

電子レンジ加熱による陶器製食器からの鉛の溶出

中山 伸, 藤井修平, 山本良一

(帝塚山大学短期大学部)

原稿受付平成 15 年 1 月 6 日; 原稿受理平成 15 年 9 月 16 日

Leaching of Lead from Ceramic Kitchenware by Microwave Heating

Shin NAKAYAMA, Shuhei FUJII and Ryoichi YAMAMOTO

Tezukayama College, Nara 631-8585

Lead (Pb), a metal harmful to health, was found to be leached from ceramic kitchenware into a 5% acetic acid solution when the solution was held in the kitchenware for 90 min. This leaching of Pb was higher from dark-colored ceramic kitchenware such as green and brown than from light-colored ware. Pb was also observed to be leached when the ware containing vinegar samples or organic acids was heated for 1 min in a microwave oven. Acetic acid and oxalic acid, among the organic acids tested, were the most prominent for leaching out of Pb. Contamination of foods by Pb might therefore occur when acidic foods in ceramic kitchenware are heated in a microwave oven.

(Received January 6, 2003; Accepted in revised form September 16, 2003)

Keywords: lead 鉛, organic acid 有機酸, ceramic kitchenware 陶器製食器, microwave heating 電子レンジ加熱, leaching 溶出.

1. 緒 論

健康的な生活の基本となる食環境を確立するには考慮すべき多くの要因があるが、そのひとつに“食の安全性”があげられる。

たとえば、われわれはいろいろな食品材料を調理、加工・製造処理し食物として摂食しているが、その過程で混入してくる有害成分をどのように防ぐのかという問題がある。混入する可能性がある有害成分の一つに、調理器具などから溶出してくる金属元素成分があげられるだろう。

金属元素にはナトリウム、カリウムなどの多量必須成分や、ヒ素、セレンなどの微量必須元素の外に、鉛、カドミウム、水銀など飲食物などを通して体内に蓄積した場合に重大な健康被害を引き起こす重金属元素がある (Dreisback 1977; Olson 1994; 金子 1996)。

重金属元素の一つである鉛は、その有用な物理的、化学的性質のため多くの分野で利用されている。鉛は延性を持ち融点が低く加工が容易で耐蝕性に優れた性質を持つことから鉛管、活字、蓄電池のほか、塗料顔料、陶器の釉薬、古くは白粉などにも使われてきた。

そのため、鉛の体内蓄積によって引き起こされる鉛中毒は古くから知られてきた。現在では、水道管をこれまで使用されてきた鉛管から銅管やプラスチックに交換する規制の改訂など、使用上の規制が強化され鉛中毒は次第に減少してきていると言われている。

しかし、鉛摂取の可能性が完全に排除されているわけではない。たとえば、アメリカ FDA の消費者向けレポートによれば、陶器製のマグカップを使いコーヒーや紅茶などの温かい飲料を飲む場合やトマトジュースなどの酸性食品を入れておいた場合に、釉薬に使われた鉛が溶液中に溶出してくることから、陶器製食器や鉛を多量に含むクリスタルガラス製食器の使用には注意すべきであると報告している (Foulke 1993)。さらに、子供の遊具に使われている塗料に鉛を使う事の危険性を指摘する報告 (入江ら 1997) やロウソクの質を改善するために芯に加えられた鉛によって部屋が汚染されるという報告 (Nriagu and Kim 2000) もある。また、ワインなどのアルコール飲料が鉛を含む (池辺ら 1977; Bruno *et al.* 1978; Golimowski *et al.* 1979; 松本ら 1999; Galani-Nikolakaki *et al.* 2002)

などの報告にあるように、依然として身近なところで鉛を摂取あるいは接触する機会がある。日常生活のいろいろな状況下で鉛汚染の可能性があることは無視できないだろう。

これまで、われわれは食生活における重金属汚染問題に関心を持ち、食品中の鉛含量や調理器具からの鉛やアルミニウムの溶出について調べてきた(藤井ら 1999, 2003; 松本ら 1999)。食品の調理加熱法に関しては、現在、従来の直火による加熱に加え電子レンジを用いた加熱法がより一般的になりつつあるが、そうした場合に使われる食器類からの鉛の溶出についての報告は少ない(Sheets *et al.* 1996)。

