

煮沸による鍋からの重金属溶出 (I)

富田 道男, 斉 藤 学, 春山 洋一

(京都府立大学生活科学部)

平成3年8月13日受理

Release of Heavy Metals from Pans by Boiling (I)

Michio TOMITA, Manabu SARU and Yoichi HARUYAMA

Faculty of Home Economics, Kyoto Prefectural University, Sakyo-ku, Kyoto 606

Keywords: boiling by pans 鍋による煮沸, release of heavy metals 重金属溶出, food-simulated solvent 食品模擬溶媒, non-vacuum PIXE 非真空ピクシー.

1. 緒 言

鍋から溶出する金属の研究は、鉄、アルマイト、銅、ステンレスなどについて、数編の報告がある。後藤¹⁾は、鉄、アルミニウム、銅の鍋を用いて、水、酸、食塩、重曹による鍋素材の溶出量ならびに、金属を含む溶液で数種の野菜を煮沸し、ビタミンCの破壊量と金属含量との関係を調べた。安武²⁾は鉄鍋を用いた鶏肉等4種の食品の水煮と2種の調味料を加えた場合の加熱における鉄溶出量と経過時間との関係を測定し、貧血予防に鉄鍋使用が有効であるとした。Offenbacher ら³⁾は塩酸水溶液と果汁によるステンレス製ティーポットからのクロムの溶出を調べ、加熱により溶出量が増加することおよびその増加量がpH値に依存しpH=2.5の溶出量がpH=3.0のときのおよそ2倍に達することを見いだした。アルミニウム鍋についてInoue ら⁴⁾は食品模擬水溶液と麵の調理におけるアルミニウムの溶出を調べ、4%酢酸水溶液および0.5%炭酸水素ナトリウム水溶液ともに、煮沸10分間の溶出量が室温24時間の場合の数10倍から100倍に達すること、ならびに中華麵1食あたり、鍋からの2.6mgを含め最低3.3mgのアルミニウムを摂取することを結論している。Taylor⁵⁾は製造業者の異なる9個の被覆したアルミニウム製のソース鍋を用いて、脱イオン水と水道水のそれぞれ500mlを10分間煮沸したときに溶出するアルミニウム量を測定した。その結果、水道水をそのまま煮沸した場合、製品によるばらつ

きは数10倍になると報告している。杉田ら⁶⁾はアルミニウム鍋で食品模擬溶媒を煮沸し、カドミウム、クロム、銅、鉛および亜鉛の溶出を調べたが、4%酢酸水溶液を2時間煮沸したときに銅と鉛をそれぞれ61および93ppb検出したことを報告している。以上のように、鍋の素材の溶出に関する研究が多く、杉田らのように素材以外の重金属溶出に注目した研究は皆無に近い。近年、耐熱樹脂加工など新しい技術による表面処理を施された鍋が市販されるようになった。これらを用いて煮沸などの調理をするとき、鍋の素材の溶出とは別に、溶出する重金属の種類と量を食品との関係において調べることは、調理における安全性とともに、食品による重金属の補給の面からも、重要なことと考える。本報では、食品調理時の溶出を調べるさいに必要な、鍋自身からの重金属溶出について得た知見を述べる。調理法には酢を加えて加熱する方法もあり、一般に金属は酸に溶けやすい。そこで、蒸留酢も含めると酢酸濃度が3~10%にわたる食酢⁷⁾を模擬して、煮沸は水および5%酢酸水溶液の2種類を用いて行った。

2. 試料ならびに実験方法

(1) 試料の調製

実験に使用した鍋は表1に示す6種類である。これらは、使用前に台所用中性洗剤で洗ったのち温湯でよくすすぎ、最後に、0.22μmのフィルターを通したろ過蒸留

表 1. 使用した鍋 (16 cm) の種類ならびに 500 ml の試料を 1 時間煮沸した後の試料回収量, 試料と鍋の平均の接触面積および蒸発による酢酸濃度の変化

	水煮沸		5 % 酢酸煮沸		
	回収量 (ml)	平均表面積 $\times 10^2 (\text{cm}^2)$	回収量 (ml)	平均表面積 $\times 10^2 (\text{cm}^2)$	酢酸濃度 (%)
鉄 (強化シリコン焼付塗装)	297	2.8	—	—	—
銅 (スズびき)	400	2.4	439	2.5	5~5.7
アルミ (フッ素樹脂)	445	3.0	413	3.0	5~6.1
ホーローびき	290	2.5	370	2.9	5~6.8
アルマイト	385	3.0	395	3.0	5~6.3
ステンレス	395	3.0	439	3.0	5~5.7

