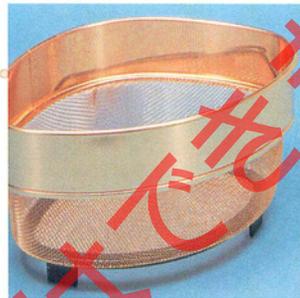
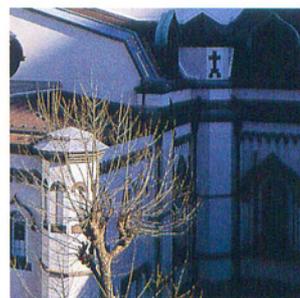
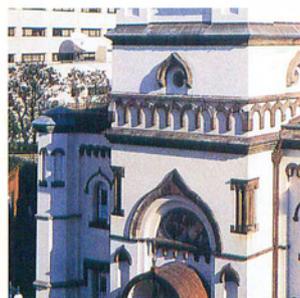
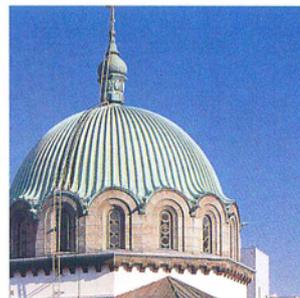
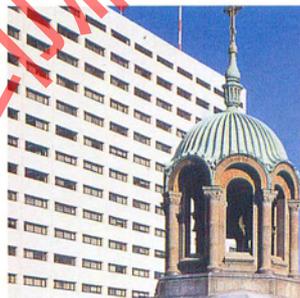
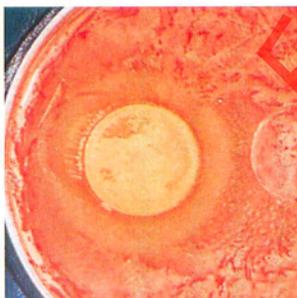


新・銅と衛生



COPPER
and
HEALTH





はじめに

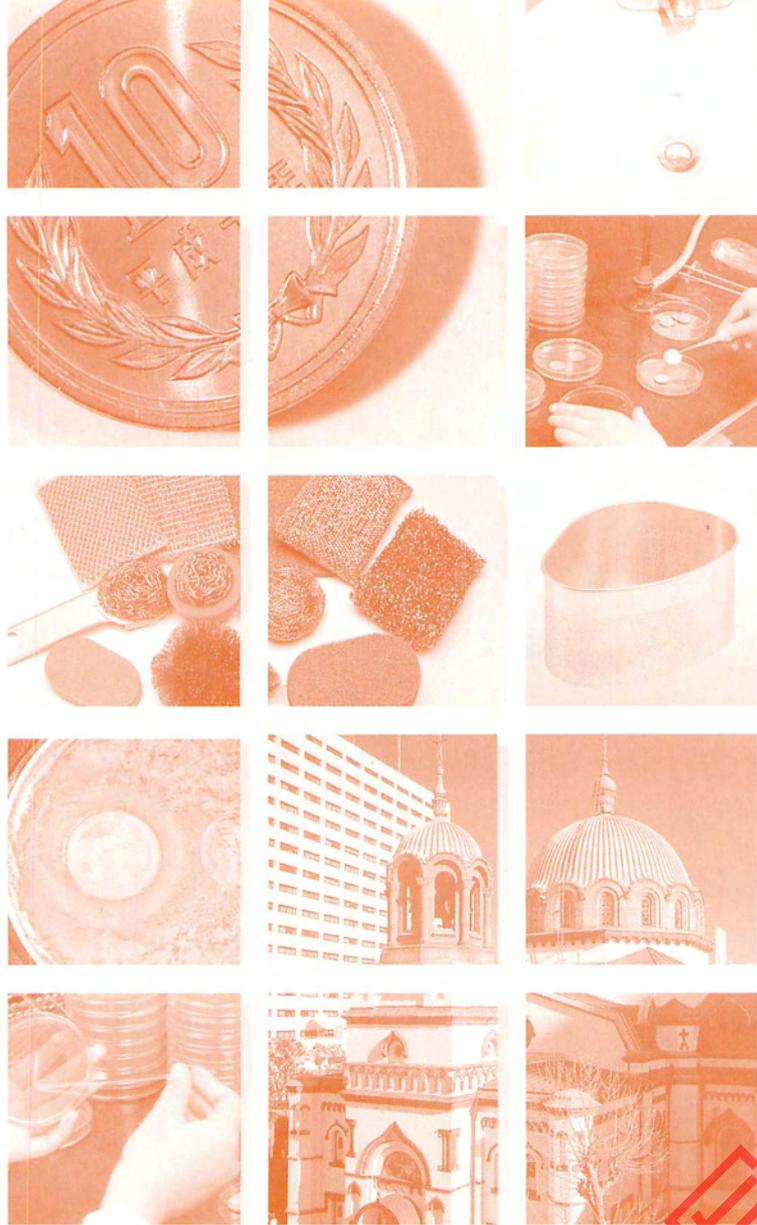
この冊子は、暮らしを支える「銅」の知識を理解いただく目的から、特に日常生活で銅との触れ合いの多い銅管と銅イオン、銅板屋根と緑青、銅食器の取扱方等の衛生問題をわかりやすく紹介しております。

さらに、銅と衛生に関する最新情報、銅と健康、銅の抗菌作用、銅・緑青の学術研究実験報告書なども挿入されています。

この冊子を学校、図書館、消費生活センター、各種ユーザーなど広く一般のみなさまにご活用いただきたいと願っております。

社団法人 日本銅センター

印刷・複写はできません



新・銅と衛生

監修：前東京大学医学部衛生学教室・長橋 捷

目次

はじめに

1. 銅・緑青の知識	2
2. 銅・緑青の教育知識	6
3. 生命と銅	9
4. 銅・緑青の学術的研究実験	17
5. 銅の微量金属作用	26
6. 銅管と衛生	29
7. 銅板屋根と衛生	48
8. 銅食器類と衛生	51

参考

・ 緑青に関する国(厚生省(現厚生労働省)) の 研究実験	55
・ INCRA(国際銅研究協会)文献	61
・ 銅食器の衛生学的研究(その1)	67
・ 銅食器の衛生学的研究(その2)	70
・ 水生動物と銅	74

附

・ 銅の効用 医学界の報告「銅と衛生」	88
------------------------------	----

印刷・複写はご遠慮ください

1 銅・緑青の知識

毒の概念

毒とは何かといわれて考えてみると、これは定義するのに大変困難なものである。文献によると毒の英語poisonは、ギリシャ語の $\tau\omicron\sigma\iota\omicron\upsilon\omicron$ から出た語で、このもとの意味は矢を意味する。このことは毒矢に用いる毒、ちょっとでも触れると死んでしまう物を意味したのであろう。

私たちの頭に浮かぶのはアイヌ人が使うトリカブトの根から取った矢の毒である。今なら青酸カリとでも意味するのかもしれない。これはちょっとでも生物に利用すれば必ず殺してしまうのだからまちがいがなく毒にちがいない。しかし、私たちが今使っている毒という言葉はこの考え方をさらに広めたものである。

例としてふぐの毒をあげてみよう。「ふぐは食いたし、命は惜しい」というように、ふぐの持っている毒は猛毒である。その致死量は0.005mgだから普通青酸カリなどの毒と同じに考えがちであるが、実はふぐの美味さはこの毒にあるといわれている。致死量以下の微量の毒を持ったふぐを食べると、手足がだるく舌がしびれてくる。この時の美味さは忘れられない。このように致死量以下の少量を用いることによって、人間に特別な作用を持つことができる。もちろんそれ以上用いれば死んでしまうわけだ



ふぐ



が、このようなものは世の中に数多くある。アヘン、モルヒネ、コカインなどの麻薬もそうであるし、考えようによくと最近流行を心配されている薬物もこの中に入るかもしれない。私たちは漠然とこれらのものも毒であると考えている。これらは少量では死に至らないが、ある一定量以上使用すると死んでしまうもので厳密に考えると限定された毒<危険物>である。

しかし、その少量ということをもう少し大きくしていくと、適量では人体には害は無いが多量に取った場合、害があるような例は枚挙にいとまないほど多い。

そのよい例が、酒、煙草ではないだろうか。

酒、煙草はモルヒネなどの麻薬と異なり、多少の量を超しても死ぬことはない。しかし、現代の医学は統計的に酒、煙草を喫しない人と常用している人との間に脳卒中や肺ガンなどの特別な病気には明らかに差を認めている。しかし、日本人は酒や煙草を毒だとはいわない。「あまり飲むと体に害があるから飲み過ぎないのがよい」というわけである。この場合の害があるのは、「体をこわす恐れがある」ということで、今まで説明した害、命に直接関係のあるものとは本質的に差がある。

また、子供の頃「いくらおいしいとって、あんまり食べては体に毒ですよ」と母親に叱られた記憶は誰にでもあると思う。親に注意され

なければ止めないほど菓子類などを食べたとしても死に至るには限界があるが、あまり毒性を意識しない。

日常生活に使用している5円、10円の銅貨についても、子供が舐めたりすると汚いと親が注意するが、これも昔から常識として考えられてきた。しかし、銅には微量金属作用が働き、まったくその心配はない。

毒とは一体何であろうか、過去の銅、緑青の衛生的問題から考えると、私たちが毎日食べているお米も、饅頭も、お茶もコーヒーも場合によっては、水すらも過度に飲食すれば毒ということになる。よく考えてみれば、量を超せばなんでも体をこわすことになるのだから良くないにはちがいないが、毒というのはここで使われている一番初めに出た毒 (poison) とは大分離れたことになってしまう。

つまり、急性毒性と慢性毒性の違いが毒の概念の盲点となっているのではなかろうか。過去、「銅は毒である。緑青は毒である」ということを学校教育で教えられてきたが、これも何の根拠のない迷信であることが、昭和59年8月厚生省の学術的研究で確認された。



10円銅貨



ビールサーバ

銅の毒性：白か黒か

私たちが飲んだり食べたりするものが安全なのかそれとも危険なのかという問題は、すべてその量にかかわっています。一番困るのは、銅は安全なものでしょうか、特に緑青はとても危険なものではないですか、と白か黒かの返答を要求されることです。

毎日の食事ひとつでも、腹八分目といって過食をいまして、お酒にしても、飲みかたによって百薬の長になったり、気違い水になったりします。適当な塩味は料理に欠かせませんが、塩分の取りすぎは高血圧をはじめ成人病のもとと言われ、減塩食品がいろいろ出まわっています。

銅は安全ですか、という質問に対しては、ふつうの生活をしている限りという意味で、銅は有害ではありません、緑青を恐れるのは意味のないことです、とお答えします。むしろ、前にも何回か記したように、銅は生きるために必要なミネラルのひとつなのです。

考えてみて下さい。緑青猛毒説の迷信を今だに信じるなら、新築のビルや家屋の屋根にも新たに銅で葺かれ、落ちて着いた緑青の美しさを見せているのは実に不思議ではありませんか。いろいろと身近で活用されている銅と危険を承知でつき合っているなどということがあるでしょうか。

もちろん、緑青など化合物としての銅の安全性を砂糖や塩と同列に考えることはできません。また、それとは逆に、毒物として有名な青酸カリやヒ素、ふぐ毒などと同等に考えることも不当です。

安全性 (= 毒性) の程度を問題にする時、いろいろな側面がありますが、代表的なものは①急性影響、②慢性影響、③催奇型性と発がん性の三つでしょう。

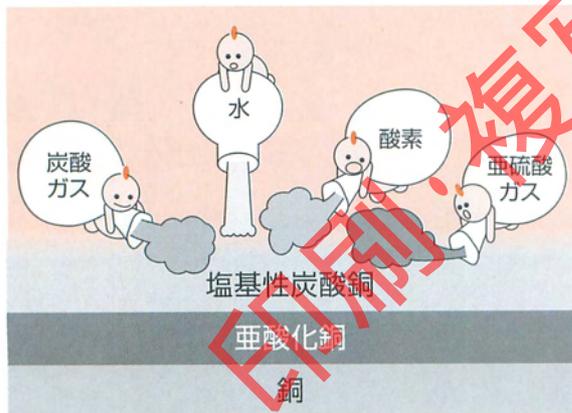


緑青の正体

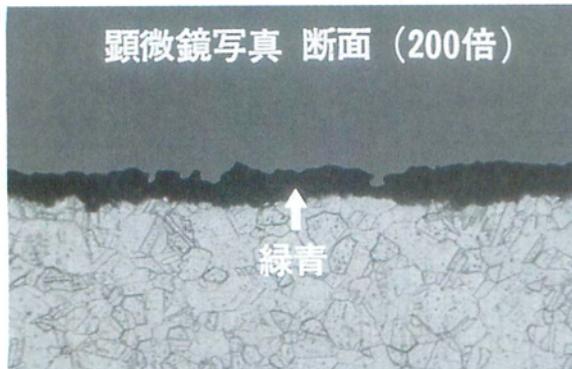
銅の表面は赤褐色の美しい色をしているが、これを大気中に雨露に当たるように放置しておくと、酸素、炭酸ガス（二酸化炭素）、水分が作用して緑色の被膜を生じる。この被膜は時がたつに従って、しだいに厚くなり銅板屋根の場合普通の状態で20~30年位でその表面全体が緑色に被われるようになる。

これが緑青といわれるもので、化学的には塩基性炭酸銅といわれる化合物で銅のサビの一種である。この緑青は水、酸、アンモニア水などには不溶で、銅の表面に固く付着して内部の銅が腐食されることを防ぐ作用をしている。

劇物ならびに毒物取締法では銅の無機塩類（ただし雷銅を除く）は劇物に指定されている。したがって、緑青やタンパン（硫酸銅）は劇物ということになる。この劇物というのは、毒物と異なり「使用量を誤ると、はげしく中毒する薬」（昭和60年代までの国語辞典では）のことを



緑青ができる過程



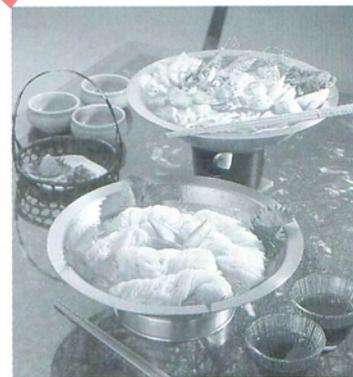
緑青、顕微鏡写真



緑青の屋根（道後温泉）

いう。したがって、使用量を誤らないことと、通常食器、水道管などに銅を使用した場合、使用量を超える銅が人体に服用されることがあるか否か、また万一使用量を超えて服用した場合にこれを救う手段があるか否かが問題である。

緑青は水・弱酸には溶けず、日本薬局方にも記載されていない。日本薬局方に記載されている硫酸銅を例に上げてみると、硫酸銅の項には、常用量一回20mg 一日60mg（増血）



銅食器



建築用銅管

一回0.2g 一日0.6g (吐剤)

極量一回1.0g

と記載されており、これは一回に1gまでは使用してもよいことを示している。また、乾燥硫酸鉄は同じく「常用量一日0.3g~0.6g」であるので、常用量からいうと硫酸銅と硫酸鉄はほぼ同一であるといえることができる。

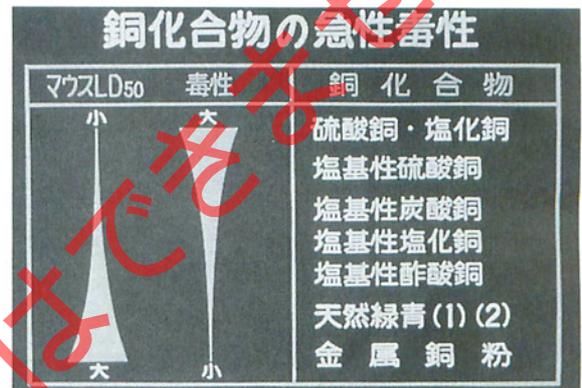
元東京大学医学部豊川行平教授の「銅の衛生学的研究」によると、各種銅化合物の50%致死量 (LD50) はそれぞれの化合物により大差なく、硫酸銅と緑青とは同じ程度の毒性を有すると思われる。この場合、銅化合物のLD50はおおむね0.2g/kg前後である。

このLD50の0.2g/kgという数字は他の重金属のそれと比べあまり差のない数字であることから銅が他の重金属よりとくに有害であるということはない。つぎに普通我々が毎日摂っている銅量は、飲料水限度1mg/lの水を2.0l、これと銅量の銅分を食物から摂ったとして、2mg/日でこれの500倍で極量の1gに相当し、このような事は実際にはあり得ないのである。では誤って硫酸銅の塊りを食べた場合はどうだろうか。人間には嘔吐作用があり、一回に0.2gの硫酸銅は吐剤として使用されているわけであるからこれ以上

の硫酸銅は、嘔吐して体外に出されてしまう。したがって多量の硫酸銅を服用して、それが体内に入ることにはないのである。



LD50の表



銅化合物の急性毒性の表

銅とのつきあい

銅は有史以前から利用されていた金属です。採鉱や冶金が比較的たやすく、加工も容易であったためでしょう。武器や生活用品のほか、医薬品としてもいろいろな用途で利用されていたようです。誤解されそうな表現になりますが、これほど長いヒトと銅との接触は、健康への害作用があるのかどうか、いわば銅の安全性をテストする確実な自然の実験といえるでしょう。

結論から先に言えば、銅金属や銅化合物は日常生活では安全なものと考えられます。ふつう、ある化学物質の影響をまっ先に受けるのは、職業としてその物質を扱う人々です。一般の人々よりその物質に暴露される機会がずっと大きいからです。

銅の鉱山、製錬所、加工工場で長年働く人々について健康調査がされていますが、血液や肝臓の銅濃度は正常で、障害を示す検査結果は何ひとつありませんでした。銅鉱山で働く人には怪我の化膿や関節炎が少なかったと

いうプラス面の報告もあります。

例外は、金属熱と呼ばれる症状でしょう。銅のほかには亜鉛、鉄、マンガン、銀など原因となる金属はいろいろですが、これらの金属の蒸気=酸化物=を吸い込むと一時的に風邪のような症状を示します。西洋では真鍮業者熱、亜鉛風邪、冶金熱などとも呼ばれていたようです。一過性のもので慢性化も後遺症もありません。職場環境の改善で今では少なくなったようです。

このように、一般には銅は安全便利なものなのに、いまだに銅、特にサビを恐ろしいと考える人がいるのは不思議なことです。銅の鍋ややかんを実際に使いながら、こうした意識が胸の底からはまだぬぐえないよう



2 銅・緑青の教育知識

教科書・百科辞典にみる緑青の項目

銅・緑青の毒性問題が現在のわが国の文献中、特に一般的な知識の伝達に密接につながる教科書、百科辞典（昭和58年頃まで）など教育およ

び教養書においていかなる解釈がなされているかをみると、ほとんどのものが「有毒」と表現されており海外におけるものと対照的な印象を与えているのがその実態といえる。

銅の使用に関する世界史の始りはきわめて古く石器時代に次ぐ青銅器時代に遡ることは

■辞典類における緑青の説明（昭和58年頃迄）

書名（出版社・発行年）	種類・組成	毒性	記述内容
国民百科辞典（平凡社 '78刊）	酢酸銅、塩基性炭酸銅	—	金属銅の表面にできる緑色のさびをいうが、顔料などというロクショウは銅に酢酸蒸気を作用させてつくる酢酸銅、塩基性酢酸銅の青緑色粉末を指す。銅や銅合金に生ずるロクショウには、水分と二酸化炭素の作用で生ずる塩基性炭酸銅と、空気中に含まれる微量の硫化水素によって硫化銅(II)が空酸化して生ずるオキソ硫酸銅(II)がある。
世界大百科事典（平凡社 '81刊）	塩基性炭酸銅	劇薬	銅を空气中に放置しておくと、湿気と炭酸ガスによって表面に青緑色のさびを生ずる（乾燥した空気では生じない）。このさびをロクショウという。ち密で被覆力が大で、さびの進行を防ぐ。酸、アンモニアに溶け、200℃で分解する。用途は青色、緑色顔料。
グランド現代百科事典（学研 '80刊）	塩基性炭酸銅	有毒	銅または銅合金の表面に発生する黄緑色の美しい化合物で、主成分は塩基性炭酸銅。古来、緑色顔料になっている。有毒で水には不溶。人の胃に入ると強い嘔吐をもよおして吐いてしまうといわれる。湿気のある大気中に銅を置くと、その表面に緑青が発生し、緻密で被覆力が大きいので銅の内部を保護する。古寺の屋根の美しい緑色は緑青であり、最近では皇居新宮殿のように人工的に発生させて装飾効果をねらう。酸、アンモニア、シアン化カリウム水溶液にも不溶で、200℃で分解する。
岩波理化学辞典（岩波 '81刊）第3版増補版	塩基性炭酸銅 塩基性酢酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	有毒 有毒 —	孔雀石と同じ 船底塗料、殺虫剤 自然に生成する緑青の主成分
化学用語辞典（技報堂出版 '80刊）	塩基性炭酸銅	有毒	
学生化学用語辞典（共立出版 '82刊）増補	$\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	有毒	
広辞林（三省堂 '83刊）第 版	塩基性炭酸銅	有毒	銅製の器物を空气中に長くおくと、水分と二酸化炭素との作用で、その表面に生ずる緑色の有毒物質。顔料。
辞海（三省堂 '74刊）		有毒	銅に生じるさび。銅の食器などに生じ中毒を起こす。天然には「くじゃく石」として産する。緑色顔料。
広辞苑（岩波 '83刊）第3版	塩基性炭酸銅	有毒	銅を湿った空气中に放置するとき、空気中の水分と炭酸ガスとが作用して生じる緑色の錆。緑色顔料。
角川国語辞典（角川 '84刊）第312版		有毒	緑色の絵の具
三省堂国語辞典（三省堂 '82刊）第3版			銅で作った器の表面にできるみどり色のさび。水などにとけず、人体に吸収されない。みどり色の絵の具。
日本国語大辞典（小学館 '76刊）第1版	塩基性酢酸銅、塩基性炭酸銅、塩基性硫酸銅など銅に生じる緑色のさびの総称		昔から毒性が高いといわれてきたが、実際は、ほとんど毒性のないことがわかった。緑色の顔料としても用いる。
学研国語大辞典（学研 '81刊）第3刷		有毒	①空気中の水分や二酸化炭素の作用によって、銅の表面にできる緑色の有毒なさび。 ②銅または銅合金に酢酸蒸気を作用させて得られる青緑色の物質。塗料の原料にする。
岩波国語辞典（岩波 '79刊）第3版		有毒	銅の器物の表面にできる緑色のさび。絵の具の材料などにする。
大言海（富山房 '82刊）新編			有毒表現なし。
高等学校 化学（大日本図書 '84刊）			銅は湿った空气中で緑色のロクショウといわれるさびを生じる。このさびは、炭酸水酸化銅（注、塩基性炭酸銅ともいう）(II) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ である。天然の孔雀石の主成分がこの化合物である。

周知の通りで、すでに5千400年前に古代エジプトで送水用配管材として銅管が使用されているが、一方銅が人間の健康に有害、危険なものであるとの考え方もまた大変古くから迷信、無知によって幾世紀にもわたり信じられてきた。

東京大学で行われた数多くの海外文献調査によれば、これらの説を否定するような非常に多くの研究文献が見出され、1754年の古い論文ではEllerにより無毒性が論断され、また、1883年Arwand Gautierは過去幾世紀にわたり信じられてきた銅の毒性物質であることを否定した研究論文を発表し、その他の諸文献においてもその大部分が毒性を否定している。

現代医学においても、銅は生体に貴重な効用持つものとしてますます重要性を帯び、とく



緑青屋根

に貧血の予防と治療に重要なものとなっている。また、殺菌剤、飲料水、食品、飼料など広い分野にわたっても銅の重要性を示す多くの研究論文も出され、また1965年の国際シンポジウムで海外の各種威筋によって銅が土壤、

■最近の辞典類における緑青の説明

書名(出版社・発行年)	種類・記述	毒性	記述内容
広辞苑 第5版 (岩波 '98刊)	塩基性炭酸銅	無害	銅の表面に生ずる緑色の錆。空気中の水分と二酸化炭素が作用して生じ、その組成は塩基性炭酸銅など。有毒とされてきたが、ほとんど無害。緑色顔料に供する。銅青。石緑。
漢和辞典 第5版 (旺文社 '03刊)			①鉱物の名。孔雀石。②銅に生ずる緑色のさび。
新漢語辞典 第2版 (岩波 '00刊)			銅の表面に生ずる緑色のさび。
大辞林 第2版 (三省堂 '95刊)			銅の表面にできる緑色の錆。空気中の水分と二酸化炭素との作用によって生ずるものは、化学式CuCO ₃ ・Cu(OH) ₂ 。水に不溶。孔雀石の主成分。顔料に用いる。普通みられる銅の錆は二酸化硫黄や硫化水素などの作用によって生じるCuSO ₄ ・3Cu(OH) ₂ が主成分。あおさび。銅青。
新選国語辞典 第8版 (小学館 '02刊)			銅の表面にできる、緑色のさび。緑色顔料として使用。
国語辞典 第6版 (岩波 '00刊)			銅の器物の表面にできる緑色のさび。絵の具の材料などにする。
世界大百科辞典 (平凡社 '88刊)	塩基性炭酸銅		銀製の皿に食用の酢を触れさせ、これを空气中にさらすことを繰返すと、水酸化酢酸銅(II)(塩基性炭酸銅)の混合物が生成する。これが元来のリョクシヨウで、条件によって緑色、青色を呈する。他に金属銅に生ずるさび。顔料、殺菌剤、殺虫剤などに用いられる。"
日本大百科全書24 2版 (小学館 '94刊)	塩基性硫酸銅	無害	patina 都会地の大気のように硫黄化合物を含む屋外環境中に長時間さらされた銅の表面に形成される美しい緑色の保護性のある皮膜。緑青の主成分は塩基性硫酸銅CuSO ₄ ・3Cu(OH) ₂ であり、これは銅と硫黄化合物との反応生成物である硫化第一銅Cu ₂ Sあるいは硫酸銅CuSO ₄ がさらに酸化されて生じたものである。大気からの硫酸の供給が十分でないような場合には酸化が十分進まず、銅の表面は暗赤褐色のままにとどまる。海岸地帯のように海塩粒子を多く含む大気にさらされる場合には塩基性塩化銅CuCl ₂ ・3Cu(OH) ₂ を含む緑青が生ずる。緑青の色調は美しいので、建築物の銅屋根の着色などに用いられている。自然に緑青が形成されるまでには長期間かかるので、人工的に緑青を形成させる処理も行われている。これには種々の方法があるが、たとえば硝酸銅、塩化アンモニウム、アンモニア水、酢酸などを溶解させた水溶液を銅の表面に塗布し温湿所に放置しておくというものもある。この場合には塩基性硝酸銅が生ずる。わが国では昔から緑青は有毒であるといわれているが、実際に天然の緑青について衛生学的研究を行った結果によると、毒性はほとんどないといわれている。

(注) 過去、小学校では5年生の理科で、「金属のさび」と題して銅のさびの緑青を教育指導し、有害や有毒などの記述で勉強していたが、近年の教科ではほとんど「金属のさび」の項目が削除されている。

植物、動物の生物学的関係において学問的および応用研究の成果につき討議され、生命の糧としての銅の貴重な役割について高い評価と確認がなされている。

一方、わが国の実情をみると銅は本来、植物の中にも多量に含まれ、また日本薬局方においては増血剤、吐剤として硫酸銅が収載され、それも安全性の高い普通薬として取扱われている。また、銅が水道管や、鍋を中心とした各種の厨房品などにその良い耐食性やその他優れた特性を発揮し、あるいは各種の資料のミネラル添加剤として硫酸銅がますます重要になっている。

このように純工業以外の分野で銅が使用されている実態に対し、わが国でも、銅・緑青の毒性についてその歴史的淵源は明らかでないが、相当古くから信じられ、現在に及んでいる。

一般の人の最も基本的な知識の媒体となる小学理科教科書については、その制作の基準

となる文部省の学習指導要領が昭和46年度に新たに改訂され従来の生活理科から、いくらか化学的な思考の要素を重視する方向に転換してきた面もあって現在では「有毒性」を強調しない内容のものに変更された。

一方、実際に銅・緑青が害毒を及ぼした事例を調べてみても納得のいく例証には大変乏しいといえる。これには種々の考え方もあると思うが、おそらくは単に銅が錆びて緑青になるとその色彩が毒々しい感じを与えることがそう信じさせる有力な理由となっていると考えられる。

最近までの銅・緑青に関する衛生学的研究の成果からみて、むしろ意外な感じを得るが、今日の科学と医学の進歩、人知の発展によって多くの伝統的な迷信や無知により妄想などが氷解されつつある現代において、旧態依然の銅・緑青の有毒説や出版物などにみる間違った有毒性もやがて是認されすでに全面改訂されつつある。

海のミルク—カキは銅の宝庫

秋から冬にかけてカキのおいしい季節がやってきます。生カキにレモンをさっとひと絞りを。ほおばると、口いっぱいほのかの香りと滑らかで、ふっくらとした甘みが広がります。

カキは日本だけでなく、ヨーロッパやアメリカ、中国でも昔から好まれてきました。ローマ帝国の大將軍カエサル（シーザー）も、フランスの皇帝ナポレオンも、ドイツの大政治家ビスマルクも、みんなカキが大好きだったとか。「カキを食べると銅の味がする」

文豪ヘミングウェイはカキの味をこう表現しました。たしかに栄養素の多いカキは、たんぱく質、鉄分、ビタミン類が豊富で、なかでも銅や亜鉛の量が他の食品に比べ圧倒的に多いのが特徴です。カキが「海のミルク」と呼ばれる理由がここにあります。

■ 食品中の銅含有量

食品	水分 (%)	含有量	
		乾燥基準 (100°) mg/kg	新鮮材 mg/kg
カキ	87.5	245.8	30.7
海老	81.1	38.8	7.3
松茸	71.2	61.7	17.9
大根	94.4	28.7	1.6
牛レバー	71.6	75.7	21.5
ココア	4.5	35.0	33.4

銅が私たちの健康にとってなくてはならない栄養素であることがわかったのは、約70年前のことです。しかし、銅が私たちのからだのなかでどのような役割を果たしているかを知っている人は少ないようです。

銅は、血液を作る、色素を作る、骨や血管を正常に保つ、脳の働きを助けるなどの大切な役割を果たしています。とりわけ、からだに銅が不足すると貧血になりやすくなります。貧血の原因はからだ内に酸素を運ぶヘモグロビンの働きが低下することで起こります。このヘモグロビンは鉄が主成分ですが、鉄だけではヘモグロビンの合成ができません。鉄を合成に利用できるように変えるセルロプラスチンというたんぱく質が必要となります。そしてこの物質を作るには、銅が不可欠なのです。つまり鉄がいくらあっても、銅が不足するとヘモグロビンはうまく合成できないので、貧血の際には、鉄と一しょに銅を補うことが大切です。銅は私たちのからだのなかでなくてはならない触媒、潤滑剤の働きをします。銅が必須微量元素といわれるのはこのためです。微量元素とは、生物のからだから少量しか見つからないという意味で呼ばれていますが、銅、亜鉛、ヨードなどおよそ15種の元素がからだに必要不可欠なことが証明されています。



銅を多く含むカキ



1899~1968 Ernest Hemingway

3 生命と銅

生命に不可欠な銅

銅は健康の保持に必要欠くべからざるものであり、動植物および人間の健康・生命に重要な役割を果たしている。これらの事柄について元東京大学医学部教授豊川行平氏がまとめた「銅の衛生学的研究」から研究の結果を要約すれば次のようになる。

- (1) 銅は広く動植物に存在し、しかもそれが生物学的に重要な役割を演じていることが明らかになっている。
- (2) われわれの口にする食品には多かれ少なかれ銅が含まれており、銅を含まない食品はない。1kg当りの量をみると、最も多いのはココアで8.34mg、穀類は平均4.7mg、魚類は平均2.5mg、野菜類の平均は1.2mgである。
- (3) 普通われわれが飲食物から摂っている一日の銅量は最高で約5mgである。しかしすべて吸収されるわけではなく、未吸収のままのものや一度吸収され排出されるものもある。
- (4) 銅は、直接結合はしないが、ヘモグロビンの形成、赤血球の生産、健全な血液のために、化学でいう触媒のような働きをする。
- (5) 銅分が不足すると、人は貧血症状を起こしたり、動物は骨が脆くなり骨折しやすくなったり、運動失調や毛の脱色などいろいろ



人間の必須微量元素 (1日の必要量) 単位:mg	
鉄	10~18
銅	1.0~3.8
亜鉛	6~15
クロム	0.06~0.35
マンガン	1.25~6.5

人間の必須元素と銅量



銅の衛生学的研究資料

- な病気を起す。
- (6) われわれにとって必要な銅は、成人で一日に0.6~2mg、子供では1~2mgといわれる。
- (7) 銅塩は胃の粘膜の局所刺激によって嘔吐を起こす特異な作用があり、人では硫酸銅0.02~0.05gでこの作用が現れる。吐剤として用いる場合の常用量は0.2~0.3gで普通1%水溶液を使用する。
- (8) 銅の中毒量はその溶解度に関係があり、金属銅は無害である。銅は鉄、鉛、アルミニウムなど多くの金属と同様にわずかであるが水に溶け、水温の上昇につれて溶解量も少しずつ増加する。しかし最も多く溶けた場合でも0.15mg/lぐらいのわずかな量である。
- (9) 緑青はほとんど水に溶けない。水に浸し、水温を上げて溶出試験をしたが溶けた銅分はきれいな銅の場合と同じか、むしろ少ないことがわかった。
- (10) 緑青その他の銅塩による長期動物実験の結果から、銅塩はそれが何であろうと従来考えられていたように、恐ろしい猛毒ということは間違いで、他の金属とくらべて特別ひどいものではないということがいえる。
- (11) 動物による銅の長期投与と実験の結果を人体に換算すると、体重60kgの人で130~140mgぐらいの量なら毎日銅を摂ってさほどの影響はないと推定される。

(12) 銅工場において長期にわたり銅の粉塵やフュームを比較的多量にあびる人々を選び、各種の衛生学的調査を行ったが、現在の銅工場ではわれわれが危惧するような影響は認められなかった。(P10, 表1~2参照)

以上のことから銅は日常生活では無害であり、万一かなりの量の銅が人体に投与された場合でも、人体の耐性はかなり高く、また排泄も比較的速いので安全と考えられる。

少量の銅は人体に蓄積されることなく、自然に排泄される。また銅あるいはその合金と

長期間にわたり接触する人々に銅に起因する職業的疾患はまったく見られない。また、人間は銅とその合金を装飾品、家具、調理器具および外科機器として、幾世紀にもわたって使用し今日に至っているが、なんらの障害をも受けていないのである。

銅はほとんど全ての土壌と植物から検出され、また実に全ての動物および人間の主要な臓器および血液に見出される。そして銅は地球上における生命の複雑な機能にとって最も本質的な因子と考えられ、すべての植物と動物の生

■表一 A工場調査成績

体重 kg	所属		経年 年数	尿					赤血 球数 ×10 ⁴	白血 球数 ×10 ³	血色素 %	白血球百分率					BSP %	CCF	セルロ プラスミン	血清中 銅量 μg%	
	組	課		反応	蛋白	糖	ウロビリ ノーゲン	ビリル ビン				淋巴球	好中球	好塩 基球	好酸球	単球					
58	製線	展延	1.5~	酸性	-	-	正常	-	426	60	39	59	0	0	2	4	-	+	0.187	156	
55	"	平角	2.5年	"	-	-	"	-	435	4400	77	36	60	0	1	3	4	5	+	0.328	123
52	"	中物	"	酸性	-	-	"	-	575	4600	70	36	57	0	2	5	6	-	-	0.075	/
59.5	"	"	"	"	-	-	"	-	544	7600	75	44	48	0	3	5	4	-	+	0.110	108
56	"	"	"	"	-	-	正常	-	357	4000	60	45	47	0	1	7	4	-	+	0.040	145
51	"	細物	"	"	-	-	"	-	540	5600	70	43	46	0	7	4	4	-	-	0.050	/
50	"	太物	"	"	-	-	"	-	430	6600	65	49	47	0	1	3	4	5	-	0.103	137
57	"	平角	"	"	-	-	"	-	392	6000	78	42	53	0	2	3	6	-	++	0.160	251
54	"	"	"	アルカリ性	-	-	"	-	422	7200	70	52	40	1	5	2	4	-	+	0.068	199
53	"	"	"	"	-	+	"	-	590	7600	76	49	45	0	3	3	9	10	-	0.218	134
52	"	"	"	"	-	-	"	-	424	7400	55	35	39	0	3	3	6	5	-	0.156	254
54	"	"	"	"	-	-	正常	-	380	4600	72	62	32	0	3	3	4	-	+	0.172	116
51	"	平角	"	"	-	-	"	-	453	5000	62	37	59	0	0	4	4	5	+	0.200	108
51	"	"	"	"	-	-	+	-	395	5400	70	52	40	1	2	5	5	5	+	0.159	154
58	"	"	"	"	-	-	正常	-	523	9000	73	44	49	0	1	6	8	5	+	0.133	96
52	"	中物	"	"	-	-	"	-	57	70	49	45	0	1	5	5	5	+	0.190	164	
58	"	勤・労課	"	酸性	-	-	+	-	674	8600	78	23	68	0	5	4	6	5	+	0.185	230
62	"	"	"	"	-	-	正常	-	640	6400	60	36	60	0	1	3	4	-	-	0.202	90

■表二 B工場調査成績

所属	経年 年数	尿					赤血 球数 ×10 ⁴	白血 球数 ×10 ²	血色素 %	白血球百分率					BSP %	CCF	セルロ プラスミン	血清中 銅量 μg%
		反応	蛋白	糖	ウロビリ ノーゲン	ビリル ビン				好中球	淋酸球	好酸球	好塩 基球	単球				
細物	1年6ヵ月	酸性	-	-	-	-	564	62	96	51	37	8	0	4	-	-	0.186	186
煉銅	2年	"	-	-	-	-	448	55	104	56	32	7	1	4	-	-	0.162	96
分銅	"	"	-	-	-	-	552	84	103	54	42	0	0	4	-	-	0.200	128
丸物	"	アルカリ性	-	-	(+)	-	442	32	92	42	50	1	0	4	-	-	0.105	166
角線	"	"	-	-	-	-	446	69	97	63	33	0	0	4	-	-	0.166	154
"	2年1ヵ月	"	-	-	-	-	460	68	89	76	17	2	0	5	-	-	0.144	118
展延	22年	酸性	(+)	-	-	-	500	92	100	44	46	4	0	6	/	-	0.148	140
煉銅	23年8ヵ月	"	-	-	-	-	420	52	89	51	46	1	0	2	-	-	0.169	156
煉銅	"	中性	-	-	-	-	450	88	75	48	39	7	1	5	-	-	0.189	90
細物	"	酸性	(+)	-	-	-	420	58	93	68	23	3	1	5	-	-	0.129	129
煉銅	25年5ヵ月	"	-	-	-	-	440	73	96	64	30	1	0	5	-	-	0.170	142
分銅	25年10ヵ月	酸性	-	-	-	-	502	54	72	67	26	1	0	6	-	-	0.194	96
丸線	"	酸性	-	-	-	-	414	94	94	40	50	5	0	5	-	-	0.161	121
煉銅	26年7ヵ月	"	-	-	-	-	480	74	98	61	26	12	0	1	-	-	0.247	120
"	11年6ヵ月	酸性	-	-	-	-	616	96	92	50	44	3	0	3	-	-	0.263	116
"	17年	中性	-	-	-	-	446	65	110	64	23	7	0	6	-	-	0.166	124
"	19年	"	-	-	-	-	410	75	64	54	42	0	0	4	-	-	0.134	106
"	27年5ヵ月	酸性	(+)	-	-	-	502	94	104	/	/	/	/	/	-	-	0.195	133
"	38年	"	-	-	-	-	498	88	103	45	51	3	0	1	5~10	-	0.183	126

●上記の表は、銅工場において多量の銅粉塵・銅蒸気を長年吸入・摂取する環境で働いた人の検査結果で、身体の機能は一般の人と変らない正常値であった。

命の健康とその固有の機能にとって重要なものであり、もし銅が植物や動物および人間に欠如した場合には、補給をする必要がある。したがって銅は植物および動物の栄養素として、また人間の薬剤として重要な役割を持つものである。つまり銅は有害であるというよりも、むしろ生命にとって必要なものであり、欠くことのできない要素の一つである。

健康に必要な銅

すでに述べたように、銅は、私たちの健康に必要な不可欠なものであり、ヒトや動物の発育に重要な役割を演じる必須成分である。しかし、この事実が鉄やカルシウムの場合ほど認識されていないのは残念なことである。

いろいろな研究によると、私たちの体には約80~100mgの銅が含まれており、毎日2~5mgの銅を主に食物から採取し、同じだけの量を排せつしているのが、正常で健康な状態とされている。

人やいろいろな動物の新生児の銅含有量は、大人の2~3倍と高く、離乳期を過ぎるとだんだん大人のレベルまで低下していく。発育の盛んな代謝の激しい時期には、たくさんの銅が必要とされ、これに関連して、妊娠した母親の血液中の銅量が、普通の状態の2倍以上にもなるというデータは、胎児への銅供給からみて興味ある事実である。

■表-4 各種動物の全身銅含有量

	人	ブタ	ネコ	ウサギ	ラット
新生児	4.7	3.2	4.0	4.0	4.3
成熟動物(成人)	1.7	2.5	1.9	1.5	2.0

数字は、脂肪を除いた組織中のppm濃度を表す

表-4は、いろいろな動物の全身の銅含有量を測定した結果で、人(成人)1.7mg/lとあるのは、60kgの体重として換算すると、約100mgの銅を含有することになる。また、表-3は、体の中での銅の分布を示したもので、肝臓、腎臓、心臓、脳などの濃度が高いことが、これから判断される。

さて、銅はどのような働きをしているのかについてすべてが解明されているわけではないが、実は、体の中で起っている種々の反応を触媒とするいくつかの酵素の必要成分として機能していることがわかっている。銅があると、銅酵素と呼ばれるこれらの酵素の活性が著しく促進され、触媒体として果たす役割においては、銅塩をしのぐ金属イオンはない、とさえいう研究者もいる。

そこで、銅が不足すると、いくつかの銅欠乏症が生じることが主な家畜について知られている。代表的な症状としては、(1)貧血、(2)骨の成長異常と弱体化、(3)新生仔の運動失調、(4)心臓の異常、(5)羊毛の劣化、などがあげられ、銅の不足した土地で育てられた牛、豚、羊などにみられるこれらの症状は、銅の供給により回復する。

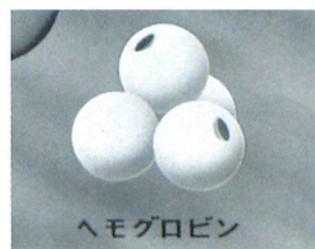
■表-3 各種動物の臓器内銅含有量(乾燥材料についてのppm)

動物種	肝	心	肺	脾	腎	膵	脳	筋	皮膚	毛髪
ヒト	24.9	—	—	5.2	17.5	4.3	17.5	—	—	—
ウシ	77.0	15.6	5.3	2.9	19.7	3.8	—	—	—	—
ウシ(新生児)	470.0	14.8	4.9	4.8	15.7	8.5	—	4.8	—	—
ウシ(胎児)	262.8	10.4	3.6	5.4	8.5	—	—	2.9	2.1	—
ヒツジ	236.6	17.9	9.6	5.0	17.8	7.7	—	—	—	—
ウマ	14.8	17.6	6.8	3.2	28.9	—	—	—	—	—
ブタ	41.3	14.9	5.3	6.0	21.1	—	—	—	—	—
ブタ(新生児)	232.8	12.8	3.4	6.8	14.7	—	—	—	—	—
イヌ(新生児)	98.2	17.4	6.2	—	14.2	—	8.5	—	9.9	22.7
ネコ	25.3	14.4	3.8	5.2	10.1	—	14.6	2.3	4.2	11.9
モルモット	17.0	21.2	9.5	—	19.9	—	—	—	—	—
ウサギ	9.2	22.3	8.1	—	13.7	—	—	—	—	—
ラット	10.0	27.8	9.5	8.1	22.6	—	10.2	3.8	7.3	14.8
ニワトリ	12.4	14.9	2.4	—	11.7	—	—	—	—	4.9

また、銅欠乏が貧血をもたらすこともよく知られている。豚を銅欠乏状態にすると、血液中の赤血球量とヘモグロビン含有量が著しく減少し、激しい貧血が生じる。赤血球の中の赤い色素タンパク・ヘモグロビンは、酵素運搬を行う重要な鉄タンパクで、銅が不足すると鉄の利用が妨げられ、ヘモグロビン合成が低下し、いわゆる銅欠乏性貧血として知ら