本研究は、陶器製食器に酸性食品を入れて電子レンジで調理加熱した場合の鉛溶出の可能性を検討することを目的とした。陶器製食器からの鉛の溶出を調べ、その結果比較的高濃度の鉛溶出がみられた食器を用いて、鉛溶出におよぼす酸性食品の影響、酢酸濃度の影響、各種有機酸の影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

(1) 試料の調製

陶器製食器からの鉛溶出を予備的に調査するため、色や形の異なるマグカップや小鉢類などの陶器製食器を奈良市内で購入した。その内訳は緑色4種類・茶色4種類・青色5種類・黒1種類・桃色1種類・黄色1種類・白色6種類の計22種類であった。これらの食器は脱イオン水を用い十分に洗浄したのち、各々の容器に5%酢酸水溶液を10mlずつ加え室温に90分間放置した後、あるいはラップをして電子レンジ(ER-GX 15, 500 W型, 東芝, 東京)で1分間加熱した後、溶液中の鉛濃度を原子吸光法によって測定した。その結果、濃い色の陶器からの溶出が淡い色の陶器より多い傾向が認められた。そこで予備実験で比較的高濃度の鉛溶出のみられた試料について以下の実験を行った。試料は同じ製品を3個購入して、それぞれについて鉛濃度を測定し、平均値と標準誤差を求めた。

1) 酸性食品の影響

酸性食品として、市販品の白ワインビネガー(酸度: 5.0%), 米酢(酸度: 4.5%), りんご酢(酸度: 4.5%), 食卓レモン果汁(酸度不詳)を購入しそのまま使用した。それぞれ10mlを試料に入れてラップでおおいをし、電子レンジで1分間加熱した後、その溶液をそのまま原子吸光用の測定試料とした。

2) 酢酸濃度の影響

試料に4%, 4.5%, 5.0%, 5.5%, 6.5%の各濃度の酢酸水溶液をそれぞれ10mlを入れてラップでおおいをし、電子レンジで1分間加熱した後、その溶液をそのまま原子吸光用の測定試料とした。

3) 有機酸の影響

酢酸, シュウ酸, 酒石酸, クエン酸, リンゴ酸は試薬特級(ナカライテスク, 京都)を使用した。試料にそれぞれの2%に調製した有機酸水溶液を10ml入れ、ラップでおおいをして、電子レンジで1分間加熱した。その溶液をそのまま原子吸光用の測定試料とした。同様の有機酸水溶液を試料に入れ、60分間室温に放置したものを対照とした。

(2) 鉛濃度の測定

鉛の分析は偏光ゼーマン型原子吸光分光光度計(Z-5000, 日立, 東京)を用いた。まず、フレイム原子化法で測定を試みた。しかし、試料溶液中の鉛レベルはフレイム法で測定できる検出限界以下の濃度であったので、グラファイトアトマイザー法で測定した。測定値が安定する条件を検討し以下の条件で測定した。すなわち試料量20 μ l, 乾燥80~140 $^{\circ}$ C \cdot 40秒, 灰化400~600 $^{\circ}$ C \cdot 10秒, 原子化2,700 $^{\circ}$ C \cdot 5秒とした。同じサンプルについては3回測定しその平均値を取った。鉛濃度は検量線法で求めたが、そのための鉛標準溶液(1,000 ppm)は市販品(ナカライテスク, 京都)を希釈して使用した。

3. 結果

予備実験として、小鉢・マグカップ・御飯茶わん・湯のみなどいろいろな形状の食器類(緑色を4個・茶色を4個・青色を5個・白色を6個, 黄色・桃色・黒色をそれぞれ1個ずつの合計22個)について、5%酢酸水溶液を入れて室温で90分間放置した際の鉛溶出を調べた。その結果、緑色の4個からはそれぞれ130 ppb, 103 ppb, 56 ppbと4 ppbの濃度の鉛が検出された。茶色の4個からはそれぞれ64 ppb, 28 ppb, 6 ppbと6 ppbの濃度の鉛が検出された。青色の5個のうち4個からは36 ppb, 27 ppb, 17 ppb, 2 ppbの濃度の鉛が検出されたが、残りの1個からは検出されなかった。黒色からは8.4 ppbの濃度の鉛が検出された。黄色と桃色と6個の白色の合計8個の容器から鉛は検出されなかった。22個の容器中13個から鉛の溶出が確認された。使用した緑色容器4個中3個が50 ppb以上の値を示し、その中のひとつから130 ppbと

