調理用鍋から溶出される微量元素 —ホウロウ製鍋について誘導結合プラズマ-質量分析法を用いた分析—

間中 友美, 後藤 政幸, 加納 克己, 浅野 優

和洋女子大学大学院総合生活研究科

Fifteen Trace Elements in Eluate from Enameled Cookware Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO and Yu ASANO

Wayo Women's University Graduate School of Human Ecology

Abstract Objective: The purpose of this research is to clarify the effects of the following treatments on the elution of trace elements: water settling, 2 h boiling of water, acetic acid settling, and 2 h boiling of acetic acid in prebrushed enameled cookware, and the same four treatments after brushing the surface of enameled cookware.

Method: The eluate samples from enameled cookware subjected to the above eight treatments were obtained, and the concentrations of the fifteen trace elements (B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, and U) were simultaneously analyzed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

Results: The concentrations of the fifteen elements eluted from enameled cookware were low or very low after the treatments. Enameled cookware is made from iron covered with glass containing pigments. The concentrations of Al, Ni, and Sb were significantly higher ($p < 0.01$) in almost all treatments. The concentrations of Fe, which is the base element of enameled cookware, showed almost no change. The safety level for enameled cookware are standardized at 70 ng/mL Cd and 400 ng/mL Pb. The Cd and Pb concentrations in all treatment samples were below these standard levels.

Conclusion: The results of our study and other studies conducted so far suggest that the risk of acute or chronic toxicity associated with the use of enameled cookware under normal circumstances is extremely low and negligible.

Key words: cookware (調理用鍋), enamel (ホウロウ), elution (溶出), trace element (微量元素), ICP-MS (誘導結合プラズマ-質量分析法)

緒 言

生体内には多種の元素がさまざまな濃度で存在しており, その中で体内貯蔵量が鉄よりも少ないものが微量元素とされている(1)。ヒトの健康に影響を与える金属・元素の研究は, 主として環境汚染や中毒学の分野において先行していたが, 近年微量元素の生理作用についても

多くの研究で明らかにされつつあり, 微量元素の欠乏症および過剰症も多く知られている(2-6)。

生体内微量元素の濃度は, 主に食品摂取や環境など多種の要因により影響を受けて変化する。食事時の経口摂取では, 食品そのものに限らず調理器具に由来することがある。日常の食品調理において, 金属鍋は最も広く使用されており, 調理中にこれらの鍋の素材中に含有される多種の微量元素が溶出することが考えられる。

わが国では食品衛生法の下, 「器具および容器包装の規格基準」(平成20年7月31日改正)が設定され, ガラス製, 陶磁器製, ホウロウ引き器具について, カドミウムと鉛の溶出基準が規定されている(7)。この背景下, 食器および調理器具のうち, 陶磁器製品, プラスチック製品, ホウロウ引き器具, ガラス製器具, 金属製器具など

受付 2010 年 4 月 14 日, 受理 2011 年 3 月 11 日
Reprint requests to: Yumi MANAKA
Department of Health and Nutrition, Faculty of Human Ecology,
Wayo Women's University, 2-3-1 Konodai, Ichikawa-shi, Chiba 272-
8533, Japan
TEL & FAX: +81(47)371-2395
E-mail: manaka@wayo.ac.jp

から溶出するカドミウム、鉛、ヒ素などの重金属を測定した報告は多数見られる(8-15)。また、過去にはアルツハイマー疾患との関連で問題になったアルミニウムに関しても、調理器具からの溶出を検討した報告がある(16-18)。しかし、ppbレベルの高感度分析によるデータはほとんど見られない。カドミウム、鉛、ヒ素、アルミニウム以外で多量摂取することによる有害性が懸念される微量元素の調理器具からの溶出に関する情報も少なく、溶出される微量元素の長期かつ複合摂取による影響についての研究は見あたらない(19, 20)。

そこで、本研究では家庭において広く使用されている調理器具であるホウロウ製鍋について、日常の調理を考慮して水処理、水・沸騰処理、酢酸処理、酢酸・沸騰処理さらに傷つけ処理を行い、処理時に溶出され、人体への影響が懸念される15種微量元素(ホウ素、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、セレン、モリブデン、カドミウム、アンチモン、鉛およびウラン)について誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)により分析し、調理時における調理器具から溶出される微量元素の経口摂取の可能性について検討を行った。