れる状態となる。

人の場合でも、乳幼児でみられた銅欠乏症がいくつか報告されているが、いずれも銅の補給で回復している。



■表一五 食品中の銅含有量

食品	水分 %	含有量	
		乾燥基準 (100%) mg/kg	新鮮材 mg/kg
にしん	77.6	11.1	2.5
海老	81.1	38.8	7.3
鯖	77.6	15.4	3.4
牡蠣	87.5	245.8	30.7
すずき	80.4	18.7	3.7
かます	72.5	12.3	3.4
鮭	75.7	7.8	1.9
シヤド(鰈の一種)	69.8	7.7	2.3
食用こえび	70.4	14.4	4.3
鱈	70.9	10.3	3.3
White Fish(鮭の一種)	79.8	9.7	1.9
小麦粉 そば	9.0	7.7	7.0
グレイム式小麦粉	6.5	5.2	4.9
patent(小麦粉の等級を示すもので極上用品)	8.9	1.9	1.7
ライ麦粉	6.4	4.4	4.2
葡萄(白ぶどう) malaga産	79.6	4.8	0.9
grapefruit(ザボンに類する北米南部の果実)	92.8	4.8	0.3
葡萄ジュース	96.0	5.3	0.2
ヒツユリーの実(くるみの一種)	2.9	14.7	14.3
豚肉 肝臓	68.7	20.8	6.5
ひきわりとうもろこし(かゆに用いる)	7.5	2.0	1.9
かぶキャベツ	90.7	15.0	1.4
仔牛Chops(厚切りの肉片)	54.2	9.1	4.2
レモン	96.0	10.2	0.4
レタス	96.6	11.6	0.4
レタス 葉	94.4	11.3	0.6
牛乳	87.5	1.2	0.15
糖蜜	26.2	26.2	19.3
松茸	71.2	61.7	17.9
オートミール	6.4	5.4	5.0
オリーブ	77.0	14.7	3.4
オレンジ	87.6	6.4	0.8
パセリ	87.6	17.3	2.1
parsnip(アメリカぼうふう)	82.7	7.0	1.2
南京豆	2.0	9.7	9.6
青えんどう豆	75.2	9.8	2.4
ポークチョップ	54.4	6.8	3.1
馬鈴薯	78.2	8.0	1.7
鶏 赤肉	67.5	12.7	4.1
鶏 白肉	76.6	11.5	2.7
七面鳥 赤肉	72.1	7.3	2.0
七面鳥 白肉	72.2	5.4	1.5
米粉	10.9	6.3	5.6
麦粉	8.6	7.6	7.0
大根	94.4	28.7	1.6
ほし葡萄(たねのあるもの)	28.2	3.8	2.7
ほし葡萄(たねなし)	31.9	3.0	2.0
きいちご(赤)	84.1	8.3	1.3
食用大黃	94.4	9.5	0.5
米(といだ米)	9.5	2.1	1.9
かぶはばたん	80.9	8.0	1.5
くず小麦	8.1	6.7	6.2

食品	水分 %	含有量	
		乾燥基準 (100%) mg/kg	新鮮材 mg/kg
桃	3.9	12.6	12.1
林檎(グリーチング,りんごの一種)	82.5	4.6	0.8
"(りんごで作ったプディング)	83.9	7.5	1.2
杏 乾燥杏	40.7	6.2	3.7
アスパラガス	91.8	17.2	1.4
バナナ	75.4	8.5	2.1
豆 ベニバナインゲン	12.4	7.4	6.5
リマ豆	12.3	9.8	8.6
種子の白いインゲン豆	14.2	8.0	6.9
莢豆	91.4	12.0	1.0
牛肉 脳	82.6	12.0	2.1
腎臓	81.1	6.0	1.1
肝臓	71.6	75.7	21.5
肺	80.3	11.4	2.2
脾臓	80.0	4.0	0.8
脾臓	76.8	6.0	1.4
ステーキ 腿部の肉	75.1	3.0	0.8
ステーキ 丁状骨	74.0	4.7	1.2
甜菜 緑色糖蜜	90.3	9.3	0.9
甜菜	83.5	11.5	1.9
くろいちご	84.1	10.0	1.6
木いちご	82.8	8.0	1.4
こけも類の果実	81.3	6.0	1.1
もみ,ふすま	6.5	6.2	5.8
白パン	35.0	5.2	3.4
芽キャベツ(甘藍)	87.4	8.2	1.0
西洋くるみ	3.0	12.1	11.7
キャベツ	92.6	6.8	0.5
仔牛 脳	76.8	7.5	1.8
" 肝臓	73.2	164.4	44.1
まくわうり	90.5	6.1	0.6
人参	90.1	8.1	0.8
カリフラワー	91.4	16.5	1.4
セロリ	94.0	2.0	0.1
チーズ 米国製	32.3	2.6	1.8
" スイス製	33.2	2.0	1.3
ココア	4.5	35.0	33.4
とうもろこし	89.1	5.9	0.6
コーンフレーク	6.2	2.0	1.9
小麦のクリーム	7.4	3.1	2.9
すぐり	32.7	16.6	11.2
卵	71.9	8.2	2.3
卵黄	49.5	8.0	4.0
いちぢく(乾燥)	38.0	5.7	3.5
あじ	76.7	10.0	2.3
たら	81.7	29.8	5.5
haddock たら1種	78.8	13.4	2.8
ハリバ(北方海洋に産する大ひらめ)	67.3	7.1	2.3

出典:Lindow, Elvehjem and Peterson

食品に含まれている銅

このように、銅が不足するといろいろな病気になる。しかし、心配することはない。私たちが普通の食事をしている限り、身体が要求するだけの銅は、知らず知らずのうちに各種の食品から摂取されているからである。

毎日の食事の中には必ず銅が含まれている。食品中の銅含有量は、食品の種類、とれた場所などにより大きく異なるが、ある分析例ではつぎのような結果が得られている。(表-5)

私たちの体は、生まれたばかりのときは、成長するために必要な銅を十分に持っているが、この銅は生後間もなく消費され、以後はこれらの食品の中から銅を補い、健康に生きるための必須成分として利用している。

医療に役立つ銅

銅と医学のかかわり合いは古く、すでに古代エジプト時代から、ナイフ、鉗子、ピンセット



緑青が成分の漢方薬と本草綱目

などとして青銅の医療器具が使われていた。西暦77年頃には医学における銅の利用について詳細な処方を書いた書物も出版されている。

それ以後も銅は、医学の分野で大切な役割を果たし続け、現代医学でも、多くの銅、黄銅、青銅、洋白などが医療機器、用具として利用されている。その主な理由は、さびにくいこと、加工しやすいことなどであるが、銅の微量金属作用によって用具が衛生的に保たれることも利点のひとつと考えられている。

この利点は、消毒盆、舌押え、のう盆、洗眼容器など、いろいろな形で利用されている。また、薬剤としても利用されており、貧血剤、吐剤、下痢止め剤などとしての硫酸銅の処方が日本薬局方に記載されている。

不可欠な栄養成分

鉄分の不足で貧血になることは多くの人が知っています。レバーは鉄分が多いので身体に良いといたり、貧血気味だと鉄剤を飲んだりします。銅が不足しても同じで、貧血、骨や毛の異常、成長の遅れなど、いろいろな障害があらわれます。

しかし、この事実を知る人はそう多くないのは残念です。なぜでしょうか。一番の理由は銅不足が日常ではめったに生じないので、誰も“気にとめない”からです。けれども、前に記したように、銅は私たち生物の健康と生命にとって不可欠の栄養成分です。

それでは、逆に銅を多く摂りすぎた時はどうなるのでしょうか。いわゆる銅中毒の心配です。これも残念(?)ながら日常では主にアメリカの一部地域のウシやヒツジにみられるだけで、私たちヒトでの例はごくまれです。風土が違えば食物もかわり、毎日の銅摂取量には最低1mg、最高10mgほどの幅があると推定されています。

しかし、銅欠乏も銅中毒も起こりません。一般にヒトは家畜より耐性が高く、また、少なければ保留し、多ければ排泄をうながすホメオスタシスの働きがすぐれているようです。

しかし、事故が皆無というわけではありません。日常起こりうる例に、銅のカップやシェーカー中にソーダ水やレモンジュースなどを一昼夜近く放置し、これを飲んで嘔吐や腹痛を起こした事例があります。アメリカでは年間に数例が報告されています。溶け出た銅の濃度は100mg/ℓ以上で、カップ一杯飲めば一時に約20mgの銅を溶液として飲んだことになります。

おそらく、飲みものは変色し、金属味がしたことでしょう。こうした不注意な急性中毒の例がないわけではありません。

ところで、私(筆者)は銅のカップを愛用しています。



漢方と銅

昔から病気の治療に漢方がよく使われ、現代医学の中にも数多くの薬草などが漢方として利用されている。わが国の医学には、この中国を源流とする伝統医学の漢方（ただし、中国には漢方という言葉はない）と西欧から渡ってきた近代医学とがあり、近代医学は病気の治療に先立って病人の身体の構造や働きを検査・診断し、疾患の種類と原因を調べ治療する。一方、漢方の治療は医師の長年の勘を頼りに行われ、古くから医書に伝わる各種の漢方薬の中から適したものを選んで投薬し、その経過を見ながら治療を行う。病気の原因がわかっているにもかかわらず、近代医学では治すことのできない難病でさえも、漢方では治療できるといった神秘的な薬効もある。

この漢方には、昔から銅や緑青が使われ、漢方で有名な本草書「本草綱目」には、「銅で薬に入るのは赤銅である」と記されており、「金と銅の合金は、薬として最も秀でて」と述べている。おできの薬として古くから使われている“たこの吸い出し”という軟こうにも薬の成分として緑青が使われている。その他、漢方に登場する銅の例をあげると、「催吐剤、外用殺菌剤、止血剤」などとして「緑青」が、風邪薬、眼科用収斂剤として「赤銅」が用いられてきた記録がある。

粉ミルクに添加された銅

3万6875トン。育児用粉乳の平成14年の国内生産量である。

元来、粉乳は、牛乳中の水分を除いて乾燥させたもので、マルコ・ポーロの『東方見聞録』によると、13世紀には既にタール人が乾燥乳を軍用に供していたといわれる。わが国では、大正5年に日本コナミルクという会社が設立されて、製造を開始し、翌年には、和光堂が牛乳に滋養糖を加えて粉末化した「キノミール」とい



小児科医の問題提起を報じる新聞

■粉乳の銅含有量 (日本は添加前の値)

	μg/100ml
調乳	3.11~7.2
日本	39.6~54.3
アメリカ	
FAO-WHO	
粉乳	40.0~
勧告値	

(μgは1gの100万分の1)

■母乳中の銅平均含有量 (μg/100ml)

初乳	45
出産後 1週	45
出産後 1月	44
出産後 3月	29
出産後 5月	22

参考:健康な成人の身体には約100mgの銅が含まれている。(mgは1gの1000分の1)

う育児用粉乳を販売している。

だが、当時のわが国は、練乳が育児用の主流を占めていて、粉乳が育児用の中心となっていくのは昭和16年からであった。そして、昭和25年に戦時統制が解除されて以降、急速な普及と技術的な進歩が実現されることになる。

この場合の技術的な進歩とは、端的に言って母乳化の飽くなき追求ということであり、消化性の向上、たん白質構成の母乳への近似化、乳脂肪の植物油への一部置換などが次々と開発されていった。

また、虫菌予防の観点から、昭和50年秋以降、各社とも砂糖無添加を実施した。

このように、育児用粉乳メーカーは、母乳同質化をめざして絶ゆまぬ努力を続けているが、現在の科学でも、母乳とまったく同じ物をつくる力を有していないといわれる。

ところで、こうした母乳への近似化は、メーカー独力でなし得るものではなく、小児科学会と小児栄養発育研究会の寄与する力が大きい。両会とも小児科医の組織だが、明治乳業の広報室によると、種々の改良・改善は、両会の指摘を受けて行われることがほとんどで、メーカーサイドでは、製造技術的にそれをいかに達成で

きるかという努力に限られているという。

育児用粉乳に添加されることになった銅および亜鉛も、小児科学会と小児栄養発育研究会の改善勧告がベースとなっている。

小児科医がこの問題に関心を持ち始めたのは近年のことで、FAO・WHO（国連食糧農業機関・世界保健機関）などの勧告する値に比べて粉ミルクのミネラル含有量が大幅に低いことが分って表面化した。

WHOによる人工乳の必須金属含量についての勧告国際規格は1976年に出されたもので、銅の含有量を100ml当たり40 μ gとしている。これに対し日本のメーカーの製品は3.11~7.2 μ gしかはっていないかった。

通常、母乳では、出産後1ヵ月目ぐらいまでは45 μ g程度含まれており、欧米各国の調製粉乳にはWHOと同水準の銅が含有されている。

なぜ、日本だけが…。

端的に言えば、製造上の問題からきている。

先にも述べたように、粉乳は牛乳を乾燥させてつくられるが、牛乳中のたん白質やナトリウムなどが母乳に比べてはるかに多いため、母乳への近似化作業でたん白質を減らしたり、ナトリウムを脱塩したりする。この際に、牛乳中に

含まれている銅が減少してしまう。（普通、新鮮な牛乳には100ml当たり15 μ gの銅が含有されている）製造工場では銅が減るのは欧米でも同様だが、欧米では、乳児栄養のために銅を添加することで、必要値を確保している。

ところが、わが国では、銅が食品添加物として認められていなかったため、これができなかった。それに銅が食品中に広く含まれていて、これまで欠乏症例の報告が少ないことも、この問題の表面化を遅らせた。

その後、小児科学会や新生児学会で毎年のように欠乏症例が報告されるようになり、にわかにクローズアップされるようになった。

《症例》生後1ヵ月の男児。出生時体重2,250g。生後4ヵ月頃から、時々かぜをひいたり、下痢を繰り返す。生後1ヵ月の頃、発熱、食欲低下、体重増加不良のため入院。入院時の症状は、体格小、栄養状態不良、皮膚はやや色素が少なく白っぽく、頭髪も細く、色調がやや薄く、扁桃腺肥大などが見られた。血液中の銅が低下していたため、銅を投与して症状を回復させた。

銅欠乏症は、貧血、発育不良、下痢、低体温、皮膚や毛髪の色素減少、骨病変などが特徴的な症例としてあげられている。

銅を2 mg

機能食品（サプリメント）というものが大流行です。食べ物について流行するという言い方は不愉快ですが、要は、加工食品、即席食品の氾濫する今日、不足しがちな有効成分、たとえば、オリゴ糖、食物繊維、微量元素などを添加した“健康的な”食品というもののようです。高カロリーのコンパクト食品や健康ドリンク類は、まことに“味気ない”と思いますが、これからは、グルメ志向が一方にありながら、効率第一の宇宙食のようなパック食品がもてはやされる時代となるかもしれません。そんな時には、きつとビタミンや微量元素をつめこんだ錠剤を食後のデザートとして一粒飲むことになるでしょう。

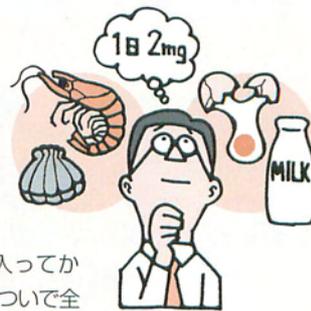
私たちは一日2mgほどの銅を食物から摂っています。国や地方によって食べ物が違いますから、銅の量も多少変わりますが、この程度の量であれば過不足はありません。銅を多く含む食品は動物のレバー、貝類、エビ、など（20~30 mg/l）、逆に少ない食品は牛乳、卵、砂糖など（0.1~0.5

mg/l）です。

食事からの銅は主に胃と腸の上部で吸収されます。吸収率は約30%ですので、実際にからだの中に入る量は0.6 mgほど、ケシ粒ほどです。血液に入ってから一度肝臓に蓄えられ、ついで全身にゆきわたって、いろいろな銅酵素となります。

今まで15種類以上の銅酵素が知られていますが、これがそれぞれ、血液をつくる、色素をつくる、骨や血管を正常に保つ、脳の働きを助ける、などの大切な役わりを果たします。なくてはならない触媒、潤滑剤なのです。かたくるしく、必須微量元素と言われるのは、このためです。

ふつうの食生活をしている限り、銅が不足して起こる病気はありません。安心して下さい。



小児科学会で症例を報告した宮尾益英・徳島大学医学部教授は、「いまのところ欠乏症の症例報告は未熟児を中心としたごく一部の乳児に限られているが、普通の子に欠乏症が現れないからといって安心はできない。長い間下痢をしたり、かぜをひいたり食欲不振が重なれば、欠乏症を起こす可能性があるし、症状には出なくても、潜在性の欠乏を起こす可能性もある」と警告を発した。

こうした提起を受けて、小児科学会と小児栄養発育研究会は、厚生省（現厚生労働省）に対し、銅および亜鉛の添加を認めるよう要望書を提出した。

厚生省（現厚生労働省）では、学会からの申

請ということで、早々、食品衛生調査会に諮り、同調査会の「問題なし」との結論を受けて、昭和58年（1983）認可に踏み切った。

そして、粉乳メーカーでは、同年12月2日製造から銅、亜鉛の添加を開始し、翌年一月から銅、亜鉛が添加された粉乳が市場に姿を現わした。

明治乳業によると、銅の添加量は100g当たり320 μ gで、これを14%（標準調乳濃度）の調乳液にすると、100ml当たり45 μ gになるという。他社も大体同様の数字になると見られている。

重量を見るとわずかな量だが、これによって、多くのかわいい赤ちゃんが健康にすくすく育つことに役立つのだから、その効果は大なるものがある。

「栄養機能食品」成分として“銅”を追加へ！

厚生労働省は、2003年12月、食品に含まれる成分表示を表示できる「栄養機能食品」の栄養成分として、新たに銅、マグネシウム、亜鉛を加える方針を「薬事・食品衛生審査会」にはかり、了承されました。

栄養機能食品は、高齢者や食生活の乱れなどで、必要な栄養成分を摂取できない場合、栄養成分補強のために利用

する食品。これまでカルシウム、鉄、ナイアシン、パントテン酸、ピオチン、ビタミンA、B1、B2、B6、B12、C、D、E、葉酸など、14種類の成分が認められていました。含有量が厚生労働省の認める範囲内であれば、成分機能を商品に表示することになります。

銅は人体にとって欠くことのできない「栄養素」として食品として摂ることが認められたのです。近々告示改正が行われる予定。



■ 表示の基準(案)

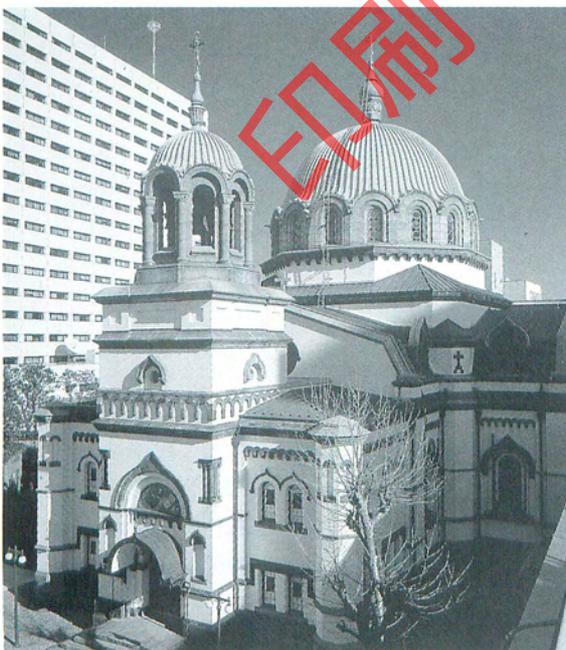
栄養成分	上限・下限量	機能表示	注意事項
銅	0.5mg~5mg	銅は、赤血球の形成を助ける栄養素です。銅は、多くの体内酵素の正常な働きと骨の形成を助ける栄養素です。	本品は、多量摂取により疾病が治癒したり、より健康が増進するものではありません。一日の摂取目安量を守ってください。乳幼児・小児は本品の摂取を避けてください。

4 銅・緑青の学術的研究実験

緑青についての正しい知識

「緑青」といわれて私達がまず連想するのは、社寺・仏閣の銅板屋根ではないでしょうか。古くは日光東照宮や東京ニコライ堂の銅板屋根。近年では新宮殿や迎賓館また、新国技館などの銅板屋根などが美しい緑青に彩られている。緑青は銅板屋根を葺いて10年近く経過すると、黒色の酸化皮膜から次第に薄青味がかかった皮膜に変化し、20~30年後には屋根全体を美しく包み、緑色の銅板屋根を形成するようになる。

緑青はさびの一種であるが、鉄のさびのようにボロボロに侵されるようなことはない。緑青は銅板に密着した酸化皮膜の一部が、時の経緯によって緻密度の高い物質となって銅板に同化するようなかたちで密着した皮膜を形成する。もちろん、雨水にも溶けることなく、お湯にも溶出しない化学的にきわめて



神田ニコライ堂

- 1.もしも間違っ
て緑青が口に入
っても…
- 2.一般には銅塩の
嘔吐作用によっ
て吐き出します。
- 3.他の金属に比べ
て悪心の期間が
短い。



吐瀉作用

安定した物質である。

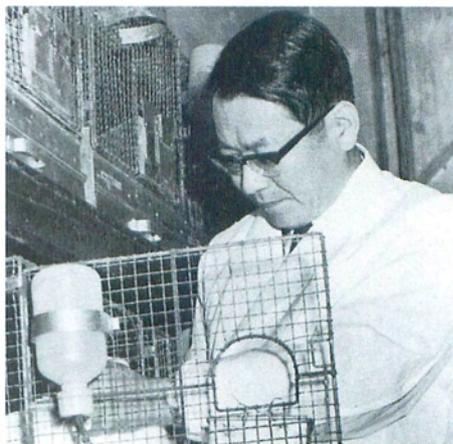
しかし、緑青は昔から有毒として言い伝えられ、小学校の教科書や百科辞典にも有毒と有害と記載され、誰もそういうかたちで教育されてきた。それではどういう理由で緑青が毒だと考えられてきたのだろうか。

基本的には学校教育で子供の頃から「毒」と教えられてきたためにそのまま毒だと信じているわけである。しかし、過去に緑青により生命をおびやかされた事故例は長い歴史の中に存在していない。元東京大学医学部衛生学の豊川行平教授は「緑青のグリーンが毒々しく見えたから、いつの間にか毒だと信じ込んでしまったのではないだろうか」と語られたことがある。一方、同教室では昭和37年から3年余りにわたり、「銅の衛生学的研究」を行い、動物実験（急性毒性・慢性毒性）により緑青は毒ではないことを結論付けている。「緑青は水や湯にまったく溶けないので経口的に体内に吸収することはなく、例え緑青のかたまりが胃の中に入ったとしても、緑青が胃の粘膜を刺激して吐瀉作用をおこし、体内に吸収される前に出てしまう」と述べており、動物実験の際も、水に溶けないものを検査することは不可能とされ、仕方なく緑青を破碎し細かい粉末状・粒子状にし、それを2%アラビアゴム液に懸濁させてゾンデで経口的に与え致死量を調べている。

銅の衛生学的研究 (1)

日本伸銅協会では、昭和36年、過去に銅について誤った考え方で教育されてきた問題を是正するため、東京大学医学部衛生学教室豊川行平教授に研究委託し、昭和37年から本格的な銅の衛生学的動物実験研究を開始した。以下は同教室で行った研究実験の内容である。

「銅の毒性について、銅塩の少量あるいは中等程度の量を与えると、粘膜腺の分泌を抑制し、表面の毛細管を収縮させます。しかし、大量を与えると腐食作用が現れます。ところで、銅塩は胃の粘膜を局所刺激によって嘔吐をおこす特異作用がある。そのため吐剤として古くから硫酸銅が医薬品として用いられています。この働きが局所刺激によるものであることは、血液中や皮下に注射したのではこの働きがおこらないことで明らかです。このような嘔吐作用のために、胃の粘膜に腐食作用を現わす前に銅塩を吐き出してしまうのです。この銅塩が吐剤として優れているのは、悪心の期間が短かく、そのため虚脱をおこす心配が少ない点です。」



動物実験中の豊川教授

これらは急性毒性に関する報告の一部だが、銅を慢性に投与した時はどういう結果になるかについて、豊川教授が語る研究結果の一部を紹介する。

「銅が毎日口から入ると、どういう影響があるかということが問題になります。微量の銅は毎日各種の食品の中から摂取しているのですが、大量の場合はどうなるか、マウスと家兎を用いて実験を行いました。マウスは1群を10匹とし、塩化第一銅、第二銅、酢酸銅を水道水で 10^{-1} ～ 10^{-5} までの希釈液をつくり、各群に自由に飲ませその体重曲線を調べました。

銅と成人病

健康面における銅の重要性について注目される研究がありますので、それを紹介しましょう。

以前、朝日新聞に「動脈硬化・防ぐは銅食」という記事がありました。これは、島根医大とケンブリッジ大が、共同で長寿村として知られる隠岐の人々を調べた記事でした。魚介類に恵まれている人々の白血球中の銅量は、ケンブリッジの人々の2倍、動脈硬化症患者の6倍もあったそうです。



隠岐では心筋梗塞の発生が非常に少なく、一方、欧米では断然トップの死因となっています。動物の心筋梗塞が、銅で予防されるという結果もあり、銅には血管の若さを保つ働きがあるのではないかと結論していました。

成人病としての心臓病（狭心症、心筋梗塞）と銅摂取量の関

係は、10年ほど前からアメリカのクレービーという学者が指摘していました。心筋梗塞の症状と、銅欠乏動物の症状がぴったり一致していることから両者の関係が疑われたのです。

アメリカでは心筋梗塞による死亡が、1940年からの20年間に、ほぼ1.5倍に増えましたが、この間、誰もに関連ありと考えていた脂肪の摂取量は増えていなかったのです。

現代的な食事は、ますます銅摂取量を少なくしてしまう傾向にあるようです。

欧米では、1日2mgの所要量に足りない人が多くいるそうです。原因のひとつに、缶詰（錫めっき）の普及を挙げる人がいます。缶詰保存で、食品の銅が半分が減るという測定結果もあります。

現代的な西欧風の食事は、植物センイと共に、貴重なミネラル・銅まで不足させるのでしょうか。今は健康指向の時代ですので、カパー・ドリンクが売り出されるのではないのでしょうか……。また、従来の素朴な日本型の食事が世界的に普及するのではないのでしょうか。

銅の衛生学的研究 (2)

毎日の摂取量は30~40mlです。この結果、体重曲線からいうと、発育に影響を与えない限度は塩化第一銅では50~500ppm、第二銅では770ppm、酢酸銅では240ppmです。われわれが毎日飲んでいる水道水の銅の限度は1mg/lです。発育曲線に影響を与えない限度が、酢酸銅で240ppm、銅として80ppmですから、この量は水道水の限度の約80倍に相当することがわかります。

家兎では中性酢酸銅を用いて、これを固型飼料中に0.5%、0.1%、0.02%にまぜ、これを用いました。実験では1群を15匹とし、対照は10匹、したがって全動物55匹について1年~2年その病理変化を調べました。家兎は1日約100gの固形飼料を食べるので毎日500mg、100mg、20mgの酢酸銅を食べることになります。この結果、0.02%群では肝臓など病理変化はなく、0.1%群でも肝傷害像は認められませんでした。0.5%群には明らかな肝傷害像が認められました。その他、腎臓、副腎、脾臓、心臓、肺臓などについては特別の所見は認められませんでした。

以上の実験結果をまとめますと、0.5%以上という大量の銅を投与することは、肝硬変に連なる一連の肝傷害変化を惹起させます。家兎の場合これらの変化が認められる下限は10mg/kg（銅として）です。これは人間の体重を60kgとすると、銅として0.6g以上を毎日摂取した場合に相当します。」

一方、銅の大量投与による変化と関連して、銅製錬工場で長期にわたり働き、銅を多量に摂取している人に何等かの異常があるかを調べたが、工場の従業員の肝臓等の異常はなく、就業年数にも関係なく銅産業には職業病がないことが科学的に立証されている。

この研究は3年間にわたる長期動物実験の結果から、銅と緑青問題について、「実験は何回か繰り返し行ったが、その結果にあまり大差はなく、ただ言えることは、緑青の中毒は緑青中に含まれている砒素や鉛のためで、銅塩が何であろうと、従来考えられていた恐ろしい猛毒であるという認識は間違いで、銅・緑青の毒性は心配に値しない」と結論付けている。

日本銅センターでは、昭和49年10月からあえて再び銅の衛生学的研究実験を行うことを決め、東京大学医学部衛生学教室和田助教授（現教授）のもとで、研究実験が開始された。以下、この時の研究報告書の一部を抜粋し紹介する。

わが国では以前から銅の錆である緑青について“緑青は猛毒”であるとの妄信があり、銅の錆に対する認識は、砒素や昇汞のそれに匹敵するほどの強い恐れとなっている。かなりの知識人の間にもこの考えは根強く残っている。そのため、われわれが日常接触する各種の銅製品から生成される、「青色化合物」や「緑青」に対して、いたずらに不安感を持つ原因となっている。しかし、緑青を含む銅化合物の毒性はどの程度のものか、また、毒性とは何なのかを示す科学的な根拠ははっきりしていない。

銅化合物を経口的に摂取した際の急性毒性はどれほどのものであろうか、緑青は実際に猛毒であろうか、また、銅化合物を長期にわたって摂取した際にどのような生体影響がみられるのだろうか。銅が身近にある金属であるだけに、その安全性を科学的に調べ、衛生学的に検討してみることは非常に重要なことと思われる。

【急性経口投与】

いろいろな化学薬剤等の急性影響をみる一つの尺度として、50%致死量（LD50）というものが用いられる。実験動物に投与する試料の量を段階的に多くしていき、ある投与量がちょうど動物の半数を致死せしめる時に、その投与量をLD50と呼ぶ。LD50は、使用する動物の種類、性や月齢、投与の経路、生死判定までの時間など、種々の条件によって変わってくる。したがって、LD50の大小によって急性毒性の程度を比較するためには、あくまでも同一の条件で求められた値について比較す

る必要がある。一般には、段階的に設けられた投与量ごとに、各群10匹の動物に投与し、48時間後の生死を判定した上で統計的にLD50が求められる。

LD50値を知ることにより、われわれは急性毒性について他の化合物と比較したおおよその強さを理解することができる。また、長期投与実験を企画する時の投与量を決める参考となる。

さらに、急性毒性試験では、各々の銅化合物試料について、その人工胃液、人工腸液に対する溶解度が調べられた。経口摂取された試料が生体に作用するためには、まず消化管から体内に吸収される必要がある。吸収されるためには消化管内で溶解した状態で存在しなければならない。そこで、急性毒性の大小を調べると同時に、人工胃液、人工腸液に対する溶解性を調べた。

試料

1. 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2. 塩化銅 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3. 塩基性酢酸銅 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
4. 塩基性硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
5. 塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
6. 塩基性塩化銅 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
7. 緑青1 (身延)
8. 緑青2 (川越)
9. 金属銅粉末 Cu

投与方法

上記の試料を生理的食塩水に加えて10%の溶液ないし懸濁液とし、これを倍数希釈して6段階の濃度とし、各試料各濃度段階ごとに10匹1群としたマウスに、マウス体重10g当り0.1mlずつ胃ゾンデを用いて強制投与した。したがって投与量はマウス体重kg当り換算して1,000mg, 500mg, 250mg, 125mg, 62.5mg, 0g



実験試料 (緑青粉)

となる。使用したマウスは市販の体重20g前後の雄マウスである。

結果

1. LD50

LD50値 (マウス, 経口, 48時間および1週間) を表-1に示した。LD50は硫酸銅, 塩化銅で比較的小さく, 各々200mg/kg, 295mg/kgであった。これに対して天然緑青1 (身延), 天然緑青2 (川越) のLD50値は, 各々840mg/kg, 1,010mg/kgで比較的大きかった。金属銅粉末のLD50値は, きわめて大きく, 実験的には全個体致死の投与量を求めることができなかった。天然緑青のLD50値が, その成分であり塩基性炭酸銅より大であることが注目される。

各試料のLD50値に従い, 急性毒性の大きいものから小さいものへ, すなわちLD50値が小から大の順に並べてみると大体下のような順序になる。

注 下記は左から右に毒性が小さくなることを示す。つまり, 天然緑青の毒性は薄いことがわかる。



2. 人工胃, 腸液への溶解度

酸性の人工胃液 (pH1.2) に対しては銅粉末の7%を除いて, いずれも高い溶解度を示した。塩基性酢酸銅の91%が最高, 塩基性塩化銅の61%が最低であり, 化合物間に特に差は認められない。

アルカリ性の人工腸液 (pH8.3) に対しては, 化合物の差が大きく, 塩化銅 (36%), 硫酸銅 (8%) が比較的溶解した他は, 全般に難溶であった。塩基性炭酸銅, 塩基性塩化銅, 緑青1, 緑青2, 金属銅はいずれもほとんど溶解しない。

【長期投与による生体影響】

銅化合物を長期にわたり比較的少量ずつ摂取した場合の, いわゆる慢性影響をみるために, マウスを銅化合物を含む飼料で一生飼育し, その間, 銅摂取の影響を, 1)成長率, 2)生存率, 3)妊娠と出産, 4)病理組織像, 5)組織

への銅蓄積, 6)肝蛋白への銅分布, 7)肝蛋白SH基量の諸点, について観察した。

結果

長期投与による慢性的影響をみる実験研究も, 急性経口投与とほぼ同じ方法で行われた。その結果, 1)成長率も特に悪影響を及ぼす問題は観察されず, 2)生存率も長期投与による生存期間の短縮という悪影響も認められなかった。3)妊娠と出産についても, 妊娠率, 平均胎仔数, 胎仔の異常の有無など, 銅の高濃度投与群においても対照群と差はなく, 経口摂取銅の影響はないものと思われる。4)病理組織的所見においても, 肝・腎・脾・小腸・脳・精巣などの内, 肝に軽微な所見が認められた他はまったく異常がなかった。5)組織の銅蓄積。6)肝蛋白への銅分布, 7)肝蛋白SH基量の諸点等詳細については, 日本銅センター発行の「続々銅の衛生学的研究」を参照してほしい。

まとめ

緑青の主成分として知られる塩基性炭酸銅, また硫酸銅をCuとして400ppm, 1,000ppm含む餌でマウスを一生飼育してみたが, 成長率・生存率・妊娠・出産などへの障害作用は観察されなかった。しかし, 1,000ppm投与群では肝における銅蓄積が認められ, わずかであるが肝の病理変化の所見があった。銅の主な蓄積部は肝であるが, 400ppm投与のマウスでは, 1年以上の飼育時でも銅の蓄積は見られなかった。この程度の摂取レベルでは, 吸収や排泄の段階における調節機能が働いて, 生体内の銅レベルを一定に保つ作用が十分働いているものと思われる。今回行った実験でみる限り, 400ppmと1,000ppmの間に蓄積をおこすかおこさないかの臨界レベルが存在するのではないかと思われる。

以上の結果は, 昭和51年(第46回), 昭和52年(第47回)の2回にわたり日本衛生学会で発表されている。



顕微鏡で見た赤血球

■表-1 溶解度と毒性の関係

銅化合物	LD50 (経口,48時間) (mg/kg)	人工腸液溶解度 (%)
硫酸銅	200	8
塩化銅	295	36
塩基性硫酸銅	330	3
塩基性炭酸銅	540	0
塩基性塩化銅	690	1
塩基性酢酸銅	760	3
緑青(1)	840	2
緑青(2)	1,010	4
金属銅粉	>4,000	0

厚生省が実施した実験研究

昭和59年(1984)8月7日, NHK-TV朝のニュースワイドは, 多くの視聴者の耳目を引き寄せた。

その日の主なニュース項目を流すテロップの中に, 緑青の毒性に関する事項が含まれていたからである。

ニュースの本体は, 関東地方では7時36分から約4分間にわたって流され, デパートの銅製品売り場から始まって, 銅器の緑青, 国立衛生試験所での実験の紹介, データについての見解といった順序で進み, 従来流布されていた「緑青猛毒説」が誤ったものであることが, 厚生省(現厚生労働省)の見解として明らかにされていった。

さらに当日の朝日, 毎日, 読売の新聞の, 朝刊でもこのニュースを大々的に取り上げた。毎日新聞は第三面のトップで, 六段抜きの見出しをつけ, 「緑青は猛毒」濡れ衣だった一厚

生省の研究で分かる、とした。また、朝日新聞と読売新聞は、第二面の位置に三段見出しで報道した。

朝日は、「緑青は猛毒」の常識破れる、と見出しをつけ、読売は、緑青の毒は強くない—健康に支障ありません—厚生省の研究、となっている。

これらの記事は、共通して実験データを伝え、緑青が毒物や劇物に含まれるような有害物ではないことを明らかにしている。

そして、翌8日付けの朝刊では、日本経済新聞、日刊工業新聞、日本工業新聞などの全国紙と業界専門紙にも同内容の記事が掲載された。

こうして、緑青の安全性が厚生省によって公的に認知されたことが、全国的に明らかになった。

さらに、8月11日日本経済新聞に十段ブチ抜きで日本銅センターが広告を掲載した。広告内容は、小学館発行の『国語大辞典』から“ろくしょう”の項目を大寫しに拡大し、“あなたは、どう習いましたか。どう教えてますか。”と読者の目を引き付けるコピーを並べている。

このようなマスコミの大々的な報道に対して、日本銅センターには数々の反響が寄せられた。

40代のある主婦は「とんでもない誤解をしていたことが分かりました。でも、どうして今までこんなだじなことが解明されなかったんでしょうか」と、専門的研究の遅れに疑問



昭和59年8月7日放送のNHK-TVニュース映像



昭和59年8月7日各紙朝刊記事

を投げかけていた。

60代の男性は「緑青が毒だということを学校で習った覚えはない。戦前はずい分、家の中に銅の食器や鍋があったのだから、緑青が毒と分っていたなら、そういったものは使われなかったと思うんです。ところが、実際には結構使っていましたからね。いったい、どういう事情で猛毒だなんて説が出てきたんでしょうか」と語り、猛毒説は、昔から誤解であることを実感的に分っていたという。

このほかにもさまざまな意見や感想が寄せられ、デパートやキッチン用品売り場の担当者からも「詳しいデータを教えてもらいたい」という要望や問合せが次々に寄せられた。

厚生省の研究と東京大学医学部の研究

新聞に発表された厚生省の研究は、昭和56年度から三カ年かけて行われたもので、戸部満寿夫・国立衛生試験所毒性部長を班長とする「銅酸化物の生体に及ぼす影響に関する研究班」が実験研究に携わった。



研究班長を務めた
戸部満寿夫医学博士

実際の研究は、戸部班長のところの国立衛生試験所と、国立公衆衛生院（担当・藤田昌彦衛生薬学部長）、東京大学医学部衛生学教室（担当・和田攻医学部教授）の三カ所で分担して行われた。

衛生試験所では、緑青の主成分である塩基性炭酸銅を用いての、急性および慢性毒性試験を行ったが、実験に使ったラットのLD50値は、経口投与で体重1kg当たり雄が1,350mg、メスが1,495mgであった。LD50値は、実験に使った動物の50%が死亡するに至る作用量の値で、この数字が多い程毒性が低い。

例えば、猛毒といわれる青酸カリのLD50値はたったの10mgである。これと比べても、いかに塩基性炭酸銅の毒性が低いかがわかる。

いつまで続く

情報化社会というのは厄介なものです。一見、迅速、公平、正確で、誰もが恩恵を受ける現在の暮らしぶりを表しているようですが、良く考えれば、過不足なくあらゆる側面から生活への利害を正しく評価してくれる、まるごと総量の情報があるわけがありません。

新聞記事にしても、テレビ解説にしても、読者、視聴者はいつでも、はたしてそうであろうかと、一步退いて冷静に考える自分を必要とする時代になりました。

先日、毎日新聞の“選歌新唱”というコラムに“希望の色として、緑が与えられたのは当然である”という19世紀フランスの箴言が紹介されました。“緑は銅のさび、緑青の色。希望とは早く酸化して、うまく心臓に毒を盛る感情だから、猛毒の緑青はびたりだという。古来、毒薬の容器の標識には緑色で毒と書く”との短評です。

希望イコール毒という等式は、たしかにシニカルな発見でしょう。しかし、皆さんはどう思われますか。筆者はああまたか、と溜息をつきました。社会面の記事でも

科学欄でもなく、平静な日常を象徴する文芸コラムだから困るのです。猛毒の緑青という言葉は、身構えない多くの人に、深層心理を応用した広告のように印象づけられてしまいます。

何度も書いてきました。銅は貴重な栄養成分であること。緑青が毒という考えは日本だけの根拠のない風説にすぎないこと。大型の医学辞典（つまり、こまかい事項まで採り上げている）でさえ、緑青という項目を扱っていないこと。厚生省（現厚生労働省）も、正規にこの事実を認めていること……。

何千年にもわたって利用し、現在も身のまわりに広く使われている銅が毒物だとしたら、おかしいではないですか。寺社や現代建築の屋根が、毒物でおおわれていると考えるのはまともでしょうか。緑青で被覆された銅管からの水を飲んでいるのです。この矛盾。





一日の銅摂取量

また、同じくラットを用いた慢性毒性試験では、12ヵ月間の試験の結果、2000ppmもの高濃度の飼料を経口投与しても、体重増加が抑制されたり、血液中の脂質が低下する程度の影響が見られるくらいで、腫瘍の発生などは認められなかった。

一方、胃液および腸液への各種銅化合物の溶解性と毒性の関係や、臓器とりわけ肝・腎臓への蓄積性および胆汁への排泄とその機序などの解明を担当した東京大学の和田教授は、銅の毒性が腸液への溶解度と関連するとし、マウスへの一生投与実験から、肝臓での銅蓄積は400ppmと1000ppmとの間に限界点があるとの結論を出している。

また、マウスを使った排泄実験では、体重1kg当たり20mgの硫酸銅を皮下注射したところ、1~2日で急速に排泄されることがかった。

国立公衆衛生院の藤田部長は、文献研究のほか、塩基性炭酸銅と硫酸銅の毒性比較や塩基性炭酸銅の長期経口投与による血液・臓器中の金属蓄積度の研究を担当した。

文献研究によると、銅は人間にとって必須金属であり、WHO(世界保健機関)の勧告では、乳幼児で80 μ g(体重1kg当たり)、大人で30 μ g(同上)が1日の必要摂取量となっている。これに対して、日本人は、毎日780~2,540 μ gの銅を摂取しており、必要量を十分満たしている。

また、ラットを使った塩基性炭酸銅の長期経口投与では、2000ppm濃度の飼料を一年間投与しても血中の重金属濃度にはほとんど影響が見られなかったという。

こうした一連の研究結果から、戸部満寿夫研究班長は、総括報告書の最後を「以上、緑青は古来有毒なものとされてきたが、その主成分である塩基性炭酸銅の毒性はさほど強いものとは考えられない」と締めくくっている。

したがって、今回のデータが同一の結果を示したのは、学問的研究というレベルから、当然と言えば当然のことだった。

ただ、東京大学の実験では、その実験動物にマウスを用いたのに対し、今回の実験では主にラットを用いており、それでも、毒性値がほとんど変わらない水準であったことは、銅および緑青の安全性をより確かなものとして保証した結果となっている。

戸部研究班長は、「こうした実験研究がマスコミで大々的に流されるというのは、異例中の異例なんですね。私もTVに映されたり、新聞の取材に応じたりしましたが、まあ、だいたい真意は伝わったと思います。もっとも、NHKで銅製品と直結して構成されたりして『いつから、衛生試験所は銅製品のお先棒をかつくようになったんだ』というお叱りもいただきましたがね。その点は、私どももNHKの構成の仕方に不満がありますが、しかし、この問題は明治以来ずっとなおざりにされてましたんで、このへんできちんとしたデータを出しておく必要はあったと思うんです。ですから、今回の研究発表は、10月(1984年)に開かれる食品衛生学会で発表することになっています。学会発表すれば、学界が認めたことになりますから、今後、厚生省がこの研究結果を行政指導に反映する時に重みがつくんじゃないですか」と語り、長年の懸案事項解



国立衛生試験所

決に肩の荷を降ろした感じであった。

「安全だから、緑青をどんどん食べなさいと言ってるわけではないんですよ。本来的には、銅食器などに緑青をわかすような家庭というのは、衛生的に問題ありという証明なんです。緑青の毒性をウンヌンする前に、まず、そうしたものがわからないように、身の回りや

家の中を清潔にするように心掛けるべきなんです。そういう意味では、緑青はいわば、衛生面のインディケーター（指針）と考えられるわけですし、もしナマけて緑青がわいてしまったら、それをとって使えばいいんです。それが生活の智恵というものです」と締めくくってくれた。

アルツハイマー病が銅イオンで治る!?

