酒造用水の分析結果の見方

醸造用水は酵母やろみ中の酵素作用、緩衝作用及び酵母の生育と醗酵、最終的には製成酒の色沢、風味に多大なる影響を及ぼすことは古くから周知されていることであるが、今回あらためて酒質に影響を与える成分や、近年の経済発展にともない、有害化学物質の水への汚染が懸念されていることから、それらの汚染物質の安全な水質基準についてもあわせて解説していただいた。

鈴木 崇

1 水的重要性

酒類の製造工程では、果実酒を除いて、水を仕込み水や割り水といった「原料」として使用しています。しかも最終製品のうち、ビールでは全重量の90%以上、清酒では80%以上、蒸留酒でもおおよそ60~75%といった大きな割合を水分が占めているのです。また、洗瓶やタンクの洗浄、清酒や焼酎では原料処理などにも水を使用しており、その水についても酒造に適した成分が要求されます。これまで、米や麦といったもう一方の原料については、数多くの研究がなされ、その重要性が明らかになっています。それに対し、酒類における「水」についての研究成果は少ないものの、その重要性は経験などから十分に認識いただけていると思います。

例えば、清酒製造工程を見てみますと、必要な水量は使用原料重量の20~30倍といわれるほど大量の酒造用水を使用しています。そして、その酒造用水として備えるべき条件という表¹⁾が多くの教科書に載っています。例えば「水に含まれる鉄がデフェリフェクリシンと結合して赤褐色のフェリクリシンとなり、清酒の着色の原因となるため、水の中の鉄分はできるかぎり少ないほうが良い。」などですが、このような既に様々な本に書かれている事項の説明は今回割愛いたしまして、教科書などではあまり触れられていない、リン酸、窒素成分、炭素成分（有機物）についての最近の話題を述べたいと思います。

2 水道水の水質基準の改正について

本題に入る前に、最近は公共水道を酒造用水に使用している製造場も増えていますので、水道水の水質基準について触れておきます。

水道水の水質基準は、水道法（昭和32年法律第177号）第四条に基づく、水質基準に関する省令で定めています。水質基準に関する省令（平成4年厚生省令第69号、以下「旧省令」といいます。）は、平成4年の大幅な改正から約10年が経過し、①消毒副生成物に関してはトリハロメタン類以外にもハロ酢酸等の問題や新たな化学物質による問題が提起されていること。②クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原性微生物の問題が提起されていること。③世界保健機関（WHO）においても、飲料水水質ガイドラインを10年ぶりに全面的に改定すべく作業が進められていること。④規制改革や公益法人改革の流れの中、水質検査についての見直しなど水道水質管理の分野においても、より合理的かつ効率的なあり方を検討すべきことが求められていること。等の社会的、科学的状況を踏まえ、平成15年に新しい水質基準等に係る制度の制定・改正が行われ、水質基準に関する省令（平成15年厚生省令第101号、以下「新省令」といいます。）として、平成16年4月1日より施行されています。

これまでの水質基準の設定にあつては、全国的に問題となる項目について水道法第四条に基づく水質基準項目として、地域的に問題となる項目については通知による行政指導として対応してきていましたが、今回

A New View of the Results of Analyzed for Water for Alcoholic Drink Making.

Takashi SUZUKI (Office of Analysis and Brewing Technology, Tokyo Regional Taxation Bureau)

第1表 酒造用水として備えるべき条件¹⁾

色 沢	無色透明
臭・味	異常のないこと
pH	中性または微アルカリ性
鉄	0.02 ppm 以下
マンガン	0.02 ppm 以下
有機物(過マンガン酸カリウム消費量)	5 ppm 以下
亜硝酸性窒素	不検出
アンモニア性窒素	不検出
細菌酸度	2 ml 以下
生酸性菌群	不検出
大腸菌群	不検出

の改正では、従来のこのような考え方を廃し、全国的に見れば検出率が低い項目であっても、地域、水源の種別、浄水方法により、人の健康の保護又は生活上の支障を生じる恐れのあるものについては、すべて水道法第四条に基づく水質基準項目となっています。また、このような考え方により水質基準項目が定められたことに伴い、水質検査においては、各水道事業者が、原水や浄水の水質に関する状況に応じて、合理的な範囲で検査の回数を減じる又は省略を行うことができるよう、水道法施行規則において、検査の回数及び省略に関する規定の整備が行われています。

