全に混合されず、相川系が荒川系の表面を流れていると考えられる。

これは九月において、相川系が荒川系よりも約1℃高い等もその一原因と考えられる。

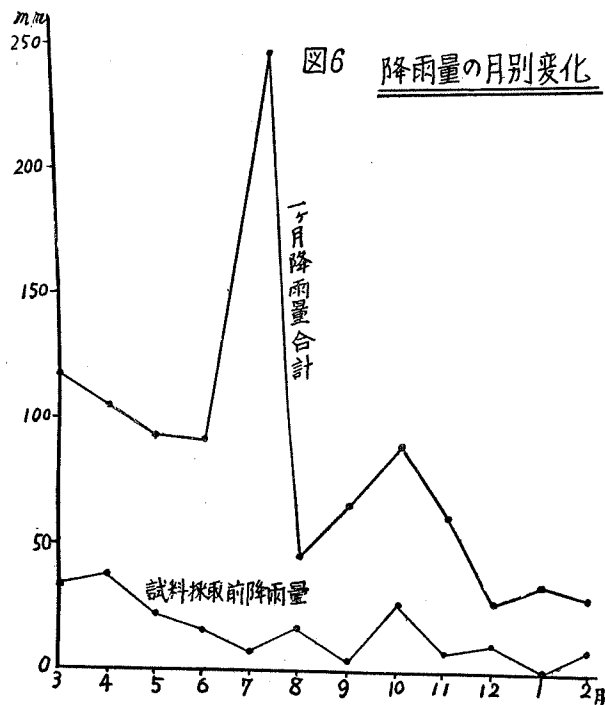
り、温泉外の影響もあり、これのみにて結論を導き出す事は早計であるかもしれない。然し湯川系が湯村温泉の影響を著しくうけ、化学成分は増大し、相川も湯川の流入により同様に著しく影響される。荒川は又相川の流入にて化学成分は増大している。

相川系が、最初より著しく、Ca²⁺、SO₄²⁻が多いのは⑩の温泉が著しく石膏含有量の多い事も、其の一原因と考えられる。更に上流にさかのぼり、相川系の本質をつきとめる事も必要と考える。

また(図4)のごとく、Cl⁻濃度の月変化に左右されている事が考えられる。

(5) 考 察

試料採取場所には人家、パルプ工場、屠殺場等もあ



すなわち、相2は明らかに降雨量の月変化と逆相関々係を示す。これは湯川系は甲府市降雨量に比較的に流量が左右されないが、相川系はその流量が降雨量に直接左右されるが故に、湯川流入の影響が顕著に相2に現はれると考えられる。荒川系は他の河川系に比較してその流量が大なるため、他の河川系程顕著には影響が現はれないが、然しやはり降雨量と逆相関々係にある事が知られる。湯2の二月の Cl^- 濃度が、著しい高いのは人為的影響と思はれるがその原因は明白でない。

また、荒川においては流量と Cl^- 濃度は正比例するが故に、 Cl^- 濃度を測定することによりて、概略の流量は今後推測出来ると思う。

本研究にあたり御指導を賜った東京教育大学教授三宅泰雄博士誠に河川流量測定にさいして、當時の甲府高等工業学校土木科根津教諭の御援助を得た事に對して厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- Miyake : J. Met. Soc. Jap. 11 26 (1948)
 山県・武藤 : 温泉化学 60 5 (1953)
 島 : 地球化学採鉱法 (丸善書店)
 三 宅 : 水質分析 (小山書店)