2001年4月2日の日本経済新聞にこんな活字が踊りました。「アルツハイマーの病変たんぱく、銅イオン投与で抑制」

甲南大学の杉本直己教授がアルツハイマー病の際に脳内に沈着するたんぱく質の生成を、銅イオンを投与することで抑制する実験に成功したのです。治療法として人間の身体に銅を投入するのは難しいですが、この原理を応用した医療品を作るのに役立つものと考えられています。

アルツハイマー病は、正常な状態ならすぐに分解されるたんぱく質が、脳に沈着して固まり、神経細胞を侵すと考えられています。杉本教授はこのたんぱく質に銅イオンを混入させると、銅とたんぱく質のアミノ酸の一部が結合し、たんぱく質の増加を阻むことを確認しました。

杉本教授は実験の成果について、「もともとDNAやRNAに金属イオンがどのような影響を与えるかを考察する一環で、たんぱく質の構造変化も見ようということから始まりました。そこで、たんぱく質に反応する蛍光体の発光強度を調べる方法で、さらに原子間力顕微鏡で確かめました。

すると銅イオンがない場合にはたんぱく質の沈殿が起って線維状のものが出来ます。これに比べ、銅イオンが最初からあった場合には、これがほとんど生まれていない。それで銅イオンがアルツハイマー病のたんぱく質を回復というか、構造を逆向きに戻すことが可能だということを見つけ出しました。また、たんぱく質の沈着が進み、量が増えた後、銅イオンを投入すると、発光強度が大幅に下がることがわかりました。さまざまな金属イオンで実験してみましたが、銅が一番効果が高かったです」と述べています。

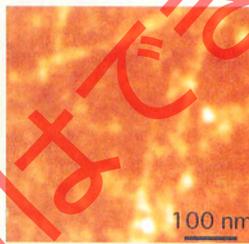
ただし、この研究はまだまだ始まったばかり。アルツハイマー病のたんぱく質の沈殿を抑制できたのは、あくまでも試験管の中でのもの。実際に生体系に適用したときに効果を挙げられるかはまだ未知数です。しかし銅イオンのたんぱく質への抑制効果は、アルツハイマー病ばかりでなく、



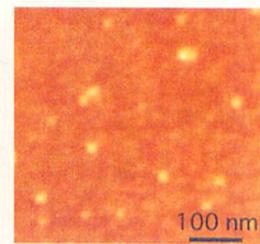
甲南大学教授・ハイテクリサーチセンター所長
理学博士 杉本直己氏

プリオン病、狂牛病、クロイツフェルト・ヤコブ病などにもうまく働くことが確認できています。

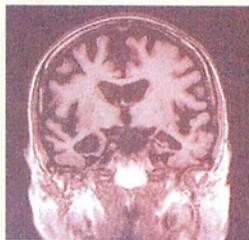
銅イオンがこのようなたんぱく質の構造変化に影響があることがわかったので、これからの展開では、大きな役割を果たすかもしれません。医療の分野で、今後銅がどんなふう活躍するのかますます期待されます。



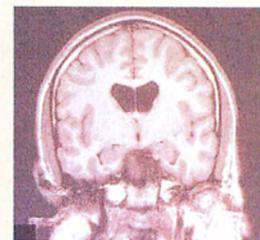
銅イオンがない場合、たんぱく質の線維化が生じている



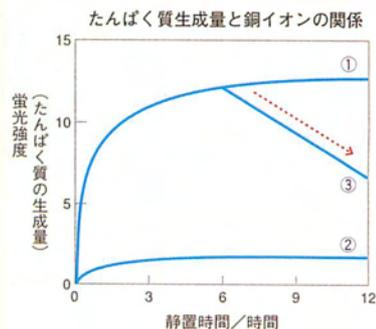
銅イオンがあると線維化が見られない



アルツハイマー病の人の脳



健康な人の脳



① 銅イオン非共存下 ② 銅イオン共存下
③ たんぱく質形成後に銅イオンを添加

5 銅の微量金属作用

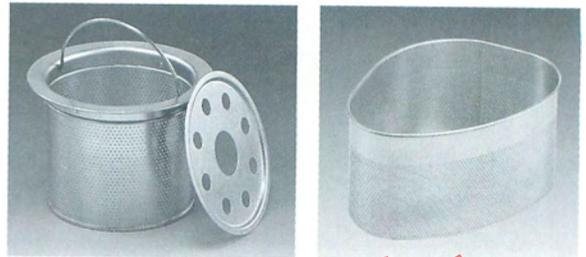
銅の微量金属作用とその効用

私たち人間に限らずあらゆる動植物にとって、銅は不可欠の微量栄養成分である。日頃特に配慮しなくても、私たちは日常各種の食物から適量の銅を摂取しているため、銅の過剰も欠如も生じることはない。しかし、最近の医療技術の発達で、ちょうど生命維持装置のおかげで脳死状態が“あり得る”状態となったように、重症患者への高カロリー輸液や未熟児栄養などが行われるようになると、極めて人工的な状況の中で微量元素不足が目されるようになって来た。

身体を構成する元素で量的に多いのは、水素、炭素、窒素、酸素、燐、硫黄の六元素で、これに次ぐのがカルシウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、塩素、鉄である。ここまでを常量元素と呼ぶ。これが99.9%を占め、残りがいわゆる微量元素で、亜鉛、銅、クロム、ヨードなど約15種ほどが知られている。これらの元素はいずれも重要な生理機能を果たしている。

こうした生理機能とは別に、銅には面白い作用があることが昔から知られている。銅の化合物は、当時は分析できぬほどわずかな分量が水にまざるだけで驚くべき殺菌作用を有する事実が1893年（明治26年）植物学者ネーゲリーによって発見された。この作用は微量作用、極微作用とも呼ばれ、銀や水銀にもあって、微生物や藻類水生生物が微量の銅イオンによって死滅してしまう。

この、金属微量作用については、結核菌やコレラ病原菌の発見、ツベルクリンの発明などで有名な近世細菌学の祖、ロベルト・コッホによって1886年に発見されたという説もある。いずれの説をとるにしても、発見から百年と



微量金属作用を応用した銅バスケット・三角コーナー

経っていないわけである。

この微量作用について積極的な利用を訴えられた元東京通信病院眼科部長の高野安雄医博（現高野眼科医院院長）は「ネーゲリーは、一千万分の一の銅イオンが、あおみどろという藻類を死滅させる作用を発見した。金属イオンの中では、特に銀、水銀、銅の三つにこの微量作用が強い。これらの塩化物の $2\sim 15\times 10^{-6}$ モル液（1モル液は水1ℓに1分子量が溶けた液）は、摂氏37度の状態で、24時間経過するとチフス菌を殺菌する」と述べている。極微量で実に強力な殺菌力を有することがわかる。

高野先生は、日本銅センターの依頼を受けて調べた結果、このような微量作用を知ったということだが、たまたま当時存命中の伝染病研究所の芳我博士の話も聞くことができた。

芳我博士の調査によると、東京中を走り回って車庫入りした市内電車の吊り革から細菌培養を試みた結果、セルロイドや革などには細菌が無数に付いていたが、真鍮製の吊り手には細菌がついていなかったという。

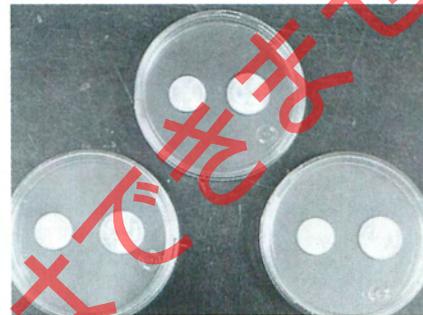
銅の微量金属作用としてよく取り上げられるのが貨幣である。大正年間に、京都帝国大学の松下先生が、紙幣と硬貨（銀貨、銅貨、ニッケル貨）を検査したところ、銀貨と銅貨だけはまったく無菌であったという。

昔から「銅壺の水はくさらない」と言われてきたが、これも銅の微量作用が働いているからである。最近河川や湖、ときには海岸な

どで水質の劣化，温度上昇，悪臭などで大量の魚が死に至ることが報じられている。水質の劣化は生活の“カス”による水の富栄養化が原因で，地球規模の環境問題から身近な生活環境の破壊まで，すべて人間の不注意，不道德さが原因となっている。

こうした生活用水の劣化を少しでも防ごうと，最近銅の微量作用が重視され，その効果が注目されている。例えば茨城県では霞ヶ浦の汚染の4割強は生活排水に由来し，残りは農業，畜産，養魚によるもので工場排水の関与はわずかである。霞ヶ浦を管理する茨城県では，湖の水の汚染を緩和させる目的から平成4年から7年度までに下水設備のない全世帯，約14万戸に銅製の流しバスケットを配布し，台所からの雑排水による水質の汚染を防ぐことにした。銅バスケットを使うことで微生物の活動が抑制され，ぬめりがなくなり，（ぬめりが生じるのは微生物が繁殖している証拠）バスケットの網目を細かくすることができる。したがって雑排水から生じる汚染を低くおさえることができる。この銅バスケットの利用は，すでに新潟や草津（滋賀），玉名（熊本）などいくつかの水道事業者が実用化にふみきり，その結果，雑排水の汚染が4割近く減ったとの報告が出されている。

銅の微量作用の効用は医療関係にも昔から応用されていて，病院で使用する医療器具には，銅・黄銅が数多く用いられている。特に近年ではマスコミでも話題になっているように，設備の古い病院における院内感染が問題になっている。問題となる病源体は，メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）で，抵抗力の弱い高齢者や，手術後の患者に感染し死亡する事例が出ている。こういう病院環境では積極的に銅を利用することで感染を防ぐことが期待される。特に廊下や階段の手摺り，洗面所，手洗い，診察室，手術室，病室などの把手（ノブ）には銅や黄銅製を用いるのが最も衛生的であり，銅の微量作用が十分生かされるところであろう。



微量作用の実験

微量金属作用の実験・10円銅貨・5円黄銅貨，アルミ1円貨を用意し，まず，シャーレの中に入れた寒天の表面にチフス菌を散らします。寒天の表面に散らしたチフス菌の上に，10円，5円，1円貨を置き培養器に入れます。24時間培養器に入れたシャーレを取出し顕微鏡でのぞくと，10円銅貨と5円黄銅貨の下はチフス菌が死んでおり，1円アルミ貨の下はチフス菌がさらに繁殖していることがわかります。（この実験は東京都立衛生研究所で行いました）



あのO-157にすぐれた抗菌効果を発揮

その猛威と混乱により大きな社会問題となった病原性大腸菌O-157。外食産業の売上げが急落するほどの脅威ともなりました。

大腸菌のうちいくつかのものは、人に下痢などの消化器症状や合併症を起こすことがあり、病原性大腸菌と呼ばれています。大腸菌は、菌の表面にあるO抗原（細胞壁由来）とH抗原（べん毛由来）により細かく分類されています。O-157とはO抗原として157番目に発見されたものを持つという意味です（現在約180に分類されています）。

世界保健機関（WHO）専門家の会議では広範な食品が感染の原因で、注意が必要と指摘しています。さらに、これまでの多くは、O-157は夏場に発生していますが、その他の季節にも発生していることから、常にO-157の発生はあるものと警戒し、今後も十分に注意することが必要です。

この脅威のO-157に対して、銅が抗菌効果を発揮することがわかっています。（社）日本銅センターの依頼により行われた、（財）東京顕微鏡院・衛生科学センター（厚生労働省の指定検査機関）による検査で、銅板および黄銅板が病原性大腸菌O-157にきわめて高い抗菌効果が認められるという試験結果が出ました。

試験は、直径9cmの滅菌シャーレに菌を含む寒天培地を凝固させ、そのうえに銅および黄銅各3cmの角板を置き、培養した後、増殖阻止帯と直下の菌発育状態を観察しました。この結果、銅板、黄銅板とも 10^3 CFU/ml菌液の場合、



■銅板の抗菌試験

（使用菌株：病原性大腸菌O-157 供試菌液： 10^3 CFU/ml）

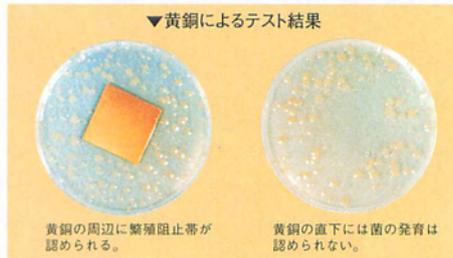
▼銅板によるテスト結果



銅板の周辺に繁殖阻止帯が認められる。

銅板の直下には菌の発育は認められない。

▼黄銅によるテスト結果



黄銅の周辺に繁殖阻止帯が認められる。

黄銅の直下には菌の発育は認められない。

供試体周辺に増殖阻止帯が認められ、供試体直下では菌の発育はまったく認められないという結果が得られたのです。また、比較対照のため同時に行ったろ紙での試験では、すべて増殖阻止帯はなく、ろ紙の直下でも菌の発育は良好という結果が出ました。

以前から、実験で銅貨、黄銅貨が培養したチフス菌を死滅させたり、また銅製の給水管の使用で上水中の一般細菌が減少するなど、銅の微量金属作用（抗菌効果）については高い評価を得ていましたが、病原性大腸菌O-157に対してもその特性を発揮することがわかり、銅の抗菌パワーにますます注目があつまっています。

6 銅管と衛生

銅管の歴史

古代文明の発達には、石器時代・銅器時代を経て青銅器時代に入ったといわれている。石器時代には金属の存在は知る余地もなく、地表や川底に輝く鉱石も特殊な石としか考えられなかったようである。しかし、紀元前6,000年頃西アジアのメソポタミア地域のスメリア人、カルデア人によって緑色のくじゃく石、青色の藍銅鉱が大量に発見され、鉱石と金属を区別する技術も発見された。当時彼等は木材を燃料に生活をしていましたが、偶然にも炉壁の土の中に含まれている鉱石から金属が遊離することを知った。この発見によって彼等は銅分の高い鉱石を浅い穴の中で木材を燃料に採取しはじめた。その後、世の中は次第に進歩し、エジプトのナイル河流域を中心に青銅器文化が栄え、青銅器が生活の必需品として数多く使用されるようになった。

さて、銅の給水管が初めて使われたのは紀元前2,750年頃で、エジプトのアプシルに建設した神殿に銅で作った給水管が使用された事実が伝えられており、その一部の銅管が現在



アプシル神殿に使われた銅管の一部

もベルリン博物館に所蔵されている。

その後、文明が進み古代ギリシャ・ローマ時代の紀元前600～700年頃には、鉄の製錬技術が導入され、銅は一步後退のきざしがみえたが、銅の耐食性・美観など、鉄にまさる特徴が目目された。また、新しい銅合金として黄銅を作る技術が開発されたのもこの頃である。

一方、水道が世界で初めて造られたのは紀元前321年のローマ時代で、ローマ水道（アピア水道）と呼ばれ、上水道だけではなく、農村や田畑にまで水道を築く工事が行われた。古代ローマ時代の遺跡で発見された巨大な石造水道は歴史的にも有名で、当時、細部の配管は木管や鉛管が多く使われ、銅は高級品なので水道用としては水栓・ポンプ・弁などに青銅が使用された。

中世に入り、銅・銅合金の文化はイギリスを中心に栄え、チューデル王朝（1485～1603年）時代には銅の給水管が使用され、ハンプトン・コート王宮（1539年）にも銅管が使用された。

日本では

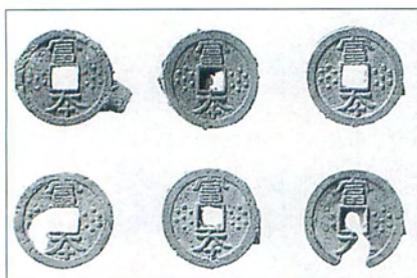
日本で初めて銅が使われたのは紀元前300年頃（弥生時代）といわれている。日本における銅の歴史は、中国大陸から渡来したもので、当時、北九州を中心に銅剣・銅鉾・銅鏡など青銅器文明が栄え、その後、東日本に向けて広まっていった。国内で銅鉱石が初めて産出したのは西暦698年（文武2年）で、708年（慶雲5年）には武蔵国より銅鉞が朝廷に献上されつくられたのが初めての貨幣（和同開珎）だというのが通説であったが、近年、これを25年さかのぼる富本銭が発見され、話題となった。

明治時代にはいって、近代設備による機械化された伸銅工業は、明治3年大阪造幣局で初めてロール圧延が行われるようになった。その後日清・日露の戦役を契機として各種の形状の伸銅品が生産され、管の製造が始まったのもこの頃である。

以降、近年に至るまで銅管は他の素材と比べその優れた特性があることから建築設備配管・エアコンなどの各種の分野に利用されている。



銅鐸



富本銭

建築配管用銅管の利用の沿革

わが国で銅管が建築配管用に使用されたのは、大正12年大阪医大付属病院で給湯用に使用されたのが初めてといわれている。水道用としては東京市水道局が昭和7年に、また大阪市水道局が昭和12年に水道用銅管を採用し、使用を開始した。一般ビル関係では、昭和13年11月に竣工した東京・日比谷の第一生命館に、給水・給湯用に銅管が大量に使用された。

建築配管用に銅管が広く利用されるようになったのは、昭和39年の東京の「ホテル・ニューオータニ」、昭和43年3月に竣工した三

井霞が関ビル（36階建）以降で、わが国における高層、超高層建築の夜明けとして新しい建築技術（柔構造）が開発され、施工の省力化によるプレハブ化などにより、銅管の加工性など各種の特性が認識されるようになった。

その後、今日に至るまでのほとんどの超高層ビルに銅管が採用され、一方キャノン販売幕張ビル・神戸の神鋼病院などの消防スプリンクラー設備配管に銅管が採用された。給水・給湯・排水管およびこれらの銅管は工場加工で半製品化されプレハブユニットとして作業工数の短縮に貢献し、特にパイプシャフトユニットは、これまでのビル配管の革命的工法として使われつづけてきた。

また、皇居新宮殿や迎賓館にも受水槽以下の屋内給水・給湯管のすべての配管材に銅管が使用されている。

一方、一般の生活環境も高層化の時代に入り、各種のマンションをはじめ、住宅・都市整備公団、住宅供給公社などの分譲住宅に広く銅管が採用され、このほかにも銅管は給水・給湯・排水・医療用・冷凍機・空調機器・ガス器具用・太陽熱温水用・床暖房用・灯油用・消火用・スプリンクラー用、スラリー用など各種配管に広く普及貢献している。

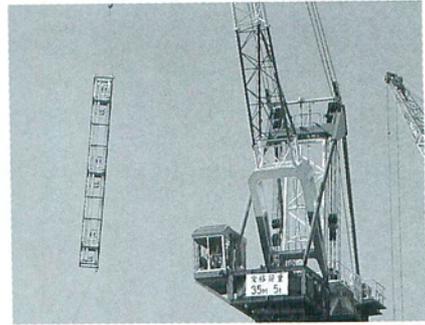
最近では、従来の先分岐工法に比べ、施工性の大幅な向上と効率化をはかり、経済性、耐食性にすぐれ、湯待ち時間が短い、環境にやさしいなど、多くのメリットを持った「銅管ヘッダー工法」が開発されている。また、現場のニーズを実現した火なし工法の「機械式継手」も開発され、銅配管の採用に拍車をかけている。

海外における銅管

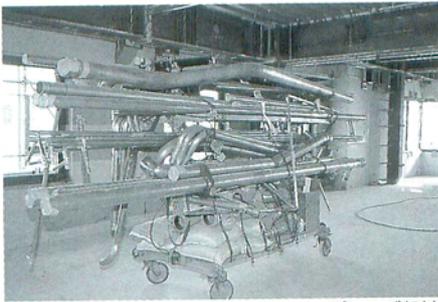
ヨーロッパでは1930年代までは給水・給湯・排水管に鉛管が使われていたが、鉛の毒性問題が生じ、それ以降は亜鉛めっき銅管、そして銅管へと移行してきた。それではヨーロッパ諸国の銅管利用状況を紹介しよう。



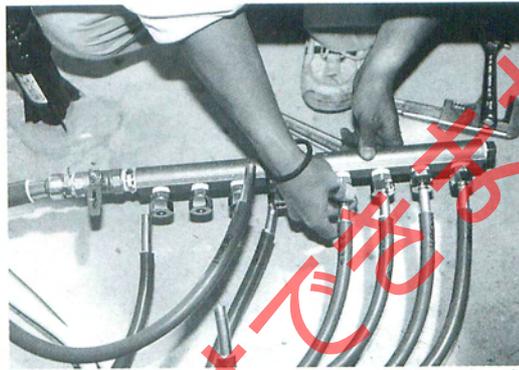
東京・汐留の高層ビル群



パイプシャフトユニットの揚重



プレハブ部材



銅管ヘッダー工法



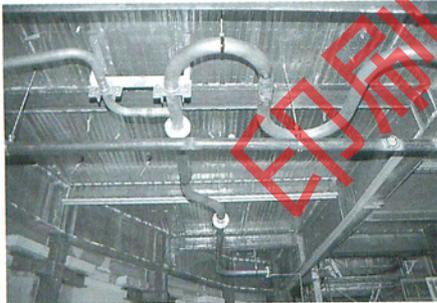
給水配管



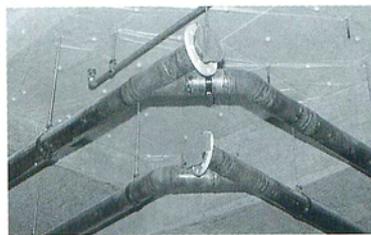
各種機械式継手



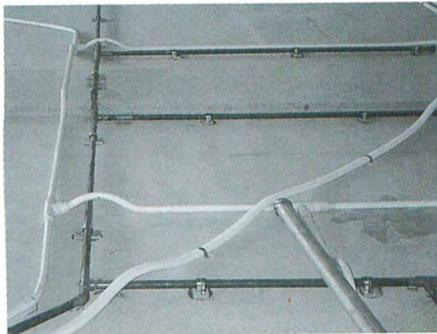
医療用銅管



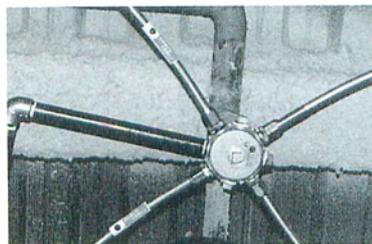
給水配管



スラリー配管



被覆銅管による給湯配管



スプリンクラー配管

銅管と銅イオンの衛生問題

オランダ・イギリス・スウェーデンでは給湯用にほとんど銅管が使われている。給水管は市場の90%以上を銅管が占め、フランスも給水・給湯用のほぼ90%以上が銅管を使用している。ドイツでは配管材料の中で給水・給湯用の約30%に銅管が使われている。比較的使用が遅れているのがデンマークとスイスで、給水・給湯とも5~20%程度。オーストリアでは、ビル用に使われる給水・給湯管はほとんど銅管が使われている。ベルギーではブリュッセル地方で約80%以上銅管が使われている。

イギリスでは小口径銅管の利用が暖房用に目立って多く、ドイツ、スウェーデンでもこの4~5年被覆銅管が暖房用市場に大きく進出し注目されている。ベルギーでは直径22mm以下の銅管が需要を伸ばし、オランダの某セントラルヒーティング設備会社では配管全体の約30%を銅管が占めており、イタリアではコイル用銅管がパネルヒーティングに多数需要を伸ばし、ドイツでもセントラルヒーティング設備配管の約8%が銅管である。

フランスとイギリスでは排水用の2~5%に銅管が使用されており、スウェーデンでは横引の排水管に銅管が使用されている。

以上のようにヨーロッパ各国では給水・給湯・暖房用の銅管が年々多く使用される傾向にあるが、銅管の普及の進んでいるイギリスでは、新築の建物は90~95%、給水・給湯に銅管が使われ、古い設備の改修ではほぼ100%銅管が使用されている。

イギリス以外の各国でも銅管の需要が年々急速に増え、認識も向上している。そして、いずれの国でも共通していえることは、耐食性・施工性、そして衛生的などの点を総合して信頼できる配管材であることを強調していることである。

アメリカ合衆国における水道用銅管の使用の歴史は非常に古く、1920年代の後半から従来より使用されていた銅管、鉛管などに代って銅管が使用され始め、既に約80年以上も経過する。ロスアンゼルスでの大地震にも耐えた実績などから、高層ビル、マンション、個人住宅など広範囲に銅管が使用されている。

どのような種類の金属でも、水と接すると微量の金属イオンが溶出する。銅管の場合も例外ではなく、水質の影響によって微量の銅イオンが溶出する。近代建築のビルやマンション、公団・公社の分譲住宅などの給水・給湯配管に銅管が使用されているが、施工後銅管の内面が酸化されていない時期は微量の銅イオンが溶出し、厨房や浴室・洗面所等で使用する石けんや洗剤等が空気中の炭酸ガスと結び付いて薄青い銅の化合物を生成することが多いのも事実である。緑青と銅イオンはまったく異質のものであることをまず認識し、冷静に青色現象の発生の原因を調べるのが大切な課題である。

銅イオンの衛生問題について、元東京大学医学部・豊川行平教授が行った研究実験をもとに、銅管を使用することによって一時的に発生する銅イオンの不快な青色現象の衛生問題について説明しよう。

銅に接する水が微弱酸性の時に微量の銅が水中に溶けて銅イオンとなる。この銅イオンが場合によっては淡い青色を帯び、その時使用者は青い水が発生したと言う。この水を飲んだ場合、人体に影響するのではないかと疑問をもち、騒ぎたてるが、これはナンセンスである。

研究実験ではまず、各種の濃度にうすめた銅を含む水をつくり、マウスに自由に飲めるようにして、それぞれマウスの発育の状況を調べて見た。その結果は銅が100mg/lより少ない場合、マウスは正常な発育をした。これは現在、水道水で許されている1.0mg/lの百倍濃い水まではマウスにはまったく影響がないという証拠である。

一方、兎を使い飼料の中に各種の割合で銅塩をまぜ、2ヶ年にわたり飼育し、その間に病理的变化と途中で兎を解剖して体内の組織化学的变化を測定した。その結果は、0.1%以上の銅化合物を与えた兎はまったく正常な発育を示した。この0.1%の銅量は成兎で、体重1kgあたり1日約10mgの銅を食べていたことにな

抜群の抗菌力を持つ銅管

給水・給湯をはじめとして、私たちの暮らしを支えるライフラインには、さまざまな種類の配管が使用されています。その配管の抗菌力を比較したところ、銅管は優れた抗菌力を発揮することが実験で明らかになっています。

(社)日本銅センターは厚生労働省の指定検査機関である(財)東京顕微鏡院、食品・環境科学センターに「各種配管材料の抗菌性に関する細菌学的比較」に関する実証試験を委託しました。



この試験は、①銅管、②塩ビライニング鋼管、③ステンレス鋼管、④ポリエチレン管、⑤架橋ポリエチレン管、⑥硬質塩ビ管、⑦ポリブテン管の7種類の管材を用いて実施しました。

大腸菌 (E・coli) を10

万~50万cfu/mlの濃度にし、これを滅菌精製水に加え、長さ500mmの管材検体に入れ、接触時間5時間、24時間、48時間までの菌液を採取して検査しました。菌数は大腸菌用の平板寒天培養を行い、培地におけるコロニー形成数 (cfu/ml) をカウントして決定しました。

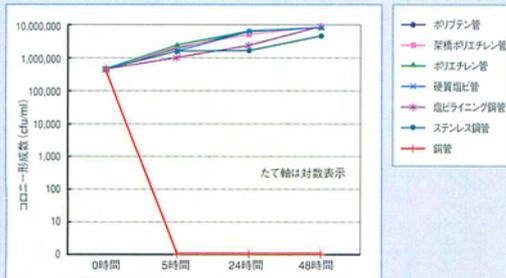
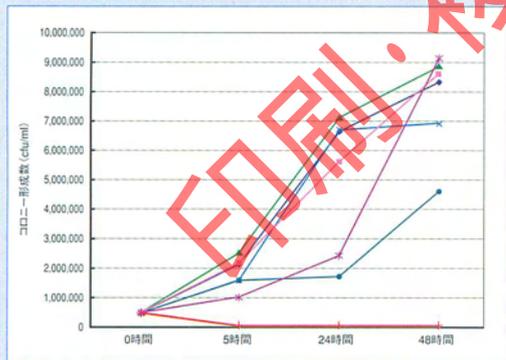
試験の結果、銅管をのぞく各試験体は大腸菌 (E・coli) の生存数低下をもたらす能力はありませんでしたが、銅管を用いた試験結果にはこの作用が認められました。銅管における菌液は当初から5時間までに大腸菌 (E・coli) の生存力のほとんどが失われており、他の管材は逆に増加傾向にありました。

銅管試験体が試験当初の間で既に顕著にその効果が認められた原因として試験水に溶出している銅成分の微量金属作用によるものと考えられます(微量の銅成分は菌には効力を発揮しますが、人体にはなんら問題はありません)。銅管は他の金属およびプラスチック系管材と違い、きわめて優れた抗菌特性をもっていることが、この試験で実証されました。

抗菌力試験用管材サンプル

管種	呼径	寸法	内径	長さ(mm)
銅管	15A	15.88×0.71	14.46	500
塩ビライニング鋼管	15	21.7×4.3	13.1	500
ステンレス鋼管	13	15.88×0.8	14.28	500
ポリエチレン管	13	21.5×3.5	14.5	500
架橋ポリエチレン管	13	外径17.0	12.8	500
硬質塩ビ管	13	18.2×2.5	13	500
ポリブテン管	13	外径17.0	12.8	500

各管材 大腸菌に対する抗菌力試験結果



試験品	接触時間	5時間	24時間	48時間
銅管				
塩ビライニング鋼管				
ステンレス鋼管				
ポリエチレン管				
架橋ポリエチレン管				
硬質塩ビ管				
ポリブテン管				

注) 銅管による菌液の平板寒天培養地の色(薄茶色)は陰性を示し、他の培地は菌から発生した成分と指示薬との反応による発色(ピンク色)を示している。

る。これを人間の場合に仮定すると、体重60kgの人が毎日0.6kgの銅を摂取したことに相当し、これは日常我々が使用している10円銅貨を10日間に1枚食べる計算になる。これらの実験内容は通常我々の日常生活ではおこり得ないことで、この実験から、通常我々が摂取する量の百倍以上の量の銅イオンを毎日とるのでなければ人体にはまったく影響はないと推定される。

溶出量と水質基準

ここで世界各国の上水の水質基準を紹介しよう。

銅の許容量は、国によって0.05mg/l～3.0mg/lと異なっており、わが国では1mg/lと決められている。

しかし、銅は衛生的に何ら問題がないばかりか、生理的に必要なミネラルであることから、許容量を1mg/lとすることに異論も出されている。銅の許容量1mg/lという基準は、衛生面より、むしろ銅イオン量が多くなると、平成5年12月1日施行のわが国の新水質基準でも明らかなように、配管の維持管理における問題と洗濯物や浴槽が青く染まったり、水道水の味が悪くなったりするためとみるべきである。また、鉄、亜鉛の許容量は、わが国で

は、それぞれ従来と同様に0.3mg/l、1mg/lであり、鉛は0.1mg/lから0.05mg/lと基準が強化されている。銅管・銅管および鉛管からの金属イオンの溶出量の一例を表-1に示した。

銅イオンの溶出量は、滞留水の場合0.4～0.8mg/l、流動水の場合0.02～0.06mg/lであり、銅管や鉛管からの鉄・鉛溶出量より少ないことがわかる。鉄イオンの溶出量は許容量0.3mg/lをはるかに超え、鉛についても、許容量を超える場合がみられている。

銅管から溶出する銅イオン量は、水質、水温、水の滞留時間によって変わり、また、銅管の使用期間が長くなるにつれて少なくなるという性質がある。

水質と銅イオン溶出量

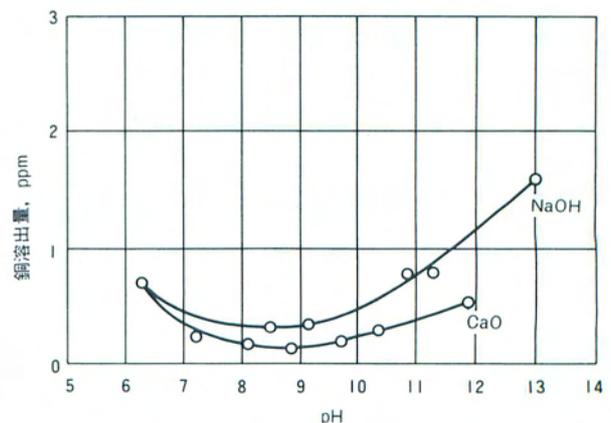
水のpHと銅イオン溶出量との関係を図-1に示した。これによると、pH8～9の場合、溶出量が最も少なく、pH7前後においても溶出量はそれほど多くない。わが国の一般の上水は、pH6.5～7.5であることが多く、銅イオンの溶出量が1mg/lを大幅に上回ることはほとんど考えられない。しかし、地下水や鉱山の排水あるいは特殊な河川水などで、pHが著しく低い場合には、銅イオンの溶出量が多くなることもある。

■表-1 銅管、銅管および鉛管における滞留水および流動水へ溶出する各金属イオン量の比較

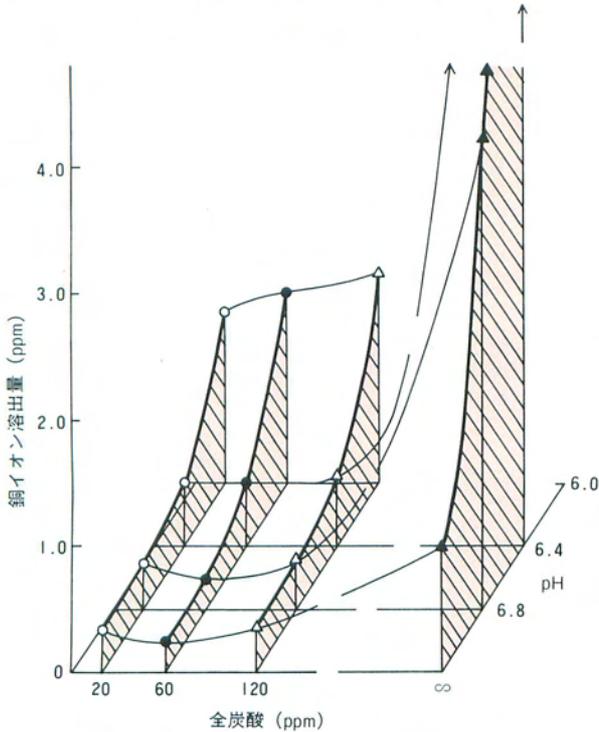
管 No.	水温 ℃	各金属イオン溶解量, ppm					
		銅管		銅管		鉛管	
		満水	流動水	満水	流動水	満水	流動水
1	20.8	0.53	0.02	24.0	4.0	0.65	0.29
2	19.5	0.66	0.06	24.0	4.0	0.62	0.04
3	19.5	0.47	0.02	19.0	6.0	0.76	0.08
4	18.0	0.61	0.05	25.0	6.0	0.78	0.04
5	20.5	0.73	0.02	25.0	2.0	0.88	0.01
6	18.5	0.73	0.04	20.0	6.0	0.92	0.01
7	19.3	0.64	0.03	21.0	6.0	1.01	0.01
8	19.0	0.46	0.03	19.6	3.9	0.30	0.02
9	18.8	0.67	0.02	19.6	5.9	1.50	0.06
10	19.0	0.82	0.05	33.9	11.6	1.19	0.21

(各管の内径:13mmφ,長さ:10m,溶水:24時間,流動水:放水後30分)
注) このデータは、すべて同じ条件で得た結果。

■図-1 銅の溶出におよぼすpHの影響



■図-2 全炭酸、pHの変化による銅の溶出量

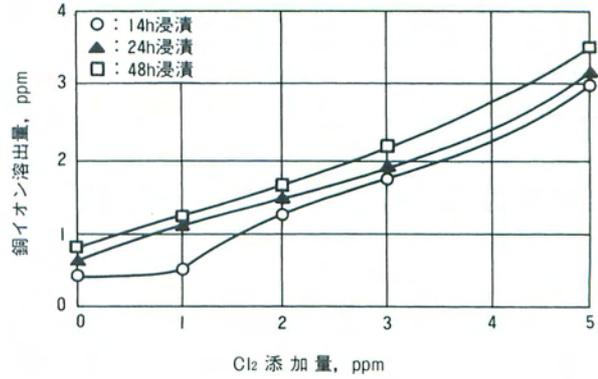


この対策としては、アルカリ性の物質、例えば焼石灰 (CaO) や苛性ソーダ (NaOH) またはその他のソーダ塩 (Na₂CO₃やNa₂PO₄など) を添加してpHを高くすることが有効である。

水の中には空気中の炭酸ガスと平衡して、CO₂が溶解している。水中のCO₂の一部は、遊離炭酸 (CO₂ + H₂CO₃) として存在する。この遊離炭酸の多いとき、銅イオンの溶出量は多くなる。全炭酸およびpHと銅イオン溶出量との関係を図-2に示した。

pHが低く、全炭酸が多いとき（遊離炭酸が多くなる）溶出量の多いことがわかる。また、全炭酸が少ないときには、時間の経過により銅イオン量が少なくなる傾向にあり、全炭酸が多いときには、銅イオン量は減少しないことがわかる。このように遊離炭酸は銅イオンの溶出を長時間持続させる作用を持っており、このことは銅が溶出するときに水のpHが高くなる反応を炭酸が中和することと関係がある。わが国の上水の遊離炭酸は10mg/l（全炭酸にして50mg/l程度）以下であることが多く、銅イオン溶出量が1~2mg/lを大きく超えることはない。地下水などにおいてpHが低く、遊離炭酸の多いものがある。このような場合、銅

■図-3 銅イオンの溶出におよぼす塩素の影響



イオン溶出量を少なくするためには、アルカリ性の物質を添加するかあるいは、気ばくにより炭酸ガスを追い出して、pHを高くすることが有効である。

上水には、滅菌用として塩素が加えられている。遊離塩素の量は、水質基準によれば0.1mg/l以上となっており、実績では1~2mg/lになることもある。図-3に示すように遊離塩素も銅イオンの溶出量を増大させる。しかし、遊離塩素の量が1~2mg/lとしても、銅イオンの溶出量は2mg/l以下になっている。

硫酸イオンと塩素イオンは、各種金属の腐食を促進することが知られている。しかし、わが国の上水の場合、硫酸イオンは10~70mg/l、塩素イオンは5~50mg/lであることが多く、この程度であれば銅イオンの溶出量にはほとんど影響を与えない。

温度の影響

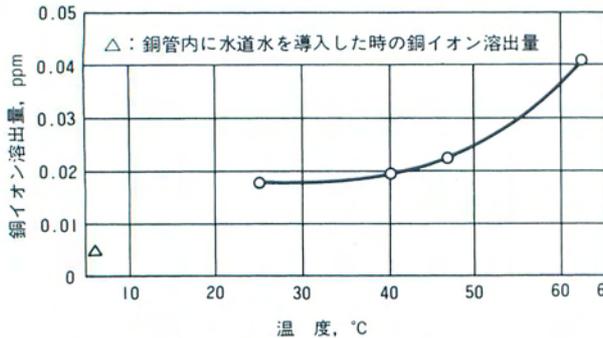
流動状態における水の温度と銅イオンの溶出量の関係を図-4に示した。

流動状態においては、温度が高いほど溶出量が多くなる。ただし、多いといっても60℃で0.04mg/l程度で、このように温度が高くなるほど溶出反応が多くなるのは、温度が高いほど溶出反応が速く進行するためである。

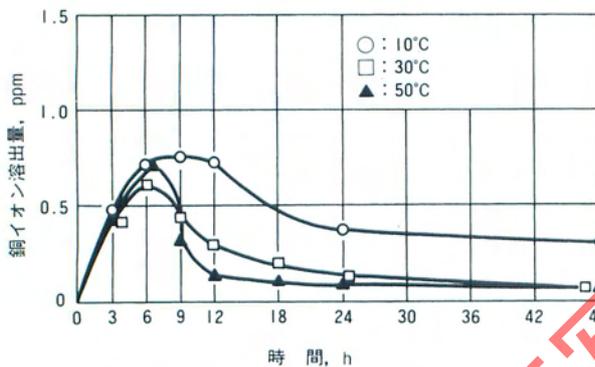
ところが、滞留状態においては、図-5に示すように傾向が少し異なっている。この場合、温度が高いほど銅イオンの溶出量は、0.6~

0.7mg/lの最大値に早く達し、その後減少するの速くなる。溶出した銅イオンは、滞留中に再析出反応が速く進行するためである。

■図-4 温水を銅管内に導入した際、銅イオンの溶出におよぼす温度の影響（銅管：内径10mmφ×長さ1m、流速：1m/sec）



■図-5 銅管内に水を充填した時、銅イオンの溶出におよぼす水温と湛水時間の影響



滞留時間の影響

前述のように、一度溶出した銅イオンは、滞留中に再析出する。すなわち、滞留時間が長くなっても溶出量がどんどん多くなっていくわけではなく、逆に減少する。このため、かなり長時間、水が滞留していた場合でも、銅イオンの溶出量は1mg/lを大幅に超えることはない。

銅管内に長期滞留していた水を放水する際の銅イオン量におよぼす滞留時間と放水量との関係を図-6に示した。

これに見られるように、ごく初期の水にはかなり多くの銅イオンが含まれることがある。多いといっても、38時間も滞留した場合でさ

え1.9mg/l程度で、また、少量の水を放出した後は、銅イオン量は微量となる。

この程度の銅イオンは衛生上問題はなく、心配であれば、朝一番に用いる水をバケツ一杯程度雑用水に用いるか、排水してしまうと良い。

銅管の使用期間の影響

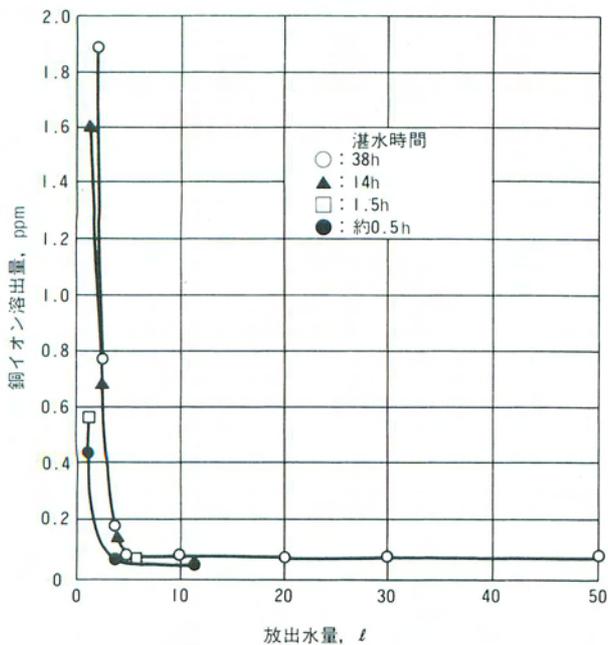
銅管の内面が新しい時には、光沢のある金属地肌を持っている。このような状態のときには、銅イオンが溶出しやすいが、銅管の中を水が繰り返し流れることによって、内面が徐々に酸化され、亜酸化銅（Cu₂O）の皮膜が形成される。この亜酸化銅には銅管の内面を保護する作用があり、また、その上に塩基性炭酸銅（Cu₂(OH)₂CO₃）等が形成されて保護皮膜が強化される。このように使用期間とともに保護皮膜が形成されると、銅イオンはほとんど溶出しなくなる。

ここで、数年間使用された銅管に水道水を滞留させたときの銅イオンの溶出量を図-6に示した。使用頻度の多かった銅管の場合、放出初期でも銅イオンは0.2mg/l程度しか溶出しておらず、銅管の内面に保護皮膜が形成されたものと思われる。一方、ほとんど使用されていなかった銅管の場合、放水初期には1.6mg/lの銅イオンが溶出しており、保護皮膜の形成がまだ十分でないものと思われる。

銅管の中に保護皮膜が形成されて銅イオンがほとんど溶出しなくなるまでの期間は、一般的には、数週間から数カ月であるが、水質によっては、1~2年ということもある。一部地下水などのように、pHが低い水の場合には管の内面に安定した保護皮膜が形成されにくく、銅イオンが溶出し易い状態が長く続くことがある。このような場合には、気ばくまたはアルカリ性の物質により水質処理することが有効とされているので、銅管メーカーと相談したほうが良い。

また、前述のように、通常の水道水の場合、

■図-6 数年間使用された銅管に水道水を充填した際の銅イオンの溶出に及ぼす湛水時間と放出水量との関係



銅イオンの溶出量は使用期間とともに徐々に減少していき、浴槽や洗濯ものなどが青くなることがあったとしても、それは一時的な現象であり、日時が経つにつれてほとんど見られなくなる。

青い水の正体は

給水や給湯配管に銅管を使用したビルや一般家庭で、「水やお湯が青くなって困る」とか、「青い水が出た」という問題を提示されることがある。このような事例を過去に詳しく調査してみると、水やお湯が青着色している事例はほとんど確認されない。一般に溶出した銅イオンの量は $1\text{mg}/\ell$ 程度の低い値で、こういう問題を提示された現場の水を透明のガラスのコップに入れて見ても青着色している事例はまったくない。溶け出した銅イオンのために水が肉眼で青く見えるには、約 $100\text{mg}/\ell$ 以上の銅イオンが溶出した時に初めて確認される程度である。

水が青く見えるのは水の持つ性質で、湖や海の色を青く表現することと同じで、光の屈折によるもので、銅管から溶出した銅イオンの量で水やお湯だけが青く見えるのではなく、海の水が太陽のもとで青く見えるのと同じである。その証拠に、銅管だけでなく、塩ビライニング銅管の水でも浴槽に貯めてみると水