方 法

1. 試料

試料はホウロウ製鍋(PO社製 名称: ホーローソースパン, 材質: ホウロウ, 容量: 540 mL) 5個を用いた。ホウロウ製鍋は近年購入方法としてよく利用されているインターネット販売にて最も安価で、全国小売店で販売されている商品を選択した。試験溶液を調整する前に食器洗浄用洗剤とスポンジを用いて表面の可視的な汚れを取り水道水ですすぎ、超純水で十分に洗浄した後、自然乾燥し溶出試験に用いた。

また、試料の傷つけ処理にはステンレスパーマたわし(材質: 18-8 ステンレス, 重さ: 約50 g) およびクレンザー(成分: 研磨材87%, 直鎖アルキルベンゼン系界面活性剤5%, 液性: 弱アルカリ性)を用いた。

2. 試験溶液の調整

試験溶液は、「衛生試験法・注解」の生活用品試験法「器具・容器包装および玩具試験法 セラミック製品の溶出試験」(21)および国際標準規格(ISO6486)に準じて調整した。また、酸による影響を検討するための溶液は、pH5.0以下での接触を想定し食品疑似溶媒として4%酢酸を用いた。下記のaからhの処理を行い試験溶液を調整した。

- a: 鍋に2/3容積(360 mL)の超純水を入れ、20°Cで24時間放置した。
- b: 鍋に2/3容積(360 mL)の超純水を入れ、ガスコンロを用いて加熱し、わずかな沸騰を2時間持続した。
- c: 鍋に2/3容積(360 mL)の4%酢酸を入れ、20°Cで24時間放置した。

d: 鍋に2/3容積(360 mL)の4%酢酸を入れ、ガスコンロを用いて加熱し、わずかな沸騰を2時間持続した。続いて、傷つけ処理(※)を行い、以下eからhの調整を行った。

- e: 鍋に2/3容積(360 mL)の超純水を入れ、20°Cで24時間放置した。
 - f: 鍋に2/3容積(360 mL)の超純水を入れ、ガスコンロを用いて加熱し、わずかな沸騰を2時間持続した。
 - g: 鍋に2/3容積(360 mL)の4%酢酸を入れ、20°Cで24時間放置した。
 - h: 鍋に2/3容積(360 mL)の4%酢酸を入れ、ガスコンロを用いて加熱し、わずかな沸騰を2時間持続した。
- ※傷つけ処理は、鍋にクレンザー0.5 gおよび超純水5 mLを入れ、ステンレスたわしで鍋の底部に円を描くように摩擦した。摩擦の圧力は約4 kg/10 cm²で、毎分100回転の速さで2分間、計200回転摩擦した。水道水ですすいだ後、超純水で洗浄した。

なお、a, c, eおよびg処理時の20°C・24時間放置は、恒温室(conviron社製PGV36)内で行った。この時、恒温室内の浮遊粉塵が鍋中の試験溶液に混入しないように、鍋にポリ塩化ビニリデンフィルムをかけた。また、b, d, f, hは加熱途中に蒸発により液量が減少するため、b, fにはあらかじめ加熱しておいた超純水を、d, hにはあらかじめ加熱しておいた4%酢酸を、加熱途中20分毎に初期の液量(360 mL)になるまで追加し沸騰を持続させた。加える超純水および4%酢酸の液量を確認するために、鍋に360 mLの超純水を加えた際に、予め鍋の外部に鉛筆で線印を付けておいた。加熱処理終了時にはPP製メスシリンダーを用いて360 mLに秤量した。また、4%酢酸による加熱試験の試験溶液については、加熱処理前および最終秤量を行う時に、pHが2.0~2.2の範囲内であることを確認した。

調整された全ての試験溶液は500 mLのPP製広口瓶に採取し、4°Cで冷蔵保存後、測定時に室温に戻し用いた。

本研究で使用した全ての容器は精密洗浄用高純度洗浄液(多摩化学工業製 超高純度洗浄液TMSCを30倍希釈)に24時間以上浸漬し、超純水洗浄を3回行い、さらに1N硝酸(関東化学製精密分析用を希釈)に48時間以上浸漬し、超純水洗浄を3回行った。後に超純水に24時間以上浸漬したものを用いた。