電子レンジ加熱による陶器製食器からの鉛の溶出

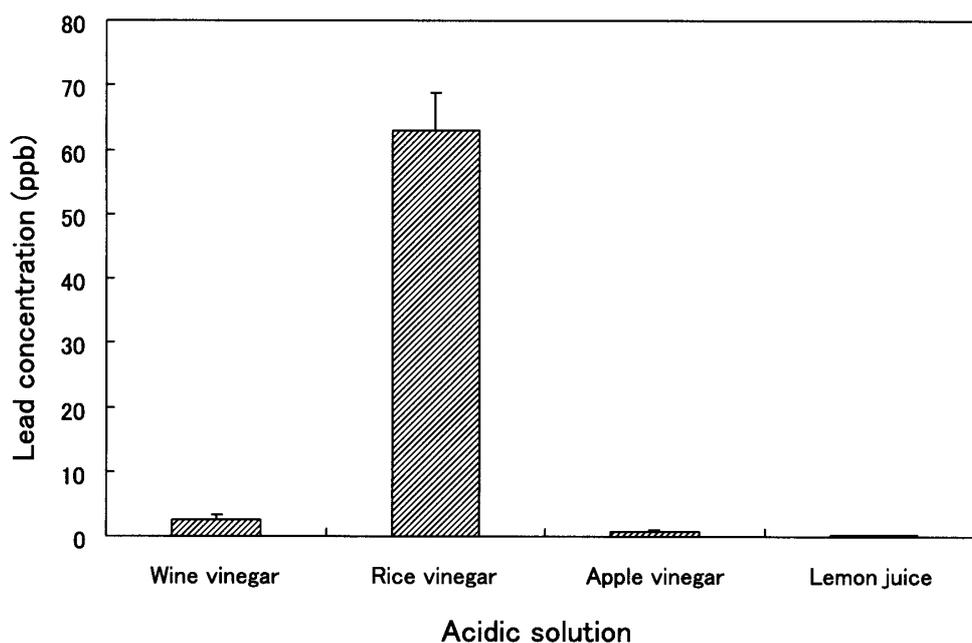


Fig. 1. Effect of vinegar samples on the leaching of lead from ceramic kitchenware
The kitchenware containing 10 ml of vinegar was heated in a microwave oven. The level of lead in the solution was measured by atomic absorption spectroscopy. Each bar represents the mean \pm SE of three measurements.

最も高い濃度の鉛が検出された。

さらに予備実験として、電子レンジ加熱が鉛溶出におよぼす影響を調べるために、8個の食器（緑色2個・茶色1個・青色2個・白色2個・黄色1個の合計8個）について調べた。その結果、緑色からは112 ppbと46 ppbの濃度の鉛が検出された。茶色からは2 ppb、青色からは22 ppbと1 ppbの濃度の鉛が検出された。黄色からは1 ppb、白色からは2 ppbと1 ppbの鉛が検出された。以下の実験には、比較的高濃度の鉛溶出のみられた容器を試料とした。

市販されている食酢などの酸性食品を試料に入れて電子レンジ加熱した場合、試料から鉛の溶出はみられるのであろうか。米酢、リンゴ酢、白ワインビネガー、食卓レモン果汁を用いて鉛溶出に対する影響についてFig. 1に示した。リンゴ酢、白ワインビネガー、食卓レモン果汁による鉛溶出は数 ppb 以下であったのに対して米酢は62.9 \pm 5.8 ppbと最も高く出た。これら食品の酸度は製品のラベルからの情報によると、米酢の酸度が他に比べて必ずしも高いわけではないが、米酢では最も高く出た。

市販の食酢類の酸度は4.5~5.0%である。鉛の溶出が酸度レベルに関係するのであれば、酸度が高くなるに従って鉛溶出のレベルが高くなるのではないかと考

えられる。そこで、酢酸の濃度が試料からの鉛溶出にどのように影響するかについてFig. 2に示した。酢酸濃度4.0~6.5%の範囲での鉛溶出は、4.0%で最も高く、44.8 \pm 9.2 ppbであった。酢酸濃度の増加により鉛の試料からの溶出はむしろ低下した。試料からの鉛溶出に対する酢酸の影響に関しては、必ずしも酸濃度に依存しないようである。