青い水への不安

透明な大気に青い海、青い湖といえは、誰も汚れない自然の美しさを思うかべます。空や海は青色の波長をもつ光をよけいに反射するからです。一方、家庭の中であって、給水管から青い水が出たらどうでしょうか。まずは危険なのではないかと警戒するでしょう。

銅の給水管を使う家では、時々、白いタイルの浴槽や陶製の洗面台のちょうど蛇口の下あたりが青くなることがあります。これを見て、いつも青い水が流れ出ていると錯覚しても無理はありません。浴槽に水を張れば、もともと水は淡く青っぽく見えて当然ですが、これに青い水の思い込みが重なると、家の蛇口からはいつも青い水が出ている、これで大丈夫かと心配になります。

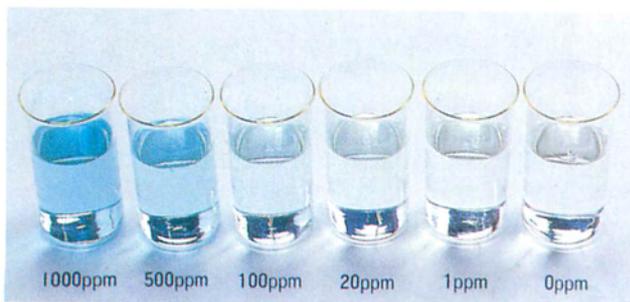
調べてみると、実は青い水ではないのです。ガラス容器の中の水が肉眼で青く見えるのは、ごく鋭い人が背景に白紙を置いてじっくり比較しても、数 $10\text{mg}/\ell$ 以上の銅が溶けている場合です。現実には、こんなことはありません。



飲み水の基準で、銅イオンの濃度は $1.0\text{mg}/\ell$ 以下と決められていますが、ほとんどの水道水はこの約100分の1くらい、銅の給水管を使ってもせいぜい $0.1\text{mg}/\ell$ の銅を含む程度です。 $0.1\text{mg}/\ell$ の銅を含む水を 1ℓ 飲むと 0.1mg の銅を摂取することになりますが、これは食物から

摂取する量の約20分の1ほどにすぎません。青い水に神経質にならないで下さい。

ところで、銅のサビの緑青も実はほとんど害は無いのですが、不当に恐れる人が多いようです。青い水とあわせて、一般に青い飲食物を避ける原因は何でしょうか。人類は遠い祖先から実った穀物、熟した果実を主要な食物として来たので、暖色だと安心するのではないかと想像していますが、不思議なことです。



銅イオンは500mg/ℓ以上溶出しないと肉眼ではっきり色として見ることはできない

の深さが増すに従って、青色に見える。特に最近の浴槽はホーローやポリエチレン製のものが多く視覚的に水や湯が青色に感じるだけのことである。

青い水といわれる原因は

それでは銅管による水やお湯だけがどうして「青い水」といわれて騒がれるのだろうか。その背景には緑青が毒だという潜在的意識が働いているからではないかと考えられる。

銅管を使用したビルや一般住宅で青色問題を提示された事例を調べてみると、水質などの影響でごくまれにタオルや浴槽などが部分的に青くなっているのが見られる事例もあるが正体は微量に溶けた銅イオンが、石鹸や垢に含まれている脂肪酸などと反応し、青色の不溶性銅石鹸を生成し付着している。また、蛇口下のタイルの目地や洗面器が部分的に青色を帯びることもある。蛇口下のタイルの目地などが青くなると、あたかも青い水が常時出ているように考えられるが、これは蛇口から落ちる少量の水滴がタイルの上で時間の経過により蒸発し、わずかに含まれている銅イオンが濃縮されて緑青のような水に不溶の銅塩を生成するためである。

銅管で配管した蛇口下のタイルが、微量の鉄分の溶出で茶褐色になったり、タイルが茶色に染まることと同じ現象である。しかし、銅の青色は緑青との関連からアレルギー的反応を持つ人が多い。反面、鉄の赤サビについては全く無関心である。これは長年にわたる生活環境や習



微量の銅イオンが石けんなどの脂肪酸と反応して青くなる

慣の違いで、日本人は青色や緑青に敏感であるためと思われる。アメリカやヨーロッパではまったく逆で、鉄のサビを嫌う。東京オリンピック開催時に間に合わせるために建築された東京の国際的なホテルでは、当初銅管を使わず銅管を採用し、数年で給湯水がサビで茶褐色を帯び、海外からの宿泊客が敬遠したため、その後銅管に全部取り替えている。

浴槽や布地が青くなったら

銅管を配管したビルや一般住宅で、銅管がまだ新しい時期に、銅イオンの溶出によって浴槽や洗面器類またタオルなどが青くなったということが稀にある。この際の応急的な処置として、次のような方法で除去することができる。

1. 原因：給湯器および配管（銅管使用の場合）から溶出したわずかなCuイオンと脂肪酸（身体から出たもの）または浴用石鹸の脂肪との反応によって生じた「銅石鹸」が、空気中の酸素、炭酸ガスとさらに反応して青い色を呈したものである。
2. 除去方法：市販のものではマジックリンフォームまたはマジックリンをスポンジに付けてこすれば除去できる。バス専用のもは、比較的軽い汚れを対象にしているの、台所の油污れ専用のもがよい。
3. 銅（Cu）イオン：飲料水の水質基準では、1.0ppm（mg/ℓ）以下となっている。給湯水の場合通常0.2～0.4ppmだがこの程度の濃度でも、銅石鹸の反応は起こる。なお、数日間留

レジオネラ菌に対しても抗菌力を発揮

銭湯や温泉施設等でレジオネラ菌に感染し、命を落とすというショッキングなニュースが世間の耳目を集めました。最近では宮崎県内の温泉施設で7人が死亡、200人以上が感染するという大規模な事件(2002年7月)や、石川県の公衆浴場で死亡者がでる事件(2003年2月)など、レジオネラ菌が猛威をふるいました。

レジオネラ菌はもともと自然界の土壌や淡水に棲息する細菌で人から人への伝染はなく、おもな感染源はクーリングタワーの冷却水、循環式浴槽、給湯設備、加湿器、温泉などの人為的環境水やガーデニング用堆肥などです。

このレジオネラ菌に対しても、銅がきわめてすぐれた抗菌力を発揮することが(社)日本銅センターから実証試験の委託を受けた(財)北里環境科学センターより発表されました。

実験に使用された菌は、レジオネラ属菌の中で感染源として最も報告例の多い「*Legionella pneumophila* ATCC 33153 (血清型1)」で、実験は二つの方法で行われまし

た。一つは抗菌効果を試す実験で、水道用配管として使用されている銅板、ステンレス板、塩化ビニル板に菌液を滴下し、培養後の発生集落数を測定しました。その結果、試験片1枚あたり50万から60万CFUいた菌が銅板では1,000CFU以下に大幅に減少しました。一方ステンレス板、塩化ビニル板では、15万から19万CFUと、ほとんど減少がみられず銅板の高い抗菌効果が認められました。

次に、銅イオン濃度と作用時間の関係を調べる実験では、濃度を段階的に変えた銅イオン溶液に菌液を接種し、3時間、6時間、24時間、4日間ごとに作用させ、培養し発生集落数を測定しました。その結果、濃度と作用時間に比例して抗菌効果が高くなることが確認されました。



銅イオン溶液の殺菌抗力試験

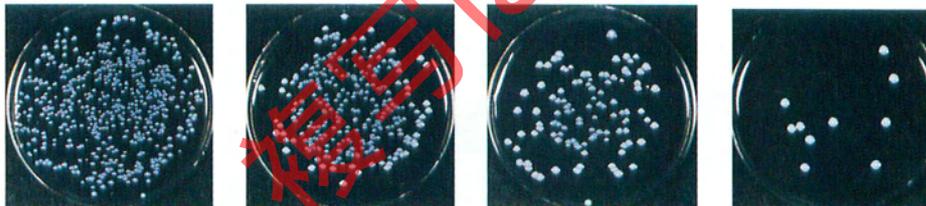
試験菌: *Legionella pneumophila* ATCC33153

初発菌数: 8.2×10^5 CFU/ml

作用温度: 42°C

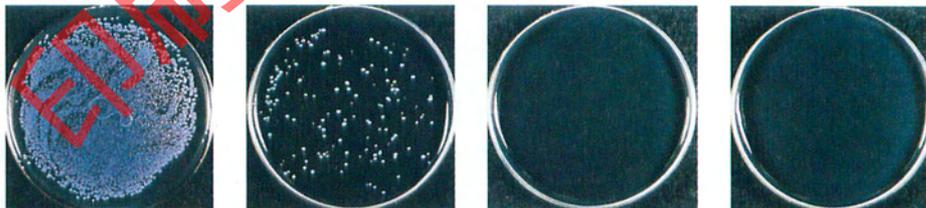
100倍に希釈した試験溶液を0.1ml接種、35°C・4日間培養後のBCYEα培

3時間作用後



銅イオン濃度:	0mg/ℓ	0.1mg/ℓ	1mg/ℓ	10mg/ℓ
レジオネラ菌数:	7.0×10^5 CFU/ml	3.0×10^5 CFU/ml	1.8×10^5 CFU/ml	1.4×10^4 CFU/ml

4日間作用後



銅イオン濃度:	0mg/ℓ	0.1mg/ℓ	1mg/ℓ	10mg/ℓ
レジオネラ菌数:	1.5×10^5 CFU/ml	5.2×10^2 CFU/ml	$< 10^1$ CFU/ml	$< 10^1$ CFU/ml

レジオネラ菌による最近の感染事故

- 平成14年 7月,宮崎県日向市の温泉施設でレジオネラ症集団感染。200人以上が感染,7人が死亡。
8月,鹿児島県でレジオネラ症で死亡した男性が利用した温泉施設から基準値の1万3000倍のレジオネラ菌が検出される。
- 平成15年 1月,大型客船大浴場で男女2人が感染,発症。
2月,石川県の公衆浴場で1人が感染,死亡。
3月,岡山県内の病院で院内感染,1人死亡。

守にしたときなどでは、貯った水の濃度は1ppmを超えることがあるが、3~4ℓ捨てれば0.2ppm位のレベルに戻る。

4. 脂肪分：身体から出るものは避けられないので、石鹼に注意する。固形の浴用または洗顔石鹼がよく反応する。ボディシャンプーでは起こらない。脂肪分はバスタブに吸着しやすく、軽いのでキツ水線の部分によく付着する。(手で触るとザラついている場合が多い) 使用後は特にキツ水線部を中心にスポンジ等で水洗いする。青い線が生じたら前記の洗剤で除去する。

5. 統括：銅石鹼は水に溶けず、緑青や銅石鹼は毒物ではないので心配はいらない。

★タオルや布類の場合

1. 10%~15%濃度の希酢酸溶液(家庭用食酢)を用いて、70~80℃の温度中に浸漬すると、わずか数秒で脱色する。しかし、この方法を繰り返し用いると、タオルや布地が黄色味を帯びてくることがあるから、こういう時は漂白剤を使用する。

こういうことでも青くなる

浴槽のキツ水線の青い付着物

青い水問題を提起されて調査を行ったあるマンションの例をとると、数十世帯の中でこの家だけが異常であった。

お湯を採取して水質調査を行った結果によればお隣のお湯と同様に銅イオン0.2mg/ℓで水質的には何らの問題もないことがわかったが、苦情の浴槽にはキツ水の範囲に確かに多くの青い付着物が存在していた。問題はどうもこの辺にあるようで、水は青く見える固有の性質があり、この付着物によって青さが強調されたのではないかと判断した。付着物を採取して分析してみると、たんぱく質30~40%、銅石鹼40%、カルシウム石鹼10%、鉄塩少々という結果であり、付着物のほとんどは人体の垢と銅石鹼であることがわかった。た

んぱく質や銅石鹼は付着初期の状態であると比較的簡単に除去できるが、お風呂等で乾湿が繰り返されていると、固着して除去することが難しくなってくる。お風呂の場合、家族構成等の事情によって使用の仕方もまちまちで掃除の方法も異なっており、今回の過程も付着物を除去できる十分な条件が充たされていなかったための問題発生と判断している。

提起されるケースの多くはこの様な付着物による共通した事例で、付着初期には非常に落とし易いこと、そのための洗剤等を説明し、この付着物は衛生上何ら問題のないことで了解された。



カラー浴槽は光源の影響から水の色が青く見えることがある

世界各国の水質と銅管

酸化皮膜の形成

銅管を給水、給湯用の設備配管に使用すると、配管した初期の銅管内面は、金属光沢を有しているが、水や湯と馴染むことにより徐々に金属光沢を失って黒っぽい酸化皮膜が発生し、その後早いものでは数ヶ月でこの酸化皮膜の上に灰色がかかった皮膜を形成する。この灰色の皮膜は、切取って空気にさらすと、水分が蒸発すると共に徐々に緑色ないし青色に発色する。

この皮膜の形成過程を詳しく述べた文献を紹介する。

1. 日本

一般に遊離炭酸を多く含む水は、銅を多く溶解することが知られている。水中の遊離炭酸の多寡は、水の腐食性（cupro-solvency）を示す重要な指標とみられる。

炭酸イオンは、第二銅イオンと反応して塩基性炭酸銅を形成する。これがいわゆる緑青である。



塩基性炭酸銅は、難溶性であるため、その形成は、以後の腐食の進行を阻止し、一般に有益であるとされている。

2. ドイツ

銅が水と接触すると、まず最初に酸化第一銅の皮膜ができるが、この皮膜は、銅表面に均一にまた緻密に生成されるからこれ以上化学変化は進化しない。水の状態によっても異なるが、この皮膜の生成はかなり早く行われる。水中に溶けている酸素がこの皮膜の生成に必要であるから、水中に遊離炭酸が余分にあると、この皮膜の成長が遅れる。この酸化皮膜の上に適当な性質の水が長時間接触すると緑色の層となるが、これは主として塩基性の炭酸銅である。この塩は実際には、非溶解

■表-1

化学式	色	溶解度（水中100に溶解するg数）
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	青	水不溶、酸、アンモニア水溶
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	緑	水不溶、酸、アンモニア水溶 CO_2 水0.026
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	緑	0°C水110.4、熱水192.4
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	青	0°C水24.3、熱水205

性であるから水には何らの影響も及ぼさない。

上述の炭酸銅皮膜の生成される速さおよびその形状は、水の組成によって非常に左右され全ての水の場合にできるのではない。この皮膜の厚さは、1mmの数十分の1以下であることが多い。

この皮膜は、管壁に固着していて、これを引き離すには管に非常に強い機械的作用を加えなければならない。

次に実際の銅管内面に生成した皮膜を分析したデータを紹介する。

●長期にわたって使用された銅管内面生成物
電子回折： $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ および $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

X線回折：上層に付着する青白色スケール

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

管内面に密着する黒褐色スケール

Cu_2O および CuO

上記の電子回折およびX線回折結果から見て銅管内面生成物の主成分は $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ が主体であることがわかる。

次にこの $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ （塩基性炭酸銅）についての溶解およびその毒性について説明すると次のようになる。

表-1（化学便覧）からも分かるように $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ は、水、湯には不溶であるため、人体に影響をおよぼすということは無いといえる。

銅管と水質の関係

1. pH

銅は、微アルカリ性において最も安定した状態を保つが、中性近傍においても腐食速度はさほど大きくない。

わが国の一般の上水は、pH6.5以上であることが多く、銅は実用上十分な耐食性を示す。そのため、耐用年数の観点から腐食が問題にされることはまず稀である。pHが低いと腐食速度が大きくなるのは、銅の表面に安定な皮膜が形成され難くなるためである。地下水や鉱山の排水あるいは特殊な河川水などでpHが著しく低い場合には、必然的に銅の腐食速度は増大する。対策としては、気ばくして炭酸ガスを放出するか、アルカリ性の物質、例えば石灰 (CaO) や各種のソーダ塩などの添加によってpHを上昇させることが有効である。

2. 炭酸物質

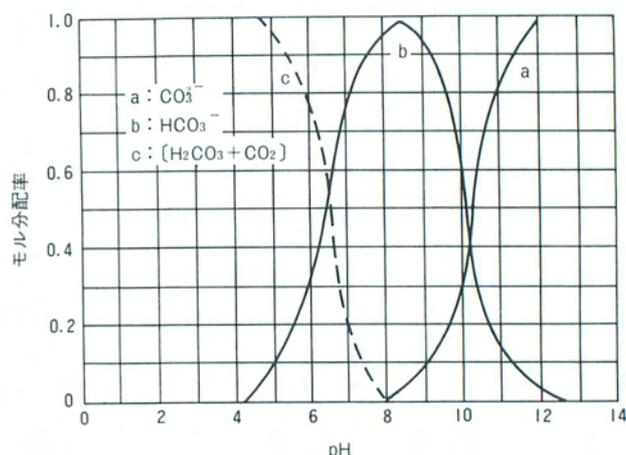
炭酸ガスは、ガス相の分圧に応じて水中に溶解する。通常の大気中のCO₂濃度0.0003atmに対する純水中の平衡CO₂濃度は0.5mg/lであり、1atmのときの純水中の平衡濃度は、1,500mg/lであるとされている。水中の炭酸は次に述べるように種々の平衡関係下において存在し、それらは水中における生物の同化作用やまた接している土や岩石の性質によっても影響される。

水中のCO₂の一部は、炭酸を形成する。なお遊離炭酸と称されるものは、水中のCO₂とH₂CO₃の和のことである。

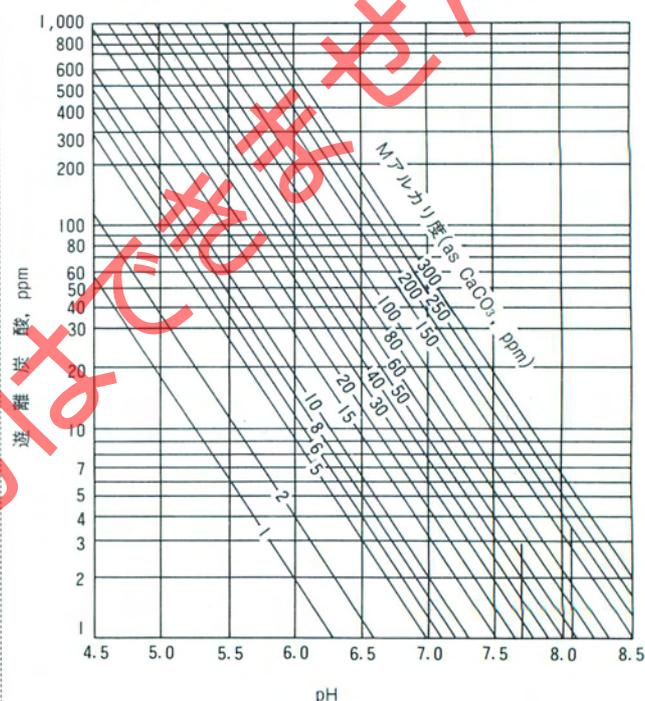
図-1によればpH8.5以下においては炭酸イオン (CO₃²⁻) はほとんど存在せず、遊離炭酸と重炭酸イオンの平衡のみを考慮すればよいこととなる。具体的な数値は重炭酸イオンに該当するものとしてMアルカリ度を用いることにより図-2で与えられる。

一般に遊離炭酸を多く含む水は、銅を多く溶解することが知られている。水中の遊離炭酸の多寡は水の銅溶出性 (cupro-solvency) を示す重要な指標と見られている。

■図-1 水中の遊離炭酸と結合炭酸の分配率



■図-2 Mアルカリ度、pHおよび遊離炭酸の関係



3. 硫酸イオン

わが国の水道法水質基準では硫酸イオンを規定していないが、世界保健機構 (WHO) では200mg/l以下、米国では250mg/l以下と定められている。

一般にわが国の上水に含有されている硫酸イオンは、20mg/l以下であることが多い。この程度の硫酸イオンが中性硫酸塩として含有されている限りその作用は無視できる程度といえる。

しかし、亜硫酸ガス (SO₂) として水に混入し、それが酸化されて生じた硫酸イオンは当然pHを低下させ、腐食の有力な原因となりうる。

たとえばいわゆる大気汚染によりSO₂を含む空気と接した水は亜硫酸ガスを吸収し、それが酸化されて硫酸イオンとなり酸性化する。そして銅の腐食を促進するように作用する。

以上は酸としての硫酸の作用であって、それによって生ずる腐食は主として、全面的な溶解を主体とするものと考えられる。

しかし、最近になって以上のような硫酸の作用と異なった作用が指摘されるようになってきた。すなわち、給湯用銅管の孔食の発生に硫酸イオンが一役担っていることが、ドイツとスウェーデンにおける実績の検討から示された。Mattsonらはまず給湯用銅管の孔食発生例について検討し、孔食の発生がpH7以下でさらに重炭酸イオン量に比して硫酸イオン量が多い場合に生ずることを明らかにした。換言すれば $[\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}] = 1$ で、pH7.4のときは孔食が生じてないという。さらにこのようなときに生じた孔食部の特徴として孔食部の近傍に塩基性硫酸銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4]$ が形成されていることを挙げている。日本でも塩基性硫酸銅のスケールを含む孔食を経験しているが、給湯用銅管の孔食の主要因は残留塩素、珪酸塩などによる表面皮膜電位の上昇であるとされている。

4. 塩素イオン

わが国の上水は、塩素イオンを約10~40mg/l含有していることが多いが、この程度の濃度では銅の耐食性に影響を及ぼさない。しかし、一般に水中の可溶性塩分としての塩素イオン濃度が增大すれば、銅の腐食進行速度は大きくなる傾向があるが、潰食が生じない程度の塩素イオン濃度において銅の耐食性は著しく脅かされることがない。しかし、河川水あるいは海岸近くの地下水などにおいて可溶性塩分濃度が著しく増大しているような場合には、潰食を生じ易くなる傾向があらわれてくる。淡水と海水の分岐点に相当する塩分濃度は、銅および銅合金の潰食発生傾向からいえば、ほぼ2,000mg/l程度とみられる。このことは、海水が淡水によって希釈されている場合、その希釈度（海水/淡水）が1/15以上であれば海水に近い潰食現象を生ずる可能性があるこ

とを意味する。したがって前述の塩分濃度が2,000mg/lを超えるような場合には、潰食濃度の観点から海水と同じ配慮が必要とされ、管内を流れる冷却水の速度が1m/secを超える場合などにおいては、銅にかわってアルミニウム黄銅やキュプロニッケルのような海水に対する耐食性が大きい合金管を採用することが望まれる。

5. 酸度、アルカリ度

酸度は、水中の炭酸、鉍酸、有機酸および加水分解によって酸性を呈する塩類などの酸分を中和するために要するアルカリ量を、炭酸カルシウムに換算して表したものであり、全炭酸と鉍酸度がある。普通わが国の水で酸度を示すのは遊離炭酸であるとされている。pHが高くても酸度が高いと銅の腐食速度を増す。酸度が腐食反応の進行に伴うpHの上昇、したがって腐食の現象の傾向を抑止する方向に作用するためであろうことは容易に考えられるところである。水中における銅イオンの溶出におよぼす酸度の影響を表-2に示す。

アルカリ度とは、水中に含まれる水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩などのアルカリ分を、これに対応する炭酸カルシウムに換算してあらわしたものであり、全アルカリ度、Mアルカリ度、Pアルカリ度などに区分され、この中ではMアルカリ度が実用上重要である。

Mアルカリ度は、水酸イオン(OH⁻)、炭酸イオン(CO₃²⁻)および重炭酸イオン(HCO₃⁻)などからなり、飽和指数の項で述べるごとく、pH、カルシウムイオン、溶存塩類および温度などに関連して、硬度成分(炭酸カルシウム)による保護皮膜の生成の有無に関連する。硬度成分による付着物の発生有無については飽和指数の項で詳細に述べる。上水のMアルカリ度は、普通20~50mg/lであるが、地下水ではこの値以上の場合もある。

6. 塩素

上水の浄化処理の一つとして、主として殺菌のため注入される塩素は、水中に溶解して次亜塩素酸(HClO)となり、強い酸化作用をなすためにその効果を発揮する。

銅イオンの溶出におよぼす塩素の影響は

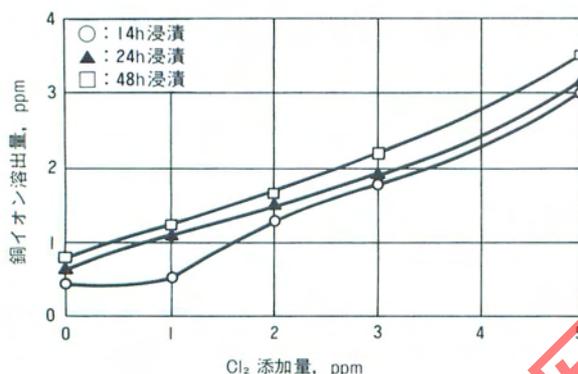
図-3のようであり、塩素濃度が高くなると銅イオンの溶出量は増大する。

しかし、上水における塩素濃度範囲では銅イオンの溶出および腐食に大きな影響を及ぼさないが給湯配管の孔食における表面皮膜電位の上昇の要因となることがある。

■表-2 銅管内の湛水中への銅の溶出量と水質(酸度)との関係を示す実験例

酸度, ppm as CaCO ₃	3	5	7	10	13	15
pH	7.3	7.1	7.1	6.9	6.6	6.6
CO ₂ , ppm	1.3	2.2	3.1	4.4	5.7	6.6
溶出銅イオン, ppm						
新管	0.7	0.7	0.8	1.2	1.5	2.3
旧管	0.7	0.5	0.7	1.0	1.4	2.2

■図-3 銅イオンの溶出におよぼす塩素の影響



7. 鉄, マンガン

上水に含まれる鉄分には、浄水場での水処理で除去されない鉄分と鉄製の配管から溶出する鉄分とがある。鉄化合物の皮膜は鉄管の補助的保護作用をなすが、厚く付着して局部的に剥離した場合には、その箇所にも腐食を生じることも考えられる。また銅管内に十分な保護皮膜が育成されていない時点に、ある種の鉄化合物 [Fe(OH)₃ · H₂O] が部分的に付着すると、それが陰極として作用し、鉄化合物の非付着部に局部腐食を生ずることもある。ただし、銅管壁に耐食上保護作用をなす塩基性炭酸銅のごとき皮膜が形成されている場合には影響がない。

水中に含まれる鉄分は、衛生的にはあまり問題がないが、水を茶褐色に混濁せしめたり、お茶を黒褐色に変色せしめたりする問題を有するので、上水の水質基準では鉄の許容量を

0.3mg/ℓ以下に定めている。

マンガンの炭酸塩や水酸化物は、水中への溶解度が小さいので、一般には自然水中にはごく微量しか存在することがないが、最近では化学肥料の影響によって土壌が酸性化しているので、浅い地下水や河川水ではマンガンが増大する傾向にある。マンガン化合物が銅管面に付着すると局部腐食を生ずる原因となる。これは二酸化マンガンとしての付着物が高度に陰極的であるためとされている。またマンガン分は黒い水の原因にもなる場合がある。

さらに飲料水にマンガン含有することは有毒であるので注意しなければならない。わが国ではマンガンの許容量を0.05mg/ℓ以下に規定している。世界保健機構 (W.H.O) 西ドイツおよびイギリスでは0.1mg/ℓ以下、米国およびフランスでは0.05mg/ℓ以下に定めている。

8. 硬度, 珪酸

硬度は、水中のカルシウムイオン (Ca²⁺) およびマグネシウムイオン (Mg²⁺) の量を、これに対応する炭酸カルシウムであらわしたものである。

硬度は、銅イオンの溶出および腐食速度を支配する要因であり、飽和指数との関係において重要な因子の一つである。空調器の冷却水でクーリングタワー方式が採用されているような時には、水が濃縮して硬度成分が多くなって、カルシウム塩あるいはマグネシウム塩などを析出して、冷却水の流れを阻害したり、伝熱性を著しく低下させたりすることがある。

わが国の水道法水質基準では、珪酸の許容量を設けていないが、上水に含有される珪酸は、平均約30mg/ℓで、多いところでは50~70mg/ℓに達する。水への珪酸の溶解度はpHによって支配される。珪酸は直接的には銅の腐食に影響を及ぼさないが、含有量が多く、硬度も高く、しかもpHが低い場合には水に不溶な硬い珪酸塩、たとえば珪酸カルシウム (CaSiO₃) などを銅配管内に生ずることがあり、最近、給湯における孔食の一要因として問題視されている。

9. 飽和指数 (Langelier Index)

銅と水とが接触した時、水中へ溶出する銅イオン量は、銅表面に保護皮膜が形成されるかどうかによって大きく支配され、保護皮膜が形成される時の方が皮膜を形成されない場合に比して溶出する銅イオンは少なく、腐食速度は減少する。このことは銅に限らず金属材料の水中における腐食減少を支配する根本的な因子の一つである。給水給湯用銅管内面に形成される皮膜は、酸化銅および塩基性炭酸銅などのような銅の腐食生成物からなる場合の他に、硬度成分でありカルシウムやマグネシウムの炭酸塩、硅酸塩、鉄化合物ならびにスライムなどが考えられ、これらの多くは、程度の差はあるけれども保護皮膜として作用することが多い。

皮膜形成因子のうち、硬度成分とくにカルシウム塩（炭酸カルシウム）が析出するかどうかを理論的に求めたのが、飽和指数 (Langelier Index: I_s) であり、炭酸カルシウムが析出するための水素イオン濃度指数 (pHs) とそのpHの関係を次式によって定義したものである。

$$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$$



$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = L$$



$$[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K$$

$$\text{pH}_s = \text{pCa}^2 + \text{pHCO}_3^- + (\text{pK} - \text{pL})$$

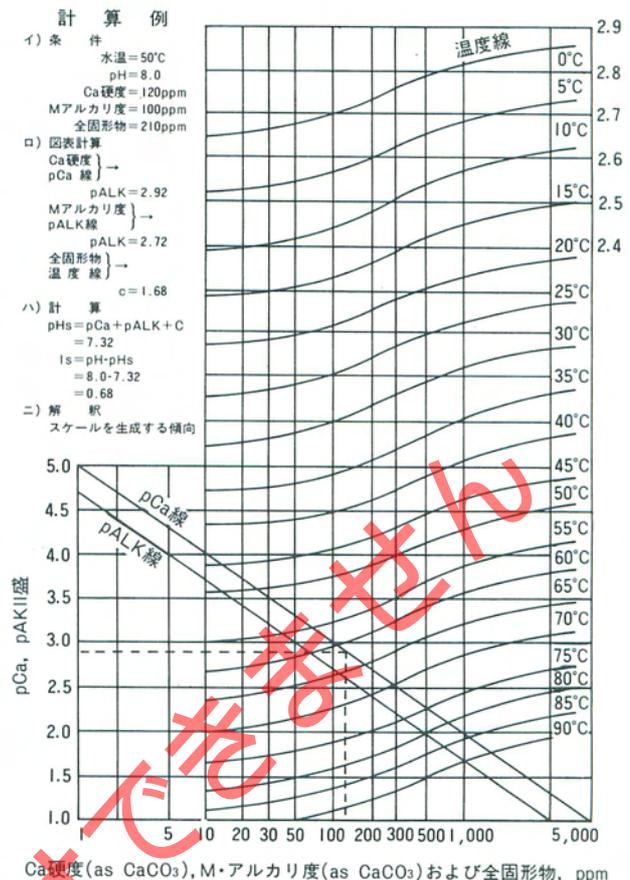
(pK-pL) を温度の函数として与えておけばカルシウム硬度とM・アルカリ度からpHsは求められるわけである。図-4にPowellによる図表を示す。

I_s が負の場合、とくに-2以下のときは炭酸カルシウム皮膜は形成されないために、銅イオンの溶出が増大することになる。しかし、このことが直接銅管の腐食による漏洩事故につながるわけではない。

飽和指数と類似の考えで、水の特性を示す指数として安定度指数 (S) が用いられることもある。安定度指数は、飽和指数 (pHs) により、次式によって求めたものである。

$$S = 2\text{pH}_s - \text{pH}$$

■図-4 飽和指数表



安定度指数 (S) についてつぎの傾向があるといわれている。

S=6: 化学的安定状態

S<6: スケール形成の傾向

S>6: 腐食の傾向

10. 温度の影響

冷水と温水における銅の挙動には基本的に差異がないが、温水における方が電気化学的反応は速く進行しやすく、温水においては塩基性炭酸銅皮膜がより緻密になり、炭酸カルシウムが共存すると本皮膜は幾分透明になる。水温が高くなると空気などのガスの溶解度が小さくなるので、そのために温水には分離された空気などの気泡を多く混入しやすい。気泡の含有量が著しく多い場合には潰食を助長する要因になりやすいので、温水の配管過程には空気抜き装置を設置し、気泡の混入をできるだけ少なくする配慮が望まれる。

11. 銅と鉄の接触腐食

銅は、鉄に比して貴であるため、銅管と銅

管を直接に接合した時、接触腐食 (Galvanic attack) により銅管が腐食される可能性はある。しかし、水道水中の配管系において、実用上重大な支障となるようなほどの接触腐食電流が生ずることは図-5に示す実験例からみても、容易に起こりうるとは考え難い。

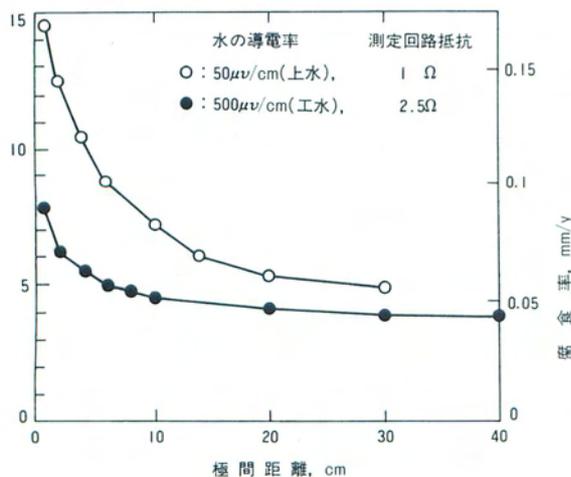
さらに、温水が対象となるセントラルヒーティング系において、銅と銅の電位が著しく接近したり、わずかに逆転したりすることが実験により示されているので、銅配管の接触腐食が実用上重大な支障となる程まで生ずるとは考え難い。

Cottonもセントラルヒーティング系統において、一見して接触腐食の可能性が考えられるところが多くみられるが、現実にはほとんど事故例がないことを述べている。

水道水による給水給湯配管において銅管や亜鉛めっき銅管に銅管や銅合金製バルブを直結していることは日常よくみかけることであるが、これらの場合においても接触腐食による障害はほとんど経験されていないようである。

以上のことから一般に冷温水の配管においては銅管と銅管の直接接合を接触腐食の故に避けねばならないとする根拠は乏しいものとする。強いて注意を要する場合としては、水の電導度が高い場合、流速が大きく管表面に皮膜形成が阻害される場合が考えられる。

■図-5 水中における銅と鉄の接触電流におよぼす極間距離の影響 (水；名古屋上水と工水)



12. 流速の影響

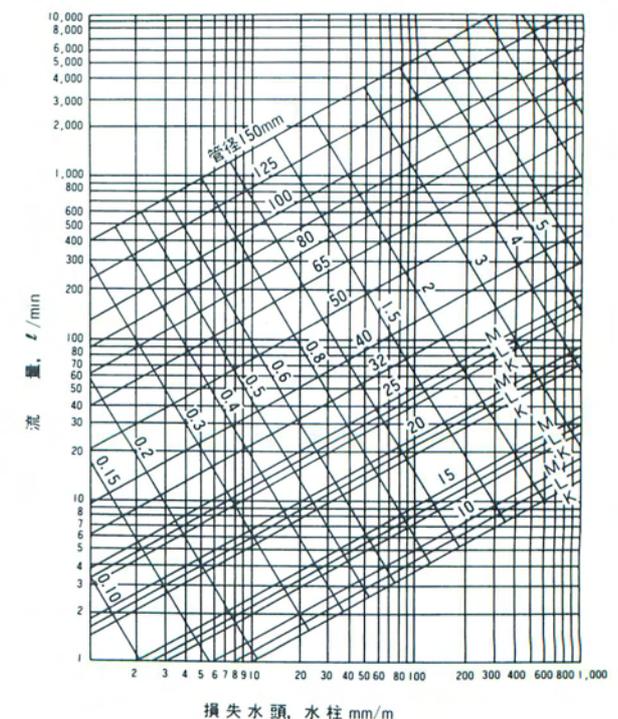
銅配管における冷水および温水の管内流速は、1m/sec前後を採用していることが多い。銅配管における淡水の許容流速に関するデータはあまり見あたらないが、3m/secとしている文献もある。また、軟水化した冷温水では流速1.5m/secまでは銅の腐食量は変化しないが、それ以上の流速となると腐食量は増大するというものもある。

潰食は、上水を用いて流速が7m/sec以上の時に明らかに発生したが、流速が5m/sec以下の場合および下水での試験においては潰食を生ずることがなかった。本試験結果から、潰

■表-3 名古屋市の上水および工水による銅管の潰食試験結果

水	流速 m/sec	内面腐食状況
上水	8	潰食を多数発生。とくに曲り部に多く生じていた (潰食深さ:最大0.15mm) 管軸方向に長く延びた形態の潰食が発生 (潰食深さ:最大0.06mm)
	5	肌荒れ状腐食を発生
	3	肌荒れ状腐食をわずかに生じている程度で、とくに問題なし
工水	8	全域に肌荒れ状腐食を生じている
	8	全域に肌荒れ状腐食を生じている
	5	全域に肌荒れ状腐食を生じている
	3	肌荒れ腐食を多少生じている程度で、とくに問題なし

■図-6 銅管における水の流量におよぼす損失水頭の影響



食はかなり早い流速でないと発生しないことがわかり、同時に上水と下水との違い、即ち水質の違いにより潰食の発生に大きな差異を示すことがわかった。(表-3)

銅管の淡水における許容流速は、水質に依存することが大であるが、上水を用いた冷温水では特別なことのない限り、水質に大きな変化が考えられないので、潰食発生すなわち

許容流速の点からは現在多く採用されている設計流速1m/secよりも大幅に速くすることが可能と考えられる。なお、現在採用されている設計流速約1m/secは、銅管の耐食面よりも損失水頭の観点から制約されているようにみなされる。銅管の損失水頭と寸法および流量の関係を図-6に示す。

沈没船—開陽丸を守る銅ネット



北海道の、本州にむかって突き出た渡島半島西側にある江差町の沖合には、幕末に活躍した軍艦が沈んでいます。その名は開陽丸。1865年に徳川幕府の依頼を受けオランダで建造された、当時の日本最強を誇る木造の機帆走軍艦です。この海底に沈む開陽丸の保存になんと銅が役立てられています。

1968年、新政府軍と旧政府軍による戊辰戦争が勃発しました。ときの幕府軍の将であった榎本武揚は1868(慶応4)年、いわゆる「えぞ共和国」を夢み、開陽丸ら八隻を率い、品川を出帆しました。榎本率いる幕府軍は函館五稜郭を占領後、松前藩最後の防衛線でもある江差の攻撃をもくろみ、開陽丸で江差沖へ進みました。しかし、1868年(明治元年)11月15日、暴風雨のため開陽丸は座礁沈没しました。開陽丸を失った榎本軍は翌年函館で抗戦しましたがむなしく降伏、戊辰戦争はここに終えんすることとなりました。

沈没以来、今日に至るまで、海底に眠る開陽丸の遺物引上げがなんども試みられました。これまでに三万点を超える遺物が発掘され、大砲、砲弾、刀、ピストル、ナイフ、フォークなどの備品、機械部品、日用品などが引上げられました。開陽丸の発掘作業は、我が国で初めての、いわば「水中考古学」であり、たいへん注目を集めました。

当初から発掘にたずさわられた跡見学園女子大学教



銅ネットの調査

授・荒木伸介氏は、これまでを振り返ってこう言っています。



調査にあられた荒木教授

「開陽丸は、船体を含めて水中遺物の量が膨大で、また発掘してもその保存経費がかかることから、それらを海底に保存しておく必要に迫られました。ここで大きな問題となったのが木造船体をはじめとした海中遺物の保存でした。多くの遺物をできるだけ現状のままに海中にとめておくにはどうすればよいか。これまでの防腐剤の塗装など、いくつかの方法が考えられましたが、古くから木造船の腐食防止に効果をあげていた銅板を使用することが考えられました。海中で扱いやすいよう銅ネットにし、ケヤキ、マツ、ナラ、ヒバの4種類の木片に銅ネットをかぶせた暴露試験や銅ネット内のイオン量調査などが繰り返し行われました。そして、銅ネットなら万全との結論を得て、保存に使用されることとなりました。

その後の調査でも効果が実証されており、銅ネットがない場合では、フナクイムシやキクイムシに喰い荒らされますが、銅ネットの下では防除効果が抜群です。この保存方法は、長崎県鷹島の中水遺物保存にも役立てられています」

海底でひっそりと眠る開陽丸。幕末からの数々の歴史を秘めたその遺物を、銅ネットがやさしく守っています。



7 銅板屋根と衛生

銅板屋根と衛生

その昔、銅は日常生活の必需品として、各種の器物、狩猟の道具、よろい・かぶとの装飾金具、仏具、などに用いられた。建造物では社寺仏閣用の飾り金物（水煙・擬宝珠・破風・妻飾・懸魚・根巻など）に用いられ、建造物の屋根に銅が使用されはじめたのは今から約400年前、日光東照宮・久能山東照宮などに、当時は鑄造した銅の鑄塊をハンマーで叩き伸ばし、四角い板を作り、重ね合わせるようにして屋根にのせ、瓦のかたちに葺いていった。明治3年、大阪造幣局で銅板が圧延加工されるようになってから銅板が本格的に使用されるようになり、神田ニコライ堂、奈良国立博物館、日本銀行本店、赤坂離宮、旧帝國ホテルなどの公共建築に銅板が用いられた。

一方、銅板は大正9年12月に施行された市街地建築法の「第八防火地区」の項において銅板が防火材として法規に認められ、大正12年9月におきた関東大震災後は復興資材として脚光を浴び、住宅や商家では建物の外壁を銅板

の化粧張りとする建物が増加した。近年では、銅の諸特性が見直され、各種の近代建築、マンション、病院、個人住宅にも銅板が景観材として数多く使用されるに至った。

一方、銅板屋根の建造物とその周辺環境に生息する動植物の衛生問題は過去文献などで正しく紹介されることがないが、銅板屋根の需要が増えるに従い、建築家・施主などから緑青などを含めて、銅の安全性を問題とする問合せが多くなっている。特に銅板屋根と緑青の関係は、昔から衛生面で誤解が多く有毒視されていた。緑青は銅板のサビの一種で細かい緻密な結晶体で、銅板の保護皮膜として耐久性の面で大変重要な役割を果し、雨水に溶出する物質ではない。しかし、近年景観材として銅板が住宅や公共建築に使用されるとともに、公園の造作として人工池を設け鯉や鮒を飼育する例が多くなっている。ある時、施主から、「銅板屋根の軒先下にある溜り池に生息する鯉が死んだ、これは銅の毒のためではないか？」との質問を受けたことがある。実際問題として、この溜り池はまったく水の流れがなく、銅板屋根の雨水が溜り池に常時落ちるため、微量の銅イオンが池にたまり



日光旧田母沢御用邸の大屋根



改修された大阪市中央公会堂屋根

銅イオンの濃度が鯉に影響を与えたものと考えられる。

銅板屋根と雨水の関係は、銅板屋根を葺いた直後、銅板の表面が酸化される前は降雨時に微量の銅イオンが溶出し、それが大量の雨水となって周囲に流れ出た時は一時的に植物が枯れることがある。例えば、屋根面積のある銅板屋根の社寺を建設した際、銅板屋根に酸化皮膜ができない時期は、銅イオンの溶出により周囲の松が枯れたことがある。この場合、あくまでも一時的で、銅板に酸化被膜が生成するとともに銅イオンの溶出は少なくなり、松は再び元の姿に戻った。

銅板屋根の銅イオンは池や川に生息する水生動物にどのような影響があるか簡単に説明すると次のようなことである。

単に池と言っても、昔からある自然の池と人工的な池と、その広さなどから考えて、すべてを一言で結論付けることはむずかしい。池には①自然に流れのある池、②銅板屋根の軒下に設置してある住宅の庭先にある小さな池、③人工池でも水質浄化装置を設置してある池、などがある。こうした池の中で問題があるのは②の場合である。たとえ銅板の軒下に池があっても常時流れのある広い池、また浄化装置のある池では水生動物（鯉や鮒など）にはほとんど影響はない。銅板屋根の近くに人工の池を設置する際は水量と水の流れ、水質浄化装置を十分検討すれば水生動物への影響をそれほど心配することはない。この問題は後述するように詳しく調べた学術文献があるので正しく認識してもらいたい。

過日、京都・大阪地方の新聞にこういう見

出し記事で「銅の毒性」が批判された。

「硬貨の緑青でコイ死ぬ恐れ！京のお寺はん神経ピリピリ」と言う大見出しで、京都市右京区「天竜寺」の池の写真が掲載され、お寺の執事の名前で「此の池の中にお金を入れないで下さい。お金の毒素で魚が死にますのでお願いします」との立札が立てられた。これはまったくナンセンスな立札で、日本銅センターでは早速新聞社に意見を求め、その結果記事を書いた記者から知識不足であったことに対する謝罪文が届き、寺側にも正しく認識させると約束したが、この寺の立札は現在も立っている。