3. 内標準溶液, 15元素標準溶液およびMSチューニング液

(1) 内標準溶液

ICP-MS分析時の内標準溶液は、ベリリウム(Be 関東化学製原子吸光分析用)、コバルト(Co 関東化学製化学分析用)、テルル(Te 関東化学製原子吸光分析用)、ロジウム(Rh 関東化学製原子吸光分析用)、タリウム(Tl 関東化学製化学分析用)各1,000 ng/mL標準品を希釈して、500 mL PP容器にBe, Co, Te, Rh, Tl各100 ng/mL(4%酢酸溶液)混合内標準溶液を作成して用いた。

(2) 15 種元素標準溶液

本研究で使用した15種元素標準溶液は、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、モリブデン (Mo)、カドミウム (Cd)、アンチモン (Sb)、鉛 (Pb)、ウラン (U) の15種元素混合標準溶液 (SPEX 製 XSTC-760A) を用いて作成した。標準品の各元素濃度は、Fe は 30 µg/mL, B・Al・Cu・Zn は 10 µg/mL, Mo は 7 µg/mL, Cr・Mn は 5 µg/mL, Ni・As・Se・Cd・Pb は 1 µg/mL, Sb・U は 0.2 µg/mL である。本標準品を希釈して下記に示す検量線用標準溶液 (standard 1, 2, 3, 4) を作成した。standard 0 は 50 mL PP 容器に超純水約 10 mL と酢酸 2 mL を加え超純水で 50 mL に定容した。standard 1, 2, 3, 4 は、50 mL PP 容器に超純水約 10 mL, 酢酸 2 mL およびそれぞれに SPEX 製 XSTC-760A を 20 µL, 100 µL, 250 µL, 500 µL 加え超純水で 50 mL に定容して作成した。

standard	0	1	2	3	4
• Fe	0	12	60	150	300
• B, Al, Cu, Zn	0	4	20	50	100
• Mo	0	2.8	14	35	70
• Cr, Mn	0	2	10	25	50
• Ni, As, Se, Cd, Pb	0	0.4	2	5	10
• Sb, U	0	0.08	0.4	1	2

(ng/mL)

(3) MS チューニング液

ICP-MS 分析時の MS チューニング液は、リチウム (Li 関東化学製化学分析用)、インジウム (In 関東化学製原子吸光分析用)、ビスマス (Bi 関東化学製化学分析用) 各 1,000 mg/L 標準品を希釈して、50 mL PP 容器に Li, In, Bi それぞれ 10 ng/mL 混合溶液 (1% 高純度硝酸溶液に溶解) を作成して用いた。チューニング液の保存条件は 4°C 冷蔵で 2 週間以内とした。

4. ICP-MS の分析装置および条件

試験溶液中 15 元素濃度は ICP-MS により測定を行った。ICP-MS 装置は高周波質量分析装置 (島津製 ICPM-8500)、ICP 用自動希釈装置 (島津製 ADU-1)、オートサンプラー (島津製 AS-9)、冷却水循環装置 (EYELA 製 CA-2600) および循環恒温水槽 (EYELA 製 NCB-1200) を使用した。

[ICP-MS 分析条件]

高周波出力: 1.2 kW, クーラントガス流量 (アルゴンガス Ar): 7.0 L/分, プラズマガス流量 (Ar): 1.5 L/分, キャリアガス流量 (Ar): 0.60 L/分, ネブライザ: コンセントリックネブライザ, 試料吸引量: 0.5 mL/分, チェンバ: 冷却式スコット型チェンバ (2°C 冷却), プラズマトーチ: 3 重管ミニトーチ, サンプリング深さ: 4.0 mm, サンプリングインターフェース部: 銅製。

5. 荷電粒子励起 X 線分析による鍋原料の分析

本研究で用いたホウロウ製鍋の釉薬表面の原料成分については、荷電粒子励起 X 線分析により測定を行った。ホウロウ製鍋の釉薬部分を剥がし、コンベンショナル PIXE 分析システムを用いて測定した。

[分析条件]