水ですすいだ。煮沸は同一の鍋について水、5 % 酢酸水溶液の順に、ふたをした状態で以下のとおり行った。

1) 水の場合

ろ過蒸留水 500 ml を鍋に入れて加熱、沸騰後とろ火にして 1 時間煮沸した。1 時間経過後、ただちに残りの水量を測り、重金属分析用に精製した硝酸を加えて pH ~ 1 としてポリびんに保存した。ポリびんは 10 % 温硝酸で約 40 分間洗浄したものを使用した。

2) 5 % 酢酸水溶液の場合

ろ過蒸留水に試薬特級の酢酸を加えて 5 % 水溶液としたものを 500 ml 鍋に入れて加熱、沸騰後とろ火にして 1 時間煮沸した。1 時間経過後、ただちに残りの量を測定し、温硝酸で洗浄したポリびんに入れ保存した。

煮沸のさいの蒸発による試料の減少量はホーロー鍋による水煮沸で最も多く、回収量は 290 ml であった。また、使用した 16 cm 鍋では、500 ml の溶液に接する鍋の表面積は、底部が約 179 cm^2 、側面が 133 cm^2 である。最も減少量の多かったホーロー水煮沸では側面の接触面積が 56 cm^2 減少したが、これは最初の全接触面積の 18 % である。したがって、1 時間煮沸における平均の接触面積は 246 cm^2 であった。よって本研究では、平均の接触面積 100 cm^2 あたりの重金属溶出量を比較することとした。表 1 にはそれぞれの鍋について、煮沸後の試料の回収量、鍋の形状を考慮して求めた平均の接触面積および蒸発による酢酸濃度の変化の範囲が示してある。ただし、酢酸濃度の推定では、沸点 118°C の酢酸の蒸発を無視した。

これらの試料は分析直前にテフロンビーカーに入れ電気乾燥器を用いて約 10 ml まで濃縮し、分析に供した。

(2) 実験方法

分析には高速の陽子ビームを利用する「大気中引き出しビーム PIXE」法を用いた。この方法の詳細は別報⁹⁾

に述べてあるので、ここでは要点のみを記す。

使用したイオン加速器は京大工学部の 4 MV バンデグラフ型加速器である。90° 電磁石により水平に偏向されたエネルギー 2 MeV のプロトンビームを、真空との隔膜を貫通させて大気中に取りだした。隔膜通過直後のビームの直径は 1.5 mm であった。隔膜には厚さ 7.5 μm のカプトンフィルム (米国デュボン社製の有機薄膜) を外径 10 mm、内径 7 mm で、長さが 200 mm のアルミニウム製パイプの先端に接着剤で貼りつけて使用した。分析試料を入れるターゲットチェンバーと X 線検出器の配置を図 1 に示す。X 線のエネルギースペクトル測定には米国オルテック社製のリチウム拡散型シリコン検出器 (以後 Si(Li) と略記する) を用いた。液体試料のホ

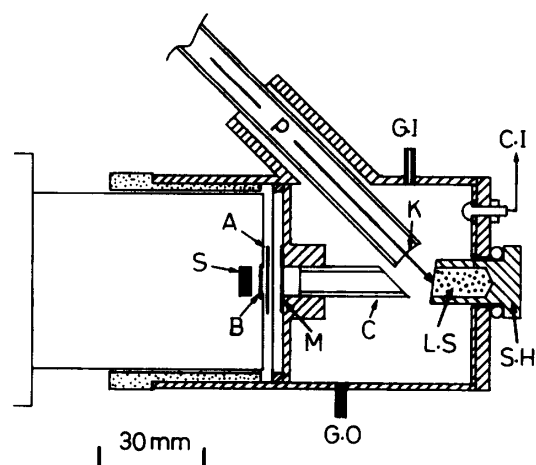


図 1. 上から見たターゲットチェンバーと検出器の配置
斜線部はアクリル樹脂を表す。A: 50 μm アルミニウムはく, B: ベリリウム窓, C: コリメータ, C.I: 電流積分計, G.I: ガス注入口, G.O: ガス排出口, K: 7.5 μm カプトン隔膜, M: 80 μm マイラー薄膜, p: プロトンビーム, S: リチウム拡散シリコン検出器, S.H: 試料保持器

煮沸による鍋からの重金属溶出 (I)

表 2. 原子吸光用標準試薬を用いて測定した K_{α} -X 線に対する検出感度*

原子番号	元 素	検出感度 ($\text{c} \cdot \mu\text{C}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$)	誤差**
24	クロム	0.42	0.03
25	マンガン	0.74	0.03
26	鉄	1.26	0.06
27	コバルト	1.67	0.07
28	ニッケル	1.91	0.10
29	銅	1.74	0.03
30	亜鉛	1.94	0.04
33	ヒ素	1.33	0.02
38	ストロンチウム	0.46	0.01
50	スズ	0.045	0.002
82	鉛 L_{α}	0.452	0.005
	L_{β}	0.315	0.009
	L_{γ}	0.055	0.007