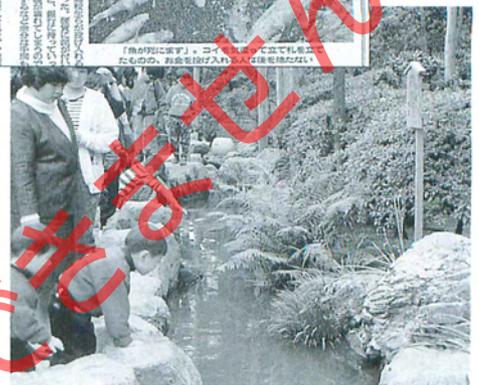
最近観光地の寺の池では、ローマのトレビの泉に硬貨を投入するように、池に10円銅貨をはじめ硬貨を投げ込む人が多いそうである。池の中には高価な鯉が生息しているため、銅の毒で鯉が死ぬことを懸念しているわけである。銅貨を毒だと心配しているわけであるが京都の清水寺の舞台下に設けられている音羽の名水は銅製の桶から流れ、観光客はこの名水を靈験あらたかな水として杓で飲んで帰る。また、社寺の御手洗の杓も昔から銅や黄銅製で、有毒であればこういう場所に使用するはずがない。過去、銅貨を池に投入された影響により池の鯉が死んだ例は報告されていない。

銅板屋根の衛生問題は、池に溶出する銅イオンの影響が最も心配されることであるが、前述の様に、銅板屋根に降る雨水と池に溶出する銅イオンの量の問題である。しかし、何度も説明の繰返しになるが、銅板の表面に光沢がある時は、雨水による銅イオンが微量溶出するが、酸化皮膜がつくに従い銅イオンの溶出はほとんどなくなる。さらに銅板屋根は施工後20～30年で天然緑青に覆われるが、この緑青は保護被膜となり銅板の耐久性を高め、雨水に溶出することはない。ちなみに、新宮殿の大屋根は人工緑青から天然緑青に変化し、総屋根面積18,500m²の屋根に降る雨水による皇居内周辺の池に生息する水生動物の被害は、昭和43年11月竣工以来1件も発生していないと宮内庁管理部関係者から報告を受けている。

川や池、沼など水生動物は数多くの種類が

生息しているが、川魚でも「岩魚・山女」など銅イオン影響と無関係な水域にすむ水生動物もある。一般的に銅板屋根と衛生に関する水生動物は鯉についての影響を心配するむきが多く、これらは、いずれも景観材として数寄屋建築に銅板を使い、その一環として人工池を設け鯉を放流し、銅板屋根に降る雨水に溶出する銅イオンの影響を懸念される間合せが多い。

近年は酸性雨との関連によって発生する水生動物への影響も心配されるが、これらは環境とか自然の状況も含めて学術的な調査が必要なので、原因を一言で説明することは不可能である。以下、山本義和・尾崎久雄両氏が調べられた学術調査資料「水生動物と銅」の中から一部関係項目を抜粋し記載した。この資料を参照に銅板屋根と衛生（主に銅板屋根の周辺に造作する人工池と鯉など、水生動物の問題、また土壤に含まれる銅について）にかかわる問題について正しく判断されることを要望したい。



天竜寺の池と新聞記事

緑青をめぐる迷信

緑青（ろくしょう）を今でも、激しい毒物だと思っている人がいます。

おそらく明治のころからか、はっきりした理由もなしに、銅の表面にできる淡緑色のさび「緑青」は毒だということになってしまいました。昔の教科書や辞典などにはそう書かれています。教科書は何といても知識の基本です。信じてしまう人達を非難できません。

ここに「銅と緑青」についてのアンケートがあります。回答者は文化人、教師、新聞・雑誌記者など約150名。知識人と言われる人達です。緑青を毒としますかとの質問に、九割以上が、そう思う、学校で教えられた、教科書で読んだ、と答えています。日常生活では問題とならない、とコメントをよせたものはほんの数名でした。本当を言えば、この設問はあまり良くありません。毒か毒でないかは、毎日の食物をふくめて、すべて量の問題です。このアンケートには、銅の生体影響を調べたことのある私でも答えにくいのです。

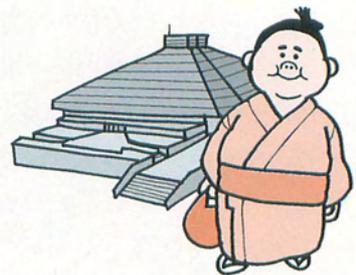
肝心なのは、緑青はいたすらに恐れる必要のない比較的安全なさびである、と知っていただくことです。猛毒のシ

アンや、ナポレオンを殺したというヒ素、水俣病の有機水銀、まして「石見銀山猫いらず」などとは違うのです。

さいわいなことに、緑青に対する迷信はだんだんと薄れてきています。動物や食物、人への作用が調べられ、知識が増えたからでしょう。人々の考えもかわりつつあります。（昭和59年8月7日、朝日・毎日・読売の各新聞に厚生省が行った研究実験の結果が発表された）。

家の中でも町を歩いても、あちこちに銅が利用されているのを目にします。大きなものでは、銅でふいた屋根が目立ちます。昔ながらの神社はいうまでもなく。新しいところでは両国の新国技館があります。この偉容は相撲中継で多くの方が目にしていることでしょう。緑青の色調は落着いていて美しい。

銅屋根を見上げて優れた建築材としての銅を称え、その一方では、この建物はいわば毒物の薄膜をかぶっていると考えたとしたら、実に何とも奇妙なことです。



複製はできません

8 銅食器類と衛生

銅と生活

私達の身近な生活の中には、たくさんの銅製品がある。厨房用品・装飾品・装身具・美術工芸品などの分野で各種の銅製品が多用され、また、目の届かないところではエアコンなど各種家電製品の部材やIT機器の心臓部として機能的に使われている。近年では建築設備配管として、家庭生活の中にも給水・給湯・湯沸器・床暖房などの配管に銅管が採用されている。それではこれらの生活の中の銅によって衛生問題は生じないのだろうか。一番身近にある銅食器類について、その規格や使用方法、安全性について解説する。

銅製品は戦前から厨房用品として鍋類、湯沸し類に使用され、今日も全国の百貨店で販売されている。銅製の厨房用品は熱伝導性が良いため、その特性を生かした調理に用いられるが、一方では取扱い方法を誤って、器物を痛めたり、手入れを怠って緑青（銅のサビの一種）が生成するような問題をおこすケースもある。緑青等の衛生問題は、化合物としての緑青が健康に影響を与えるような毒性を示さぬことが種々の調査研究によって明らかにされ、解決済みである。そのことは本誌にも随所に記載されているが、未だに緑青を心配される人が多い。厨房用品としての銅製品の正しい取扱い方法と衛生問題について説明しよう。

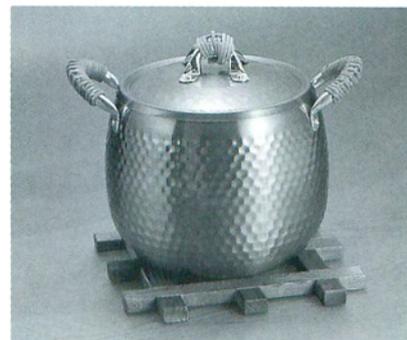
1 種類

銅食器は大きく分けて①鍋類、②湯沸し類③焼きもの類に分類される。鍋類には両手、片手、てんぶら、フォンジュ、シャブシャブ、おでん鍋などがある。湯沸しは、やかん、蒸し器、サモワールなどで、焼きもの類は、フライパン、玉子焼器など油を使用して、焼いた

り、炒めたりするものに使われる。これらの銅食器の中で現在通商産業省の家庭用品品質表示法で品質表示を義務付けられている品種は①と②で、③は現在検討中となっている。表示を義務付けられている品種については、包装等のパッケージに、使用する際に参考となる表面加工、材質の種類、寸法、容量、取扱表示者の名称、住所、電話番号などが表示されている。一方、銅鍋類（湯沸しを含む）の内側は食品衛生法により、スズまたは銀で鍍金（めっき）することが義務付けられ、電気めっきまたは手びきの方法で処理されているので見た目に白色または銀色に見える。手びきは「白鍍（しろめ）をひく」とも言われ、職人が錫と鉛の合金を溶かしたものをを用いて一個ずつ丹念に仕上げている。この場合食品衛



茶器



銅鍋

生法で鉛の量は5%以下と定められている。また、量産される時は電気めっきが多く、めっき厚は製品安全協会の規格基準で3ミクロン以上と決められている。銅鍋は平均して板厚0.8ミリ～1.0ミリのものがよく、板厚の薄い銅器物は調理用具として好ましくない。

この他、銅器物にはマグカップ（ビールやアイスコーヒー用に用いられている）がある。銅は熱伝導性が良いので冷たい飲料水を注ぐと、低温のまま容器の外側に水滴が付いて冷たさを持続させる特性があるので、比較的手軽に使用されている。しかし、ワインや炭酸飲料水の飲み残しをカップのまま冷蔵庫に入れるのは衛生的に良くない。微量の銅イオンの溶出で味が悪くなる恐れがある。また、昔から、漬物などを漬ける時古くぎや、銅片を入れ、食品としての味覚、発色などを良くするために使用されてきたが、今日では、東京中央市場や、金物店、銅生産地（燕三条など）で、漬物用として小さい銅製品が市販され利用されている。これ等は昔から生活の知恵として使用されてきたことで、衛生的には問題は生じていない。

2 銅食器の取り扱い方と衛生問題

まず、銅は熱伝導性が良いので火力は弱火で使用する。特に焼もの用のフライパンなどは高温で使用すると内側に処理してあるスズや銀が溶けて固まる恐れがある。銅鍋の場合も空焚きは禁物である。また、やかんの空焚きは湯を注ぐ先がハンタ付加工のため、高温で溶けて落ちることがある。

銅食器で調理した後は必ず他の容器に移し替えることが大切で、特にカレーなど塩分の多い煮物の食べ残しを一昼夜放置すると、内面に薄青い銅化合物が溶出し、見た目に不快を感じさせる。しかし、衛生的には問題なく、そのまま火にかけると消えてしまう。これは微量の銅イオンが溶出し食品に付着するため、多少味に影響するが食べても害はない。銅食器は一度使用したら必ず洗って湿気の少ない場所に置く。フライパンや玉子焼器のように油を使うものは、使用後汚れを落す程度で多少の油分は残しておく。

銅食器は百貨店などで販売されているがショーケースに陳列して置くだけで、銅の表面が変色するため、最近の銅食器は出荷時にアクリルやメラミンで薄くクリアー（透明）処理されている商品が多い。こういう銅食器は容器のパッケージ内の“しおり”に、使用前にクリアラッカーを除去するよう記載されている。除去の方法は、簡単に糸を引っ張れば除去できるものもあれば、熱湯の中に漬け溶かす方法、また最近はそのまま火にかけられるものもある。いずれにしても商品パッケージに封入されている取扱い方の“しおり”を十分読んでから使用することが必要である。銅食器は真黒く汚れないうちに使用后少し固めのスポンジタワシに乳液状の洗剤を使って汚れを洗い落とすことを心掛ければ、常に銅色の光沢を保つことが可能である。銅食器を使う場合には、磨くことが使う人の大切な心掛けでもある。



調理器具

また、銅鍋や焼もの用のフライパンなどは長年使用していると、内側に処理してあるスズや銀が薄くなり剥離し、銅の素地が出てくる。こういう時はそのまま使用しても衛生的には害はない。見た目に汚なく感じる時は再生処理もできる。湯沸し（やかん）なども内面の底が黒く斑点状に汚れてくるが、これは水道水に含まれている残留塩素や水質のpHの影響により局部電池が発生し、その部分が斑点状に盛りあがったもので、銅以外の金属食器でも生じる一般的な現象である。そのまま使用を続けても衛生的に問題はない。

また、銅食器に緑青や青い銅化合物が付着した時は、銅製品用に開発された磨き剤が市販されているので、これを用いることをすすめる。

<参考>

食品、添加物等の規格基準

(厚生省告示第370号より)

厚生省（現厚生労働省）では、食品、添加物等の規格基準を次のように定め銅食器についてもこの告示の中に製造上の衛生問題を定める基準を定めている。

第3章 器具及び容器包装

A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格

- 1 器具は、銅若しくは鉛又はこれらの合金が削り取られるおそれのある構造であってはならない。
- 2 メッキ用スズは、鉛を5%以上含有してはならない。

F 器具及び容器包装の製造基準

- 1 銅製又は銅合金製の器具及び容器包装は、その食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキその他衛生上危害を生ずるおそれのない処理を施さなければならない。ただし、固有の光沢を有し、かつ、さびを有しないものは、この限りではない。

日本だけの話

ひとの思いこみ、偏見ほど困ったものではありません。銅の青サビ、緑青をいたずらに恐れる気持がその例です。ここから青い水への心配、さらには銅化合物一般への不安が生じて来ているようです。

以前、新聞記者や学校の先生に、緑青のイメージについて聞いた調査がありましたが、ほとんどのひとが緑青は有毒だと答えています。理由はというと、学校で教えられた、教科書で読んだというのですが、その根拠となると実のところ不明なのです。

昔の緑青には、銅の製錬が不十分で不純物がたくさん含まれていたためとも、緑青そのものの色が原因だとも言われていますが、どれも釈然とする説明とは思えません。外国の文献で調べようにも、緑青そのものの影響を調べたものが見つからないのです。問題にしたのは日本だけのようです。

ふつうの生活をしているかぎり私たちは銅を多量に摂りすぎて中毒を起こしたり、逆に不足して欠乏症になったりすることはありません。人間にくらべると家畜のウシやヒツジは銅の過不足に敏感で、アメリカやオーストラリアの一部では家畜業者を悩ませているようですが、人間ではどのような土地でも銅の過不足による病気は知られていません。

多量の銅が身体に入るのは特殊な事例ですし、ごくまれな遺伝病を除けば、身体に銅がたまるということはないのです。

幸い、銅のサビは危険であるという考えは次第に改められつつあり、厚生省（現厚生労働省）でも有毒説を打ち消す発表をしています。教科書からも根拠のない説明は姿を消しました。

50年の妄信を否定するには、やはり50年の努力が必要なのでしょうか。



参 考

印刷・複写はできません

【参考】

緑青に関する国(厚生省(現厚生労働省))の研究実験

(社)日本食品衛生協会・食品衛生研究Vol. 34, No.10より

緑青(塩基性炭酸銅)の毒性

1. はじめに

銅は調理器具あるいは給水給湯管、装飾品、貨幣または電線、銅葺き屋根等の建築材料などとして、古くから人々に利用されている。しかし、銅の腐食により、その表面に析出する緑色のサビは緑青とよばれ、古来より有毒なものとしており、一部の辞典や辞書類にもそのように記述されている。また、食品衛生の観点から「食品、添加物等の規格基準(昭和34年、厚生省告示第370号)の第3、F-1」では、銅製又は銅合金製の器具および容器包装は、その食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキその他衛生上危害を生ずるおそれのない処置を施さなければならない。ただし固有の光沢を有し、かつ、さびを有しないものはこの限りではない。」

と規定されている。

緑青の有害性について文献調査を行ってみると、必ずしも十分な毒性評価が行えるほどの資料がなく、欠如していること、また、銅そのものの性質についても時代の変遷とともにその成分に若干の差が予測され、緑青成分にも当然変動が予測されることから、改めて、緑青の毒性について研究することが必要

であると考えられた。

戸部満寿夫部長(国立衛生試験所安全性生物試験研究センター毒性部長)を班長として、和田攻教授(東京大学医学部衛生学)と藤田昌彦部長(国立公衆衛生院衛生薬学部)の三者により、厚生科学研究班を組織し、3年間にわたって研究が行われた。その成果を中心として、緑青(塩基性炭酸銅)および、その他の銅化合物の生体に対する影響について通覧してみたい。

2. 緑青

緑青の成分は銅に含まれる不純物の種類あるいは銅がおかれた環境条件の差(空気および水)によって若干の差があるとされているが、その主成分は塩基性炭酸銅 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ である。

緑青そのものの毒性について実験的に明確にした報告はほとんどなく、わずかに表2に示す急性毒性試験の成績があるのみである。食品衛生上しばしば問題となる銅鍋に緑青が発生するのは、鍋の外面に強い酸化の原因となるものが付着したり、なんらかの衝撃で銅に傷がついたとき、または保管する調理場の湿度が高いときなどに、一昼夜放置しておくとき青い析出物が付着する。

また、鍋に調理した食べものを放置しておくとき微量の銅イオンが溶出し、化学変化をおこし、食品の表面や鍋の内面が薄青色に変色する。これらの銅化合物は調理に使用した調味料や香辛料などによって成分が異なるが、塩基性酢酸銅や塩基性塩化銅などであるとされている(表-3)。

■表-1 緑青のLD50値(経口) dd系雄マウス

	緑青	LD50値 mg/kg
A	身延の屋根から採取	590
B	川越の屋根から採取	1,010
C	純銅より作製 Cu 51.97%	141
D	三菱ビルの屋根から採取 Cu 51.30%	107
E	純銅にヒ素0.05%加え作製 Cu 46.07%	186
F	純銅にヒ素0.10%加え作製 Cu 56.77%	246
G	天保通宝より作製 Cu 46.95%	217
H	寛永通宝より作製 Cu 42.33%	107

A, B:厚生科学研究報告より

C~H:銅の衛生的研究¹⁾より

C~Hは、CuとしてのLD50値なので、緑青としては約倍量の値になる

3. 急性毒性

急性毒性試験の目的は、化合物を1回投与して、動物での中毒性変化の検索と50%致死量(LD50値)を求めるために行う試験であるが、Zbindeの論文を見てもわかるように、LD50値は動物種と系統、年齢、性、飼料と水、絶食の有無、室温、ケージの構造、実験手順などの種々の条件により値が変動するので、一概に比較検討することは困難であるが、銅化合物の経口投与におけるLD50値は表-2に示すとおりである。表中の*印の塩基性炭酸銅、塩基性酢酸銅、塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、硫酸銅、塩化銅、銅粉末は雄マウスを用いて和田班員が同一条件下で算出した値であるので、その強弱を比較することはきわめて意義深いものである。

その結果、水溶性の硫酸銅が最も強く160mg/kgであり、最も弱いのは銅粉末の4,000mg/kg以上であった。銅鍋等に析出する塩基性炭酸銅は540mg/kg、塩基性塩化銅は690mg/kg、塩基性酢酸銅は760mg/kgであり、

■表-2 銅化合物のLD50値(経口)

化合物名	動物種	LD50値 mg/kg
塩基性炭酸銅	マウス(雄)	540*
	ラット(雄)	1,350
	ラット(雌)	1,495
	ウサギ	159
	鳥	810
塩基性酢酸銅	マウス(雄)	760*
塩基性塩化銅	マウス(雄)	690*
塩基性硫酸銅	マウス(雄)	330*
銅粉末	マウス(雄)	>4,000
硫酸銅	マウス(雄)	160*
	ラット	300
	LD100ウサギ	50
塩化銅	マウス(雄)	205*
	ラット	140
酸化銅	ラット	470
炭酸銅	ラット	159
硝酸銅	ラット	940
酢酸銅	ラット	710

■表-3 銅化合物の溶解度

化合物名	人工腸液	人工胃液	精製水
塩基性炭酸銅	0%	83%	0%
塩基性酢酸銅	3	91	6
塩基性塩化銅	1	61	6
塩基性硫酸銅	3	75	0
銅粉末	0	7	0
硫酸銅	8	82	100
塩化銅	36	69	60

表-3に示す人工腸液すなわちどの吸収部位での溶解度とほぼ相関することが判明した。

ラット(Wistar系)の経口投与による塩基性炭酸銅のLD50値は雄1,350mg/kg、雌1,495mg/kgであり、その一般中毒症状は、雄雌ともに投与直後から投与後3~4日にかけて下痢を生じ、これに伴う脱水症状、貧血症状および瘦削が認められた。また、雄雌ともにLD50値より低い1,100mg/kg以上の群で少数例ではあるが、血尿を認めた。体重は雄雌ともに用量に依存して増加の抑制あるいは減少がみられた。死亡動物の剖検所見では、表-4に示すように腺胃粘膜の出血および血尿の発症した群で膀胱内血尿の貯留が認められた。

なお、塩基性炭酸銅は毒物・劇物取締法で劇物に指定されているが、この理由はウサギにおけるLD50値が659mg/kgであるためとみられるが、マウス、ラット、鳥の値では普通物の範囲の化合物である。参考までに毒物、劇物、普通物の区分表を表-5に示す。

また、塩基性炭酸銅のLD50値での毒性を比較するため、現在チーズ、バター、マーガリンの合成保存料として使用されているデヒドロ酢酸ナトリウム(使用量はデヒドロ酢酸として0.5g/kg以下)と、医薬品で解熱鎮痛薬として歯痛、感冒、慢性関節リウマチ等の治療(常用量1,000~4,500mg/ヒト/日)に使用されているアスピリン(普通薬)のLD50値を表-6に記載するが、LD50値ではそれらの化合物と大差のない化合物である。

4. 慢性毒性

銅化合物を長期間にわたり連続的に接種した場合の生体での影響を検討するため、マウスおよびラットにおける慢性毒性試験が行われた。

1. マウス

緑青の主成分である塩基性炭酸銅と急性毒性および溶解性が高く、ボルドー液として農薬にも使用されている硫酸銅の2化合物について

■表-4 死亡動物の剖検所見 (所見を認めた動物数/死亡動物数)

性別	所見	投与量 mg/kg						
		764	917	1,100	1,320	1,584	1,901	2,281
雄	腺胃粘膜の出血	0/0	0/0	2/3	3/4	7/9	8/9	9/10
	膀胱内血尿の貯留	0/0	0/0	0/3	0/4	4/9	5/9	3/10
雌	腺胃粘膜の出血	0/0	0/0	1/1	2/4	3/5	4/9	5/10
	膀胱内血尿の貯留	0/0	0/0	0/1	2/4	2/5	2/9	2/10

■表-5 毒物または劇物の基準となる致死量 (LD50) mg/kg

区分	経口	皮下	静脈 (腹腔)
毒物	<30	<20	<10
劇物	30~300	20~200	10~100
普通物	>300	>200	>100

て、銅として400 (60mg/kg) および1,000ppm (150mg/kg) の割合で添加したマウス用固形飼料を1群雄雌各40匹からなる5群 (1群は対照群として銅無添加固形飼料を摂取させた) のdd系マウスに一生涯にわたって摂取させ、成長への影響、生存率、組織への銅蓄積、メタロチオネイン (肝臓) への銅の関与と、試験開始後27週目 (約半年) に各群9匹の雌を選んで、同じ群の雄と交配させ、得られた胎仔の銅含量について測定した。

(1) 成長への影響

30週目までは両化合物ともに400ppmおよび1,000ppm群の雄雌ともに対照群とまったく差がなく、生長の遅延は認められなかったが、逆に硫酸銅の1,000ppm群の雄雌と塩基性炭酸銅の雌においては軽度ではあるが、成長促進が認められた。このことにより、1,000ppmまでの銅添加では成長への影響はおこらないことがわかった。

(2) 生存率

30週目頃より自然死亡動物が出現しはじめ、120週までの間に対照群、投与群のすべてが死亡したが、各時期における死亡率には群間にほとんど差がなく、最長生存期間は、いずれの群でも106週から124週の間におさまった。これらの点でも銅添加による影響は認められなかった。

(3) 組織および胎仔中の銅蓄積量

57週目 (約1年1カ月) および92週目 (約1年9カ月) における血清、肝臓、腎臓および27週

■表-6 デヒドロ酢酸ナトリウムおよびアスピリンのLD50値 (経口)

化合物名	動物種	LD50値 mg/kg
デヒドロ酢酸ナトリウム	マウス (雄)	1,330
	ラット	1,000
	ラット	570
	ラット (雄)	2,120
	ラット (雌)	1,850
アスピリン (アセチルサリチル酸)	マウス	1,100
	ラット	1,500~2,000
	ラット	1,360
	ラット (雄)	1,850
	ラット (雌)	1,600
	ウサギ	1,800

目に交配して得られた胎仔 (全体) の銅含量を表-7に示す。両化合物ともに400ppm群では組織中の銅含量は対照群と差がないが、1,000ppm群では増加した。このことは銅のような必須金属にはある程度の恒常システムが体内にあり、組織内量を一定にするため、過剰侵入銅の排泄を増加させるように働いていると考えられる。また、銅の蓄積に関しては経口摂取量として400~1,000ppmの間に、その閾値ともいべきレベルがあると考えられる。胎仔の銅含量がわずかに増加しているの、銅の経胎盤移行のあることも否定できない。

(4) メタロチオネイン (肝臓) への銅の関与

銅を含めて、カドミウム、水銀などは肝臓、腎臓でのメタロチオネイン (結合物質) を増加させる作用がある。そこで、銅の一つの生体影響の指標として、肝臓のメタロチオネインを測定したところ、400ppm群と1,000ppm群ともに軽度であるが増加が認められたので、生体は代償活動を行っていることが示唆された。

(5) まとめ

銅のような必須金属に対しては、生体は恒常システムにより、閾値 (400~1,000ppmの間) までは組織内量を一定に保持しようと働いていることが推測された。

2. ラット

緑青の主成分である塩基性炭酸銅を70ppm (3.5mg/kg) および220ppm (11mg/kg), 670ppm (33.5mg/kg), 2,000ppm (100mg/kg) の割合 (銅としては約半量の35, 110, 335, 1,000ppm) で添加したラット用固形飼料を1群雄雌42匹からなる5群 (1群は対照群として銅無添加固形飼料を摂取させた) に投与し、投与開始後、4週目、3カ月目、6カ月目および終了時の12カ月目に血液学的検査 (赤血球数以下11項目)、血清生化学的検査 (トランスアミナーゼ以下21項目) のうち、病理学的検査 (肝臓以下26の臓器および組織) および血液中および臓器中 (肝臓、腎臓、膵臓) の金属 (銅、鉄、亜鉛) の定量を行った。

(1) 一般症状

雄雌ともに特記すべき症状の発現は認められなかった。

また、試験期間中に途中死亡動物は出現しなかった。

(2) 体重および摂餌量

雄雌ともに2,000ppm群で体重増加の抑制が認められた。とくに、雄は投与開始直後より試験終了時まで、対照群に比べ有意な増加抑制が認められた。しかし、雌は雄よりも軽度であった。

摂餌量は雄雌ともに2,000ppm群で4週目まで食いこぼしが多く測定できなかったが、それ以後は各群間には差はみられなかった。

(3) 血液学的検査

血液学的検査では血小板数の増加傾向が、雄雌の2,000ppm群で認められたが、赤血球数の低下などの貧血の徴候や白血球数とその百分比の変化は認められなかった。このことから、この程度の銅投与は造血機能に影響はないものと思われる。

(4) 血清生化学的検査

生化学的検査において、銅投与に起因すると思われる変化を呈した項目はT-GLY (トリグリセライド量)、酵素活性値のGOT (グルタミン酸・オキサロ酢酸トランスアミナーゼ)、GPT (グルタミン酸・ピルビン酸トランスアミナーゼ) とLDH (乳酸脱水素酵素) であった。

T-GLYは雄雌の2,000ppm群で4週目より明らかな低下を示したが、他の脂質であるPL (磷脂質量)、T-CHO (総コレステロール量) では明らかな変化はなかったため、T-GLYの減少は合成の阻害よりも体重減少による二次的なものと思われる。

GOT、GPTおよびLDHは表-8に示すように、雄の2,000ppm群で試験期間中、明らかに上昇した。これらの酵素の上昇は、通常、肝臓の実質障害時に上昇することから、雄の2,000ppm群には肝臓の障害のあることが示唆された。なお、血清中の無機質であるCa (カルシウム)、P (リン)、Na (ナトリウム)、K (カリウム)、Cl (塩素) 濃度には銅投与による影響は認められなかった。

(5) 病理学的検査

病理学的検査では、臓器重量ではとくに変化を認めなかったが、光学顕微鏡検査により、肝臓の単細胞壊死が6および12カ月の雄2,000ppm群に認められた。肝臓や他の臓器には銅によるとと思われる変化は認められなかった。

なお、上述の単細胞壊死は薬物反応として、しばしば認められる所見であるが、薬物の投与を中止するとすみやかに消失することにより、可逆性の変化と考えられる。

■表-7 マウス組織の銅含量(湿重量ppm)

マウス群	性別	血清		肝臓		腎臓		胎仔
		57週	92週	57週	92週	57週	92週	
対照群	雄	0.60	1.30	7.6	3.9	3.0	4.3	2.0
	雌	0.72	0.85	4.7	3.0	3.3	4.1	3.1
塩基性炭酸銅 400ppm	雄	0.78	1.30	5.2	6.8	3.2	4.7	3.1
	雌	0.84	1.43	4.4	5.6	3.5	3.0	2.6
硫酸銅 400ppm	雄	0.66	0.85	5.3	6.6	3.8	4.0	2.5
	雌	0.78	1.15	5.7	8.6	3.8	4.7	3.3
塩基性炭酸銅 1,000ppm	雄	0.72	1.35	26.9	77.3	3.5	4.2	3.8
	雌	0.72	0.75	11.2	14.8	3.5	2.3	3.6
硫酸銅 1,000ppm	雄	0.66	0.66	9.6	31.0	3.5	6.2	3.6
	雌	0.66	1.05	19.9	114.7	4.2	6.0	4.3

(6) 銅の蓄積と必須金属（鉄，亜鉛）への影響
 血液中の銅濃度は雄雌ともに塩基性炭酸銅投与によって変動がみられなかった。また，鉄濃度にもほとんど変動がみられなかった。

肝臓，脾臓中の鉄，亜鉛濃度でも大きな影響はみられなかったが，銅は雄の670ppm群以上，また，雌の2,000ppm群で肝臓中の蓄積量に有意の増加が認められたことにより，肝臓中に銅が蓄積する閾値は670ppm近辺にあることが考えられる。

(7) まとめ

2,000ppm群で軽度ではあるが，肝臓に障害を認めたこと，肝臓中の銅蓄積の閾値が670ppm近辺にあることにより，塩基性炭酸銅の無作用量は220～670ppmの間にあることが推察される。なお，この閾値はマウスでの閾値（400～1,000ppmの間）とほぼ一致した。

5. 体内分布

調理器具から食品に銅化合物が移行する場合，緑青（塩基性炭酸銅）は溶解度が小さいので，そのままの形で，金属光沢を有する銅器からは銅イオンの形で移行することが考えられる。そこで塩基性炭酸銅はアラビアゴムに懸濁させ，硫酸銅は生理食塩水に溶かし，それぞれ0.5mmol/2ml/kg体重の用量で，雄ラッ

トに1日1回，2日，5日および11日間強制経口投与し，肝臓，腎臓，脾臓および血液中の銅濃度を測定した。

硫酸銅より塩基性炭酸銅のほうが臓器中に多くの銅が蓄積した。また，両化合物とも肝臓，腎臓，脾臓，とくに肝臓のメタロチオネイン画分中の亜鉛濃度を増加させた。しかし，鉄代謝にはほとんど影響がみられなかった。

雄マウスに銅として4～60mg/kgに相当する硫酸銅を1回皮下注射し，24，48，72時間目に屠殺し，肝臓および腎臓中の含有量を測定した。

銅として20mg/kg以下の投与では一時的に肝臓での銅含量が増加するが，1～2日で急速に排泄される。ちなみに，10mg/kg 1回投与時の肝臓での銅の生物学的半減期は，1.25日である。しかし，20mg/kg以上の投与では逆に経時的に増加がみられたので，肝臓での処理能に限界があることを示すものとも考えられる。

なお，肝臓の上清の各分画の銅含量を測定したところ，メタロチオネイン分画が銅の動き，貯留に大きな役割を果たしていることが判明した。

6. 必須金属としての銅

銅はヒトにとって必須金属の一つであり，WHOは一日必要量として乳幼児では80 μg/kg/

■表-8 ラット血清の酵素活性値

観察時期	性別	GOT				GPT				LDH						
		対照	70 ppm	220 ppm	670 ppm	2,000 ppm	対照	70 ppm	220 ppm	670 ppm	2,000 ppm	対照	70 ppm	220 ppm	670 ppm	2,000 ppm
4週目	雄	78 ±17	78 ±7	85 ±12	85 ±9	708** ±249	27 ±5	31 ±6	30 ±9	29 ±5	305** ±131	959 ±356	887 ±344	960 ±394	1,015 ±528	2,332** ±541
	雌	84 ±12	78 ±18	89 ±11	105* ±13	163** ±71	27 ±5	26 ±7	27 ±2	26 ±4	81** ±33	836 ±211	708 ±279	1,441** ±338	1,355** ±227	693 ±312
3カ月目	雄	72 ±7	72 ±7	84 ±21	166** ±46	590** ±184	35 ±5	36 ±5	42* ±3	82** ±23	320** ±110	333 ±119	393 ±297	570 ±322	686 ±438	1,669** ±442
	雌	86 ±13	93 ±23	77 ±4	89 ±11	272* ±131	39 ±11	35 ±8	32 ±6	28 ±5	122* ±76	735 ±254	841 ±446	702 ±294	1,028 ±200	1,219** ±186
6カ月目	雄	70 ±11	83* ±8	100 ±39	153** ±79	339** ±116	39 ±8	47 ±5	63 ±24	84** ±24	221** ±76	297 ±107	325 ±180	272 ±114	514 ±408	648* ±304
	雌	128 ±39	123 ±58	105 ±26	69** ±18	163 ±77	62 ±20	46 ±26	46 ±11	29** ±6	63 ±12	337 ±143	495 ±194	433 ±192	443 ±277	704 ±478
12カ月目	雄	115 ±23	111 ±32	108 ±17	118 ±44	225** ±72	62 ±17	56 ±9	56 ±12	64 ±25	135* ±66	864 ±253	838 ±397	900 ±293	942 ±401	1,401** ±295
	雌	171 ±51	148 ±50	153 ±71	132 ±60	120* ±25	81 ±35	61 ±21	58 ±24	43* ±16	46* ±9	1,205 ±521	1,517 ±532	948 ±286	1,258 ±452	1,361 ±342

有意差あり * P<0.05 ** P<0.01

日、小人では40 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ 、成人では30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ の銅を摂取することを勧告している。日本人は毎日銅を0.78~2.54mg/kg（平均1.60mg）摂取しているとされ、必要量を十分摂取しているものと思われる。しかし、近年、乳児用調整粉乳の加工技術が高度化してきたため、原料ミルク中に存在する必要微量元素が脱塩等の加工工程で逸失、乳幼児の必要量を満たせなくなっているとも言われている。銅欠乏状態の未熟児の一部には臨床症状として、発育遅延、骨のX線写真上の変化、貧血、多核白血球の減少、筋緊張低下などがあらわれるので、このような症状の治療や予防のために乳児用調整粉乳への銅塩（グルコン酸銅、硫酸銅）の強化添加が昭和58年8月に許可された。その使用量は標準調乳濃度において銅として0.6mg/l以下である。

おわりに

試験の結果は銅化合物の毒性は水や人工腸液に対する溶解度の高いものほど毒性が強く、したがって緑青の主成分である塩基性炭酸銅は溶解度が小さいことにより、毒性は銅化合物の中で比較的弱いことが判明した。

また、銅製の調理用品は熱の伝導性が優れており、熱がまんべんなく行き渡ることにより鍋等に多用されているので調理後はすみやかに他の容器に移しかえ、傷をつけないように洗ったのちに、乾いた布でふき取ることにより、長期間の使用にたえ、緑青の生成を防ぐことができるのであるから、正しい使用法を身につけ清潔に保管することが大切であろう。不幸にして生じた場合には緑青の量を家庭において測定することは不可能であり、また、どんな物質にも無害なものは存在せず、量を増やせばなんらかの毒性が生ずることを考慮すると、食物を廃棄し、緑青の部分を磨き砂を使用して、スポンジタワシで洗い落としたのちに、前記方法で処理してから使用することが肝要である。

（降矢 強、国立衛生試験所）

銅欠乏症

銅は健康にとって不可欠なものです。しかし、銅の不足によっておこる病気はもっぱら家畜で知られているだけで、私たちヒトは過不足を生じないようです。

ウシやヒツジでは、牧草中の銅が少なかったり、モリブデンが多かったりすると銅欠乏をおこします。貧血のため粘膜は青白くなり、大事な羊毛は縮れ、脳をおかされてうまく歩けず、感染をおこしやすくなります。アメリカやイギリス、オーストラリアの一部で知られるこの病気は、転倒病、よろめき病などと呼ばれています。

今から25年ほど前、同じ症状を示すヒトの病気が発見され、症状のひとつから“ねじれ毛病”と名付けられました。男児にだけみられるごくまれな遺伝病です。未熟児で生まれ、頭の毛は薄くちぢれていて、知恵遅れとなり、2~3歳までしか生きられません。食物中の銅がうまく吸収されず、銅剤を与えてもこれを利用できない不幸な例です。

最近、重症で口から食物がとれぬ病人に対して、血管内に直接栄養を補給する高カロリー輸血という方法がとられています。この時、輸血成分がうまく調整されていないと、微量元素の不足による症状がでできます。銅が足りないと、貧血、髪の毛のちぢれ、血管や骨の異常などがおこりますが、銅の添加で解消します。

話はかわりますが、最近、古代ギリシャの英雄譚を読みました。そこに銅器がひんぱんに登場します。いわく雲を切る青銅の剣、武士の誉れの青銅の鼎（かなえ）、高い棟の青銅の館、などなど。当時は、銅器が道具としての機能を果たすだけでなく、所有する者の智謀、武勇、高潔、富裕などを示す証しでもあったようです。



【参考】

INCRA（国際銅研究協会）文献

細菌学的に見た給水用銅管の効果 (脱塩素水での比較実験)

1. 研究目的と内容

INCRA（国際銅研究協会）プロジェクト No.348「飲用水の生物学的・化学的性状の改善に関する研究 プラスチック管と比較した時の銅管使用の効果について」は、1983年2月1日に始められ、1984年6月30日に完了した。

本研究の目的は、モデル給水システムを用い、都市水道の細菌学的水質を見るために加えた細菌が、管の材質によってどの程度減少するのかを比較検討することである。テスト装置は、塩化ポリビニール、ポリブチレン、架橋ポリエチレンおよび銅でつくられた。

大腸菌（E.coli）を水に加え、これを50フィートのコイル管（内径1/2インチ）に入れ、18～24時間後までの水を採取して検査に供した。菌数は、大腸菌用の選択寒天培地を用い、コロニー形成数（CFU/ml）をカウントして決定した。

同一条件で30回の測定を行い、平均を求めたところ、プラスチックのモデル給水システムには、都市水道水中の大腸菌の生存数低下をもたらす能力はなかったが、銅管を用いた給水システムにはこの作用が認められた。

5時間保留後、大腸菌の当初数は、塩化ポリビニール管で32%（平均）、ポリブチレン管で7%、架橋ポリエチレン管で11%減少した。ところが銅管では、99%以上減少した。ガラス容器中の水道水では、当初の数の78%が生存していた。

この結果は次のことを示している。すなわち、プラスチック管を使った時の菌数の減少は、ガラス容器を使った時と同程度であり、大腸菌の生存力を失わせる特別な効果はない。

さらに重要なことは、24時間保留後では、塩化ポリビニールとポリブチレンの中の大腸菌の平均数がわずかに増加し、架橋ポリエチレンの中では変動がなかったということである。これに対し、銅管を使った24時間後の検査では大腸菌は検出されなかった。

銅のモデル給水システムの中に保留されていた水を分析した結果、当初約9ppbであった銅の値は、時間の経過とともに増加し、5時間で約60ppbになった。24時間後の銅濃度は82ppbであった。大腸菌の生存力のほとんどは最初の5時間で失われた。銅濃度が40ppbに達した時にはCFU/mlで約50%減少した。

■表-1 大腸菌の生存力に与える銅およびプラスチック管の影響

実験番号	経過時間(時)	0時間を基にした大腸菌の生存率(%)	
		PVC	銅
1	0	100	100
	5	105	<1
	18/24	161	<1
2	0	100	100
	5	69	<1
	18/24	160	<1
3	0	100	100
	5	26	<2
	18/24	28	<1
4	0	100	100
	5	26	<1
	18/24	27	<1
5	0	100	100
	5	38	<1
	18/24	34	<1
6	0	100	100
	5	81	<1
	18/24	92	<1
7	0	100	100
	5	94	<1
	18/24	94	<1
8	0	100	100
	5	94	<2
	18/24	94	<2
9	0	100	100
	5	11	<1
	18/24	105	<1
10	0	100	100
	5	37	<1
	18/24	53	<1
×	0	100	100
	5	68	<1
	18/24	85	<1

■表一2 PVC管に保持された水から得られた大腸菌数 (CFU/ml)

実験番号	経過時間(時)		
	0	5	24
1	3.6×10 ⁷	3.8×10 ⁷	5.8×10 ⁷
2	3.5×10 ⁷	2.4×10 ⁷	5.6×10 ⁷
3	1.7×10 ⁷	4.5×10 ⁶	4.7×10 ⁶
4	2×10 ⁷	5.2×10 ⁶	5.3×10 ⁶
5	2.3×10 ⁷	8.8×10 ⁶	7.9×10 ⁶
6	7.4×10 ⁶	6×10 ⁶	6.8×10 ⁶
7	6.2×10 ⁶	5.8×10 ⁶	5.8×10 ⁶
8	6.2×10 ⁶	5.8×10 ⁶	5.8×10 ⁶
9	4×10 ⁶	4.4×10 ⁶	4.2×10 ⁶
10	3.8×10 ⁶	1.4×10 ⁶	2×10 ⁶
X	15.86×10 ⁶	10.39×10 ⁶	15.65×10 ⁶

■表一3 銅管に保持された水から得られた大腸菌数 (CFU/ml)

実験番号	経過時間(時)		
	0	5	24
1	6.5×10 ⁷	4×10 ³	0×10 ¹
2	4.4×10 ⁷	4×10 ³	0×10 ¹
3	2.4×10 ⁷	4.9×10 ⁵	0×10 ¹
4	1.3×10 ⁷	0×10 ¹	0×10 ¹
5	2.6×10 ⁷	4×10 ²	0×10 ¹
6	6.8×10 ⁶	0×10 ¹	0×10 ¹
7	6.8×10 ⁶	3.4×10 ⁴	0×10 ¹
8	5.8×10 ⁶	11.4×10 ⁴	0×10 ¹
9	3×10 ⁶	3×10 ³	0×10 ¹
10	4.2×10 ⁶	3×10 ⁴	0×10 ¹
X	4.38×10 ⁶	23.84×10 ³	0×10 ¹

都市水道の配水系から分離された2種のバクテリアは、銅管モデルに24時間保留後に当初の1%以下に減少した。しかし、塩化ポリビニール管では、その50%以上が生存していた。培養同定されたこの2種シュードモナス (*Pseudomonas* sp.) とフラボバクテリウム (*Flavobacterium* sp.) は、日和見病原菌の代表的なものと考えられる。

2.配管材実験比較

▼銅管と塩化ポリビニール (PVC) 管の比較

市営水道水の中で大腸菌の生存力はいかなる割合でどの程度減少するかを測定するためにPVC管と銅管を使って10回の比較試験がなされた。結果を表1~3に示した。

PVC管の場合、24時間後の大腸菌生菌数は、10回中7回まで、初期数より微増するか、あるいは減少しても90%以上の残存率を示した。残り3回では、24時間後の菌数はかなり減少していた。しかし、この場合の減少は、5時間後までに生じたものである。すなわち、5時間保留後の残存生菌数は、初期 (0時) に比べ明らか

に少ないが、24時間後の生菌数は5時間保留後の生菌数に比較すると減少しておらず、逆に増加する例も認められた。10回のテストを平均してみると、水道水中の大腸菌の数は、これをPVC管に24時間保留した場合、対照のガラス容器に保留した場合 (生存率85%) よりも減少の程度が小さいということが言えそうである。

PVC管のテストと並行して行った銅管では、5時間後の計測で大腸菌がやっと見つかるか見つからない程度に減少していた (表一1)。数は5時間後と24時間後の間でも増加しなかった。培養板による計測では、24時間後に大腸菌を見出すことはできなかった (存在数は開始時の1%以下)。これらの結果は10回のテストすべてにおいて明らかであった。大腸菌を接種した水道水 (残留塩素を除去してある) を銅管に保持しておく、当初の大腸菌の98%以上 (ほとんどの場合99%以上) が死滅した。菌数の減少は銅の濃度に左右され (図一1)、接種菌数とは関係がないように見えた。図一1の中の曲線で見ると、銅濃度が40ng/g (40ppb) に達すると大腸菌の50%は生存できなくなると推定される。