陶器製食器に酸性食品を入れて加熱する機会は、食酢など主として酢酸を多く含む酸性食品ばかりではなく、有機酸を主として含む食品でもあり得る。そこで、次に、各種有機酸の鉛溶出に対する影響を検討した。その結果をFig. 3に示した。電子レンジ加熱処理で試料から鉛を最も多く溶出させたのはシュウ酸(101.3 \pm 16.9 ppb)であり、次いで酒石酸(22.2 \pm 2.7 ppb)であることが分かった。また、シュウ酸と酒石酸では室温で60分間の放置も鉛溶出が認められた。いずれも、電子レンジ加熱よりも少ない量であった。しかし、クエン酸とリンゴ酸の鉛溶出におよぼす影響はほとんどみられず、有機酸の種類により鉛溶出に対する影響が異なった。

4. 考 察

電子レンジを用いた加熱・調理は、加工食品の普及

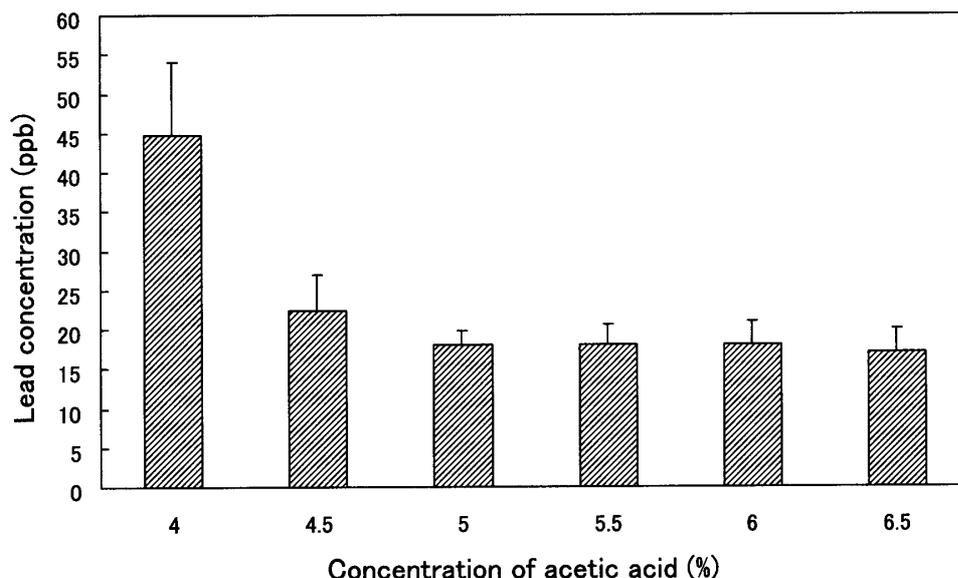


Fig. 2. Effect of acetic acid on the leaching of lead from ceramic kitchenware

The kitchenware containing 10 ml of acetic acid was heated in a microwave oven. The level of lead in the solution was measured by atomic absorption spectroscopy. Each bar represents the mean \pm SE of three measurements.

や調理法の工夫などにより各家庭に急速に普及してきた。電子レンジ加熱で使用されているマイクロ波のほとんどは食品が吸収するが、容器も吸収し加熱される(佐々木ら 1990)。電子レンジ加熱においては、これまでの直火加熱ではあまり使われなかった陶器製食器も頻繁に利用される。その場合、釉薬成分として使われている鉛の溶出(Foulke 1993)が危惧される。

そこで、電子レンジ加熱した場合の陶器製食器からの鉛溶出について検討することにした。食品の pH は、アルカリ性というより多くは中性あるいは酸性 pH を示すものが一般的である。金属成分の溶出は酸性で起こりやすいと考えられたので、酸性食品の影響を調べることにした。酸性食品として、市販の各種ビネガー(白ワインビネガー、米酢、リンゴ酢、食卓レモン果汁)を用いた。米酢酸度の主成分は酢酸であると思われる。各種ビネガーによる鉛溶出の相違が酢酸含量に関係しているのであれば、酢酸濃度を変えることで鉛溶出に差がみられるかもしれない。そこで、4.0~6.5%の範囲で酢酸濃度を変化させて、鉛溶出に対する影響を検討した。

当初、酢酸の濃度を高めると鉛の溶出も高まると予想したが、鉛溶出は酢酸の濃度に依存しなかった(Fig. 2)。藤井ら(1999)は、クエン酸によってアルミニウム製鍋からアルミニウムが溶出するが、その溶出は酸性よりも中性付近で著しく、有機酸のキレート