照射イオン種: 3 MeV⁺H⁺ (陽子線), 照射ビーム電流: 20 nA, 積算電荷量: 50 µC (= 照射時間 × ビーム電流 20 nA), ビームサイズ: 1 mm²

[使用検出器]

HP-Ge (High Purity Germanium) 検出器: PGT 製 IGX 10115, 有感面積: 10 mm², 窓材質: ベリリウム, 窓厚: 7.6 µm, エネルギー分解能 (FWHM): 115 eV at 5.9 keV

6. 統計学的解析

各処理により得られた微量元素の溶出濃度について、平均値と標準偏差を求めるとともに、各処理による溶出濃度の変化についての統計学的検定として、Dunnett の方法による対照群との平均値の多重比較を行った。データ解析は統計解析用ソフト SPSS18 版を用いて行った。

結 果

ICP-MS 分析による 15 種元素の検量線は、検討した濃度範囲内において全て良好な直線性を得ることができた。また、上水試験方法・解説編の自己精度管理 (5) に従って求めた定量下限値は、それぞれ、B は 0.02 ng/mL, Al は 0.02 ng/mL, Cr は 0.03 ng/mL, Mn は 0.01 ng/mL, Fe は 0.6 ng/mL, Ni は 0.01 ng/mL, Cu は 0.01 ng/mL, Zn は 0.003 ng/mL, As は 0.01 ng/mL, Se は 0.1 ng/mL, Mo は 0.01 ng/mL, Cd は 0.005 ng/mL, Sb は 0.002 ng/mL, Pb は 0.002 ng/mL, U は 0.0005 ng/mL であった。以上のように、高感度分析を特徴としている ICP-MS により、試験溶液中に低濃度含有の微量元素の一斉分析が可能であった。

ホウロウ製鍋について、a から h の 8 種処理を行った試験溶液について 15 種元素濃度を ICP-MS で一斉分析し、微量元素濃度の変化を検討した。Table 1 および Fig. 1 にその成績を示した。結果、酢酸を用いた処理 (c, d, g, h) を行った試料中に、15 種全ての微量元素が検出された。

15 元素中、水・沸騰、酢酸および酢酸・沸騰のほとんど全ての処理により増加を示した元素は Al, Ni, Sb であった。これらの元素は超純水処理水である a 処理水および e 処理水と比較して、b, c, d 処理水および f, g, h 処理水のほとんどの濃度が有意に増加した (p < 0.01)。

本研究で用いたホウロウ製鍋の下地金属である Fe の濃度平均値は a 処理水中 49 ng/mL, b 処理水中 63 ng/mL, c 処理水中 100 ng/mL, d 処理水中 29 ng/mL, e 処理水中 40 ng/mL, f 処理水中 49 ng/mL, g 処理水中 170 ng/mL, h 処理水中 39 ng/mL であった。水・沸騰、酢酸および酢

Table 1 The concentrations (ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from enameled cookware subjected to eight treatments (mean±SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
a ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	29±3	0.03±0.02	7.5±0.5	ND	49±1
b ultra-pure water, 2 h-boiling	950±150	170±31*	5.1±1.0	ND	63±1
c 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	5200±340*	2200±55*	1.8±0.4	2.4±0.4*	100±18*
d 4% acetic acid, 2 h-boiling	18,000±3200*	1300±55*	1.2±0.3	2.2±0.2*	29±6
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min×2 min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
e ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	1900±540	ND	6.7±0.6	ND	40±1
f ultra-pure water, 2 h-boiling	1500±320	92±15*	3.9±0.7	ND	49±8
g 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	1500±55	470±19*	19±3	2.3±0.4*	170±60*
h 4% acetic acid, 2 h-boiling	21,000±1600*	1200±45*	5.4±0.2	2.8±0.2*	39±8

	Ni	Cu	Zn	As	Se
a ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	0.07±0.01	ND	0.13±0.04	0.13±0.01	0.2±0.02
b ultra-pure water, 2 h-boiling	0.29±0.00*	ND	0.22±0.03	0.15±0.04	0.4±0.0*
c 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	1.8±0.2*	2.9±0.3*	11±2*	3.0±0.1*	0.7±0.2*
d 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.1±0.1*	0.9±0.1*	8.1±0.5*	3.8±0.6*	0.5±0.1*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min×2 min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
e ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	0.11±0.04	ND	0.003±0.001	0.32±0.09	0.1±0.0
f ultra-pure water, 2 h-boiling	0.31±0.0	ND	0.14±0.02	0.28±0.02	0.4±0.0
g 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	4.1±1.0*	0.1±0.0*	6.6±1.9*	0.26±0.00	0.1±0.0
h 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.7±0.3*	0.3±0.1*	6.3±0.2*	5.6±0.5*	0.2±0.0