水質基準（50 項目）は、法令で検査が義務づけられている項目で、水道水中に一定濃度で検出又は検出される可能性が高い項目です。旧省令から大腸菌群、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,3-ジクロロプロペン、シマジン、チウラム、チオベンカルブ、1,1,1-トリクロロエタン、有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）の 9 項目が削除され、大腸菌、ハウ素、1,4-ジオキサン、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、臭素酸、トリクロロ酢酸、ホルムアルデヒド、アルミニウム、ジェオスミン、2-メチルイソボルネオール、非イオン界面活性剤、全有機炭素の 13 項目が新省令で追加となりました。

また、厚生省水道環境部長通知（平成 4 年 12 月 21 日付衛水第 264 号）が廃止され、厚生労働省健康局長通知の「水道水質に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」（平成 15 年 10 月 10 日付健発第 1010004 号）により、「水質管理目標設定項目（27 項目）」や「農薬類（101 項目）」が設定されました。これは、将来にわたり水道水の安全性の確保等に

万全を期する見地から、水道事業者等において水質基準に係る検査に準じて、体系的・組織的な監視によりその検出状況を把握し、水道水質管理上留意すべき項目として「水質管理目標設定項目」を定め、これにより、従前の「水質基準項目」、「快適水質項目」、「監視項目」及び「ゴルフ場使用農薬に係る暫定水質目標」という水道水質管理の体系を廃し、「水質基準項目」及び「水質管理目標設定項目」という新しい体系に基づき水道水質管理を行うことになったためです。なお、水質管理目標設定項目の目標値が暫定的なものについては、目標値とともにその旨明記されています。

水質管理目標設定項目のうち農薬類については、下の式で与えられる検出指標値が 1 を超えないこととする「総農薬方式」により水質管理目標設定項目に位置づけることになっています。

$$DI = \sum_i \frac{DVi}{GVi}$$

ここで、DI は検出指標値、DVi は農薬 i の検出値、GVi は農薬 i の目標値です。なお、農薬 i の検出値 DVi が当該農薬 i の定量下限値を下回った場合、当該農薬 i の検出値 DVi は 0 として取り扱います。

測定を行う農薬については、各水道事業者等がその地域の状況を勘案して適切に選定するものですが、検出状況や使用量などを勘案し、浄水で検出される可能性の高い農薬をリストアップしています。

要検討項目（40 項目）は、毒性評価が定まらない項目または浄水中の存在量が不明等の理由から水質基準及び水質管理目標設定項目のいずれにも分類できない項目です。次の見直しの機会に適切な判断ができるよう、必要な情報・知見の収集に努めることとされて

第 2-1 表 水質基準（☆は新規項目）

番号	項目	基準値 (mg/l)	水質検査方法
基 01	一般細菌	100 個/ml	標準寒天培地法
基 02	大腸菌☆	不検出	特定酵素基質培地法
基 03	カドミウム	0.01	AAS/ICP/ICP-MS
基 04	クロム(6 価)	0.05	AAS/ICP/ICP-MS
基 05	水銀	0.0005	CV-AAS
基 06	セレン	0.01	Hy-AAS/AAS/Hy-ICP/ICP-MS
基 07	鉛	0.01	AAS/ICP/ICP-MS
基 08	ひ素	0.01	Hy-AAS/AAS/Hy-ICP/ICP-MS
基 09	シアン	0.01	IC-PC/流路-AS ※
基 10	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	10	IC
基 11	ふっ素	0.8	IC
基 12	ぼう素☆	1	ICP/ICP-MS
基 13	四塩化炭素	0.002	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 14	1,4-ジオキサン☆	0.05	SA-GC-MS
基 15	1,1-ジクロロエチレン	0.02	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 16	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 17	ジクロロメタン	0.02	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 18	テトラクロロエチレン	0.01	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 19	トリクロロエチレン	0.03	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 20	ベンゼン	0.01	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 21	臭素酸☆	0.01	IC-PC
基 22	クロロホルム	0.06	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 23	ジブロモクロロメタン	0.1	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 24	ブロモジクロロメタン	0.03	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 25	ブロモホルム	0.09	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 26	総トリハロメタン	0.1	PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 27	クロロ酢酸☆	0.02	SE-GC-MS
基 28	ジクロロ酢酸☆	0.04	SE-GC-MS
基 29	トリクロロ酢酸☆	0.2	SE-GC-MS
基 30	ホルムアルデヒド☆	0.08	MOD-SE-GC-MS
基 31	亜鉛	1	AAS/ICP/ICP-MS
基 32	アルミニウム☆	0.2	AAS/ICP/ICP-MS
基 33	塩化物イオン	200	IC/Tit
基 34	硬度(Ca, Mg 等)	300	Tit/ICP/IC
基 35	鉄	0.3	AAS/ICP
基 36	銅	1	AAS/ICP/ICP-MS
基 37	ナトリウム	200	AAS/ICP/IC
基 38	マンガン	0.05	AAS/ICP/ICP-MS
基 39	陰イオン界面活性剤	0.2	SA-HPLC/流路-AS ※
基 40	ジェオスミン☆	0.00001	SA-GC-MS/PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 41	非イオン界面活性剤☆	0.02	SA-AS
基 42	フェノール類	0.005	SE-GC-MS/流路-AS ※
基 43	2-メチルイソボルネオール☆	0.00001	SA-GC-MS/PT-GC-MS/HS-GC-MS
基 44	有機物質(TOC) ☆	5	TOC
基 45	味	異常でない	官能法
基 46	色度	5 度	Col ほか
基 47	臭気	異常でない	官能法
基 48	蒸発残留物	500	Weight
基 49	濁度	2 度	比濁法ほか
基 50	pH	5.8-8.6	EL