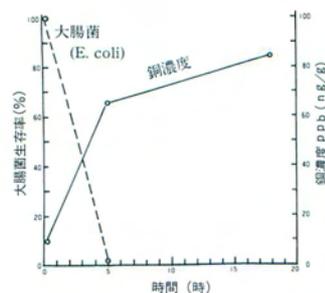
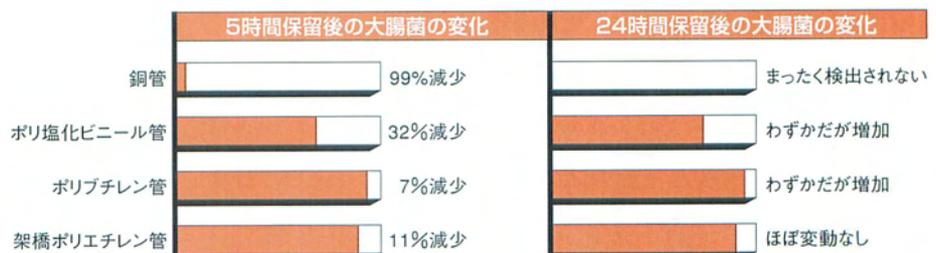


図-1 銅管内保留水の銅濃度と大腸菌生存率



出展 (INCRA研究報告書)

■表-4 大腸菌の生存率比較(銅管とポリブチレン管)

実験番号	経過時間(時)	0時間を基にした大腸菌の生存率(%)	
		ポリブチレン	銅
1	0	100	100
	5	97	<1
	18/24	110	<1
2	0	100	100
	5	90	<1
	18/24	85	<1
3	0	100	100
	5	84	<1
	18/24	92	<1
4	0	100	100
	5	102	<1
	18/24	88	<1
5	0	100	100
	5	91	<1
	18/24	98	<1
×	0	100	100
	5	93	<1
	18/24	95	<1

■表-5 ポリブチレン管と銅管における大腸菌数の経時変化(CFU/ml)

実験番号	経過時間(時)		
	0	5	24
ポリブチレン管			
1	6×10^6	5.8×10^6	6.6×10^6
2	8×10^6	7.2×10^6	6.8×10^6
3	7.6×10^6	6.4×10^6	7.0×10^6
4	6.8×10^6	7.0×10^6	6.4×10^6
5	7.8×10^6	7.09×10^6	7.64×10^6
×	7.24×10^6	6.69×10^6	6.89×10^6
銅管			
1	6.8×10^6	1×10^2	$< 1 \times 10^2$
2	8×10^6	1×10^2	$< 1 \times 10^2$
3	6.8×10^6	2.4×10^4	$< 1 \times 10^2$
4	6.0×10^6	1×10^2	$< 1 \times 10^2$
5	7.8×10^6	1×10^2	$< 1 \times 10^2$
×	7.08×10^6	4.88×10^3	$< 1 \times 10^2$

■表-6 架橋ポリエチレン管と銅管における大腸菌の生存率

実験番号	経過時間(時)	0時間を基にした大腸菌の生存率(%)	
		架橋ポリエチレン	銅
1	0	100	100
	5	93	<1
	18/24	100	<1
2	0	100	100
	5	100	<1
	18/24	79	<1
3	0	100	100
	5	57	<1
	18/24	83	<1
4	0	100	100
	5	95	<1
	18/24	95	<1
5	0	100	100
	5	102	<1
	18/24	83	<1
×	0	100	100
	5	89	<1
	18/24	88	<1

■表-7 架橋ポリエチレン管と銅管における大腸菌数の経時変化(CFU/ml)

実験番号	経過時間(時)		
	0	5	24
銅管			
1	6.0×10^6	5×10^3	$< 1 \times 10^2$
2	5.2×10^6	$< 1 \times 10^2$	$< 1 \times 10^2$
3	8.2×10^6	$< 1 \times 10^2$	$< 1 \times 10^2$
4	3.6×10^6	$< 1 \times 10^2$	$< 1 \times 10^2$
5	9.8×10^6	$< 1 \times 10^4$	$< 1 \times 10^2$
×	6.56×10^6	3.06×10^3	$< 1 \times 10^2$
架橋ポリエチレン管			
1	5.4×10^6	5×10^6	5.4×10^6
2	5.6×10^6	5.6×10^6	4.4×10^6
3	9.2×10^6	5.2×10^6	7.6×10^6
4	3.8×10^6	3.6×10^6	3.6×10^6
5	9.6×10^6	9.8×10^6	8×10^6
×	6.72×10^6	5.84×10^6	5.8×10^6

■表-8 3種のプラスチック管と銅管における大腸菌の減少率比較

経過時間(時)	生存率			
	架橋ポリエチレン	a 塩化ポリビニール	b ポリブチレン	c 銅
0	100	100	100	100
5	89	68	93	<1
18/24	88	85	95	<1

▼ポリブチレン管中の大腸菌の生存

銅管と比較してポリブチレン管の中に保持された水道水の中で、大腸菌がどのように生存するかを測定するために5回のテストを行った。結果を表-4と表-5に示した。各回のテスト結果はほぼ同一である。ポリブチレン管の場合、24時間後の菌減少はわずかであった。24時間後の平均減少率は5%にすぎない。同一の条件下で同時間銅管に保持された大腸菌の減少率は99%以上であった。

▼架橋ポリエチレン管中の大腸菌の生存

架橋ポリエチレン管に保持された水道水中の大腸菌の反応を調べるため5回のテストを行った。この結果を表-6、表-7に示した。表-6は0時間から24時間までの大腸菌の生存率をパーセントで示したものである。平均値は他のプラスチック管の場合とほぼ同様である。24時間後にわずかな菌数減少を示した例があるが、これと比べるべき銅管内では同時間内にほぼすべての菌が死滅している。

以上、3種のプラスチック管による結果と、

銅管のテスト結果とを比較して表-8にまとめた。

水道水（脱残留塩素）中の大腸菌の生存率は3種のプラスチック管ではほぼ同様で、18～24時間後の生存率は85～95%であった。これは銅管を使った結果とは非常に異なっている。すなわち銅管では、18～24時間保持後の大腸菌の生存率は1%以下であった。

▼従属栄養細菌の生存

今回使用した市営水道水には従属栄養細菌類（37℃でかなり増殖する）が200～300CFU/mlの範囲で存在していることが分かった。黄色のコロニーをつくる細菌はグラム陰性、カタラーゼ陰性であった。この菌株は、全体の約10%を占めていた。この細菌はフラボバクテリウム属であると考えられる。

ある種のフラボバクテリウムは、日和見感染をもたらす病原であり、大腸菌の場合と同様に、水道水から分離したこの菌がプラスチック管と銅管の中で如何なる挙動を示すのかを明らかにしておくことは重要であろう。

テストは方法のところで、大腸菌に関して述べた基本手順に従って行われた。経時的なCFUの変化を表-9に示した。また、表-10はこれを生存率に直して表示したものである。

表-9、表-10に明らかのように、給水システムの幹線から得たフラボバクテリウムは銅管に強く反応し、銅管中に保持されると生存菌数が著しく減少する。しかし、フラボバクテリウムの場合には、大腸菌と比べてPVC管の中でも菌数の減少が速かった。それでもなお、この時の生存率は18ないし24時間後で50%以上である。

▼水道水に見られる混在菌種に対する銅管の作用

銅管とプラスチック管の殺菌作用を、塩化ポリビニール管のみを用いて比較した。これまでみたように、3種のプラスチック材の影響は極めて近似しており、したがって塩化ポリビニール管を用いたテスト結果は他のプラス

チック材の場合と同一であると考えてもよいだろう。

普通の水道水から電気抵抗の高い（無機物質を含まない）、いわゆる脱イオン水を得る装置、例えばSyhronの純水採取装置にはかなり多数の細菌がみつかる。この細菌は、イオン交換樹脂部分に捕集されてそこで増殖するのか、あるいは給水管の内面で増殖するのか不明である。しかし、ここに見つかる菌種は、ミッドウエスト研究所に給水される水中の元々の従属細菌菌株であり、これらの菌が銅管とプラスチック管の中で示す反応を明らかにすることは当を得たことと思われる。

水中に存在する細菌（混在菌株）の平均数は、培養板計測テクニックによると $1.84 \times 10^4 / \text{ml}$ であった。これは異なったサンプル

■表-9 PVC管と銅管におけるフラボバクテリウム種菌数の経時変化

保留時間 (時)	菌数 (CFU/ml)	
	PVC	銅
0	1.17×10^6	1.15×10^6
5	1.1×10^6	6.8×10^3
18/24	5.83×10^5	$< 1 \times 10^2$

■表-10 PVC管と銅管におけるフラボバクテリウム種菌の生存率比較

保留時間 (時)	生存率 (%)	
	PVC	銅
0	100	100
5	65	<1
24	50	<1

■表-11 従属栄養混在菌群の生存率比較

保留時間 (時)	生存率 (%)		
	ガラス容器*	PVC管	銅管
0	100	100	100
5	99	141	66
24	393	185	0.3

*大きな水槽(コイル状ではない)

■表-12 従属栄養混在菌群の菌数の経時変化

保留時間 (時)	菌数 (CFU/ml)		
	ガラス容器	PVC管	銅管
0	1.81×10^4	1.84×10^4	1.87×10^4
5	1.8×10^4	2.6×10^4	1.23×10^4
24	7.11×10^4	3.4×10^4	6×10^1

ルを4回分析して得られた平均値である。

表-11, 表-12に示した結果から見ると, 水中に認められた混在菌株は銅管の中では減少したが, プラスチック管の中では減少しなかった。混在菌株の5時間後の減少率は, 大腸菌やフラボバクテリウムの純粋培養で得られた減少率ほど大きくなかった。24時間後の減少は純培養菌株の場合とほぼ同様であった。

▼大腸菌でのテスト

この研究で行われたいろいろなテストの結果から, 研究の目的を満足させるデータを得ることができた。すなわち, これらのテストは, 配水装置にプラスチック管を用いるより銅管を用いた場合のほうが, 水中の大腸菌を制するのにはるかに大きな効力があることを証明したものと明言できよう。しかし, もしこの銅が示す効力を活用しようとするなら, 一定の条件を設定することが明らかに必要である。条件の一部は確認されているが, 不明のものもある。水の銅濃度はひとつの決定要因であり, 銅の蓄積は配水システムにおける水の滞留時間によっている。例えば, 水中の大腸菌数は, プラスチック管やガラスの対照容器よりも, 銅管でのほうがはるかに大きな割合で減少していった。3種の材質中に保留された水の唯一の相異は, 銅の含有量であった。水中の銅の含有量は保留時間によっており, 一度致死レベルに達した後は濃度には関係なく, バクテリアへの致死作用が観察される。大腸菌の約50% (当初の接種菌数に10倍の変動があっても) は, 銅が約40ppbに達した段階で死滅している。テストに使った市営水道水の銅濃度は4~8ppbであった。我々のテストでは, 銅管内でも生息細菌数は完全にゼロとはならない。ある条件下に生存する菌の数と種類に影響を与える他の1つの要因は, 水中に存在している有機物質すなわち炭素や窒素源の量である。管の内壁から水に溶出する銅の量を決める次のような要因もある。

すなわち, 表面積/体積比率, pH, 温度, 他の無機イオン, 銅をキレートする物質, 流

速, などである。そして, 最終的にバクテリアの死滅速度に影響を与えるのは絶対的な銅の濃度と, その濃度への曝露時間である。

本研究は, 給水システムと細菌学的な水質との関係を明らかにするために実施された第一のステップである。

一定の実験条件下でという制限はあるにせよ, 病原細菌あるいは日和見病原細菌にごく近いバクテリア類は, プラスチック管による給水システムに比べて, 銅管による給水システム中を送られる水の中では容易に死滅しやすいとすることができよう。

この点に関する今回の実験結果を見るだけでも, 住民の一部例えば病弱な人々の立場からすれば, 病院等の施設は銅管による内部給水システムを設備すべきであると言えることができよう。

銅管を使用すべしと提言するためには, 管内の水の流れがどのようなものであるか, すなわち水の滞留時間とバクテリア数の減少との関係を明らかにする必要がある。

3.結果について

このレポートに述べられてきた研究の結果からいくつかの結論が導き出される。

①衛生学的な立場からみて, 銅でつくられた給水システムは, プラスチックでつくられた給水システムよりも大きな殺菌作用を持っている。

②銅のモデルシステムに保留された水に懸濁している大腸菌の生存力の減少率は非常に大きく, 当初 $1 \times 10^7/ml$ の高いレベルにあった菌数は5時間でその1%以下にまで低下する。ところが, プラスチックモデルシステムの場合には, 当初の菌数が同じでも, ガラスの貯水槽で生じた減少 (24時間で当初の85~90%) 以下のレベル (平均) には下がらないであろう。

③水道水中に普通に見られるある種の従属栄養細菌 (シュードモナス, フラボバクテリウム) は大腸菌と同様に銅と反応する。すな

わち、銅管に水が保留されている時間が増加するにつれてその生存力は失われる。

これらの結論は重要であり、さらに種々の条件下、他の菌種をも含めて検討する必要がある。

要約すると、ミッドウエスト研究所は少なくとも給水設備としてはプラスチック管より銅管のほうが利点があることを立証する研究を勧めるとともに、これらの実験結果からみると、銅管の給水システムは、プラスチック系に比べて、細菌学的に良好な水質を維持する作用を有していると結論できる。

もったいない

「もったいない」という言葉は、今の豊かなくらしの中ではほとんど死語なのかもしれません。

環境問題を演習テーマに選んだ医学部生が、自分たちの学年を対象にアンケート調査したところ、一人の回答にこう書かれていました。

「個人レベルでは、もったいない、という意識にもとづいたライフスタイルに変えることがぞましい」

「もったいない」という言葉を使った学生はたった一人でした。環境問題は、つきつめれば、資源の浪費とそこから生じるゴミの問題です。ダイオキシンであれ、炭酸ガスであれ、結局は私たちが不用意に、そしてぜいたくにも捨てたゴミではないでしょうか。

緑青という言葉も今ではほとんど耳にしません。年配の人達でも、日常の会話で緑青という言葉を使うことはめったにありません。

しかし一方で、緑青を知る年配者であれ、これを銅や真鍮にできる青い錆とみる若者であれ、この青い錆をなにやらアヤシイ、危険なシロモノではないかと思う気持ちの一部が根強く残っているのも確かなようです。

緑青は猛毒という考えはなにに由来したのか、いつ頃から世に広まったのか、結局は明らかにならないミステリーのままだです。それも、私の知るところ、日本だけのものです。

昭和59年、厚生省（現厚生労働省）は緑青についての見解を発表しています。猛毒であるという科学的根拠は



ないこと、緑青は水に溶けにくく、人体に入ってもほとんど無害であること、これを裏づける長期の動物実験が行われたこと、などの内容です。新聞などにも大きく取り上げられたので、ご存知の方々も

多いと思います。

それでも銅の配管から「青い水」が出る、銅の鍋に青い錆が出たが大丈夫だろうかといったことが繰り返す問題になります。例の、青い錆はアヤシイという不安です。「青い水」と見えるのは、湯あかや石けんに銅が結びついた青い汚れであって、ふつうの掃除をすればそれだけで「不安のもと」は解消されるはずで

銅にかかわる仕事をしている方々が、銅の安全性についての基本的な知識をもち、それを機会あるごとに気軽に普及させていくことが大切でしょう。

金属銅のすぐれた性質は、屋根材や建築装飾などに用いられたとき、いっそうきわだつように見えます。先ごろ、菖蒲を見に明治神宮に行った際、緑青で覆われた礼殿の銅屋根は、ちょうど雨もようの空の下、緑の木立と見事に調和していました。緑青が景観の一部をなしていたのです。

銅には「もったいない」という言葉の語感にふさわしい重厚さがあります。使い捨て文化とは対照的な質感があります。現実にも、銅はリサイクルの優等生なので

【参考】

銅食器の衛生学的研究（その1）

各種溶媒による銅製鍋からの銅溶出実験

試験機関：（財）日本食品分析センター

1. 目的

銅食器の各種溶媒による銅および他の金属の溶出量を測定し、また、経時変化の観察により実際の調理時に発生する変色や毒性の不安に対する誤解を解明する資料とする。

2. 試験の概要

1) 金属の溶出試験

1-1) 鍋の形態

直径 210cm

深さ 80cm

厚さ 1mm

メッキの厚さ 3 μ

1-2) 鍋の種類

- 銅（地金）
- 銅にニッケルメッキ処理
- 銅にスズメッキ処理
- 銅に銀メッキ処理
- ステンレス
- アルミニウム

g. 鉄

1-3) 溶出条件

溶出試験に選んだ溶出溶媒、温度、時間は表-1のとおりである。

2) 経時変化の観察

2-1) 鍋の種類

- 銅（地金）
- 銅にニッケルメッキ処理
- 銅にスズメッキ処理
- 銅に銀メッキ処理

2-2) 溶媒の種類および溶出方法

- 水
- 4%酢酸溶液
- 10%食塩水
- 20%アルコール溶液
- ノルマルヘプタン

4種類の鍋に5種類の溶媒1.4 ℓ を入れ、ガラス板でふたをし室温で10日間放置し、その間鍋および溶媒の状態の変化を観察した。

試験に用いた各溶媒は表-2のようにそれぞれの食品の特徴的な性質の分類から選ばれており、おおよそその食品の場合と考えてよい。実際の食品の中には組成が複雑なものも多くあり一概には言えないが、大部分は擬似溶媒の方がその

■表-1

溶媒	温度	時間	溶媒の調整
水	100℃	15分	脱イオン水
4重量%酢酸溶液	100℃	15分	酢酸（特級）を脱イオン水に溶す
10重量%食塩水	100℃	15分	塩化ナトリウム（特級）を脱イオン水に溶す
20容量%アルコール溶液	60℃	30分	アルコール（特級）を脱イオン水に溶す
ノルマルヘプタン	60℃	30分	ノルマルヘプタン（特級）

■表-2

溶媒	食品例
4%酢酸溶液	アルコール飲料および油性、脂肪性食品以外の食品
10%食塩水	酢酸（酢酸4.1%）・ソース（1.5%）・トマトケチャップ（1.7%）・みそ（塩分10%）・しょう油（18%）・ソース（5~8%）・うめぼし（24%）
20%アルコール溶液	ビール（アルコール4%）・ウイスキー（37~43%）・ワイン（13%）・清酒（15~16%）・しょうちゅう（20~35%）・梅酒（12%）
ノルマルヘプタン	植物油（脂肪100%）・ハム類（10~20%）・チーズ（32%）・牛肉（6~41%）・豚（11~44%）・チョコレート（23~31%） マヨネーズ（70%）・ドレッシング（42%）

食品の場合よりも溶出条件が厳しいと思われる。しかし銅に対する酸の作用をみる場合には酸の種類、酸化作用の有無、酸化剤の共存などによって著しく変わることもある。ここでは食品に使われやすい酢酸を選んだ。

3.試験の結果

3-1) 溶出試験

溶出液の分析結果は表-3の通りで各溶媒の溶出の強さは、酢酸溶液が一番強く以下食塩水、水、アルコール、ノルマルヘプタンの順であった。

3-2) 経時変化の観察

水、20%アルコール溶液、ノルマルヘプタンは全ての鍋で10日間変化は見られず、酢酸溶液、食塩水で変化が見られた。

また鍋の種類では銀メッキ、ニッケルメッキ鍋で変化が大きくスズメッキ鍋は、他の3種類の鍋に比べ変化は小さかった。

4.まとめ

試験の結果、次のようなことが分かった。

4-1) 銅鍋は、酢酸溶液、食塩水に溶出されやすく水、アルコール、ノルマルヘプタンには溶出されにくかった。

4-2) 銅鍋は他の鍋（ステンレス、アルミ、鉄製）に比べ酢酸溶液に対し、その原材料金属の溶出量が最も少なかったが、逆に食塩水には溶出量が多かった。

4-3) 銅鍋は他の鍋と異なり、酢酸溶液と食塩水に同程度の溶出を起した。

■表-3

(単位:ppm)

種類	溶媒	項目	銅	銀	ヒ素	鉛	カドミウム	スズ	ニッケル	鉄	アンチモン	アルミニウム	クロム
銅 (地金)	水		0.14	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-
	4%酢酸		4.26	-	-	0.02	-	-	0.01	0.21	-	-	-
	10%食塩		4.08	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-
	20%アルコール		0.13	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-
	n-ヘプタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
銅 (スズメッキ)	水		0.02	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-
	4%酢酸		0.02	-	-	0.04	-	2.2	0.03	-	-	-	-
	10%食塩		0.04	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
	20%アルコール		0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	n-ヘプタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
銅 (ニッケルメッキ)	水		0.02	-	-	-	-	-	0.42	-	-	-	-
	4%酢酸		0.06	-	-	0.01	-	-	12.2	0.15	-	-	-
	10%食塩		0.18	-	-	0.01	-	-	0.79	-	-	-	-
	20%アルコール		0.04	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-
	n-ヘプタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
銅 (銀メッキ)	水		0.13	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-
	4%酢酸		3.59	-	-	0.01	-	-	0.53	-	-	-	-
	10%食塩		3.26	-	-	0.01	-	-	0.03	-	-	-	-
	20%アルコール		0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	n-ヘプタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ステンレス	水		0.02	-	-	0.02	-	-	0.02	0.24	-	-	-
	4%酢酸		0.03	-	-	0.02	-	-	3.52	27.0	-	-	0.71
	10%食塩		-	-	-	-	-	-	0.06	1.49	-	-	-
	20%アルコール		-	-	-	-	-	-	0.08	0.05	-	-	-
	n-ヘプタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アルミニウム	水		-	-	-	-	-	-	-	0.44	-	102	-
	4%酢酸		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10%食塩		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20%アルコール		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	n-ヘプタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
鉄	水		-	-	-	-	-	-	-	0.39	-	-	-
	4%酢酸		0.02	-	-	-	-	-	-	577	-*	0.30	-
	10%食塩		-	-	-	-	-	-	-	3.94	-	-	-
	20%アルコール		-	-	-	-	-	-	0.01	0.09	-	-	-
	n-ヘプタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-: 検出限界以下を示す。

*: 0.1ppm以下

4-4) メッキ処理では、スズメッキが一番溶出を抑え、かつスズの溶出が少なかった。

4-5) 銀によるメッキは今回の試験では銅の溶出を抑えることができなかった。(一般的にそうであるかは疑問である)

4-6) 銅鍋は酢酸溶液、食塩水による長時間(10日間)の溶出で、5~6時間後から溶液の着色(白濁)や鍋への腐食が認められた。水、アルコール、ノルマルヘプタンでは変化は認められなかった。

4-7) 加熱溶出の結果と同様スズメッキ鍋が長時間の溶出にも最も強かった。

チョコレートには、体によろこぶ銅がいっぱい。

舌の上でゆるやかにとけ、甘さが広がるチョコレート。世界中でたくさんの人々がその甘さの虜となっています。大人気のチョコレートですが実はチョコレートが銅を豊かに含む食品であることを知っている人は少ないようです。米国カリフォルニア大学の栄養学・内科のCarl Keen教授は「カカオ豆には銅が豊富に含まれており、しかも豆がココアやチョコレートに加工されても多くの銅が残留する」と報告しています。

さまざまな理由でダークチョコレート中の銅含有量はミルクチョコレートに比べ非常に多く含まれていることがわかっています。ダークチョコレートの3オンスバー(約85g)は、約0.75mgの銅を含むものがあります。この量は子供に対して出されたUS Recommended Daily Allowance (RDA, 薦められる一日の摂取量)の100%を超す量であり、十代や大人に対するRDA値の80%余りになります。一方、ミルクチョコレートの3オンスバーは約0.18mgの銅含有量で、これは十代や大人のRDA値の20%に相当します。

栄養学会誌に公表された研究では、アメリカ人はダーク



チョコレートキャンディーや他のチョコレート製品から最も多く銅を摂取しているといっています。その論文の共著者で、ネブラスカ大学の栄養科学者・応用栄養学者のNancy Betts氏は「チョコレートを食べるアメリカ人は、銅の摂取量の約10%をチョコレートから取っている」と報告しています。ほかにも、栄養学の雑誌に公表された研究には、日常、銅摂取量の50%以上をチョコレートから摂取している人もいるといっています。

銅は身体に必須なミネラルです。銅が欠乏すると、貧血をはじめとして、さまざまな病気を引き起こします。銅は身体の機能を正常に働かせるために必要です。その大切な銅を人間は体内で作り出すことができません。食べ物から取るしかないので。

チョコレートを口にするごとに、いざさかの戸惑いを覚える人もいるかもしれません。もし取りすぎやカロリー過多がそのおもな理由なら、穀類、木の実、干しぶどう、貝類、動物の肝臓、豆類から日常的に銅を摂取することが可能です。

【参考】

銅食器の衛生学的研究（その2）

銅鍋調理時の銅溶出量について

試験機関：大阪市立環境科学研究所・栄養専門学校
尾立純子・大柴恵一

最近、銅製調理器具が人気を集め、一般家庭で使用される機会が多くなっている。その人気の原因は、銅製調理器具が鉄やアルミニウムなどの他の素材を使った調理器具と比較して、熱伝導度が優れ、食品の加熱が均一に行われ、その上耐久性も良いという実用面と、銅特有の美しい光沢が近代的な感覚に適していること等である。銅製品は一般に高価であり取り扱いにおいても注意が必要で、食品衛生法により触れる部分は、スズや銀などのメッキで覆うことが義務づけられている。しか

し、製品によってはメッキの薄いものもあり、使用しているうちに銅素地が露出し、銅の溶出もあると考えられる。銅は生体に対して、微量の場合は必須元素であるが、安全性の立場から銅の溶出量を把握しておく必要がある。そこで新しい銅鍋と古い銅鍋を用いて実際の調理条件下での銅の溶出量を比較検討したので報告する。

実験材料および方法

1. 材料

銅鍋はS社製両手鍋（内面スズメッキ加工、内径20cm、容量3.0ℓ）の新鍋（2個）と古鍋（2個）を用いた。溶出試験に用いた調理液と濃度は、表-1に示したとおりである。銅測定用試薬はクエン酸アンモニウム、塩酸ヒドロキシルアルミン、および銅標準液は原子吸光分析用、塩酸、アンモニア水は精密分析用、クロロホルムは吸光分析用、ジフェニルチオカルバゾン（ジチゾン）、チモールブルーおよびエチルアルコールは特級規格のものを用いた。

■表-1 調理液の種類と濃度

調理液名	調味料または試薬	濃度(%)
水		
蒸留水		
食塩液	日本専売公社製食塩 塩化ナトリウム 99%以上	1
砂糖液	A精糖製 特選	10
調味料液	B社製 S.G 92% S.R.N 8%	1
食酢液	G社製醸造酢 酸度 4.2%	2.7
しょうゆ液	D社製本醸造特級品(濃口) 塩分 14.8%	塩分 3
味噌液	E社製天然醸造 塩分 12.8%	塩分 3
重曹液	日本薬局方 重炭酸ナトリウム	1
食塩・糖液	日本専売公社製食塩 塩化ナトリウム 99%以上 A精糖製 特選	糖分 10 食塩 3
食塩・調味料液	日本専売公社製食塩 塩化ナトリウム 99% B社製 S.G 92% S.R.N 8%	化学調味料 1 食品 3
食塩・食酢液	日本専売公社製食塩 塩化ナトリウム 99% C社製醸造酢 酸度 4.2%	酸度 2.7 塩分 3
食酢・味噌液	C社製醸造酢 酸度 4.2% E社製天然醸造 塩分 12.8%	酸度 2.7 塩分 3
食酢・調味料液	C社製醸造酢 酸度 4.2% B社製 S.G 92% S.R.N 8%	酸度 2.7 化学調味料 1
しょうゆ・糖液	D社製本醸造特級品(濃口) 塩分 14.8% A精糖製 特選	塩分 3 糖分 10

2. 実験方法

(1) 銅溶出試験

銅はスポンジたわしを用いて食器用洗剤でまんべんなく洗い、充分水洗後蒸留水ですすいだ。これに調理液1.5ℓを入れふたをして強火で加熱し、沸騰後15分間煮沸した。消火後5分間放冷し、ガラス容器に移し冷却した。調理後容量をメスシリンダーで測定し、それを銅測定用検液とした。

(2) 銅の定量法

銅の定量はジチゾン-クロロホ

ルム法 (JIS法) により行った。その操作手順を図-1に示した。

3. 実験結果および考察

(1) 銅鍋調理時の各種調理液中銅含有量

新古銅鍋を用いた調理での15種類の調理液中の銅含有量を表-2に示した。

調理後の各調理液中の銅含有量は水、食塩液で0.02~0.09ppmと低かったが、食酢、味噌、重曹を使った調理液では高く、特に古鍋調理後のそれらの調理液中では0.5~1.3ppmの銅が検出された。

(2) 調理液の種類による銅鍋からの溶出銅量の比較

各種調理液による銅鍋調理での銅の溶出量を新鍋と古鍋で比較し、図-2~4に示した。

銅の溶出量を新鍋と古鍋で比較すると、食塩液以外のすべての調理液では古鍋を用いた場合

が高く、特に高かったのは重曹液の6.6倍、食酢液の4.7倍であった。このように銅鍋は古くなると銅表面を覆っていたスズメッキが剥離し、銅素地が露出してくるために、古い銅鍋を用いて酸性またはアルカリ性の強い献立を調理することはできるだけ避けるべきであろう。具体的には酢豚、ラーメン、こんにゃく料理、山菜等のあく抜きなどの献立が考えられる。

また単独調理液での銅の溶出量 (図-2) は重曹液 (古鍋) で0.53ppmと最も高く、次いで食酢酸 (古鍋) の0.47ppm, 味噌液 (古鍋) 0.41ppm, 味噌液 (新鍋) 0.32ppmの順であった。味噌液での溶出銅量が高い原因についてはpHが大きく影響しているものと考えられるが、pHだけでは十分に説明できない。調理液をpHにより、pH6.0以下 (A), pH6.1~8.9 (B),

図-1 銅の定量操作手順

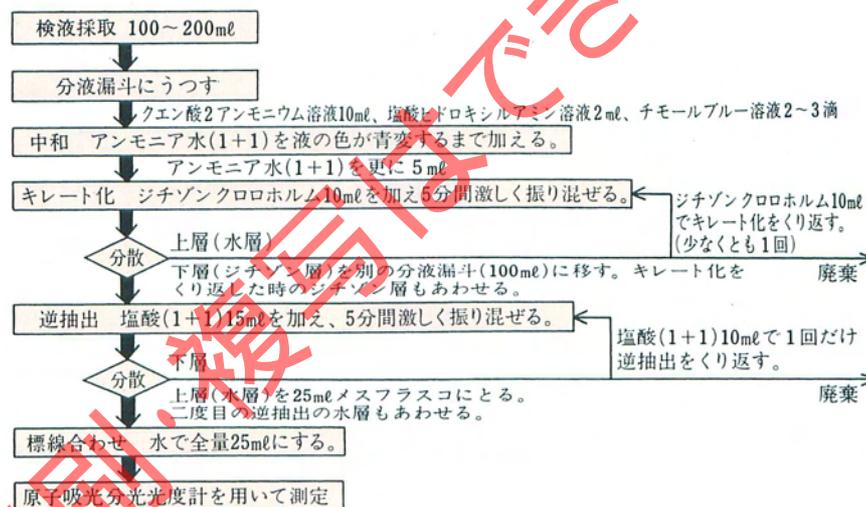


表-2 銅鍋調理時の調理液中銅含有量

調理液	pH	銅実測値 (ppm)		
		調理前	調理後	
			新鍋	古鍋
水道水	6.9	0.027±0.001	0.025±0.003	0.045±0.034
蒸留水	—	0.013±0.003	0.022±0.005	0.036±0.020
食塩液	6.3	0.017±0.001	0.043±0.032	0.023±0.004
砂糖液	6.8	0.037±0.009	0.075±0.008	0.092±0.004
化学調味料液	7.2	0.030±0.001	0.083±0.027	0.161±0.047
食酢液	2.7	0.026±0.006	0.121±0.037	0.491±0.195
しょうゆ液	4.8	0.026±0.002	0.128±0.025	0.177±0.073
味噌液	4.2	0.486±0.050	0.804±0.041	0.898±0.092
重曹液	10.0	0.032±0.001	0.109±0.022	0.565±0.390
食塩・糖液	6.5	0.043±0.004	0.156±0.035	0.180±0.027
食塩・化学調味料液	7.2	0.033±0.004	0.124±0.037	0.329±0.233
食塩・食酢液	3.2	0.072±0.004	0.164±0.010	0.333±0.051
食酢・化学調味料液	3.6	0.048±0.006	0.498±0.713	0.658±0.380
食酢・味噌液	3.5	0.491±0.015	0.923±0.163	1.271±0.202
しょうゆ・糖液	4.8	0.084±0.012	0.285±0.081	0.362±0.068

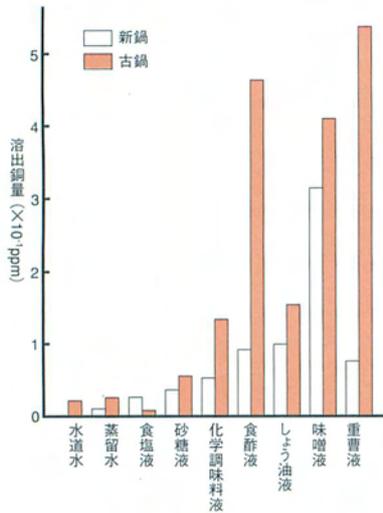


図-2 各種調理液による銅鍋調理時の溶出銅量

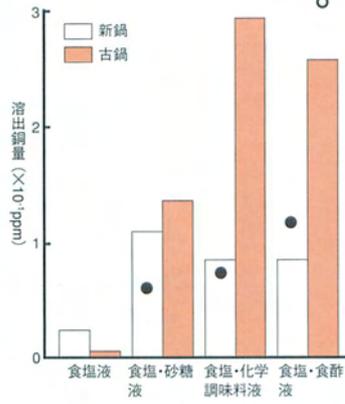


図-3 食塩との混合調理液による銅鍋からの溶出銅量

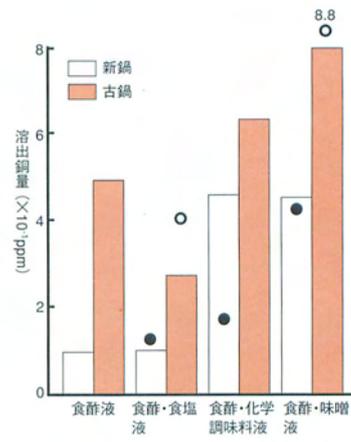


図-4 食酢と混合調理液による銅鍋からの溶出銅量

■表-3 銅鍋調理時の溶出銅の1日摂取量*

調理液	摂取量(μg)	
	新鍋	古鍋
食酢液	43	209
味噌液	143	185
重曹液	35	239
食酢・味噌液	195	351
食酢・化学調味料液	203	275

*調理液を1日に450ml(1食150ml×3回)摂取すると仮定して計算した。

pH9.0以上(C)の3群に分けてみると、Aでは新鍋0.1~0.32ppm、古鍋0.15~0.47ppm、Bでは新鍋0.01~0.05ppm、古鍋0.01~0.13ppm、Cでは新鍋0.8ppm、古鍋0.53ppmであった。私達が日常喫食する一般的な調理献立の大部分はpH6~9の範囲内にあると思われるので古い銅鍋を使用したとしても、さほど銅の溶出量は多くならないだろうと考えられる。

一方、混合調理液による溶出銅量については、食塩との混合液(図-3)と食酢との混合液(図-4)について示し、同時にその混合調理液の成分の単独での溶出銅量の計算的合計値について併記した。食塩との混合調理液では、食塩単独の場合に比べて明らかに溶出銅量が増加した。特に化学調味料液、食酢との混合液(古鍋)では顕著であった。食酢との混合調理液による銅の溶出量は、化学調味料と味噌との混合液で増加したが、食塩との混合液では逆に減少した。また単独調理液での計算的合計値と実測値とを比較すると、食塩と砂糖または化学調味料、食酢と化学調味料

では銅の溶出量に相乗的な作用が認められ、食酢と味噌では相加的に作用した。しかし食酢と食塩の混合調理液では、食塩が食酢による銅の溶出作用を抑制しており、保護効果が認められた。

(3) 銅鍋調理時の溶出銅量の安全性について

銅鍋調理時の銅鍋からの溶出銅の安全性について検討するために、調理液の1日摂取量のうち、味噌汁、清汁あるいはスープ等の1人1食量150mlを基準として、1日3回摂取すると仮定した。すなわち1日摂取量450mlを基準とし、主な調理液による溶出銅からの摂取量を表-3に示した。

摂取量は新鍋を用いた場合では35~203μg、古鍋では185~351μgであった。成人の1日銅必要量は2mg前後であり、銅の1日摂取量は地域差や時間差による変動は少なく、2~4mgであると推定されている。また毒性についてはマウスのLD50(経口投与)でみると、緑青で840mg/kg、塩基性酢酸銅760mg/kg、塩基性硫酸銅690mg/kgであると報告されている。人間の体重を60kgとして単純に外挿計算すると、人間のLD50は42~48gとなる。急性中毒症状は、悪心、嘔吐、めまい、下痢、腰痛、肝障害、黄疸、溶血などが認められ、催吐作用がみられるのは1回量50~300mg(硫酸銅)である。これらのことから考えて、銅鍋調理時の溶出銅の摂取量は最高で0.35mgであり、これは食事からの1日平均摂取量の10%~20%にしかならず、ほとんど問題にならないと考えら

れる。しかし、銅鍋の使用時には十分に洗浄等をして、清浄にした銅鍋を使用するよう心がける必要がある。

以上の実験結果から考えて、銅鍋を用いて調理した場合の溶出銅量は微量であり、安全性の面からみると問題はないと考える。

要約

銅製調理器具が一般家庭で使用される機会が多くなってきたため、安全性の立場から銅鍋調理時の銅の溶出量を測定した。

溶出銅量は水、食塩液では低かったが食酢、味噌、重曹を使った調理液では高かった。

溶出銅量を新鍋と古鍋で比較すると、古鍋を用いた場合が高く、特に重曹液では6.6倍、食酢液では4.7倍であった。

混合調理液の銅溶出作用は、食塩と砂糖または化学調味料、食酢と化学調味料では相乗的であり、食酢と味噌では相加的であった。しかし食酢と食塩では食塩が食酢の銅溶出作用を抑制した。

溶出銅量の安全性については、日本人の食事からの1日平均摂取銅量の10~20%を占める程度と推定し得るので、ほとんど問題はないものと判定した。

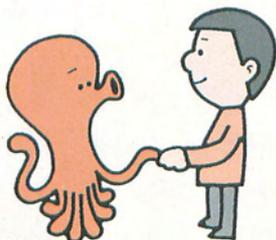
銅と進化

人間や動物の体内には赤い血液が流れています。この赤い色素はヘモグロビンという鉄を含むたんぱく質で、このヘモグロビンは酸素を運ぶ役目をしています。鉄は血液の重要な成分ですが、銅はこのヘモグロビンをつくる過程で重要な役割を果たしています。つまり鉄が体内に十分あっても、銅がなければ血液がつかられないため、貧血になることがあります。

銅はヘモグロビンの合成の役割とは別に、神経機能、結合組織、骨の形成、過酸化物質からの保護、受精と生殖、心臓血管システムなどに深く関わっていることが最近明らかになってきました。銅酵素が体内におけるさまざまな酸化・還元

反応の触媒となっていることも明らかにされています。

銅は、種子や穀物類のほか、海の生物、とくにノリやワカメなどの海藻、エビやカニなどの節足動物甲殻類、イカ、タ



コ、カキなど軟体動物に多く含まれています。これらの動物の呼吸酵素は、銅を含むヘモシアニンです。酸素を取り込んだこれらの動物の血には、青味がかかった銅の化合物が含まれています。

それでは、陸上動物と海洋生物の酸素運搬酵素はなぜ違うのでしょうか。

大昔、海で発生した生命体はより活発に生命活動を行うため、さまざまな元素や化合物の酸化・還元反応を利用したのでしょう。酸素を必要としない多くのバクテリア、そしてカキが銅や亜鉛を、ホヤがバナジウムを体内に濃縮しているのはその証かもしれません。原始の海洋生物が、より多くのエサを求め、より多くの機能をもつ生物に進化するために、10ppmにも満たない酸素濃度の低い海水から酸素を取り込むより、21%もある空気から酸素を取り込む方式に切り換えたのだらうと考えられます。酸素を運ぶ物質が銅たんぱく質より鉄たんぱく質の方が効率的であったため、銅化合物から鉄化合物に換えたのではないのでしょうか。そして、進化した動物は陸上に棲むようになりました。しかし、紆余曲折があって100%鉄化合物に置き換えることができず、現在にいたるまで、どうしても銅が必要なのでしょう。

水生動物と銅

銅負荷時の体内分布

銅は自然現象および産業活動によって絶えず地圏から水圏に移行している。水生生物は水、底質、餌などから必要とする銅を直接的あるいは間接的に生体へ取り込んでいる。銅の濃縮係数がかかなり高いことは、自然水域の環境中銅濃度よりかなり高い濃度で生体が銅を保有することから理解される。これは多分、銅の必須性上必要なことなのであろう。環境中に多量の銅が存在する時には、体内に過剰量の銅を取り込むことになる。しかしながら、生体は過剰量の銅をいつまでも体内に留めておかず、排泄する能力をもつ。したがって、生体内に存在する銅の量はその吸収速度と排泄速度によって決定され、前者と後者の差がプラスの時に体内へ過剰の銅が蓄積されることになる。銅の吸収速度と排泄速度は生物種によって異なるので、銅を蓄積しやすい生物とそうでない生物とがある。

体内へ過剰に取り込まれた銅は各組織に均一に分布するのではなく、銅が蓄積されやすい組織とそうでない組織がある。水生動物では、内臓、特に肝（睪）臓に蓄積されやすい。藻類では藻体内部に吸収されるだけでなく、藻体表面に物理的に吸着される銅の量も著しく多い。

過剰に蓄積された銅の生体内での存在形態も、銅の代謝や毒性を考えるうえで重要である。生物種によって若干異なるが、特殊なタンパク

質と結合した状態で存在する銅の量が多い。

ここでは銅負荷時の銅の蓄積量や蓄積形態などについて、生物群別に述べることにする。

1. 魚類について

1-1 血液の銅濃度

エラや消化管から吸収された銅は血流によって体内の各器官や組織に運ばれる。血液と組織の間で銅濃度分布に関して平衡が成立するかどうかは、組織の銅取り込みの性質を解明するひとつの手がかりになる。

0.1mg/lの銅（硫酸銅）濃度の環境水で14日間飼育したコイの全血銅濃度は、1.9 μ g/mlで対照魚の1.3 μ g/mlより0.6 μ g/mlの増加である（表-1）。これは環境水濃度の6倍の濃縮である。血清銅濃度では2.3 μ g/mlから4.5 μ g/mlへと2.2 μ g/mlの増加を示し、環境水に対しては22倍の濃縮となる。血清銅濃度の増加が急なことは占部（1978）もみており、コイに0.12mg/l銅（硫酸銅）液を負荷した時、27時間で血清銅濃度は対照の1.5倍になっている。

過剰の銅は血清区分に入る。血清中の銅の大部分はセルロプラスミンと結合しており、その他はアルブミン性タンパクとゆるく結合した直接反応銅の形である。セルロプラスミンの銅はタンパク質と強固に結合しているため交換能が悪く、血液における銅の運搬体になり得ないとされている（BUSH et al. 1956.