	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	1.4±0.6	0.028±0.004	0.076±0.003	0.028±0.002	0.031±0.005
b ultra-pure water, 2 h-boiling	0.13±0.02	0.018±0.002	3.7±0.6*	0.038±0.002	0.0033±0.0002
c 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	1.5±0.2	0.55±0.06*	5.7±0.5*	7.8±0.5*	0.27±0.02*
d 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.3±0.2	0.34±0.09*	24±2*	7.2±1.0*	0.41±0.08*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min×2 min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
e ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	0.76±0.05	0.007±0.001	3.8±0.5	0.016±0.002	0.0030±0.0016
f ultra-pure water, 2 h-boiling	0.19±0.03	0.016±0.000	26±6.7*	0.038±0.003	0.0029±0.0002
g 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	0.47±0.07	0.028±0.002*	4.9±0.5	1.7±0.5*	0.12±0.02
h 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.6±0.2*	0.22±0.01*	19±1*	8.0±0.6*	1.8±0.2*

* p<0.01 significantly increase compared with “a” or “e” respectively by Dunnett’s method (multiple comparison).

ND: not detected

ND was treated as a minimum limit of determination.

酸・沸騰処理による大幅な溶出は見られなかった。また、傷つけ前後においても大きな濃度変化は見られなかった。

わが国の「器具および容器包装の規格基準」(平成20年7月31日改正)(7)ではガラス製、陶磁器製、ホウロウ引き器具についてCdとPbの溶出基準(4%酢酸溶液浸潤による試験方法)が設けられている。ホウロウ引きの規格基準は、4%酢酸溶出液中にCdが70 ng/mL以下、Pbが400 ng/mL以下とされている。本研究では4%酢酸溶液中においてCd濃度平均値が0.55 ng/mL、Pb濃度平均値が7.8 ng/mLであり、規格基準に対しそれぞれ約1/130, 1/50であった。

また、本研究で用いたホウロウ製鍋の釉薬表面の原料について荷電粒子励起X線分析を行った結果をFig. 2に示した。Al, Si, P, S, Cl, K, Ti, Cr, Fe, Zn, Pb, Rb, Zr, Nb, Sbが検出され、ホウロウ釉薬中に含まれていることがわかった。

考 察

ホウロウ製鍋に水、水・沸騰、4%酢酸、4%酢酸・沸騰さらに傷つけ後、同様の処理を行い、それぞれの試験溶液中の15種微量元素濃度をICP-MSで分析した。各試験溶液中に多種の微量元素が、低濃度ではあるが検出された。本研究で使用したICP-MSは従来の原子吸光分光法やICP発光分析法などの光学的な分析法にかわる微量元素の分析法として普及しつつある(21)。元素の高感度分析を特徴としており、多元素同時分析が可能である。そのため、本研究では試験溶液中に極低濃度含有されている微量元素が検出でき、顔料成分や不純物と思われる微量元素の溶出を見ることができた。

本研究に用いたホウロウ製鍋については、15元素中Al, Ni, Sbが、水・沸騰、酢酸および酢酸・沸騰のほとんど全ての処理により有意に濃度増加を示した(p<0.01)。

Fig. 1 The concentrations (ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from enameled cookware subjected to eight treatments (a-h) (mean $\pm$ SD, n=5).

a: 24 h-settling at 20°C with ultra-pure water. b: 2 h-boiling with ultra-pure water. c: 24 h-settling at 20°C with 4% acetic acid. d: 2 h-boiling with 4% acetic acid. Subsequently, scrubbing brush by a scourer. e: 24 h-settling at 20°C with ultra-pure water. f: 2 h-boiling with ultra-pure water. g: 24 h-settling at 20°C with 4% acetic acid. h: 2 h-boiling with 4% acetic acid.