* Pb は L-X 線に対する感度. ** 標準偏差のみ

ルダーは、ターゲットチェンバー同様アクリル樹脂製で、樹脂棒に直径 8 mm 深さ 16 mm の円筒状の穴をあけて作ったもので、その容積は約 0.5 cm^3 である。これに試料液体を満し水平にしてターゲットチェンバーに取り付けても、液面が少し傾くだけで、表面張力により液はこぼれることなく穴の中に保持されていた。この測定では Si(Li) のベリリウム窓の前面に $50 \mu\text{m}$ のアルミニウムはくを置き、量的にけた違いに多い低エネルギーの X 線を吸収して、鉄、銅、鉛等の X 線に対する信号・

雑音比が大きくなるようにした。

原子吸光分析用に調製された市販の標準試薬溶液を用いて、別報と同様、今回の実験配置における各元素に対する検出感度 E ($\text{counts} \cdot \text{ppm}^{-1} \cdot \mu\text{C}^{-1}$) を求めた。これらを表 2 に示す。鉛だけが L-X 線に対するもので、他は K_{α} -X 線に対する検出感度である。未知試料のエネルギースペクトルから特定元素の $1 \mu\text{C}$ あたりの X 線の計数値 N ($\text{counts} \cdot \mu\text{C}^{-1}$) が求まると、その元素の濃度 C (ppm) は式

$$C = N/E$$

によってただちに求めることができる。

3. 実験結果と考察

図 2 に一例として、銅鍋で煮沸した 5% 酢酸水溶液の X 線スペクトルを示す。各 X 線の計数値は、ピークのガウス型関数を仮定した最小二乗法により求めた。分析の結果検出された重金属の種類とその濃度をそれぞれの鍋について表 3 に示す。濃度は平均接触面積 100 cm^2 あたりのものに換算してある。使用した 6 種類の鍋のうち、水の煮沸に対して識別しうる重金属溶出が認められなかったのはホーロー鍋のみであり、他のものは 1~2 種類の重金属溶出が認められた。

5% 酢酸水溶液の煮沸では、シリコン強化焼付処理をしたてんぷら用鉄鍋を除いて、すべての鍋から重金属の溶出がみられた。とくに、スズびきの銅鍋からは 7.9 ppm のスズに対して 0.06 ppm の鉛の溶出が認められた。しかし、含量に対する溶出率が未確定なので、この