SHEINBERG・MOREL 1957）。一方、直接反応銅は銅運搬体の役割を果たしていると考えられる（BUSH et al. 1956. WINTROBE et al. 1953）。したがって銅負荷によって主としてエラから血液中に侵入した銅はアルブミンと結合した状態で体内を循環し、組織への銅供給量を増加させているのであろう。

BRUNGS et al. (1973) はbrown bullhead (Ictalurus nebulosus) を6.5~53ppbの銅を含む

■表-1 0.1ppm銅を2週間負荷したコイ血液の銅濃度

分画	単位	対照魚	銅負荷魚 ^{*1}
全血銅	μ g/ml	1.3 \pm 0.2	1.9 \pm 0.6
血清銅	μ g/ml	2.3 \pm 0.2	4.5 \pm 0.9 ^{*2}
直接反応銅	μ g/ml	0.48	1.23
セルロプラスミン	I.U.	35.3 \pm 7.7	89.7 \pm 34.9 ^{*2}

全血銅、血清銅およびセルロプラスミンは5検体の平均値 \pm 標準偏差、直接反応銅は5検体の血清を集めて測定。

^{*1} 0.1ppm銅で14日間飼育、^{*2} 対照魚と比較して有意差(P<0.01)。

環境水で20カ月飼育した場合、肝臓には顕著な銅蓄積認められるが、赤血球や血清には銅の蓄積が認められなかったと述べている。彼らの報告には対照区および銅負荷区各々についての定量値が記載されていないが、両実験区間の差異が分析誤差範囲内に入ってしまうということなのだろう。

セルロプラスミンは、銅投与によって肝臓での生合成が促進され、さらには胆管障害などによって肝臓から銅の排泄能が低下した時にも増加することから、この銅タンパク質は肝臓銅を一定に保つ機能を有すると考えられている。これらのことから、血清セルロプラスミンの増加は肝臓でのセルロプラスミン合成量を反映していると考えられることができる。

1-2 組織の銅濃度

生体へ過剰に吸収された銅は血流によって体内各組織を循環し、そこで組織の銅に対する親和性に応じて取り込まれる。また組織によって銅の滞留時間も異なる。したがって、銅の蓄積されやすい組織とされにくい組織がある。体重200g前後のコイを0.1mg/l銅（硫酸銅）に14日間負荷し、各器官への銅の蓄積量を調べた結果を表-2に示した。銅負荷によ

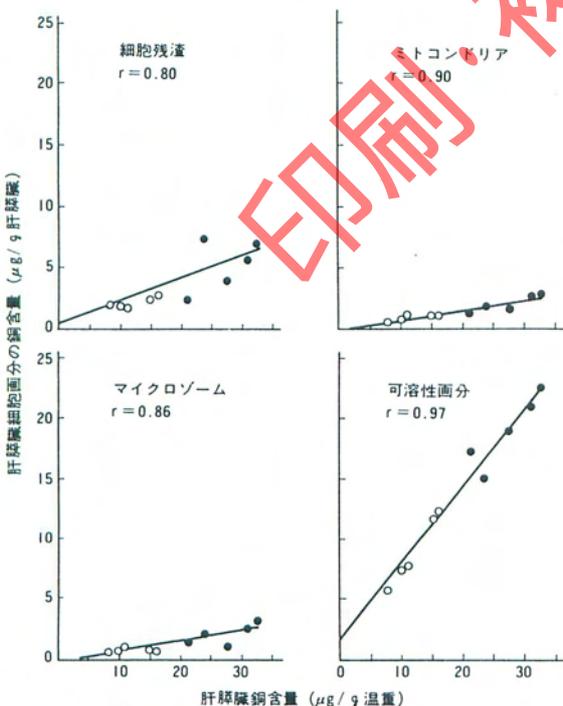


図-1 コイ肝臓銅含量と細胞画分銅含量の関係
○：対照魚，●：銅負荷魚，r：相関係数

って、エラ、腸管、肝臓および腎臓の銅濃度は対照魚と比較して統計上有意に増加している。脾臓と胆のう（胆汁を含む）では銅濃度の増加傾向は認められるが、統計的には有意でない。脊椎骨、普通肉、脳、心臓などではこの実験条件下においては銅濃度の増加がまったく認められない。

エラは細かく枝分かれした構造をしているので表面積が大きく、環境水に直接接する銅吸収器官なので、濃度が高くなるのは当然予想される結果である。エラの銅濃度が環境水の銅濃度を敏感に反映することはコイ、ワキン、ドジョウなどにおいても認められている。ハマチに高濃度の銅を含む飼料を与えた場合にも、エラに銅が著しく蓄積される。これらのことから、エラは単に銅の吸収部位というだけでなく、銅の蓄積部位であると考えてよいであろう。環境水に高濃度の銅が存在するとき、エラでの銅蓄積速度は大きい。また、急性銅中毒で死亡した個体では内臓諸器官に銅の蓄積が認められていない。したがって、魚類の死亡原因が急性銅中毒かどうかを判定するのに、エラと内臓の銅濃度測定をして両者を比較すれば有効な指標となるであろう。

腸管に蓄積されている銅については不明な点が多い。この銅は飲水による腸管からの吸収過程のものか、腸管を通じて排泄過程のものか、あるいは腸管組織そのものに蓄積されているものか興味をもたれる。腸管にはメタロチオネイン様タンパク質が存在し、銅の吸収量を制御しているともいわれている。腸管に蓄積された銅

表-2 銅負荷したコイ組織の銅濃度

組織	銅濃度 (μg/g湿重) ^{*1}	
	対照魚	銅負荷魚 ^{*2}
エラ	1.0±0.1	6.7±1.7 ^{*3}
腸管	1.9±0.1	3.6±1.0 ^{*3}
肝臓	12.2±3.4	27.6±5.1 ^{*3}
腎臓	1.8±0.2	3.5±0.6 ^{*3}
脾臓	1.1±0.3	3.2±2.3
脊椎骨	1.4±0.1	1.4±0.1
普通肉	0.7±0.2	0.7±0.4
脳	1.9±0.4	1.5±0.3
心臓	3.7±1.6	3.2±0.5
胆のう(胆汁を含む)	5.0±3.3	13.3±11.8

^{*1} 測定値は5検体の平均値±標準偏差で示す。

^{*2} 0.1ppm銅で14日間飼育

^{*3} 対照魚と比較して有意差 (P<0.01)

■表-3 銅負荷したコイ肝臓における銅の細胞内分布

実験区	銅含量 ($\mu\text{g/g}$ 肝臓) ^{*1}					回収率 (%)
	ホモジネート	細胞残渣	ミトコンドリア	マイクロゾーム	可溶性画分	
対照区	12.2 \pm 3.4	2.1 \pm 0.5 (18 \pm 4)	0.9 \pm 0.2 (7 \pm 2)	0.6 \pm 0.1 (5 \pm 1)	9.1 \pm 3.0 (74 \pm 4)	103 \pm 1
銅負荷区	27.6 \pm 5.1	5.6 \pm 2.3 ^{*2} (20 \pm 9)	2.0 \pm 0.7 ^{*2} (7 \pm 2)	2.1 \pm 0.9 ^{*2} (7 \pm 2)	19.3 \pm 2.9 ^{*2} (71 \pm 11)	105 \pm 9

*1 測定値は5検体の平均値 \pm 標準偏差で示す。()内は銅の分布率(%)を示す。

*2 対照区と比較して統計上有意差(P<0.01)。

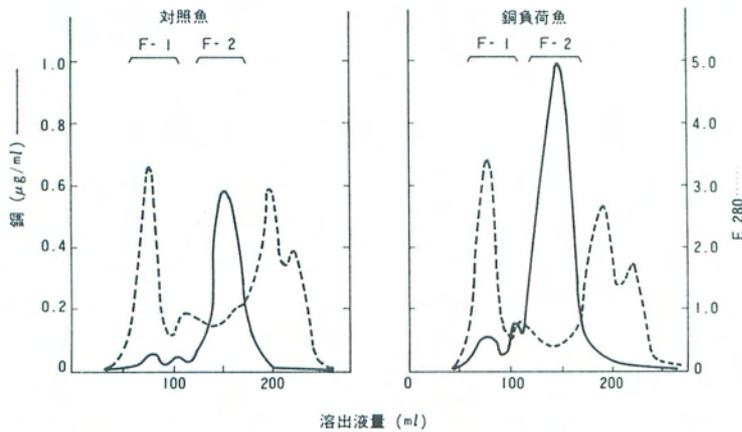


図-3 対照区と銅負荷区のコイ肝臓可溶性画分のSephadex G-75ゲル濾過パターン

の実体を明らかにするためには、腸管での存在部位や存在形態を知る必要がある。

肝(臓)臓は銅の主要代謝臓器であり、その濃度も元来高い。肝(臓)臓が銅の最も蓄積されやすい臓器であることは表-2の実験以外にニジマス、ドジョウ、ハマチなどでも知られている。

胆汁の分泌量は摂餌によって影響を受け、絶食状態では胆のう内で胆汁が凝縮される。したがって、絶食条件でおこなった胆汁銅濃度は考察資料としてあまり適切でない。しかし、表-2の結果から判断すると肝臓、胆汁、腸管を通じて銅が排泄される経路が存在するようである。

脊椎骨では、表-2の結果からは銅の蓄積が認められないが、コイを0.05mg/l銅(硫酸銅)に9週間負荷した場合には対照魚よりも銅含量が増加する。このように組織への銅蓄積量は、生物が銅負荷されている期間によって大きな影響を受けるので注意が必要である。

1-3 蓄積された銅の細胞内分布と存在形態

組織に蓄積された銅は、どのような細胞内

分布と存在形態をしているのであろうか。著者らは0.1mg/l銅(硫酸銅)に2週間負荷したコイの肝臓について次のような結果を得た。肝臓を細胞残渣(核を含む)、ミトコンドリア、マイクロゾーム、可溶性画分に画分し、各々の銅含量を測定した(表-3)。各細胞画分の銅含量は対照区のそれぞれ2~3倍に増加したが、各細胞画分への分配率には両実験区でほとんど差異が認められず、ともに可溶性画分に70%以上の銅が存在した。この関係をさらに明確にするため、分析に供した各個体について肝臓の銅含有量と各細胞画分の銅含量との関係を図-1に示した。それによると細胞残渣、ミトコンドリア、マイクロゾームおよび可溶性画分の銅含量は、いずれも肝臓の銅含量の増大に応じて直接的に増加し、回帰直線の勾配(銅蓄積率)は可溶性画分において最も大である。また、肝臓の銅含量と可溶性画分の銅含量との間には特に高い相関性が認められる。これらの結果から、コイの肝臓に過剰に取り込まれた銅は主に可溶性画分に蓄積されていることがわかる。

2. 排泄

生体は吸収した銅をいつまでも生体に留めているのではなく、必ず対外へ排泄する。環境汚染で問題とされる重金属類のなかでも銅はその排泄速度がきわめて大きいことが知られている。哺乳動物では銅の主な排泄経路は糞を通じてであるが、魚類では、糞、尿、胆汁などへ排泄する以外に、エラも重要な排泄器官になっているとみられる。

2-1 生物学的半減期

生体に蓄積された汚染物質はそのまま生体に保持されているのではなく、生物の代謝、排泄作用によって生体残留量はしだいに減少する。ある物質の体内残留量が代謝、排泄などによって初期量の1/2になるのに要する期間を生物学的半減期 (biological half time) と呼び、化学物質の蓄積強度や排泄速度の指標として用いられている。すなわち、半減期の長い物質ほど排泄速度が遅く、生体内での残留性が強く、体内の最大蓄積量は大きくなる。

銅の生物学的半減期は生物種、器官などによって、また生体内での代謝速度に影響する種々の環境要因などによって異なる。図-4には0.12mg/lの銅を含む環境水で63日間飼育したドジョウを清水に移し、体内に蓄積された銅濃度の減少を7日間にわたり経時的に調べた結果を示す。銅の排泄速度はきわめて大きく、約400分後には対照魚に等しい体内銅濃度を示している。それ以後銅の排泄速度が小さいのは、銅は生体の必須元素であるため、生体から銅の損失を防ぐ何らかの機構が作用しているのであろう。図-3の銅負荷魚における初期のスロープから銅の生物学的半減期を概算すると、約5時間という値が得られる。この値はニジマスやコイで得られている無機水銀やメチル水銀の生物学的半減期、それぞれ約100日、約200日と比べて著しく低い値であり、銅は排

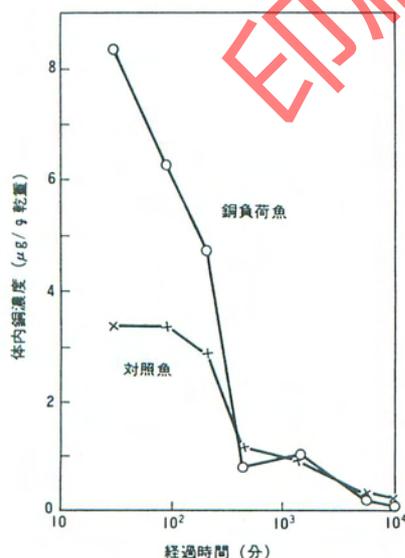


図-4 銅の生体からの損失の経時変化

泄速度の大きい金属であることがわかる。銅の排泄速度が大きいことはコイ科魚類の一種 *Fundulus heteroclitus* やテングニシ科の貝類 *Busycon canaliculatum* でも明らかにされている。後者の銅排泄速度は1日に軟体部100g当たり7 μ gと計算されており、通常の条件では銅の吸収と排泄には平衡関係が成立している。

2-2 排泄経路

魚類において銅が各排泄経路から、それぞれの程度の量がどのような化学形態で排泄されるかについてはほとんどわかっていない。

糞を通じての排泄経路は全ての魚類に存在するであろう。糞中の銅は経口摂取された銅のうちで非吸収のものと、吸収後代謝され腸管から排泄されたものとの合計量である。ヒトでは一日の銅摂取量2~5mgのうち約30%が腸管を通じて排泄されると見積られている。魚類での腸管からの銅吸収率の測定例を著者はみっていない。食物量と糞量、およびそれぞれの銅濃度がわかれば、銅の消化管吸収率が推定できるはずである、

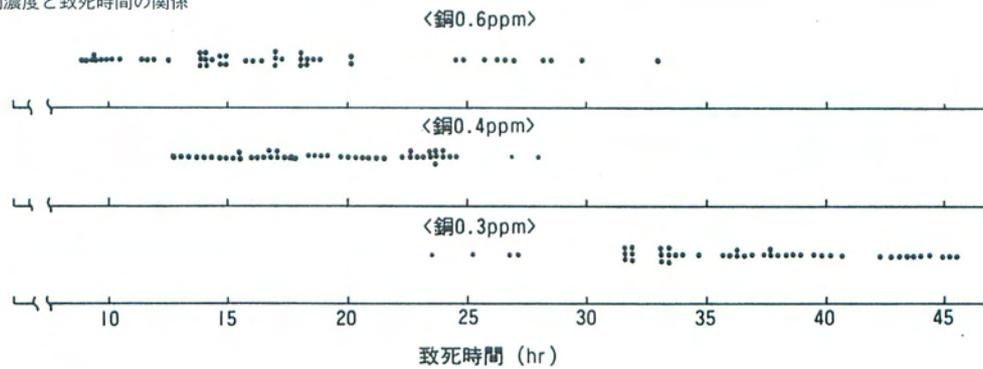
肝臓から胆汁を経て腸管に至る銅の排泄経路は魚類にも存在する。表-4には著者らがニジマスとコイを銅負荷し、経時的に胆汁の銅および亜鉛濃度を測定した結果を示す。両魚類とも銅濃度は経時的に増加を続け、219時間後にはニジマスでは約3倍、コイでは約4倍の増加を示している。一方、比較のために測定した亜鉛濃度にはやや増加傾向が認められるが、ほとんど変動がないとみてよい。この実験期間中は投餌していないので、腸管への胆汁分泌は制限されているだろう。しかし、肝(脾)臓、胆汁、腸管を経由する銅の排泄は起こって

■表-4 銅負荷したニジマスおよびコイ胆汁の銅と亜鉛濃度 (μ g/ml) の経時変化

		銅負荷時間			
		0	27	75	219
ニジマス	銅	3.9 \pm 1.1	4.3 \pm 1.5	9.1 \pm 3.1	13.0 \pm 8.9
	亜鉛	—	4.8 \pm 1.9	5.9 \pm 3.3	7.8 \pm 4.5
コイ	銅	1.7 \pm 1.1	2.4 \pm 0.8	3.3 \pm 2.0	11.7 \pm 5.4
	亜鉛	27.1 \pm 13.3	27.4 \pm 19.2	33.5 \pm 18.4	44.2 \pm 39.2

* 環境水銅(硫酸銅)濃度:ニジマス0.08ppm,コイ0.13ppm,測定値は6尾の平均値 \pm 偏差値で示す。

図一5 環境水銅濃度と致死時間の関係



いと判断できる。なぜならば、単なる濃縮による胆汁銅濃度増加の可能性は、胆汁亜鉛濃度の経時変化の結果から否定されるからである。銅負荷したドジョウを清水に移し、臓器ごとに蓄積した銅濃度の減少を調べた結果では、エラや筋肉の銅濃度が急激に減少するにもかかわらず肝臓の銅濃度はほとんど減少していない。この結果は体内に蓄積した銅が一度肝臓に集められ、胆汁を経て排泄されていることを示唆しているように思われる。

尿からの銅排泄量は、ヒトでは一日当たり0.01~0.06mgとかなり低く見積もられている。魚類でも尿量と尿中銅濃度がわかれば尿への銅排泄量を計算できるが、そのような研究結果はみっていない。淡水魚と海水魚では、尿からの銅排泄量は異なるであろう。淡水魚では体内浸透圧は外部浸透圧よりも高いために絶えず水が体内に侵入し、海水魚では逆に環境水の方が体内よりも浸透圧が高いために脱水され、それを補うために多量の水を摂取する。したがって、淡水魚の尿は多量であるが、海水魚の尿は少量である。

エラも魚類では本質的には腎臓と同様の機能を持つ排泄器官である。銅の排泄速度が非常に早いことは、エラからもかなり多量の銅が排泄されることを示唆している。

3. 毒性に影響を及ぼす諸要因

3-1 生体側の要因

(1) 生物種間差

水生生物に対する銅の毒性は、生物の種類によって異なる。銅毒性に対する抵抗性の種

間比較を厳密におこなうためには、同一条件でおこなわなければならない。通常の毒性試験では、環境条件がそれぞれ異なっているので直接的な種間比較はむずかしい。しかしTLm（半数致死濃度）試験の結果において、同一実験条件下で調べられた供試生物のTLm値が生物種により1桁、場合によっては2桁も異なっていることから、銅毒性に対して種間差のあることがわかる。ヒメダカとコイに対する硫酸銅の48hrTLm値を求めた実験では、前者の場合は2.4mg/l、後者の場合は0.27mg/lという値が得られており、両者のTLm値に約10倍の差が認められている。実際に銅で汚染された水域において、生物相に変化が認められる事実も銅毒性に対する種間差を証明している。魚類では、遊泳力が強く、酸素消費量の大きい魚類ほど銅の急性毒性に対して弱い傾向がある。これは酸素消費量の増加はエラでの換水量の増加を伴うので、環境水に溶存する銅のエラからの取り込み量が増加するためであろう。プランクトンや種々浮遊性物質と結合した粒子態の銅は、魚類に対しての毒性は低いですが、二枚貝などにはかなりの毒作用を及ぼす。これは二枚貝の摂餌機構が関係している。すなわち、二枚貝は微小沈殿を消化管に取り入れたのち、一部の銅が溶解して毒性を発揮する。

(2) 個体差

同一種内で年齢や前歴が等しいにもかかわらず、各個体に現れる生体反応が異なる場合を個体差という。銅の毒性に関しても、かなりの個体差がある。

供試魚として孵化後まもない稚魚を入手し、

研究室の同一水槽内で市販飼料によって養成した体重4g前後のコイ50尾ずつを35ℓ容の水槽3個に収容し、それぞれに0.3, 0.4, 0.6mg/ℓ濃度の銅を硫酸銅として添加し、経時的に斃死魚の発生を観察した結果を図-5に示す。どの銅濃度においても、最初と最後に斃死した個体の致死時間には2倍以上の差が認められる。この実験では試験水量当たりの個体数が多く、総体重も大であり、かつ換水式である点を考慮する必要もあるが、各個体の致死時間の差は個体差を示すものと考えてよいであろう。発眼卵の段階から研究室で養成したニジマス稚魚を用いて流水式試験法で銅の毒性試験をおこなった場合にも、致死時間に著しい個体差を認めている。

ここで問題にしている個体差は、個々の供試魚の生理状態とみることができる。魚類は変温動物であり、生理状態も雌雄、発育段階、季節など種々の要因によって変化する。また、純系飼育もおこなわれていない。このように魚類の生理状態を一定にコントロールすることはむずかしい。魚類を実験材料とする場合に必要な魚類の生理学的特徴を述べ、実験に際しての具体的な注意点について報じている。実験魚を厳密に選定することによって、個体差を少しは小さくできるであろう。しかしながら、環境汚染との関連で毒性試験をおこなう場合には、個体差を小さくすることにどれだけの積極的な意味があるのだろうか。それよりも、実験によって得られた結果を自然環境に適用する場合の考え方が大切であると思う。実際に汚染が問題となる自然水域で、一つの種を形成する個体数は多く、種々の環境要因に対する各個体の生理的対応も異なる。したがって、同一種内における各個体の多様性をふまえると、特定種に対する毒性濃度にも一定幅をもって考えるのが、生物を対象とした学問として正しいのではないだろうか。実験条件がルーズでもよいとは主張していないので、その点は誤解のないようにしていただきたい。複雑な野外の水域でおこる問題を、室内実験の結果からどのように解釈できるか

という疑問に出会った時、誰でもこのことで迷うのではないだろうか。

(3) 耐性

前もって致死濃度以下の銅溶液に負荷されていた水生生物は、銅の毒性に対して耐性を獲得することがある。毒性試験をおこなう際に供試生物の銅に関する前歴が問題になる。ある期間銅の含まれない水で水生生物を飼育すれば、脱耐性を来たすかもしれない。しかし、このことに関する知見を著者はまだみていない。常時、低濃度の銅を含む水域で生息している生物は銅に対する耐性を持っている。しかし、耐性の幅はそれ程大きいものではない。少し高濃度の銅を含む汚染水に出会えば被害をうけるだろう。しかし、対照よりは生存時間が長びいたり、TLm値が高くなるかもしれない。この点を考えると、毒性試験で得られた結果の判定に際して、供試生物の耐性も考慮しなければならない時もあるだろう。

(4) その他

生物の栄養条件がよい時には、毒性の緩和能力が増加する。自然界では水生生物が飢餓状態であることも多い。このような時には銅に対する抵抗性も低下すると推察される。銅の毒性に対して性差があるかどうか興味深い問題であるが、この方面の知見をまだみていない。

3-2 環境側の要因

(1) 銅の化合物形態による毒性差

水中での銅の毒性は主として銅イオンによる。したがって、水に対する溶解性が低い銅の炭酸塩や、水酸化物、酸化物および硫化物などの毒性は低いと考えられる。

2mg/ℓ濃度の種々の銅化合物でコイの平均致死時間（5検体の平均値）を調べてみると、

■表-5 数種銅化合物のコイに対する毒性

銅化合物	銅濃度 (ppm)	致死時間 (hr)
CuBr ₂	0.569	3
CuCl ₂	0.945	3
Cu(NO ₃) ₂	0.678	3.5
CuSO ₄	0.796	6.5
Cu(CH ₃ COO) ₂	0.700	9.5
CuBr	0.886	31.0
CuCl	1.284	31.0

表-5のような結果を示した。各化合物の銅濃度も示してある。致死時間の短いCuBr₂, CuCl₂, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂はすべて2価の銅であり、致死時間の長いCuBrとCuClは1価であることから、2価の銅イオンの方が1価のものよりも毒性が強いと考えられる。また、銅濃度と毒性とが比例するようにみえないので、各銅化合物には特有な薬理作用があるのであろう。これらの点から考えて、毒性試験においては銅化合物の形態がわかっている時にはそれを示し、銅濃度だけで示さないようにすることが必要である。

経口的経路による銅の毒性が問題とされる時には、銅化合物の消化液に対する溶解性を考える必要がある。消化液に対する溶解度の低い銅化合物は、消化管からの吸収率の低いことが予想され、毒性も低いと思われる。

(2) 水温

水生動物は変温性であり、各個体は体温を一定に維持する手段をもっていない。したがって、体温は水温とほぼ同じになる。水生動物の最適温度帯は種によって異なり、温水を好む種も冷水を好む種も存在する。水生動物に及ぼす温度変化の影響に関して重要なことは、水温上昇に伴って、体内の代謝速度が亢進し、酸素消費量も増大することである。また、水温上昇によって溶存酸素量も減少するので、水生動物はこれに対する生理的応答としてエラでの換水量を増加させる。このため、水生動物が水中に溶存する化学物質をエラから摂取する速度は、水温上昇にしたがって早くなる。銅の場合でも同様であり、水温上昇によって体内への取り込み量が増加し、毒性が強くなる。水温上昇によって、銅の毒性増加を示す研究例はかなりある。

■表-6 水温とAmerican Lobsterに対する銅毒性の関係

銅濃度 (ppm)	LT50* (hr)	
	13°C	5°C
1.00	22, 33, 26	52, 58
0.56	36, 52	70, 72
0.10	72, 140	172, 270

* 塩分濃度30%での実験結果,LT50は2~3回の実験で求められたそれぞれの値を示す。

銅の毒性を水温13°Cと5°Cの条件下で調べてみる。48hrTLmは13°Cでは約0.56mg/l, 5°Cでは約1.0mg/lとかなりの開きが認められる。環境水銅濃度が1.0, 0.56, 0.1mg/lの条件下でのLT50(半数致死時間)を求めた結果(表-6)からも、5°Cでの生存時間は13°Cでのそれよりも約2倍長くなっている。

銅に対する抵抗性は、水温が22°Cから5°Cに変化すると、約5倍に増加したという研究例もある。

ミジンコに対する硫酸銅や有機銅剤の毒性を、3hrTLmを指標として水温10°Cと32.5°Cで調べた結果では、水温上昇によって毒性は10倍以上に増加している。

なかには銅の毒性は水温上昇に伴って増加するという通説に従わない研究もみられる。Hudson河の魚類6種を供試生物として水温15°Cと28°Cの条件下で重金属類に対するTLm値が調べられている。Cu, Zn, Ni, Cd, Crの毒性はこれらの温度ではほとんど変化せず、Hgだけが水温上昇によって毒性増加を示した。

水温上昇に伴って銅の体内への侵入量は増加するが、同時に体内での解毒能自体も亢進するかもしれない。したがって、水温上昇と銅の毒性増加がどの温度範囲でも比例関係にあるとは限らないし、種によっても水温と銅毒性との関係は異なるであろう。水生生物には種ごとに適水温があり、この温度から著しく離れたところでは、温度自体の影響が強く現れる。そのため、毒性と水温の関係を実験する場合には、供試生物の適水温を十分に考慮することが肝要である。

(3) 溶存酸素濃度

魚類や他の水生動物が要求する酸素量は、種によって変化し、またその動物の大きさ、活動度、健康状態や種々の環境要因によって影響をうける。溶存酸素濃度がある水準以下に低下すると、それ自体が水生動物にとって致命的である。

銅、亜鉛、鉛の魚類に対する毒性は溶存酸素濃度の低下によって増加することが報じられている。ニジマスを供試魚として化学物質の毒性に及ぼす溶存酸素濃度変化の影響が調

べられている。それによると、銅およびその他の重金属、アンモニア、1価フェノールなどの毒性は水中の溶存酸素濃度が減少すると増大している。

このように水中の溶存酸素濃度の減少が化学物質の毒性増大をひき起こす理由は、次のように考えられる。魚類では溶存酸素濃度がある程度まで低下しても、呼吸速度や呼吸振幅を増大させてエラを通過する呼吸水量を増し、酸素摂取量を維持する能力を有する。したがって、溶存酸素濃度の低下に伴って化学物質がエラを通じて体内へ取り込まれる量も増加し、毒性が強くなることになる。

溶存酸素濃度が過飽和状態のときは、自然界においても室内実験においてエアレーションが過剰の場合でも認められる。このような状態の時に、銅の毒性がどのように変化するか興味を持たれる。

(4) pH

水生生物は環境水のpHが極端にアルカリ性あるいは酸性の条件では生存できない。一般的にはpH6.5~8.5の範囲を超えると水生生物に悪影響が現れると考えられている（水産用水基準1965）。銅の有害性の主体は溶存態の銅イオンである。したがって、銅の水中での溶解性を左右する環境水pHやアルカリ度は銅毒性に大きな影響を及ぼす。

海産ハゼに対する硫酸銅の24hrTLm値は、希釈用水のpHが8、7および6において、それぞれ銅濃度として6.5、5.0および4.5mg/lとなり、希釈水の酸性化につれてTLm値は低下する。HClあるいはNaOHで環境水のpHを6と9に調製した条件下において、種々の汚染物質の毒性を48hrTLm値で比較すると、Cuは酸性側で毒性が強いことが認められる。これはアルカリ性側ではCuが水酸化物を形成し、沈殿として除かれるためである。

これらのことから考えて、海水ではpHが8前後なのでCuはしだいに沈殿を形成して底部に沈降し、プランクトンやネクトンに対する影響は減少するであろう。しかし、ベントスの場合は沈降した粒子態の銅を摂取する可能性が増大

し、体内において銅が再びイオン状になり毒性を発揮することも予想される。酸性の工場廃水中に銅が存在する場合などは、そのまま淡水域に放出されると水生生物に大きな被害を及ぼす可能性があり、注意を要する。

以上は無機の銅化合物の場合であるが、有機銅化合物の毒性についてはpHとの関係は明らかでない。ヒメダカに対する有機銅（8-オキシキノリン銅）の24hrTLm値をpH5~pH10の条件で調べた結果、毒性はpHの上昇に伴ってごくわずかに減少する程度であり、ほとんど変化しないことを認めている。

(5) アルカリ度

自然水のアルカリ度は、主として溶存する炭酸塩・重炭酸塩および水酸化物に由来する。これらは水中では銅イオンと不溶性の化合物を形成する。したがって、環境水のpHが同じでもアルカリ度が高ければ、銅は不溶性の塩として沈殿し、銅の毒性は低下する。PAG

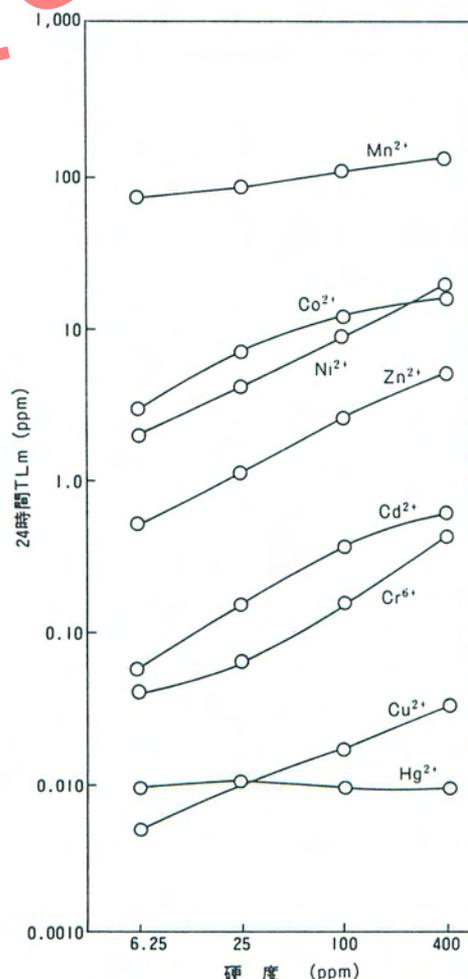


図-6 ミジンコに対する各種重金属イオンの毒性と硬度の関係

ENKOPF et al. (1974) は fathead minnow (Pimephales promelas) を供試魚としておこなわれた種々の毒性試験データを解析し、銅の有害性の主体はCu²⁺であり、その毒性はアルカリ度によって大きく左右されると述べている。

(6) 硬度

水の硬度は全硬度、永久硬度、一時硬度に分けられるが、いずれもカルシウム、マグネシウムの塩類に起因している。全硬度40mg/l以上の水は一般に硬水と考えられ、それ以下の水は軟水とされている。重金属の毒性に及ぼす硬度の影響を論じる場合には、二分して考えるべきである。すなわち、第一は硬水中において重金属が沈殿を形成した際の毒性減少であり、第二は重金属イオンに対する硬度成分であるCa、Mgの毒性拮抗作用である。

図-6にはミジンコを供試生物として、8種の重金属イオンについて硬度6.25、25、100、400mg/lの実験用水中で24hrTLm値を測定した結果を示す。Hgの毒性が硬度の影響をうけず、Mnの毒性がその影響をわずかしか受けない場合を除いて、その他の重金属イオンについてはTLm値と硬度の間には同程度の比例関係が認められる。コイを供試魚とした場合においても同様の結果が成立する。すなわちCuの24hrTLm値は、硬度25mg/lでは0.081mg/l、硬度100mg/lでは0.11mg/lとなり、硬度の増加にしたがってCuの毒性は低下する。硬度30mg/lと200mg/lの条件下でCuに対する96hrTLmを求めた結果、前者の条件では0.075mg/l、後者の条件では0.470mg/lであったと報告している。サケ、マスについて、水の硬度は銅、亜鉛、鉛の毒性に影響を及ぼし、

硬度の増大とともにこれらの重金属イオンの毒性が低下する。

日本の河川水の硬度は北米やヨーロッパに比べて低いので、銅の毒性が強く現れるであろう。

(7) 濁度

濁度とは水中に微小物質が懸濁しているために、水が不透明になる度合いをいう。自然水域での濁度成分としては、プランクトン、デトリータス、沈泥などがある。これらの濁度成分が非常に多いと、エラに懸濁物質がつまり窒息するなどそれ自体、水生生物にとって有害である。水中の銅イオンが溶存する場合、銅イオンは濁度成分に吸着され、懸濁状態になる。このうち比重の大きな粒子は沈殿となって水中から除かれる。粒子が大きな場合はエラを通じて体内に取り込まれることもない。したがって、濁度は銅の毒性に影響を及ぼすであろう。多くの研究者は濁度の重要性を認め、野外研究においてはそれを測定している。

(8) キレート剤

水中で銅イオンが種々の錯化合物を形成した場合には、水生生物に対する毒性の減少することが数多く報告されている。

ヒメダカ、ミジンコ、コイおよびアミメハギを供試生物として、チオ硫酸ソーダ、クエン酸ソーダ、EDTA-2ナトリウム塩、シュウ酸ソーダ、サリチル酸ソーダ、フィチン酸ソーダの重金属イオンの毒性緩和効果が調べられている。表-7にはチオ硫酸ソーダ添加によるヒメダカに対する重金属の毒性緩和効果を示す。この実験では、重金属とチオ硫酸ソーダをモル濃度比で1:10となるように混合し、この溶液を実験用水により種々濃度段階に希

■表-7 チオ硫酸ソーダ添加によるヒメダカに対する毒性減少の割合

重金属イオン	24時間TLm (重金属としてのppm)		チオ硫酸ソーダの添加に基づく 毒性減少 ([I]/[II])
	チオ硫酸ソーダ無添加 [I]	チオ硫酸ソーダ10倍モル添加 [II]	
Hg ⁺⁺	0.70	>100	<1/140
Ag ⁺	0.065	>100	<1/1500
Cu ⁺⁺	0.56	>100	<1/180
Pb ⁺⁺	17	550 (pH5.6)	1/32
Cd ⁺⁺	7.7	135 (pH7.3)	1/18
Zn ⁺⁺	15	140 (pH6.7)	1/9
Ni ⁺	140	310 (pH8.0)	1/2.2
Co ⁺⁺	210	390 (pH7.6)	1/1.9

積して毒性試験をおこなっている。毒性減少の程度は重金属の種類によってかなり異なるが、いずれも減少を示している。Cuでは24hrTLm値は0.56mg/lであるが、チオ硫酸ソーダを10倍モル濃度添加した場合には100mg/l以上になっている。したがって毒性は1/180以下に低下したことになる。このような毒性緩和効果は、その他のキレート剤においても認められている。なお、EDTAについては、Cu、Hgなど毒性の強い重金属の場合にはその添加によって毒性が著しく減少するが、Ni、Coなど低毒性の重金属については逆に毒性が増加している。この原因はEDTA自体が毒性を有するためと考えられている。彼らは比較的長期にわたる重金属錯体の影響も調べている。すなわち、24hrTLm値の10倍濃度に相当するCu溶液にチオ硫酸ソーダを添加して調整した錯体溶液中において、コイの飼育実験を32日間にわたりおこなった。その結果、この条件下においてコイが十分に成長することを認めている。

キレート剤としてNTA (tri-sodium salts of nitrilotriacetic acid) を使用した場合、カワマス (*Salvelinus fontinalis*) の銅および亜鉛中毒に対して優れた効果を有するという。この効果はNTAが水中で銅や亜鉛と錯体を形成し、毒性の本体であるCuやZnを捕捉するためである。NTAの錯体は水中では数日間で分解され、再び銅や亜鉛が溶出する。NTA自体は100mg/l以上で毒性を有するが、EDTAなどと比較すると安価な点から、NTAは銅や亜鉛で汚染された水域の一時的な浄化剤として有用であるとされている。

錯体を形成した銅が水生生物の体内に蓄積されるかどうかを検討すると、図-7にはチオ硫酸 (ハイポ)、クエン酸およびEDTAと錯体を形成した銅のマガキ肉質部への蓄積量を経時的に測定した結果を示す、海水に添加したCu濃度はいずれも0.10mg/lであり、チオ硫酸はモル濃度にしてCuの100倍、クエン酸は50倍、EDTAは5倍量を添加してある。このほかCuのみ0.10mg/l添加したもの、およびCu、キ

レート剤いずれも添加しない対照区を設けてある。前述したように、銅-チオ硫酸、銅-クエン酸錯体は水生生物に対して急性毒性はない。しかし図-7から明らかなように、これら2種の錯体は体内に蓄積されることが明らかである。一方、銅-EDTA錯体は蓄積されないことから、錯体の種類によって蓄積有無が生じることがわかる。コイおよびモツゴを供試魚とした場合にも同様の結果が得られている。このことについて、次のように考察される。銅-錯体はそのまの型でエラを通過して体内に取り込まれ、銅-チオ硫酸、銅-クエン酸など比較的安定性の低い錯体は再び銅イオンに解離し、体内タンパク質と結合する。一方、銅-EDTAのように安定性の高い銅-錯体は体内で解離せず、そのまま排泄される。これらの諸点から考えると、銅-錯体はエラへの直接的な障害を防御することによって毒性を緩和していると推論できる。

上述したように銅と汚染物質の混合毒性を調べた研究例は多いが、相乗作用や拮抗作用が現象として現れてもその機構を説明できない場合が多い。実際に環境汚染問題を考えるうえで、混合毒性は重要な課題 (特に有機汚濁との関連) であり、今後の研究進展が待たれる。

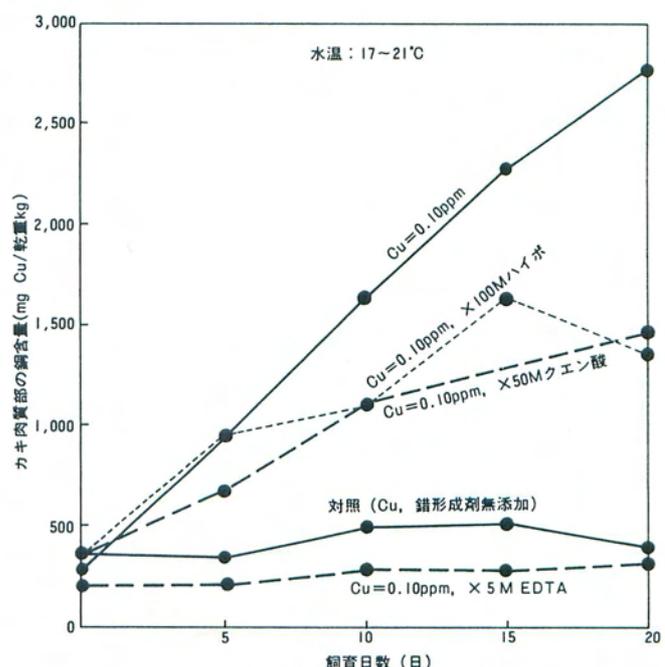


図-7 銅0.10ppmに各種錯形成剤を添加した海水中において飼育したカキへの銅の蓄積

4. 安全濃度に関する見解

水生生物が正常な生育および繁殖をおこなえる“安全な”水中銅濃度を定めることは、水産業の立場からも環境保全の立場からも重要である。しかしながら、水生生物が銅の影響をうける程度は、3.で述べたように生物種によって、また同じ生物種でも発育段階、個体差などによって、さらには種々の環境条件などによっても大幅に変化する。それゆえ、安全濃度を知るためには、文献から得られた数値そのものだけを問題にするのではなく、供試生物の状態や安全濃度設定の方法論を十分に吟味しなければならない。

安全濃度の設定に当たっては、まず安全性についての考え方を明確にしておくことが重要である。安全性の指標や判定基準によって安全濃度は変わってくる。48hrTLm値にある係数（たとえば0.1）を乗じて許容濃度を推定する方法が、水産用水基準の設定に採用されている。このようにして定められた銅の水中濃度が、適正な生物学的安全濃度を示すとは考え難い。一例を挙げると、ハゼに対する硫酸銅の嫌忌濃度、呼吸阻害濃度および摂餌阻害濃度は、それぞれ48hrTLm値の23、11、3%である。コイは48hrTLm値の1/100の銅濃度でも摂餌量が減少すると報じている。摂餌不良の状態が、生物にとって安全な銅濃度とは考えられない。

自然水域において安全濃度を定める場合、魚類などの経済的重要生物だけでなく、同じ生態系の他の生物に対する影響も考慮すべきである。なぜならば、魚類の餌生物量が減少しただけでも食物連鎖関係が崩れ、間接的に魚類に悪影響を及ぼすからである。銅の毒性は水質条件によって大きく左右されるので、具体的に汚染が問題とされる水域での毒性試験も重視しなければならないだろう。しかし、安全濃度の設定に当たり最も重要なことは、慢性毒性試験の結果を重視することである。試験期間中に少なくとも1回の繁殖期を迎え、卵や幼若期の段階にも銅に接触させて影響を

調べるのが望ましい。産卵数の減少や卵の孵化率、稚魚の生残率など再生産の過程にも悪影響のないことが証明されて、初めて安全といえるのである。慢性的な毒性試験をおこなうことのできない大型魚類の場合でも、卵や稚仔魚は入手可能なこともある。このような時には、銅に対して抵抗性の低い、この時期のものを用いて安全濃度を求めることができる。生活史を通じて最も抵抗性の乏しい段階においても、生理・生化学的ならびに生態学的な異常をおこさない銅濃度を安全濃度と定めるべきである。

銅の安全濃度を定める際に注意しなければならないポイントの一つに、銅の水中での存在形態が掲げられる。銅の毒性は主として銅イオンによる。これに反して、錯化合物や懸濁物質に吸着された状態での毒性は極めて低い。したがって、銅毒性はイオン濃度で表示するのが望ましい。

安全濃度を設定するためには毒性試験をおこなわねばならないが、実際には試験生物には何を用い、何を指標として毒性を評価するかはケースバイケースに応じて考えなければならない。この点を最後に強調しておきたい。

以上に述べた内容からも判断していただけたと思うが、実際の被害現場における死因判定は簡単なことでない。現在の知識水準では、自然科学的に原理を究明できない場合も予想される。死因判定の調査に臨む場合に、先入観は禁物である。あらゆる物質、あらゆる可能性を疑って調査をスタートする姿勢が要求される。

5. 銅の水生生物への応用

銅の毒性ないし微量作用にもとづき、水生生物に対して種々の銅利用がなされている。しかし、使用方法を間違えば逆に大きな被害を招くこともあり、使用に当たっては慎重でなければならない。

5-1 藻類異常増殖の抑制

上水道貯水池や養魚池などに藻類が異常繁

殖した際、増殖を抑制するために銅化合物、特に硫酸銅が使用される。藻類の種類によって硫酸銅に対する抵抗性が異なるので、使用量は対象となる水域で発生した藻類の種類によって変えるべきである。また水質条件、特に水温上昇によって毒性が増強されるので、使用に当たっては十分な注意が必要である。参考までに湖沼において、特定の藻類をコントロールするのに適当な硫酸銅濃度を表-8に示した。

5-2 魚病治療薬として

硫酸銅は魚病の治療薬としても用いられている。細菌性疾患、Protozoa病、水カビ病、その他の外部寄生生物の治療に薬効がある。海産魚の外部寄生虫Benediaの処置には他の薬剤とともに0.5mg/lの硫酸銅液で80時間処理すると有効であり、魚体への薬害も少ないという。海産魚の白点病の抑制には0.04mg/lの濃

度で長時間使用するのが有効である。魚卵に発生する水カビの除去には5mg/lの濃度で1時間の処理が有効であるとされている。

硫酸銅が薬剤として利用可能なのは、魚類に寄生した病原性微生物の銅に対する抵抗性が魚類より低い場合に限られる。硫酸銅が魚類に対して毒になるか薬になるかは、濃度だけでなく作用時間によっても左右される。実際に硫酸銅を魚病薬として利用する場合には、その濃度、作用時間、水質条件などを十分に検討したうえでおこなうべきである。

5-3 微量栄養素として

魚類にとっても銅は必須元素であり、微量栄養素として必要である。養魚用配合飼料には微量の銅が含まれている。試験用配合飼料を用いて魚類の栄養試験をおこなう場合にも、微量の銅がCuCl₂あるいはCuCO₄の形で添加されている。

■表-8 湖沼の藻類増殖抑制に使用する硫酸銅濃度

藻類	硫酸銅 (ppm)	藻類	硫酸銅 (ppm)
Anabeana	0.1-1.0	Mallomonas	0.5
Ankistrodesmus	1.0	Microcystis	0.1
Aphanizomenon	0.2-1.0	Oscillatoria	0.5-1.0
Chlamydomonas	0.5-1.0	Palmella	2.0
Clathrocystis	0.1-0.25	Pandorina	2.0-10.0
Closterium	0.1-0.3	Pediastrum	0.7
Coelosphaerium	0.3	Peridinium	0.5-2.0
Cylindrospermum	0.12	Scenedesmus	0.3-1.0
Dinobryon	0.2	Staurastrum	1.5
Draparnaldia	0.3	Stephanodiscus	0.3
Eudorina	10.0	Synedra	0.5-1.5
Euglena	0.3-0.7	Synura	0.3-0.5
Fragilaria	0.25-1.0	Tribonema	0.3-0.5
Glenodinium	0.5	Ulothrix	0.2
Gleocapsa	0.3	Uroglena	0.2
Gloeocystis	0.5	Volvox	0.3

■表-9 公害関係諸法令に基づく重金属の水質基準

重金属	人の健康に係る水質基準	水道法水質基準	WHO飲料水水質基準	水質汚濁防止法による排水基準	金属鉱山排水基準	農業用水基準	水産用水基準
Cu	—	1.0	1.0	3	5	0.02	0.01
Cd	0.01	0.01	0.01	0.1	0.1	—	0.03
Pb	0.1	0.1	0.05	1	1	—	0.1
Cr(全)	—	—	—	2	2	—	1.0
Cr(6価)	0.05	0.05	0.05	0.5	0.5	—	—
Hg(全)	0.0005以下 (年間平均値)	不検出	—	0.005	0.01	—	0.004
Hg(アルキル)	不検出	不検出	—	不検出	—	—	—
As	0.05	0.05	0.05	0.5	0.5	0.05	—
Mn	—	0.3	0.1	10	—	—	1.0
Zn	—	1.0	5.0	5	10	0.5	0.1
Fe	—	0.3	0.3	10	—	—	1.0

単位はppm。不検出とは検出限界以下を示す。—は定められていないことを示す。

6. 水質基準

水生生物を銅汚染による被害から守るためには、水生生物にとって安全な銅濃度を求め、水中における銅の許容限界値を定めることが必要である。なお、安全濃度についての著者の見解は3の項において述べたので参照してほしい。

表-9には公害諸法令による重金属の水質基準を示す。

日本の環境基準は「人の健康を保護し、生活環境を保全するうえで維持されることが望ましい基準」とされており、行政上の到達目標として定められている。水質汚濁に係る環境基準は次の二本立てになっている。すなわち、人の健康に被害を生ずる恐れのあるシアン、アルキル水銀、有機リン、カドミウム、鉛、6価クロム、ヒ素、総水銀、PCB（健康項

目）とBOD、pH、DO、SS、大腸菌群数など人の生活環境に被害を生ずる項目（生活環境項目）に区分されている。健康項目に指定されている重金属は、全国公共用水域において表-9に示したように最高値が規制されている。表中に「不検出」とあるものは定められた定量法において検出限界以下の濃度を示し、アルキル水銀では、0.0005mg/lを指す。したがって、不検出が最も厳しい規制とは限らない。なお、銅は人の健康に被害を及ぼす有害物質とは考えられていない。

「上水道法」での銅の最高濃度は1.0mg/lと定められている。ヒトでは、銅は蓄積性毒物とは考えられておらず、他の重金属と比べて高い数値が示されている。「WHO飲料水水質基準」でも、銅濃度の許容限界を1.0mg/lと定めている。米国においては、1962年まで飲料水水質基準を銅については3mg/l以下と

■表-10 水生生物に対する銅塩の毒性

供試生物	実験結果 (Cu-ppm)	薬剤形態	実験条件*
ニジマス 3~5 inch	72時間TLm 0.59	CuSO ₄	F. 硬水 10~20°C
ニジマス 3~5 inch	72時間TLm 0.11	CuSO ₄	F. 軟水 10~20°C
ヤマメ 9~12 cm	嫌忌極量 0.0048	CuSO ₄	F. 8°C
アユ 14g	24時間TLm 0.009	CuSO ₄	F. 17°C
アユ 14g	48時間TLm 0.0086	CuSO ₄	F. 17°C
コイ 16~25g	24時間TLm 0.38	CuSO ₄	F. 8~10.5°C
コイ 16~25g	48時間TLm 0.16	CuSO ₄	F. 8~10.5°C
コイ 20 cm	血液組成へ影響 0.04~0.08	CuSO ₄	F.
コイ 25 cm	血液蛋白組成へ影響 0.1~0.5	CuSO ₄	F.
コイ 25 cm	脱水酵素反応の阻害 0.12	CuSO ₄	F.
ミジンコ	24時間TLm 0.010	CuSO ₄	F. 硬水25ppm, 25°C
セネデスムス	耐えうる限界濃度 0.15	CuSO ₄	F.
ヤガタイサキ	24時間TLm 4.0	CuSO ₄	S. 流水式20°C 希釈水のpH8.2
ハゼ	24時間TLm 6.5	CuSO ₄	S.
ハゼ	24時間酵素消費量へ影響 0.7	CuSO ₄	S.
ハゼ	4日間摂餌への影響 0.2	CuSO ₄	S.
ヤガタイサキ, ボラ, ハゼ	嫌忌濃度 1.5	CuSO ₄	S.
アサリ	酸素消費量へ影響 0.05	CuSO ₄	S.
アサリ	開殻率への影響 0.05	CuSO ₄	S.
アサリ	カルシウム吸収阻害 1.0	CuSO ₄	S. 23~27°C
マガキ 成体	96時間TLm 1.9		S.
マガキ	カルシウム吸収阻害 1.0	CuSO ₄	S. 12~15°C
マガキ 卵	発生安全濃度 0.032	CuSO ₄	S. 27°C
マガキ	ミドリガキが発生しない海域の濃度 0.0075		S.
スジエビモドキ	24時間TLm 6.2	CuSO ₄	S. 流水式20°C 希釈水のpH8.2
シロスジフジツボ	影響ない濃度 3.2	CuSO ₄	S. 27°C
ゴカイ	4日間致死濃度 0.05		S.
ムラサキウニ 卵	発生安全濃度 0.032	CuSO ₄	S. 27°C
赤潮生物 (Gymnodiniumなど)	毒性を示す濃度 0.05		S.
アサクサノリ	48時間色沢変化 6.4	CuSO ₄	S. 7~11°C
ノリ	96時間光合成50%阻害 0.25	CuSO ₄	S.
ノリ	3日間 ³⁵ S同化50%阻害 2.4	CuSO ₄	S.
スサビノリ 幼芽	6日間細胞を死滅させる最小濃度 0.1	CuSO ₄	S. 水温 16~20°C 光3kluxを1日9時間照射
スサビノリ 幼芽	6日間生長を阻害する最小濃度 0.016	CuSO ₄	S. 水温 16~20°C 光3kluxを1日9時間照射
スサビノリ 成葉	10日間細胞を死滅させる最小濃度 0.2	CuSO ₄	S. 水温 8~13°C 光3kluxを1日9時間照射
スサビノリ 成葉	10日間成長を阻害する最小濃度 0.14	CuSO ₄	S. 水温 8~13°C 光3kluxを1日9時間照射
スサビノリ 成葉	3日間光合成50%阻害 0.53	CuSO ₄	S.