Fig. 2 Detection of the elements from the raw materials in enameled cookware by PIXE.

その他の元素に関しては厳密に見ると濃度の増減が見られるが、総体的に増加の傾向が見られた。増加の傾向が見られたが統計学的には有意でなかった点については、実験過程に生じた誤差、鍋自体の標本抽出誤差、またサンプル数が少なかったことなどによると考えられるが、今回、十分に明らかにすることができず、今後の課題として残された。

ホウロウ製品はFeを下地として、顔料を混合した無機ガラス質の釉薬を表面に塗り、800～850°Cの温度で短時間焼き付けて製造する。金属の特性および釉薬の特性を生かして強度と美しさ、耐食性を兼ね備えたものとして工芸品としても用いられる(22)。本研究で用いたホウロウ製鍋の色は、内面および外面とも象牙色で、ふち部分は褐色であった。本研究で用いたホウロウ製鍋の原料成分について、荷電粒子励起X線分析法(PIXE分析)により測定したところ、Al, Si, P, S, Cl, K, Ti, Cr, Fe, Zn, Pb, Rb, Zr, Nb, Sbが含まれていることがわかった。検出された元素の中では、特にTi含量が多かった。Tiについては本研究の溶出試験では分析を行っていないが、本研究に用いたホウロウ製鍋の釉薬中に、一般的によく白色顔料として用いられる二酸化チタンが主成分として含有されている可能性があると考えられた。また、本研究の水・沸騰、酢酸および酢酸・沸騰処理により溶出が増加したAl, Sbが原料中に含まれていたことから、白色および褐色の顔料成分として鍋表面の釉薬中に混合されていた元素が溶出したと考えられる。Alは自然界でアルミノケイ酸塩として広く分布し、酸素、ケイ素について多く存在しており、金属または合金として家庭用品にも多く用いられている。人体には吸収されにくく99%はそのまま排泄され、体内には微量(総Alとして30～50mg)存在している(5, 23, 24)。現在までAlの必須性については証明されておらず、欠乏症はないとされている。一方、過剰

摂取により透析によるアルミニウム脳症骨症, ALS(筋萎縮性側索硬化症), パーキンソン痴呆が起こることが知られている(23, 25)。アルツハイマー病とAlの関係については過去に広く研究されているが、現在では関連づける証拠はないと結論されている(23, 26-28)。Sbはヒトに対する慢性影響としてアンチモンフェームが肺炎とともに腹痛, 下痢, 頭痛などの全身症状を示し、三酸化二アンチモン粉じんは、じん肺を発症し、慢性的な咳症状, 慢性気管支炎を生ずることが知られているが(29)、本研究での溶出は微量であり、問題にすることはないと考える。本研究の水・沸騰、酢酸、酢酸・沸騰のほとんど全ての処理による溶出増加が見られたNi, および酢酸を用いた処理による溶出が見られたMn, Cuは、PIXE分析によるホウロウ釉薬の原料分析では検出されなかった。PIXE分析では、検出目的とする元素の含有量が少なく、周辺の元素の含有量が多い場合、検出できないことがある。本研究で溶出増加が見られたMn, NiおよびCuは、本研究におけるPIXE分析では検出限界以下であったと考えられ、実際には極微量ではあるがホウロウ釉薬の成分として含まれており、それぞれの処理によって溶出したものとする。

B濃度平均値はa処理水中29 ng/mL, b処理水中950 ng/mL, c処理水中5, 200 ng/mL, d処理水中18, 000 ng/mL, e処理水中1, 900 ng/mL, f処理水中1, 500 ng/mL, g処理水中1, 500 ng/mL, h処理水中21, 000 ng/mLであり、他の元素と比較するといずれの処理水においても最も高値であった。Bはホウロウ釉薬の主要なガラス質原料成分であることから(30)、水・沸騰、酢酸および酢酸・沸騰処理により、釉薬から溶出した可能性が大きいと考えられる。また、Bにおいては同じ超純水処理であるa処理水とe処理水の濃度を比較するとe処理水の方が高濃度であったため、傷つけ処理により傷口からガラス質成分の