※シアン、陰イオン界面活性剤及びフェノール類については、流路型吸光光度法を期間を限り暫定的に認める。

第 2-2 表 水質管理目標設定項目

番号	項目	基準値 (mg/l)	水質検査方法
目 01	アンチモン	0.015	Hy-AAS/Hy-ICP/ICP-MS
目 02	ウラン	0.002 P	SA-ICP/ICP-MS
目 03	ニッケル	0.01 P	AAS/ICP/ICP-MS
目 04	亜硝酸性窒素	0.05 P	IC
目 05	1,2-ジクロロエタン	0.004	PT-GC-MS/HS-GC-MS
目 06	トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	PT-GC-MS/HS-GC-MS
目 07	1,1,2-トリクロロエタン	0.006	PT-GC-MS/HS-GC-MS
目 08	トルエン	0.2	PT-GC-MS/HS-GC-MS
目 09	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.1	SE-GC-MS
目 10	亜鉛素酸	0.6	DPD/IC/Elec
目 11	塩素酸	0.6	DPD/IC
目 12	二酸化塩素	0.6	DPD/IC/Elec
目 13	ジクロロアセトニトリル	0.04 P	SE-GC-MS
目 14	抱水クロラル	0.03 P	SE-GC-MS
目 15	農薬類	1	(検出値と目標値の比の和として)
目 16	残留塩素	1	比色法ほか
目 17	硬度 (Ca, Mg)	10-100	Tit/ICP/IC
目 18	マンガン	0.01	AAS/ICP/ICP-MS
目 19	遊離炭酸	20	Tit
目 20	1,1,1-トリクロロエタン	0.3	PT-GC-MS/HS-GC-MS
目 21	メチル-tert-ブチルエーテル (MTBE)	0.02	PT-GC-MS/HS-GC-MS
目 22	有機物質 (KMnO ₄)	10 (3)	Tit
目 23	臭気強度 (TON)	3 TON	官能法
目 24	蒸発残留物	30-200	Weight
目 25	濁度	1 度	透過光測定法ほか
目 26	pH	7.5	EL
目 27	腐食性 (ランゲリア指数)	-1~0	計算法

注) 従属栄養細菌 (HPC) については、目標値は定めませんが、将来の基準化に向けて水質検査の実施が望まれる。

います。現在、厚生科学審議会の答申にて 40 項目が掲げられています。

また、上記健康局長通知では、都道府県に対し、水道水源の保全について、「将来にわたり水質基準に適合する水を供給するためには、良好な水源を確保することが基本であるが、富栄養化による異臭味問題の拡大、化学物質の検出など水源水質の悪化は今後とも懸念されることから、水道水源保全対策が早期に講じられるよう、水道事業者等、関係部局等との連携を密にするよう留意されたいこと。」と要望しています。

3 井戸水の使用

水道水においては、上記のとおり水道法に基づき、水道事業者（一般的には行政）により水質基準が担保されています。それに対し、井戸水を酒造用水に使用している場合の基準はどうなっているのでしょうか。

食品衛生法（昭和 22 年法律第 233 号）第五十一条は、「都道府県は、飲食店営業その他公衆衛生に与える影響が著しい営業であって、政令で定めるものの施設につき、条例で、業種別に、公衆衛生の見地から必要な基準を定めなければならない。」と定めており、その政令で定めるものの施設は、食品衛生法施行令の第三十五条「法第五十一条の規定により都道府県が施設についての基準を定めるべき営業は、次のとおりとする。」の二十八項に「酒類製造業」が掲名されています。また、食品衛生法第五十二条では、営業を営もうとする者は都道府県知事の許可が必要で、条例で定めた基準に適合している場合には営業の許可を与えられるとされています。