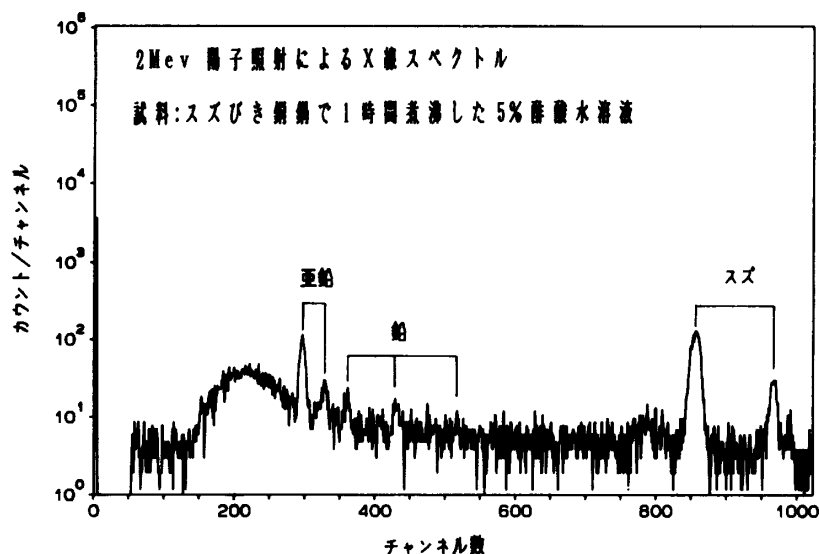


図 2. スズびきの銅鍋で煮沸した 5% 酢酸水溶液の X 線スペクトル
横軸は X 線のエネルギーに対応する。

表 3. 煮沸により溶出した重金属の種類とその濃度

鍋	溶媒	接触表面積 100 cm ² あたりの溶出重金属濃度 (ppm)							
		クロム	マンガン	鉄	コバルト	ニッケル	銅	亜鉛	スズ
アルマイト	W	—	—	****	—	—	****	0.005±0.002	—
	A	—	—	0.050±0.003	—	—	0.028±0.002	0.008±0.004	—
(5.0~6.3)									
アルミ	W	—	0.019±0.003	0.01±0.01	—	—	0.004±0.001	—	—
	A	—	0.027±0.003	0.01±0.003	—	—	0.014±0.002	—	—
(5.0~6.1)									
ホーロー	W	—	—	****	****	—	****	****	—
	A	—	—	0.47±0.01	0.03±0.01	—	0.026±0.003	0.03±0.003	—
(5.0~6.8)									
ステンレス	W	****	—	0.087±0.003	—	0.006±0.002	—	—	—
	A	0.053±0.007	—	1.04±0.04	—	0.05±0.007	—	—	—
(5.0~5.7)									
スズびき銅	W	—	—	—	—	—	—	0.022±0.002	0.9±0.2
	A	—	—	—	—	—	—	0.080±0.004	7.9±0.2
(5.0~5.7)									
鉄	W	—	—	0.015±0.002	—	—	—	—	—
	A	—	—	—	—	—	—	—	—

濃度は煮沸直後の試料中濃度に換算したもの。溶媒欄の記号 W は水、また A は 5%酢酸水溶液を表し、下の括弧内の数値は蒸発による酢酸濃度の変化範囲を示す。±の付いた数値は X 線計数値による標準偏差を表す。**** は 5%酢酸水溶液では溶出したが水では溶出なかったことを表す。— は当該の元素の溶出が認められなかったことを示す。

煮沸による鍋からの重金属溶出 (I)

量からただちに、スズ中の鉛含量は5%を超えないことという食品衛生法に基づく規制⁹⁾に対する判断をすることはできない。また、5%酢酸水溶液の煮沸により鉄鍋の内表面皮膜が全面剝離してしまった。摂氏250度近くまで温度の上がることがあるてんぷら油の使用には耐えても、目的と異なる使用にはたいへんもろい表面処理の鍋があるので、使用にさいしては注意が必要である。5%酢酸水溶液の煮沸により溶出した重金属のそれぞれの量が最も少なかったのは、フッ素樹脂加工のアルミニウム鍋であった。他の鍋が、この酸性溶液煮沸により、水煮沸では識別できなかった重金属を新たに溶出したのに対して、この鍋の溶出は水煮沸のときと同じマンガン、鉄、銅の3種のみであった。しかも、溶出量についても鉄は変化せず、マンガンと銅の溶出量がそれぞれ19 ppbが27 ppbに、3.7 ppbが14 ppbに増加したにとどまり、銅鍋におけるスズやステンレス鍋における鉄、ニッケルのように、10倍にも増加することはなかった。

4. 要 約

- (1) 水の煮沸により重金属溶出の認められなかったのは、ホーローびき鍋のみであった。
- (2) 5%酢酸水溶液の煮沸では、どの鍋(鉄鍋を除く)からも重金属の溶出が認められ、その溶出量は水煮沸の場合の10倍に達するものがあった。
- (3) 5%酢酸水溶液の煮沸で溶出量の増加が最も少なかったのは、フッ素樹脂加工のアルミニウム鍋であった。
- (4) スズ引き銅鍋からは鉛の溶出が認められた。
- (5) シリコン強化焼き付けと称するてんぷら用鉄鍋は

5%酢酸水溶液の煮沸により、内面の塗装皮膜のほとんどが剝離した。このように、使用方法の限定された表面処理の施された鍋を他の目的に使用するさい、その性質について十分調べるのが肝要である。

本研究にあたり京都大学工学部の今西信嗣教授、技官吉田紘二氏、法澤恵造氏の諸氏にはイオン加速器使用の便宜を図っていただいた。また、京都府立大学生活科学部の水谷民雄、畑 明美教授および北条康司、南出隆久助教授には文献検索にさいしご助力を賜った。ここに記してこれらの方々に深謝いたします。

引 用 文 献

- 1) 後藤たへ: 栄養と食糧, 6, 54 (1953)
- 2) 安武 律: 熊本女子大学術紀要, 38, 47 (1986)
- 3) Offenbacher, E.G. and Pi-Sunyer, F.X.: *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 89 (1983)
- 4) Inoue, T., Ishiwata, H. and Yoshihira, K.: *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 559 (1988)
- 5) Tayler, A.: Trace Element in Health and Disease (ed. by Aitio, A.), Royal Soc. Chem., Cambridge, 57 (1991)
- 6) 杉田たき子, 石綿 肇, 義平邦利: 衛生試験所報告, **106**, 124 (1988)
- 7) 杉田浩一, 沢野 勉, 河野友美編: 調理科学事典, 医歯薬出版, 東京, 291 (1986)
- 8) 春山洋一, 戸崎充男, 青木 敦, 富田道男: 京府大学報・理・生, **41**, 61 (1990)
- 9) 食品衛生法に基づく厚生省告示, 第370号第3, 器具及び容器包装 (1959)