作用が関係しているのではないかと報告している。金属イオンの溶出は必ずしも酸性によるものばかりではない可能性が高い。このことは酸の種類によって鉛溶出への影響が異なることを意味しているのかもしれない。

Fig. 1の結果にあるように、ビネガーといっても種類によって鉛溶出の効果が異なった。使用したビネガーのうち、食卓レモン果汁以外の製品については酸度の主な成分は酢酸であると思われるが、他の有機酸成分も含まれるだろう。そこで、各種有機酸の鉛溶出に対する影響を検討した。その結果を示したものが Fig. 3である。いずれの有機酸においても電子レンジで1分間加熱処理した方が1時間室温に放置処理したものより鉛溶出濃度が高くなった。その中でもシュウ酸の場合が試料からの鉛溶出が最も高かった。シュウ酸は、アルミニウム鍋からのアルミニウム溶出を引き起こし、キレート作用と関係しているのではないかと報告されている(藤井ら 2003)。各種有機酸は同じ2%の酸度であったにもかかわらず種類によって鉛溶出に大きな違いが生じたのは、有機酸によるキレート作用の違いに関係しているのかもしれない。

食品には鉛以外に多くの微量元素や重金属が混入してくる。松島と飯塚(1991)は嗜好飲料中のアルミニウム濃度について、また Shimbo *et al.* (2001)は日本のコメや穀物の中のカドミウムや鉛の量を報告してい

電子レンジ加熱による陶器製食器からの鉛の溶出

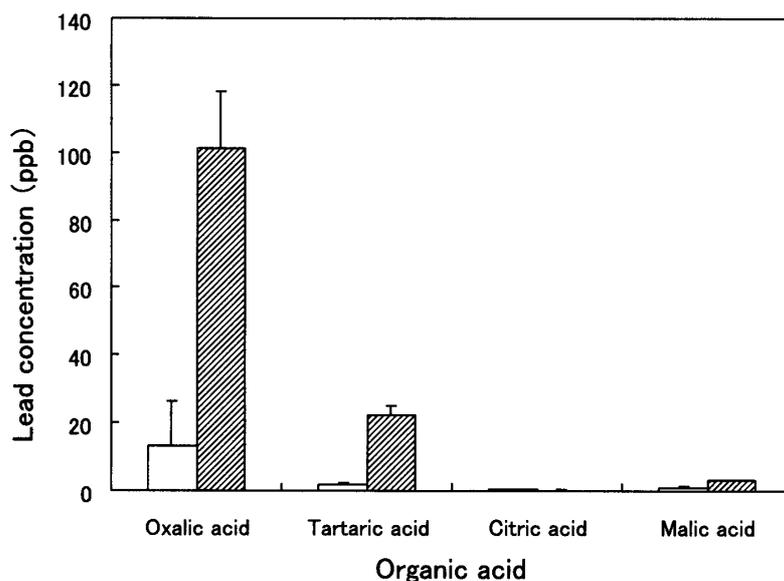


Fig. 3. Effect of organic acids on the leaching of lead from ceramic kitchenware

The kitchenware containing 10 ml each of 2% organic acid was heated in a microwave oven. The level of lead in the solution was measured by atomic absorption spectroscopy. Each bar represents the mean \pm SE of three measurements. The unshaded columns represent the level of lead when the kitchenware was stood at room temperature for 60 min. The shaded columns represent the level of lead when the kitchenware was heated in a microwave oven for 1 min.

る。鉛の1日摂取量は成人で100~500 μ gと推定されている。通常は飲食物からの経口摂取がほとんどで、鉛の吸収率は消化管で10%程度である。吸収された鉛の90%以上が骨に蓄積される。排泄は主に腎臓経路でヒトでの生物学的半減期はおよそ5年とされている。多量の鉛を摂取すると腹部痙攣などの急性毒性を生じるが、鉛を一度に多量に服用することはまれであり、もっぱら慢性毒性が問題となっている(金子1996)。そうした意味では、電子レンジ調理による陶器製食器から溶出した鉛は基準値以下のものがほとんどで、ますます毒性が問題となるものではないと言えるが、本研究の結果でみられたように、陶器の種類によっては水道水基準(0.05 mg/l以下)あるいは排水基準(0.1 mg/l以下)を超えた鉛溶出のみられたものもあった。