手元に富山県の営業許可申請書の様式がありますが、この様式の中には「水道水以外の水を使用する場合」あつては、条例第 4 条第 13 号の水質基準に適合する

第 2-3 表 要検討項目

番号	項目	基準値 (mg/l)	水質検査方法
検 01	銀	—	AAS/ICP/ICP-MS
検 02	バリウム	0.7	
検 03	ビスマス	—	
検 04	モリブデン	0.07	
検 05	アクリルアミド	0.0005	
検 06	アクリル酸	—	
検 07	17- β -エストラジオール	0.00008 P	
検 08	エチニル—エストラジオール	0.00002 P	
検 09	エチレンジアミン四酢酸(EDTA)	0.5	
検 10	エピクロロヒドリン	0.0004 P	
検 11	塩化ビニル	0.002	
検 12	酢酸ビニル	—	
検 13	2,4-ジアミノトルエン	—	
検 14	2,6-ジアミノトルエン	—	
検 15	N,N-ジメチルアニリン	—	
検 16	スチレン	0.02	SE-GC-MS/SA-GC-MS
検 17	ダイオキシン類	1 pgTEQ/L(P)	
検 18	トリエチレンテトラミン	—	
検 19	ノニルフェノール	0.3 P	
検 20	ビスフェノール A	0.1 P	
検 21	ヒドラジン	—	
検 22	1,2-ブタジエン	—	
検 23	1,3-ブタジエン	—	
検 24	フタル酸ジ(n-ブチル)	0.2 P	
検 25	フタル酸ブチルベンジル	0.5 P	
検 26	ミクロキスチン—LR	0.0008 P	
検 27	有機すず化合物	0.0006 P(TBTO)	
検 28	プロモクロロ酢酸	—	
検 29	プロモジクロロ酢酸	—	
検 30	ジプロモクロロ酢酸	—	
検 31	プロモ酢酸	—	
検 32	ジプロモ酢酸	—	
検 33	トリプロモ酢酸	—	
検 34	トリクロロアセトニトリル	—	
検 35	プロモクロロアセトニトリル	—	
検 36	ジプロモアセトニトリル	0.06	
検 37	アセトアルデヒド	—	
検 38	MX	0.001	
検 39	クロロピクリン	—	
検 40	キシレン	0.4	

ことを証する書面」を提示する必要があるとの記載があります。

以上のことから、県によって基準は違うものの、井戸水を酒造用水に使用する場合には、その使用者自身が、認定された分析機関に依頼をして、水質基準に適合していることを確認しておかなければならないのです。