* Fは淡水中, Sは海水中における実験を示す。

していたが、改正されて、 $1\text{mg}/\ell$ となった。この理由は主として銅濃度が $1\text{mg}/\ell$ を超すと味覚に影響を及ぼし、着色するためである。西ドイツ（ハンブルグ州）、チェコスロバキア、メキシコ、インドネシアの国々では、上水道水質基準は銅については $3\text{mg}/\ell$ とされている（世界の公害対策，1969）。各重金属について水道水基準値と水産用水基準値を比較してみると、銅、亜鉛以外は水産用水基準値の方が高くなっている。銅の水産用水基準 $0.01\text{mg}/\ell$ は水道用水基準の $1/100$ に相当する。このことから、水生生物に対する銅の毒性は非常に強く、ヒトと同じ基準ではまったく論じられないことがわかるであろう。

「水質汚濁防止法による排水基準」とは、工場や事業所などの排水についての汚染指標ごとの許容限度である。これには国が定める「全国一律基準」と都道府県が定める「上乗せ排水基準」があり、表-9には前者を示してある。「全国一律基準」は環境基準の10倍として機械的に定められている。

「鉱山排水」については、金属鉱山保安規則に基づいて各種重金属の排水基準が定められており、銅は $5\text{mg}/\ell$ とされている。

植物の生育に微量の銅は有益であるが、高濃度になると有害である。水稻も銅によって生育を阻害される。「農業用水基準」では、銅は $0.02\text{mg}/\ell$ と定められている。

「水産用水基準」は日本水産資源保護協会が、1965年にそれまでの生物試験の結果に基づいて、各汚染指標ごとに水産用水の許容限界基準を定めたものである。その翌年には、同協会から「水産用水基準の解説」が刊行されている。水産用水とは「魚類その他の水生生物の正常な生息および繁殖が維持され、その水域における漁業操業が支障なくおこなうことができ、かつ、その漁獲物の経済的価値が損なわれることのない水」と定められている。重金属などの化学成分については、主として致死量を基礎として基準値が定められている。そのほか嫌忌量、卵発生の状態、藻類の光合成阻害などの実験も参考にされている。

銅の基準設定に用いられた参考資料を表-8に示した。銅の基準値 $0.01\text{mg}/\ell$ は $48\text{hrTLm} \times 0.1$ という推定法で求められている。このようにして定められた銅 $0.01\text{mg}/\ell$ は、その数値自体にも算定方法論にも多くの問題点を含んでいる。数値については、表-10からも薬理作用および毒性で述べた内容からも、 $0.01\text{mg}/\ell$ の銅によってある種の水生生物はかなりの悪影響をうけることがわかるだろう。方法論については、TLmを現場に適用するうえで種々の問題点を挙げるができる。例えば、1) TLmは供試生物50%の死だけを問題とした短期間の毒性指標に過ぎない。2) TLmは生物種によっても、また同一種でも生活史の段階によって異なる。3) TLmは水質条件等によって大きく変動する。4) TLmは自然界の生態系に対する影響が考慮されていない。5) TLm値に安全係数0.1を乗じることによって長期的影響を論じることは不十分である。

このような水産用水基準を補うものとして、1972年には日本水産資源保護協会から「水産環境水質基準」が作成されている。この基準は水産用の望ましい水質条件を水域での生物の環境条件を含めて求めたものである。ここでは、「農薬、重金属、シアン、その他の有害物質が有害な程度に含まれないこと」と記されている。そして、有害な程度の基準として銅は淡水域では $0.005\text{mg}/\ell$ 、海水域では $0.02\text{mg}/\ell$ とされている。

水産生物に対する被害を考えると、安全な濃度基準とは、実際に水産生物が生息する水域において安全な濃度でなければならない。そのためには、具体的な対象水域での諸条件を十分に考慮し、その水域での対象水産生物を用いた実験が必要となる。水産生物の汚染による被害を防止するためには、汚染水域一帯での疫学的調査も重要である。我々はともすれば、基準値が定めればその数値だけを利用して物事を判断したくなる。水産用水基準の銅 $0.01\text{mg}/\ell$ を妄信せず、その場その場に合った具体的な基準を設ける努力と姿勢が切望される。

附

銅の効用

医学界の報告「銅と衛生」

印刷・複写はできません

銅イオンの*Cryptosporidium parvum* オーシスト感染性に対する不活化効果

北里大学医学部微生物・寄生虫学

笹原武志

1.序文

*Cryptosporidium parvum*はヒトを含む哺乳類の腸管に感染すると激しい下痢を起こす原虫である¹⁾。この原虫は小腸上皮細胞の微絨毛内に定着し、有性生殖と無性生殖を繰り返しながら活発に増殖し、糞便中にスポロゾイトを包蔵する成熟したオーシスト(6 μ m)を排出する(図1)。*C. parvum*オーシストの感染力は非常に強く、その50%感染量はアメリカ人ボランティアによると132個と報告されている。2歳以下の幼児、老人及び免疫不全患者などの易感染性宿主を除けば、多くの場合抗体や細胞性免疫が誘導されることによって9~15日前後で自然治癒する。2002年のわが国のクリプトスポリジウム症患者はそれまでの患者数を大幅に上回る109名に上っている²⁾。

河川水系のクリプトスポリジウム汚染は我が国でも首都圏を流れる河川を中心に確認されており^{3~5)}、このような深刻な汚染状況がクリプトスポリジウム患者数増加の背景の一つになっている可能性がある。*C. parvum*オーシストは塩素耐性で環境抵抗性が強いために十分な殺菌効果が期待出来ない。その為、河川水や水道水やミネラルウォーターそして下水道水などの水環境や食品がこのオーシストに汚染されると大規模な集団感染が発生し、地域社会に多大なる影響が起こることが懸念される。



図1 *C. parvum* オーシストの形態
ノマルスキー微分干渉装置付き蛍光顕微鏡を用いて400倍で観察

強酸性電解水の一つである混合酸化剤溶液(Miox溶液)が次亜塩素酸ナトリウム溶液*C. parvum*オーシストに対して優れた感染性不活化効果を示すことを明らかにしている⁶⁾。しかし、古くから細菌に対して殺菌作用を持つことが知られている金属元素イオンについて*C. parvum*オーシストに対する感染性不活化効果は未だ検討されていない。そこで本研究では銀イオン(Ag^+)、水銀イオン(Hg^{2+})に次いで殺菌効果が強く⁷⁾、汎用性のある銅イオン(Cu^{2+})^{8,9)}に着目してその感染性不活化効果を検討した。

2.材料と方法

銅イオン溶液としては濃硝酸処理銅板より調製された溶液(銅板溶液と略す)、硫酸銅溶液そして原子吸光分析用標準液(標準液と略す、和光純薬、大阪市)を用いた。Dulbecco's phosphate-buffered saline (PBS, Sigma, St. Louis, MO, USA)に 10^6 個/mLの割合に浮遊された*C. parvum* HNJ-1株オーシストは0.25, 1, 3 mg/Lの各濃度になるように Cu^{2+} が添加され、25℃にて12時間ゆっくりと振盪された。処理されたオーシストの形態はノマルスキー微分干渉装置付き顕微鏡(BX60、オリンパス、東京)にて観察され、既報⁶⁾に従ってオーシストの回収率および変性率が測定された。その後、既報^{6,10)}に従って処理オーシストを1群5匹のddy系乳飲みマウスに感染させ、7日後に腸管当たりのオーシスト数を算定した。その結果は腸管当たりの(Number of oocysts/intestine \pm SD)あるいは無処理対照群の平均オーシスト数から銅イオン処理群のそれを引いたオーシストの減少数(\log_{10})として表現された。2群間の有意差検定はt検定にて行い、危険率(P) < 0.07を有意とした。

3.成績

銅板溶液を用いてオーシストの感染性不活化効果に及ぼす Cu^{2+} 濃度の影響について検討した。その結果、無処理対照群では 4.5×10^5 個のオーシストが検出されたのに対して銅板溶液処理群では0.25mg/L以上の Cu^{2+} 濃度で有意

なオーシスト数の減少が認められた。即ち、その減少数は0.25mg/L処理で0.49 log₁₀、1 mg/L処理で0.41 log₁₀、3 mg/L処理で0.36 log₁₀あった(図2)。なお、その際の銅板溶液処理群におけるオーシスト回収率は無処理対照群とほぼ同程度であったが、オーシストの変性は6%~11%の割合で認められた。次に、銅板溶液による不活効果が銅イオンによるものであるかを硫酸銅溶液および標準液を用いて0.25 mg/LのCu²⁺濃度で検証した。その結果、銅イオン処理12時間後のオーシスト数は無処理対照群と比較してそれぞれ有意に減少しており、その減少数は硫酸銅溶液で0.74 log₁₀そして標準液で0.62 log₁₀であった。

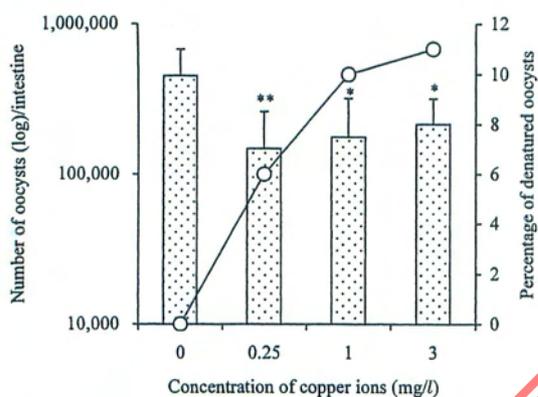


図2 銅イオンによる*C. parvum* オーシスト感染性の不活化
 オーシストは0.25 mg/L、1 mg/L 或いは 3 mg/Lの銅イオン存在下で12時間振盪され、その10⁴が乳飲みマウスに経口接種された。7日後に屠殺され、腸管当たりのオーシスト数が定量された。無処理オーシスト接種群に対してオーシスト数の有意な減少を示した銅イオン処理オーシスト接種群に、* P<0.07、或いは** P<0.03を付記した。
 (感染症学雑誌 78 (2) ;139-140,2004.)

4. 考察

今回、塩素耐性を示す*C. parvum*オーシストの感染性不活化にMiox溶液⁶⁾、オゾン¹¹⁾そして遊離塩素とクロラミン¹²⁾による消毒法の他に新たにCu²⁺による消毒法が有効であることが初めて明らかとなった。銅イオンはAg⁺と並んで種々の微生物⁸⁾や藻類¹³⁾に対して殺菌作用があることが知られており、その殺菌作用に発揮するCu²⁺濃度の範囲は10⁻³~10⁻⁶ Mである。今回*C. parvum*オーシストの感染性を不活化するのに要した最小Cu²⁺濃度は0.25 mg/L、即ち3.93 x 10⁻⁶ Mであり、他の微生物の殺菌に要す

るこれまでのCu²⁺濃度と著しい違いは認められなかった。銅イオンによる殺菌作用にはCu²⁺を触媒として水中の酸素分子から産生される過酸化水素やその最終産物であるヒドロキシル(OH⁻)が関与している⁹⁾。Miox溶液による*C. parvum*オーシストの感染性不活化にはこの溶液に含まれる次亜塩素酸を主成分とする塩素関連物質や複数の酸素系酸化物質(オゾン、過酸化水素、OH⁻)などが関与していることから、今回の銅イオンによる*C. parvum*オーシストの感染性不活化にもこれらの酸素系酸化物質が重要な役割を果たしていること⁶⁾が推察された。また、既報⁶⁾と同様に、銅イオン処理されたオーシストの数は未処理対照群のそれとほぼ同じであったもののその形態は一部変性していたことから、銅イオンによる不活効果はそれらの活性酸素群がオーシスト壁に対して強力な細胞傷害作用を及ぼした結果起こるスポロゾイトの変性に基づくものであると考えられた。銅イオンを水中に持続的に遊離させる仕組みとしては銅製配管の利用そして銀・銅電極を用いたイオン化装置の設置が挙げられる。銅イオンによる*C. parvum*オーシストの感染性不活化も有効な殺菌法の一つとして今後の応用面についてさらに検討を重ねていく必要があるであろう。

5. 要約

銅イオンによる*Cryptosporidium parvum*オーシストの感染性におよぼす不活化効果について乳飲みマウス感染モデルを使って検討した。その結果、銅板溶液処理群では0.25mg/L以上のCu²⁺濃度で有意なオーシスト数の減少が認められた。その際のオーシスト変性率は6%~11%であった。同様の不活効果は0.25 mg/LのCu²⁺濃度で硫酸銅溶液および標準液を用いても認められた。これらの成績から銅イオンが*C. parvum*オーシストの感染性不活化に有効であることが初めて明らかとなった。

6. 発表

1) 菊野理津子、笹原武志、他：銅イオンの*Cryptosporidium parvum*オーシスト感染性に対する不活化効果. 感染症学雑誌 2004; 78 (2) :139-140.

2) 菊野理津子、笹原武志、他：銅イオンの *Cryptosporidium parvum* オーシスト感染性に対する不活化効果. 第55回全国水道研究発表会（京都、2004/6/15～17）にて発表予定

7. 文献

- 1) Chen XM, Keithly JS, Paya CV, LaRusso NL: Cryptosporidiosis. N Engl J Med 2002; :1723-31.
- 2) 厚生統計協会編、厚生指針. 2003; 50:429.
- 3) 保坂三継：原虫類によるわが国水環境の汚染状況. 水環境学会誌 2003; 26:2-7.
- 4) 小野一男、辻 英高、島田邦夫、増田邦義、遠藤卓郎：河川水からの *Cryptosporidium* と *Giardia* の検出状況. 感染症誌 2001; 75:201-8.
- 5) 笹原武志： *Cryptosporidium* 腸管感染の仕組みと本邦河川の汚染状況. 第18回日本動物原虫学会学術集会（神奈川、2004/4/1）にて発表予定
- 6) 笹原武志、青木正人、関口朋子、高橋晃、佐藤義則、北里英郎、他：複合酸化剤溶液の *Cryptosporidium parvum* オーシスト感染性に対する不活化効果. 感染症誌 2003; 77:75-82.
- 7) 戸田忠雄：化学剤の細菌に対する作用と消毒 重金属とその化合物. 戸田新細菌学 第12版、戸田忠雄編、pp164-5. 南山堂、東京、1953.
- 8) Kushner DJ: Influence of solutes and ions on microorganisms. In: Hugo WB, ed. Inhibition and destruction of the microbial cells. Academic Press, London, New York, 1971; p.259-83.
- 9) Cross JB, Currier RP, Torracco DJ, Vanderberg LA, Wagner GL, Gladen PD: Killing of *Bacillus* spores by aqueous dissolved oxygen, ascorbic acid, and copper ions. Appl Environ Microbiol 2003; 69:2245-52.
- 10) Sasahara T, Maruyama H, Aoki M, Kikuno R, Sekiguchi T, Takahashi A, et al.: Apoptosis of intestinal crypt epithelium after *Cryptosporidium parvum* infection. J Infect Chemother 2003; 9:278-81.
- 11) Finch GR, Black EK, Gyurek L, Belosevic M: Ozone inactivation of *Cryptosporidium parvum* in demand-free phosphate buffer determined by in vitro excystation and animal infectivity. Appl Environ Microbiol 1993; 59:4203-10.
- 12) Korich DG, Mead JR, Madore MS, Sinclair NA, Sterling CR: Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine, and monochloramine on *Cryptosporidium parvum* oocyst viability. Appl Environ Microbiol 1990; 56:1423-8.
- 13) Den Dooren de Jong LE: Tolerance of *Cholera vulgaris* for metallic and non-metallic ions. Antonie van Leeuwenhoek 1965; 31:301-13.

食生活と銅

西川伸良

■ 銅分の多い食物

仙台から急行で約三時間、宮城県の最北端に位置する気仙沼から巡航船に乗って40分、リアス式海岸特有の入りこんだ入江、舞根湾につく。ここで世界ではじめてカキの大量人工採苗に成功した「カキ研究所」（所長今井丈夫東北大学農学部名誉教授）がある。

ここで育てられているカキは日本産のマガキとは違った形のヨーロッパヒラガキとオリンピックアヒラガキである。世界のカキは大別してヨーロッパヒラガキのような幼生型、マガキのような卵生型に分けることができ、それぞれ仔の育ち方が違っている。また二つのカキは殻の形が違っていて、ヒラガキは円形で整っており、マガキは細長く不整形である。そのうえ風味も違っていてグリコーゲンからくる甘味はマガキの方が強く、ヨーロッパヒラガキは蛋白質性の感じが強く、食後に多少渋みが残るのが特徴である。私たちはこのヨーロッパヒラガキを古里の名にちなんで「フランスガキ」または舞根湾の名を冠して「モーネガキ」と呼んでいる。フランスガキはヨーロッパではローマ時代から賞味された最高の逸品で、古くアリストテレスの著書には、この種のカキの養殖法が述べられている。また、ジュリアス・シーザーが英国を攻めたのは、テムズ河口に産する新鮮なカキに憧れたせいだ、などという戯説がある程、カキは高級なたべものとして珍重されていたようである。オリンピックアヒラガキはアメリカワシントン州特産で、小粒で、その味のまろやかなことから“海の珠玉”と呼ばれ、アメリカで最も美味しいカキである。カキのヨーロッパスタイルの食べ方はーフ・シェルにし、砕氷の上には飾ったものを、カクテルソースで食べる。アペリティフは白ブドウ酒である。また、ーフ・シェルに、さっとレモンをしぼっただけで食べることもある。ヨーロッパでーフ・シェルといえば、フランスガキと決まっている。

カキはその秀れた栄養価から“海のミルク”と呼ばれているが、それは蛋白質やグリコーゲンのほかに、各種のビタミンや塩類を含む理想的な栄養食品だからである。カキの軟体部の化学成分については、多数の研究報告がある。フランスガキでは50%以上が蛋白質で、それに次いで、炭水化物、糖原、脂肪が含まれている。又、カキの軟体部には諸種の金属類を含有する。その主なものは、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、鉄 (Fe)、等である。この中、銅は人類の生存に欠くことのできない物質である。カキの銅含有量は棲息海水の銅含有量に支配されているものである。フランスのマレンヌ産の緑ガキ (Huitre de marennes) はハーフ・シェルの中でも特に高級で、食通家の賞味するものであるが、緑色の原因についての研究は古くから行われている。緑色素の多いカキの鰓には銅が多いことが報告されている。またヨーロッパでは緑ガキを作るため、カキを一時期蓄養池に保っておく。その池の中には多くの緑色の硅藻類 (ナビキュラ・オストレアリス) が繁殖し、これがためにカキが緑色になると考えた研究者もいる。いずれにしろ、海産軟体動物の銅含有量は高く、その他人間の生体に必要不可欠な微量金属は全て豊富に含有されている。

遠くローマ時代から、ヨーロッパの食卓に王座をしめてきたフランスガキ、そしてアメリカのカキの代表選手オリンピアガキは1955年、今井博士が初めて原産地から輸入したもので、以来同博士を中心に日本におけるこれらのカキの養殖技術が完成された。これら幼生種のカキの一生は初夏にはじまる。舞根湾の水温がぬるんで15℃ (五月下旬) になるとカキは繁殖の準備をはじめ、雌ガキは外套膜で包むようにして卵を抱く。雄ガキの放出した精子によって受精した卵は、卵割が進み、貝殻が形成されるまで母体内で保育される。雌ガキはその間、せっせと鰓で水流を起し、酸素を供給するのである。一個の雌ガキは約100万位の卵を保育する。貝殻が形成されたカキの仔虫は、水温が18℃になると母体から放

出される。その後は自力で遊泳し、餌を取りながら成長を続ける。放出直後の仔虫の大きさは200ミクロン位で、D字状をしているのでD型浮遊幼生と呼ばれる。D型幼生は成長と共に丸みを帯び、約二週間の遊泳生活をおくる。その間に300ミクロンの大きさに育つと、付着のため変態がはじまる。先ず遊泳器官が退化しはじめ足が発達してきて、石や貝殻の表面を匍匐しはじめる。そして適当な場所をみつけると貝殻を分泌して付着生活に移る。浮遊幼生が付着生活に入る条件として、海水中の銅イオンが注目されている。この銅イオンの有効な濃度は海水1リットル中に0.05~0.6ミリグラム程度である。もしこうした濃度の銅イオンが存在しなければ、カキの付着は不可能であるといわれる。

以上のようなカキの生活史のうち、幼生放出から、付着生活を完了するまでを水槽内で人工的に飼育する。これを私たちは人工採苗と呼んでいる。私達が使用している水槽はポリエチレンシートの袋で、それを鉄製の筏で舞根湾に浮かべている。カキの人工採苗をマス・プロして企業化するために、陸上に大きな施設をすれば巨額の金がいって採算が取れるはずがないし、どうしたものかと色々考えた結果の画期的なアイデアである。このポリエチレン水槽にろ過海水を満し、放出された幼生を収容し、無菌操作で培養したプランクトンを与えて飼育を行う。貝類の人工採苗でもっともむずかしいところは、餌になるプランクトンの培養である。優れた餌の調達ができれば7~8割は成功したも同じである。カキの浮遊幼生の餌にはアメリカのハスキンス研究所から取りよせた「モノクリシス」が主に使われる。モノクリシスは、体長3~5ミクロンの黄色い鞭毛虫の一種で、幼生の餌として最適のひとつである。難点はモノクリシスを無菌的に、いかにして大量生産するかにあった。先ず、ろ過した海水に栄養塩 (硝酸塩、磷酸塩その他ビタミン等) を加えて、高压滅菌釜で加熱して無菌培地を作る。その培地に、モノクリシスを植え付け、蛍光灯を照射しながら、20℃の恒温室で20日通気培養すると高

密度のモノクリシスが得られる。それをカキの幼生に投餌するのである。幼生がモノクリシスを食べて300ミクロンの大きさに育つと、その付着のために、ホタテガイの貝殻を水槽にぶらさげてやる。変態期の浮遊幼生はホタテガイの貝殻の上に降りたち自分の体を固着させる。適当な数のカキが付着したところで水槽から取り上げ、初めて筏で湾内にぶらさげる。その後、付着した稚貝は自力で海中の微細なプランクトンを摂餌して成長を続ける。私達が育成管理するのは2~3cmの大きさまでで、その後は一般漁民の手に渡され養殖が続けられる。カキの養殖方法は大きく二通りある。一つは筏からカキをぶらさげて養殖する垂下養殖、そしてもう一つは海底にカキをばらまいて養殖する地蒔養殖である。前者は我国のマガキの養殖方法として広く普及しているいわゆる筏式垂下養殖法であるがヨーロッパやアメリカでは地蒔養殖が盛んである。それは潮の干満の差が大きく筏を固定することが出来ないからである。

垂下養殖法では水通しが良くカキに割り当てられる餌の量も多いので、カキの育ちが早い。ヨーロッパの地蒔養殖法によると、養殖カキを収穫するまで4~5年を要するが、私達の行っている筏式垂下養殖法では二年で収穫することが出来る。しかし垂下養殖の場合、海を立体的に使用するから単位面積当たりの養殖密度は地蒔養殖法に比しはるかに高い。その結果、カキの有機代謝に起因する底質の悪変化の傾向（カキの排泄物、餌料残渣の沈殿、微粒泥の推積）は地蒔養殖法の場合よりも急激である。この底質の悪変化の結果おこる漁物の生産性の逡減を私達は漁場の“老化現象”と呼んでいる。標準の大きさの筏一台のカキが出す糞の量は年間最低5トンと言われている。最近のマガキ生産量の低下は工場排水、都市排水等のいわゆる公害による影響もさることながら、長年にわたる繰り返し生産の結果、底質の悪変による影響も大きいのである。すでに、海産生物の棲息がみられなくなり、養殖漁場としての価値を失った内湾も数多く出現している。このような漁場の汚染、

老化を防ぐためには、人為的な方法で浄化の強化を図るより方法がない。海底の掃除器とっていいサクシオン・ドレッジの導入、水産土木技術を駆使した海水の交流強化等、その方面の研究は着々その成果を見つつある。島国日本において、海の幸は全国民的財産として恒久的に維持管理されなければならない。しかしながら一方において、高度経済成長の名のもとに、養殖場がどんどん埋立てられ、そして工場排水が生態系を破壊している。蛋白資源の多くを海から求めている日本人は自ら破滅への道を歩んでいると言っても過言ではない。我々の幾代々の子孫が、この美味しいカキを味わうことが出来るよう願ってやまない。

<著者・(財)牡蠣研究所>

銅と血液

飯島登

最近、種々の公害問題が世の中を騒がしているが、特に水銀、カドミウム等、種々の重金属が工場排水の問題にからんで、その焦点になっている。緑青の毒々しい色からの連想による毒作用とは逆に他の重金属に比較して、その毒性は弱いものと言われている。事実、硫酸銅が、古くから吐剤として用いられていることも、銅塩が特殊作用を持って我々との身近にあることを想わせる。しかし、これら重金属は広く地球の土壤中に含まれるものである以上、土壤中の鉱物と切り離し得ない生活を営む我々の体内にも極く微量ではあるが存在することは、否定しえない事実であり、またそれが我々の生理機能に不可欠であっても決して驚くにはあたらない。銅も種々の酵素の作用に重大な生理的影響を与えていることが次第に明らかになりつつある。土壌よりその栄養分をとる植物に銅が必要欠くべからざるものであることは、以前より知られているが、銅の不足による植物の病気は極めてまれである。また、エビ、カニ、クモ類などでは呼吸作用に関係のある色素ヘモシアニンに銅が含まれておりこれは丁度、哺乳動物のヘモグロビンが鉄を含有しているのと同レベルで考えられている。哺乳動物においても、二種類の銅蛋白体が証明されている。一つは、ヘモクブレインと言われる緑色物質で赤血球および血清中に存在し、血球中の銅の全てに相当するものと思われている。他の一種は、ヘバトクブレインと呼ばれ、牛の肝臓から得られるもので、前者と同様の性質を示すが無色である。いずれも銅含有量は、0.34%である。哺乳動物においてヘモグロビン形成の際に鉄の利用に銅が必要であることは多くの研究者が示している。従って銅の欠乏は貧血を惹起するもので硫酸銅を投与することにより効果のあることが明らかとなった。Sjollemaはオランダの農場に発生する牛の貧血病と細かい乾いた砂の土地にのみ生じる牛及び山羊の下痢と体力漸衰、体毛脱色を徴候とする疾病を共

に銅欠乏によるものとしているが、その確定的な証拠は未だないようである。又、フロリダ地方に昔から塩害と呼ばれる牛の疾病が食餌中の銅と鉄の不足からおこる栄養上の貧血であると考えられてきた。

広く英国内で見られる子羊の跛行病はオーストラリア、スウェーデン、インド、ペルー等にも同一又は類似の疾病にも見られるが、やはり銅の欠乏と見られている。

人体においても銅は造血作用に密接な関係のあることは明らかであり、その欠乏は鉄欠乏と同様、貧血を惹起するがその詳細については、まだ充分明らかにされていない。造血、並びに生体内血漿の造血因子活性には、鉄が直接的関係を有しており、銅は鉄代謝、生体の状態によって変化するとの説があり、またミトコンドリアに銅親和性物質があつて何らかの生理作用を有するとも言われる。その他、銅塩は視床下部に作用して下垂体よりの黄体ホルモンを分泌せしめ、あるいは、DABによるラットの肝癌発生に銅が抑制作用を有するとの報告もある。

いずれにしても、銅はその中毒作用にのみ目を奪われがちであるが少なくとも家畜では以上のような大切な生理機能を有することに我々は目を向けるべきであろう。我々人間の体においても今後分析技術の進歩と共に多くの重要な生理機能に銅が他の微量元素と共に関与していることが明らかになるであろう。

<著者・東京大学医科学研究所>

生体と銅

小林龍男

銅はたいていの食品の中に含まれていて、生体内にも広く存在している一種の生元素であるが、じっさいにはその生物学的意義についてはなお十分明らかにされているとはいえない。

しかし、銅と血液との関係については古くから注目されている。血液中には100 ml中に0.14 mgの割合に銅が含まれていて、これは主として赤血球の中にあるし、血清中にあるものはタンパクと結合してセルロプラスミンと呼ばれる重要な青色の成分である。

貧血の場合に鉄と平衡して銅の量が減るが、これは血色素生成にあたって鉄がピロル核へ結合するさいに銅が触媒的に働くものと考えられ、貧血のときにはこの機構がうまくいかないらしい。

羊などでは銅の欠乏で神経の中のミエリンが欠乏して後脚が麻痺するようになるし、妊娠している羊に銅を与えてさえおけばこのことは避けられる。

成人では生体内にある銅で十分で、とくに与える必要はないようだが、乳児などではその発育に関係があるらしく、貧血、成長抑制、骨発育不全、脱毛、胃腸障害などがみられるから、銅が生体にとって必要なことはいかかえ。

銅器の中では水が腐らないということは知られているが、これは水中に超微量の銅が溶出してイオン化して超微量作用といわれる殺菌作用を呈し、サビや微生物の発育を防ぐことによるのである。

銅は他の重金属と同じく軽度の局所刺激作用があるが、銀のそれより弱い。たとえば硫酸銅の濃いものが外用腐食薬、薄いものは外用収斂消毒薬、さらに薄いものは末梢生吐剤として用いられる。

日常銅を取り扱う工具は皮膚、毛髪、はぐきなどに緑色の沈着がみられるが、これは呼吸器や消化器などから徐々に微量に吸収された銅が排泄されたもので、胆汁や尿にも出る

が中毒症状はみられない。

銅から生ずる緑青は塩基性炭酸銅および塩基性酢酸銅で軽度の腐食性があるが、粘膜面が傷ついていなければ中毒をおこすことは少ない。

このように大量の銅が吸収されない限り中毒をおこすことはきわめて稀だが、劣性遺伝性のウィルソン病だけは先天的に正常の人より銅の吸収がよくて排泄が少ないから、銅が体内に増加し、一方重要成分のセルロプラスミンの欠乏をきたして肝脳症候群といわれる特有な神経症状を呈することが知られている。
<著者・杏林大学教授>

目の衛生と銅

高野安雄

冬は、外が寒いし、また日が短いので、特に用事がなければ、あまり外出しないものです。スキー・スケート・登山などのウィンタースポーツを楽しむ人達もあるでしょうが、暖房のゆきとどいたボーリング場などは、寒さの影響をほとんど受けないで運動ができるわけで、冬の目の病気といっても、特に何が多いとはいえなくなりました。強いてとり上げれば動脈硬化症、高血圧、腎臓病、糖尿病などに冬におこりやすい眼底出血で、これに対する警戒を怠ってはなりません。こういう方々は、あまり寒さにさらされないようにしなければいけないのです。

眼底出血というのは、網膜の静脈からしみ出したり、それが破裂しておこる出血が主なもので、そのほか脈絡膜からの出血もあります。若い人の場合は、結核性の網膜静脈周囲炎のために、静脈が破れて網膜に出血し、溢れたものは硝子体出血となって、一時は失明状態に陥ります。この出血は度々繰り返されるので、若年再発性網膜硝子体出血という眼科でいちばん長い病名がついていますが、目のみならず、全身的な治療をやらないと網膜に邪魔な膜みたいなものが張ってしまい、病気が治っても視力が回復しないことがありますから、年末、年始などに無理をすることはできません。中年以後の人では、動脈硬化と高血圧による眼底出血が大部分です。こんな場合、眼底検査をしますと動脈がはじめは銅の針金のように、後には銀の針金のように光ってみえ、静脈と交差している所では、静脈がおさえつけられているようにみえます。動脈が硬化するだけでなく、静脈も硬化してもろくなっており、壁のうすい静脈が破裂して出血するのです。点々とした小さな出血の場合は、視力はたいして悪くなりませんが、大出血となったり、また視力の一番良い網膜の中央の部分に出血すると、視力は甚だ悪化し、また視界の一部にみえない個所ができてしまいます。こういう出血に対してはいろいろの治療

をやりますが、吸収するのに日がかかり、吸収されてもあとに白い斑点が残って、視力障害のもとになることがあります。

大事なことは、眼底の血管と脳出血や脳軟化をおこしやすい脳の部分の血管とが、親戚関係にあるということです。そこで眼底出血をおこすような人は、脳出血や脳軟化の危険もあるわけで、従って眼底検査の結果、網膜に動脈硬化や高血圧性の変化があれば、これが脳出血などの警戒警報になるのです。また脳の血管の血圧は測れませんが、眼底の血管の血圧は測れますから、この両者を参考にして生活を規制すれば、脳出血などの予防ができるのです。曾て双葉山を倒したことのある出羽海部屋の桜錦関が、以前、眼底出血で視力を害し、私のところに治療に通っていました。さいわい数カ月で出血は吸収されましたが、眼底の血管の硬化は依然として危険な状態だったので、このまま角力を取り続けられれば、眼底出血が再発してメクラになるか、脳の血管が破裂して脳卒中で生命を落とすかどちらかの心配があるから、思い切って引退を考えてみてはと申しました。関脇は私の忠告を容れ、次の一場所をつとめてから円満に引退、その後角力茶室を経営して天寿を全うされたのです。

さて、何といっても目は外に向かって露出していますから、ハサミ、キリ、ナイフなど先の尖ったもので突いたり、スキー、スケートその他のスポーツによる怪我とか、交通事故などで外傷を受けやすく、また細菌やウイルスの侵入を許しがちなところですから。たとえば汚い手で目をこすったり、あまり清潔でないお絞りのや、他人の使ったタオルやハンカチで目を拭いたり、乗り物の吊り手や百貨店などのエスカレーターの手すりなどに触った手を、よく洗わないままで目に触れれば、結膜炎にかかって、目がまっかになって涙やメヤニが出たり、かすんだり、また、まつ毛の毛孔に細菌が入ってもものもらいができ、まぶたが赤く腫れあがったり傷んだりすることがあります。そこで結膜炎やものもらいの予防の第一は、絶対に手で目にふれないことです。

目にさわらさえしなければ、結膜炎やものもらいにかかることは決してないからです。第二に手をよく洗う習慣をつけることです。子供さんを躰けるのに、食事の前に手を洗うようにさせる家庭が多いのですが、これは大変よい躰け方です。しかし、食事前と限らず、外出から帰ったら必ず手をよく洗う、できれば顔もよく洗うといったほうが、もっと効果的な躰けということになります。

ところで洗顔用の洗面器として、以前は銅、真鍮、瀬戸びき、アルミニウム、アルマイト製のものが一般に使われてきましたが、近頃は色彩の鮮やかなプラスチック製品が全盛のようです。ところが、細菌性の目の病気の予防という点では、銅や真鍮のものにまさるものはないのです。

一般に銀、水銀、銅などの金属には、微量作用または極微作用というものがある、化学的に証明できないような、ごく僅かの分量が水に混ざるだけで、驚くべく強力な殺菌作用を発揮するという働きがあります。

1893年(明治26年)、植物学者のネーグラーが、1千万分の1の銅イオンが、あおみどろという藻の類を死滅させる作用を発見しました。金属イオンの中では特に銀、水銀、銅の三つにこの微量作用が強く、それらの塩化物の2~15×10モル液(1モル液は、水1リットルに1分子量が溶けた液)は、37度、24時間でチブス菌を殺します。このような作用がなぜおこるのか、薬理学的な説明は十分つけられていませんが、恐らく細胞表面の選択吸収によって、細菌周囲の金属イオン濃度がかなり高くなるためであろうとされています。

このような微量作用を利用して、実用に供されるのは銅と銀です。銅は上水の貯水池、プール等に混入して(水の百万分の1から500万分の1の硫酸銅)藻の除去に、またその発生防止に役立っています。銀の利用としてはカタジンと呼ぶ銀製品があります。これには電気殺菌と、金属自身の殺菌とがあります。電気殺菌は、電極を使ってこれに弱い電流を通しますと、陽極が殺菌力を発揮して病原菌を殺します。ことにその殺菌力は水自身に与えられ

て永続するのが特徴です。この機械は水泳プールの殺菌にも応用され、またポータブルの小型のものもあります。また第一次大戦から第二次大戦の直前まで、ドイツのクルーゼ博士が、弱い電流を通じた銀のパイプで上水道の消毒をやりましたが、経費の点で中止されました。

銀自身によるものは、ドイツで盛んに使われています。すなわち銀を瓶の内面に貼ったり、または濾過器としたり、その他、旅行用の珠として発売されています。これと似たようなことで、私たちに手軽にできる方法としては、使い古した銀貨(銅貨でもよい)をよく洗い、コップの水に放り込んで数十分すれば、その水は無菌となり、飲んでも安全ということになります。

大正年間、京大の松下先生は、紙幣と硬貨(銀貨、銅貨、ニッケル貨)を検査されたところ、銀貨と銅貨だけは全く無菌でした。同じころ伝研の芳我博士は、東京中を走り回って車庫入りした電車の吊革の細菌培養の結果、セルロイドや革などには細菌は無数でしたが、真鍮の吊り手には少しも細菌はついていませんでした。

それゆえドアのハンドルや、電車やバスの吊り手、手でつかまる金属棒など、メッキでピカピカ光ったものは、細菌がたくさん付いているとみて間違いなく、古ぼけてメッキがはげ真鍮が露出していれば、その中の銅の微量作用によって無菌となっているのですから、いくらさわっても汚くないわけです。従って瀬戸びき、アルミ、アルマイト、プラスチック製の洗面器は、むしろ不衛生で目を細菌から守るという意味では、銅や黄銅のカナダライが、理想的な家庭用品として推奨されます。

従来、銅はさびると緑青(塩基性炭酸銅)がわいて、これが猛毒とされていましたが、これが誤りであることは既に証明済みですから、この点も一向に心配はありません。

<著者・元東京通信病院眼科部長>

〈引用参考文献〉

1. 銅の衛生学的研究（社団法人日本銅センター）
2. 「続」銅の衛生学的研究（社団法人日本銅センター）
3. 「続々」銅の衛生学的研究（社団法人日本銅センター）
4. 銅誌・バックナンバーより衛生関係資料（社団法人日本銅センター）
5. 銅と技術・INCRA関係衛生資料（社団法人日本銅センター）
6. 旧「銅と衛生」（生活編・技術編）（社団法人日本銅センター）
7. 水と銅（銅と健康）・長橋捷（東京大学医学部）
8. 緑青（塩基性炭酸銅）の毒性・降矢強（国立衛生試験所）
9. 水生動物と銅・山本義和／尾崎久雄（サイエンティスト社・1979）
10. 銅食器の衛生学的研究（社団法人日本食品分析センター）
11. 銅鍋調理時の銅溶出量について・尾立純子／大柴恵一（大阪市立環境科学研究所）

新・銅と衛生

発行人 横井 弘明
発行所 社団法人日本銅センター
東京都台東区上野1-10-10（うさぎやビル5F）
TEL.03-3836-8821 FAX.03-3836-8828
〈関西事務所〉
大阪市北区天神橋3-1-35
TEL.06-4800-8639 FAX.06-4800-8641
編 集 株式会社ピー・アール・オー

平成16年4月1日初版発行

〈禁無断・転載〉

印刷・複写はご遠慮ください



社団法人



日本銅センター



古紙配合率100%再生紙を使用