Bが溶出したと考えられた。Bに関しては、動物実験においてホウ酸とホウ酸塩の形でヒトの通常の暴露濃度より約100倍から1000倍高い濃度で投与した場合、生殖および発生毒性が証明されているが(31)、ヒトについては十分な毒性データはなく、本研究の結果も看過できる。

ホウロウの用途は台所・食卓用品、流し台部品、浴槽などの家庭用品、機器部品、建材、工芸品など多岐にわたる。一般に、ホウロウに使われる下地金属は大部分がFeである。本研究で用いたホウロウ製鍋については、下地金属であるFeの濃度において、水処理に比べ水・沸騰、酢酸および酢酸・沸騰処理による溶出増加は見られなかった。また、傷つけ前後のd処理水中濃度とe処理水中濃度においても、濃度の上昇は見られなかった。以上のことから、本研究の傷つけ処理によって釉薬が剥離し、下地金属であるFeが溶出することはなかったと言える。傷つけ処理により、多数の傷が目視により確認できたが、下地金属のFeが溶出することはなかったため、釉薬の表面のみが影響を受け、その結果顔料やガラス質の成分が溶出したと考えられる。ホウロウ製鍋の使用においては、鍋が強い衝撃を受けて釉薬の剥離や亀裂を生じる場合も多く、このような場合には下地金属が多量に溶出することが考えられるため、取り扱いには十分注意する必要があると考える。本研究の傷つけ処理にはステンレスたわしおよびクレンザーを使用し、処理後は十分に超純水洗浄を行った。ステンレスたわしの主原料はFe、Cr、Niであり、クレンザーの主原料は研磨剤のケイ酸であるが、傷つけ処理後のe処理において著しい溶出増加を示した元素は見られなかったため、ステンレスたわしおよびクレンザーを用いたことによる影響はなかったと考えた。

先の結果で述べたように、わが国では「器具および容器包装の規格基準」にホウロウ引き器具についてCdとPbの溶出基準が設けられている。平成16年度および平成17年度の厚生労働科学研究の成果を踏まえ、国際標準化機関(ISO)の規格を参考にCdおよびPbの溶出規格の強化が図られ、「器具および容器包装の規格基準」は平成20年に改正されたところである(7-9)。本研究で使用した器具は、ホウロウ引き器具の規格基準のうち「容器を満たしたときにその深さが2.5 cm以上である試料」の「容量が3 L未満の加熱調理用器具」に該当する。その規格基準値は容器に4%酢酸を満たし常温で24時間溶出の条件で、Cdが70 ng/mL、Pbが400 ng/mLであり、本研究の結果においてはCdが0.55 ng/mL、Pbが7.8 ng/mLで基準値内であった。Cdに関しては1960年頃から富山県神通川流域で発生したイタイイタイ病の原因物質として知られている。Pbは錆び難く加工しやすい物質であるため、種々の工業製品に添加物、不純物として含まれている。ヒトへの健康影響としては血液中の鉛濃度の上昇により神経組織や腎臓に障害をもたらされ、また、貧血や動脈硬化の原因となるなど、多臓器に障害をもたらす多彩な臨床症状を示す(23)。本研究における各処理水中の

CdおよびPbの濃度は、水、水・沸騰処理よりも酢酸、酢酸・沸騰処理において高い傾向が見られたため、酢酸を用いた処理により、ホウロウ表面から溶出したと考えられる。FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議(JECFA)では、暫定月間耐容摂取量としてカドミウムが25 µg/kg体重/月と設定している。本研究における結果の最も高い濃度の平均値は、カドミウムが0.55 µg/Lであり、ホウロウ製鍋の使用により、健康影響が懸念されるほどの慢性曝露が生じる可能性は低いと考える。

測定した15元素のうち、ホウロウ製鍋の原料でなく、かつ規格基準値も設けられていない元素のAs、Se、Mo、Uは、微量濃度検出された。本研究では高感度分析を特徴としているICP-MSを用いたことにより、極低濃度含有している元素が測定できた。これらの溶出元素は、原料の不純物によるものか外部環境から付着した汚れによるものと考えられるが、その由来を明らかにするためには当該ホウロウ製鍋の原料の純度、製造工程、流通、販売における環境調査も含めた詳細な検討が必要であると考えられた。Se、Moはヒトにおいて必須性が認められているが、As、Uについては必須性に関する報告はない。また、これら4元素において過剰摂取による中毒症状などは報告されているが、その作用機序および生理作用については明らかにされていないことも多い(21, 24)。