4 リン酸

リン酸は、水道水の水質基準としては定められていませんが、清酒の酒造用水を分析するにあたっては重要な項目です。

多くの酒造用水を分析した経験から申しますと、時おり特異的な分析値というのが出てくることがありま

第 2-4 表 農薬類(目 15)の対象農薬リスト

番号	農薬名	用途	目標値 (mg/L)
1	チウラム	殺菌剤	0.02
2	シマジン(CAT)	除草剤	0.003
3	チオベンカルブ	除草剤	0.02
4	1,3-ジクロロプロペン(D-D)	土壌薰蒸	0.002
5	イソキサチオン	殺虫剤	0.008
6	ダイアジノン	殺虫剤	0.005
7	フェントロチオン(MEP)	殺虫剤	0.003
8	イソプロチオラン(IPT)	殺菌剤、殺虫剤	0.04
9	クロタロニル(TPN)	殺菌剤	0.05
10	プロピザミド	除草剤	0.05
11	ジクロルボス(DDVP)	殺虫剤	0.008
12	フェノブカルブ(BPMC)	殺虫剤	0.03
13	クロルニトロフェン(CNP)：失効農薬	除草剤	0.0001
14	CNP-アミノ体		
15	イプロベンホス(IBP)	殺菌剤	0.008
16	EPN	殺虫剤	0.006
17	ベンタゾン	除草剤	0.2
18	カルボフラン(カルボスルファン代謝物)	殺虫剤	0.005
19	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)	除草剤	0.03
20	トリクロピル	除草剤	0.006
21	アセフェート	殺虫剤	0.08
22	オソフェンホス	殺虫剤	0.001
23	クロルピリホス	殺虫剤	0.03
24	トリクロルホン(DEP)	殺虫剤	0.03
25	ピリダフェンチオン	殺虫剤	0.002
26	イプロジオン	殺菌剤	0.3
27	エトリジアゾール(エクロメゾール)	殺菌剤	0.004
28	オキシシン銅	殺菌剤	0.04
29	キャプタン	殺菌剤	0.3
30	クロロネブ	殺菌剤	0.05
31	トルクロホスメチル	殺菌剤	0.2
32	フルトラニル	殺菌剤	0.2
33	ペンシクロン	殺菌剤	0.04
34	メタラキシル	殺菌剤	0.05
35	メプロニル	殺菌剤	0.1
36	アシュラム	除草剤	0.2
37	ジチオビル	除草剤	0.008
38	テルブカルブ(MBPMC)：失効農薬	除草剤	0.02
39	ナプロバミド	除草剤	0.03
40	ピリブチカルブ	除草剤	0.02
41	ブタミホス	除草剤	0.01
42	ベンスリド(SAP)	除草剤	0.1
43	ベンフルラリン(ベスロジン)	除草剤	0.08
44	ペンディメタリン	除草剤	0.1
45	メコプロップ(MCPP)	除草剤	0.005
46	メチルダイムロン	除草剤	0.03
47	アラクロール	除草剤	0.01
48	カルバリル(NAC)	殺虫剤	0.05
49	エディフェンホス(エジフェンホス, EDDP)	殺菌剤	0.006
50	ピロキロン	殺菌剤	0.04
51	フサライド	殺菌剤	0.1
52	メフェナセツト	除草剤	0.009

番号	農薬名	用途	目標値 (mg/L)
53	ブレチラクロール	除草剤	0.04
54	イソプロカルブ(MIPC)	殺虫剤	0.01
55	チオファネートメチル	殺菌剤	0.3
56	テニルクロール	除草剤	0.2
57	メチダチオン(DMTP)	殺虫剤	0.004
58	カルプロパミド	殺菌剤	0.04
59	プロモブチド	除草剤	0.04
60	モリネート	除草剤	0.005
61	プロシミドン	殺菌剤	0.09
62	アニロホス	除草剤	0.003
63	アトラジン	除草剤	0.01
64	グラボン	除草剤	0.08
65	ジクロベニル(DBN)	除草剤	0.01
66	ジメトエート	殺虫剤	0.05
67	ジクワット	除草剤	0.005
68	ジウロン(DCMU)	除草剤	0.02
69	エンドスルファン(エンドスルフェート, ベンゾエピン)	殺虫剤	0.01
70	エトフェンブロックス	殺虫剤	0.08
71	フェンチオン(MPP)	殺虫剤	0.001
72	グリホサート	除草剤	2
73	マラソン(マラチオン)	殺虫剤	0.05
74	メソミル	殺虫剤	0.03
75	ベノミル	殺菌剤	0.02
76	ベンフラカルブ	殺虫剤	0.04
77	シメトリン	除草剤	0.03
78	ジメピペレート	除草剤	0.003
79	フェニトエート(PAP)	殺虫剤	0.004
80	ブプロフェジン	殺虫剤	0.02
81	エチルチオメトン	殺虫剤	0.004
82	プロベナゾール	殺菌剤	0.05
83	エスプロカルブ	除草剤	0.01
84	ダイムロン	除草剤	0.8
85	ビフェノックス	除草剤	0.2
86	ペンスルフロメチル	除草剤	0.4
87	トリシクラゾール	殺菌剤	0.08
88	ピペロホス	除草剤	0.0009
89	ジメタメトリン	除草剤	0.02
90	アゾキシストロビン	殺菌剤	0.5
91	イミノクタジン酢酸塩	殺菌剤	0.006
92	ホセチル	殺菌剤	2
93	ポリカーバメート	殺菌剤	0.03
94	ハロスルフロメチル	除草剤	0.3
95	フラザスルフロ	除草剤	0.03
96	チオジカルブ	殺虫剤	0.08
97	プロピコナゾール	殺菌剤	0.05
98	シデュロン	除草剤	0.3
99	ピリプロキシフェン	殺虫剤	0.2
100	トリフルラリン	除草剤	0.06
101	カフェンストロール	除草剤	0.008

【測定方法】

以上の農薬は、SA-GC-MS(SE-GC-MS), MOD-SA-GC-MS(MOD-SE-GC-MS), SA-HPLC, LC-MS のいずれかの方法により測定する。