FDAレポート(Foulke 1993)の中でも述べられていることであるが、陶器の焼き方などによっても鉛溶出の程度に差があるということが知られている。本研究の予備実験でも、濃い色の陶器からの鉛の溶出が比較的高い傾向が認められた。使われた釉薬の成分の違いや焼かれるときの温度の違いなどが関係している

のかもしれないが、このことに関してはさらなる検討が必要である。陶器製食器の製造や使用に注意が払われるようになりつつあるとは言えるものの、日頃使用している陶器製食器の中には鉛溶出の可能性のあるものが存在することが推測される。電子レンジ加熱に使用される陶器製食器については、より一層、その使用について注意をはらう必要があるものと思われる。

引用文献

- Bruno, P., Caselli, M., DiFano, A., and Fragale, C. (1978) Simultaneous Determination of Copper, Lead and Zinc in Wine by Differential-Pulse Polarography, *Analyst*, **103**, 868-871
- Dreisback, R. H. (1977) *Handbook of Poisoning: Diagnosis & Treatment*, Large Medical Publications, Los Atlos, California (山村秀夫監訳『中毒ハンドブック』, 廣川書店, 東京, 253-261)
- Foulke, J. E. (1993) Lead Threats Lessen, but Mugs Pose Problem, April, *FDA Consumer*, U.S. Food and Drug Administration, <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/lead.html>
- 藤井修平, 中山 伸, 山本良一(1999) 食品中の重金属元素(I) 食品中アルミニウム含量の調理条件などによる影響, 帝塚山短期大学紀要, **36**, 191-196

- 藤井修平, 中山 伸, 山本良一 (2003) 食品中の重金属元素 (Ⅱ) 食品中アルミニウム含量の調理条件などによる影響, 帝塚山大学短期大学部紀要, **40**, 104-107
- Galani-Nikolakaki, S., Kallithrakas-Kontos, N., and Katsanos, A. A. (2002) Trace Element Analysis of Cretan Wines and Wine Products, *Sci. Total Environ.*, **285**, 155-163
- Golimowski, J., Valenta, P., Stoeppler, M., and Nuernberg, H. W. (1979) Toxic Trace Metals in Food. A Comparative Study of the Levels of Toxic Trace Metals in Wine by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **168**, 439-443
- 池辺克彦, 田中之雄, 田中涼一, 国田信治 (1977) 食品中の重金属の含有量について (第4報) 加工食品中の重金属の含有量, 食衛誌, **18**, 62-74
- 入江和夫, 前田典子, 吉田啓子, 鹿庭正昭 (1997) 学校, 公園遊具から収集した塗膜中の鉛分析, 家政誌, **48**, 1103-1109
- 金子光美 (編) (1996) 『水質衛生学』, 技報堂出版, 東京, 88-90
- 松本佳子, 藤井修平, 中山 伸, 山本良一 (1999) 食品中の重金属元素 (Ⅱ) 食品中鉛含量の調理条件などによる影響, 人間環境科学, **8**, 201-208
- 松島文子, 飯塚舜介 (1991) 嗜好飲料中のアルミニウム濃度, 家政誌, **42**, 1095-1101
- Nriagu, J. O., and Kim, M. J. (2000) Emissions of Lead and Zinc from Candles with Metal-Core Wicks, *Sci. Total Environ.*, **250**, 37-41
- Olson, K. R. (1994) *Poisoning & Drug Overdose*, Appleton & Lange, Inc., San Francisco (坂本哲也監訳『中毒ハンドブック』, メディカル・サイエンス・インターナショナル, 東京, 161-164)
- 佐々木恵子, 影山郁子, 畑江敬子, 島田淳子 (1990) 電子レンジ加熱における試料の吸収エネルギーに及ぼす成分および混合状態の影響, 家政誌, **41**, 503-507
- Sheets, R. W., Turpen, S. L., and Hill, P. (1996) Effect of Microwave Heating on Leaching of Lead from Old Ceramic Dinnerware, *Sci. Total Environ.*, **182**, 187-191
- Shimbo, S., Zhang, Z. W., Watanabe, T., Nakatsuka, H., Matsuda-Inoguchi, N., Higashikawa, K., and Ikeda, M. (2001) Cadmium and Lead Contents in Rice and Other Cereal Products in Japan in 1998-2000, *Sci. Total Environ.*, **281**, 165-175