第 2-5 表 略号の説明

「水質検査方法」欄で使用している略号の意味は次のとおりである。

AAS：	原子吸光光度法
AS：	吸光光度法
Col：	比色法
CV-AAS：	還元気化原子吸光光度法
El：	電極法
Elec：	電流法
HPLC：	高速液体クロマトグラフ法
HS-GC-MS：	ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法
Hy-AAS：	水素化物発生原子吸光光度法
Hy-ICP：	水素化物発生誘導結合プラズマ発光分光分析法
IC：	イオンクロマトグラフ法
ICP：	ICP 発光分析法
IC-PC：	イオンクロマトグラフ・ポストカラム吸光光度法
ICP-MS：	誘導結合プラズマー質量分析法
MOD-SE-GC-MS：	誘導体化一溶媒抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
PT-GC-MS：	パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法
SA-GC-MS：	固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
SA-HPLC：	固相抽出ー高速液体クロマトグラフ法
SE-AS：	溶媒抽出ー吸光光度法
SE-GC-MS：	溶媒抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法
Tit：	滴定法
Weight：	重量法
Zn-SE-AAS：	亜鉛添加一溶媒抽出ー原子吸光光度法。

す。その一つがリン酸です。一般的な水での含有量は 0.1～0.5mg/l 程度ですが、灘の宮水など一部の水では 4～6mg/l と 1 桁以上も多い量が含まれています。モリブデン青の比色法で分析していると、前者はほぼ透明、後者は濃い青色と見た目にも特異的な感じがわかります。

リン酸は微生物菌体の主要構成無機物であることから、微生物の増殖・生育に必要な物質です。リン酸が不足すると、製麹工程では麹菌の繁殖が抑制されて温度が来にくくなり、酒母やもろみでは発酵が不十分となり切れが悪くなります。

このように、リン酸が多く含まれる水は、発酵力の強い水であるともいえることができますので、酒母の仕込みの際に、水の加工として酸性リン酸カリウムや酸性リン酸カルシウムを目的の所定量添加することが行われています。

5 窒素成分

例えば日本醸造協会に酒造用水の分析を依頼したとしますと、窒素成分としてはアンモニア ($\text{NH}_4\text{-N}$) 及び亜硝酸 ($\text{NO}_2\text{-N}$) の分析を行ってくれます。また、保健所等他の分析機関に依頼すると、その他に硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) や全窒素 (T-N)、有機態窒素 (org-N) 等についても測定してもらうことが可能です。これらの分析結果については、分析値が小さい程清浄な水であると言えます。各地の水を分析した経験から言いますと、醸造用に使用している水では、アンモニア性窒素及び亜硝酸性窒素についてはほぼ検出限界以下を示しますし、硝酸性窒素及び全窒素についてもほとんどはゼロに近い値を示します。ただし、一部原水には水道水質基準を越えるものも見受けられます。

井戸水における「酒造用水として備えるべき条件」

としては、水道水質基準をクリアしているうえに窒素成分としては亜硝酸性窒素及びアンモニア性窒素がともに不検出であることとされています。一方、水の窒素成分の公的な基準値を見てみますと、厚生労働省令の「水質基準に関する省令」には、水道水の基準として硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の合計値が10 mg/l以下であることとされています。また、亜硝酸性窒素単独での指針値0.05 mg/l（暫定）が水質管理目標項目として設定（平成10年に監視項目として追加）され、環境庁告示の「水質汚濁に係る環境基準について」でも要監視項目として硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の合計値が10 mg/l以下であることを指針値としています。

さて、地下水の起源をたどっていくと雨水にいき着きます。地表に降った雨は地下に浸み込み、自ら持っている炭酸の力により土壌から炭酸塩を溶出させ取り込みます。土壌中を移動していく間には、当初取り込み量の多いカルシウムやマグネシウムが各種無機塩と置換していきナトリウムが多くなっていきます。この土壌のろ過、吸着、イオン交換作用には酸素が多く使われるため、部分的に還元状態になると鉄やマンガン等の不要な成分が溶出してくるようになります。このように水質は、どんな物質が存在する地層を通ってくるか、またどのあたりで地表へ出てきているのかによっても変化していきます。さらに、自然に存在する変化だけでなく、人間の営みに由来する人為的な汚染も受けていることがあります。

窒素は、炭素と並んでもともと土壌の生成時には含

まれている物質で、根粒菌等の土壌微生物による空中窒素固定が起源とされています。自然状態で土壌中に存在する窒素量は極微量で、その土壌中を移動する地下水中の硝酸性窒素濃度も数 mg/l に過ぎません。ですから、高濃度の無機態窒素が存在するということは、何らかの人為的な汚染が生じていると見て間違いはありません。

では、これら汚染成分はどのような経路で含まれていくのでしょうか。アンモニア性窒素が多く含まれている場合には、その原因は尿尿や畜産排水等の動物の排泄物に由来する畜産系であることがほとんどであり、大腸菌汚染を伴うことも多く、衛生的な汚染の指標と見ることができます。

硝酸性窒素の場合では、主として田畑への多量の施肥で余剰となった成分が溶脱して農業廃水を汚染する農業系や、土壌浸透処理や下水道管から浸透する生活系などの原因があります。亜硝酸性窒素は上記どちらの経路でも生成されますが、土壌中等の好気性条件下で、アンモニアは容易に硝酸に酸化され、地下水中等で嫌気的条件下となると、硝酸は容易に亜硝酸へ還元されます。

亜硝酸は飲用により乳幼児に対しメトヘモグロビン血症（チアノーゼ）を引き起こす要因とされており、これにより死亡する例も見られるため、規制の対象となっています。また、亜硝酸塩は、胃の内容物と反応してN-ニトロソ化合物を生成します。このN-ニトロソ化合物は動物に対する発がん性を有しており、人に対する発がん性も疑われていますが、まだ十分な疫

第1図 無機窒素の動態

学的な証拠はありません。

アンモニア性窒素や亜硝酸性窒素は、一般の環境下ではすぐに酸化されて硝酸性窒素に変化してしまいます。正確な分析をするためには、採水後速やかに変化しやすい成分の測定をしなければなりません。試料を分析機関へ持ち込んだり、自分で分析をする場合には、採取容器や貯蔵条件等に十分な注意が必要です。

なお、清酒における生もと系酒母の製造工程の初期には、酒造用水中の硝酸を硝酸還元菌が亜硝酸に還元し、その亜硝酸の持つ殺菌作用と乳酸菌が作る乳酸の殺菌作用、糖濃度による圧迫などの相乗効果により野生酵母などの雑菌の生育を抑えるという方法で微生物の管理を行っています。この際に、酒造用水の成分や酒母管理の状況によっては、発酵調整剤として硝酸カリウムまたは硝酸ナトリウムの形で硝酸を添加する必要がありますが、その場合でも、食品衛生法の規定に

より、酒母1ℓにつき0.10g以下という使用制限があります。また、硝酸還元菌は、自ら作った亜硝酸及び乳酸の殺菌作用により死滅していき、発生した亜硝酸も消失していきます。

6 炭素成分（有機物）

上記3の水質基準の改正において、有機物の測定は、過マンガン酸カリウム消費量（COD）から全有機炭素量（Total Organic Carbon：TOC）へと測定項目が変更になりました。今までのCOD測定では、過マンガン酸カリウムによる酸化を利用するために還元性無機イオンの影響を受けることや有機物の種類により酸化分解率が異なること、過マンガン酸カリウム消費量から有機物量を間接的に測定していることなどにより、試料によっては必ずしも水中有機物を正しく評価していないことが古くから指摘されていました。厚生

第3表 形態別窒素成分解説

<p>【硝酸性窒素】</p> <p>水中の硝酸イオン（NO_3^-）および硝酸塩に含まれている窒素のことで、硝酸態窒素ともいう。硝酸イオンは有機および無機の窒素化合物の最終的酸化形である。硝酸性窒素を多量に含む水を摂取した場合、体内で細菌により硝酸塩は亜硝酸塩へと代謝され、亜硝酸塩は血液中でメトヘモグロビンを生成して呼吸酵素の働きを阻害しメトヘモグロビン血症を起こす。測定方法には、イオンクロマトグラフ法などがある。</p>
<p>【亜硝酸性窒素】</p> <p>水中の亜硝酸イオン（NO_2^-）または亜硝酸塩に含まれている窒素のことで、亜硝酸態窒素ともいう。水に混入したアンモニア性窒素が酸化されて生ずる場合が多いが、硝酸性窒素の還元によって生じる場合も多い。亜硝酸塩は赤血球のヘモグロビン（体内組織へ酸素を運搬する）と反応してメトヘモグロビンを生成し、呼吸酵素の働きを阻害するメトヘモグロビン血症を起こす。測定方法には、イオンクロマトグラフ法、スルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミン法などがある。体内で硝酸性窒素は亜硝酸性窒素へと速やかに変化するため、水道水質基準は硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の合計量となっている。</p>
<p>【アンモニア性窒素】</p> <p>水中のアンモニウムイオン（NH_4^+）に含まれる窒素のことで、アンモニア態窒素ともいう。有機窒素化合物の分解、工場排水、下水および尿の混入によって生ずる場合が多い。土壌や水中の細菌により亜硝酸性窒素、硝酸性窒素へと酸化され、嫌気性状態では逆に硝酸性窒素、亜硝酸性窒素が還元されてアンモニア性窒素となる。浄水処理では塩素処理や、緩速濾過のような生物化学処理によって分解され減少するので、処理工程の管理指標としても重要な項目である。測定方法にはイオンクロマトグラフ法、インドフェノール法などがある</p>
<p>【全窒素】</p> <p>水中に含まれる窒素化合物の総量のことで、窒素量で表す。窒素はリンとともに水源の富栄養化の原因物質の一つといわれ、湖沼やダム湖などの閉鎖性水域での富栄養化による藻類などの増加は、浄水操作上の障害や藻類に由来する臭気物質による水道水の異臭味問題などを引き起こすことがある。測定方法には専用の測定装置を用いる方法、カドミウム・銅カラム還元法、紫外線吸光度法がある。</p>

労働省の平成 14 年度厚生科学研究・分担研究の報告書「WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」によると、「過マンガン酸カリウム消費量は、水中に存在する有機炭素化合物の被酸化性によって変動する」、「水中の有機物の指標には TOC が精度・感度のいずれにおいてももっとも有効であった」との結論が出されています。このため、TOC は、有機性汚濁物質に対し他の影響を受けることなく測定できることから、過マンガン酸カリウム消費量に変わる新たな有機物量の指標として採用されることになりました。

TOC 測定は、平成 15 年 7 月 22 日付厚生労働省告示第 261 号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」の別表第 30（平 17 厚労告 125，平 18 厚労告 191 にて一部改正）により、全有機炭素定量装置という機器を用いることとされています。水中の全炭素（T-C）は、TOC と炭酸ガスなどの無機炭素（IC）からなります。市販の TOC 測定装置は、有機物を酸化分解して炭酸ガスとした後にその含量を測定するもので、酸化反応部の方式の違いにより、燃烧酸化赤外線分析方式と湿式酸化赤外線分析（伝導率測定）方式に大別されます。また、TOC 値を求めるには、この T-C 値と IC 値を個別に測定して差し引きする方法と、IC を酸性下で通気除去した後に TOC 値を測定する方法がありますが、水では炭酸含量が比較的多いために、後者の方法が広く用いられています。

窒素成分の項でも触れていますが、炭素は土壌生成時には含まれていない物質で、植物の腐植が起源となっています。しかし、土壌中の有機物は容易には水中に遊離してこないために、水中に有機物が高濃度に存在すると言うことは、何らかの人為的な汚染が生じていると見て間違いはありません。

7 おわりに

例えば離れた場所の道路工事や裏山の造成、水道管の工事など、直接的には影響のなさそうな変化であっても、水質に微妙な変化、影響を与えているかも知れません。また、深井戸（被圧地下水）の場合は、その構造によっては周囲に存在する汚染された浅井戸（不圧地下水、概ね深さ 6～15m 程度）の地下水が混入してくるかもしれません。水質は、いろいろな方向に目を光らせていなければ日々刻々と変化してしまう可能性がありますので、現状を把握しておくことが大事になってきます。ですから、最低限製造にはいる前など年に 1 回は、必要であれば一部項目についてだけでも年に数回は水質検査を行っておく必要があります。

最後に、汚染されてしまった水の処理方法ですが、一般的なヤシガラ炭処理では硝酸をはじめ窒素成分や有機物はなかなか減ってはくれません。一番簡単なのは砂ろ過（緩速ろ過）なのですが手間がかかるため、イオン交換樹脂を用いたイオン交換処理や MF、SF 及び NF と称される膜を用いた精密ろ過処理、UF と称される膜を用いた限外ろ過処理、RO と称される膜を用いた逆浸透膜処理、イオン交換膜と電気を用いた電気透析処理などが手軽でしょう。ただし、これらの処理方法によっては、その他の様々な成分までも取り去ってしまいますので、今までの酒質が変化する恐れもあります。処理目的に応じて、処理方法を様々な面から検討する必要があります。

〈東京国税局鑑定官室〉

参考文献

- 1) 清酒製造技術，日本醸造協会（1979）