本研究で、沸騰、酢酸を用いる調理操作を考慮した実験において、ホウロウ製鍋から溶出された15元素は、低濃度または極低濃度であり、既存の知見を踏まえると、ホウロウ製鍋の通常の調理での使用条件では、元素の溶出による健康影響が懸念されるような、急性・慢性曝露が生じるおそれは少ないことが示されたと考える。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、貴重なご助言を下さいました和洋女子大学大学院総合生活研究科橋詰直孝教授および試料原料の分析についてご指導下さいました独立行政法人放射線医学総合研究所の及川将一氏、武田(本間)志乃氏に心から感謝申し上げます。

文 献

- (1) 桜井 弘, 田中英彦. 生体微量元素. 東京: 廣川書店, 1994:3.
- (2) 後藤政幸. 微量元素欠乏症・過剰症. 臨床検査 2009;53: 181-183.
- (3) Kawahara M. Effects of aluminum on the nervous system and its possible link with neurodegenerative diseases. J Alzheimer Dis. 2005;8:171-182.
- (4) 和田 攻. 微量元素とは—その欠乏症と過剰症. 日本医師会雑誌 2003;129:607-616.
- (5) 日本水道協会. 上水試験方法・解説編 2001年版. 東京: 日本水道協会, 2001:5-14, 366-445.
- (6) Cooke K, Gould MH. The health effects of aluminium—A

- review. J R Soc Health. 1991;111:163-168.
- (7) 厚生労働省. 食安発第 0731001 号「食品, 添加物等の規格基準の一部改正について」. 平成 20 年厚生労働省告示第 416 号.
- (8) 河村葉子, 高谷 幸, 伊藤弘一, 他. 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究. 平成 16 年度厚生労働科学研究費補助金総括・分担研究報告書 2005:64-77.
- (9) 河村葉子, 六鹿元雄, 小川 正, 他. 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究. 平成 17 年度厚生労働科学研究費補助金総括・分担研究報告書 2006:56-67.
- (10) Horiguchi S, Kurono T, Teramoto K. Amounts of lead detected from household articles in elution tests. Osaka City Medical Journal. 1982;28:49-58.
- (11) Horiguchi S, Kurono T, Teramoto K. Elution tests for metals on household articles in elution tests. Osaka City Medical Journal. 1983;29:145-154.
- (12) 石綿 肇, 井上たき子, 山田 隆, 他. 中国製クリスタルカットガラスからの鉛およびヒ素の溶出試験. 国立衛生研究所報告 1984;102:140-141.
- (13) 井上たき子, 石綿 肇, 山田 隆, 他. ガラス製器具からの鉛, カドミウム, ヒ素及びアルカリの溶出. 国立衛生研究所報告 1984;102:141-144.
- (14) 吉田令子, 渡辺悠二, 佐藤慶一, 他. セラミック製食器から溶出する金属. 東京都立衛生研究所研究年報 1984;35:235-240.
- (15) 石綿 肇, 井上たき子, 山崎 莊, 他. 国際標準化機構法による食器用器具および容器からの重金属の溶出. 国立衛生研究所報告 1985;103:154-157.
- (16) 松島文子, 飯塚舜介, 船川一彦. 食器および調理器具からのアルミニウム, シリコンの溶出. 日本衛生学雑誌 1988;43:969-978.
- (17) 松島文子, 飯塚舜介, 船川一彦. アルミニウム製調理器具からのアルミニウムの溶出に対する食塩, 酢酸およびクエン酸の影響. 日本衛生学雑誌 1990;45:964-970.
- (18) 間中友美, 後藤政幸, 加納克己. アルミニウム製鍋における水, 酢酸および酢酸沸騰処理溶液中の 15 種微量元素濃度—誘導結合プラズマ—質量分析計 (ICP-MS) を用いた多元素定量分析—. 和洋女子大学紀要 2010;50:21-30.
- (19) 吉田 香, 梅澤真紀子, 北村真理, 他. 食物中の微量元素量に影響を与える要因について. 生活衛生学雑誌 2007;51:385-390.
- (20) 大久保登, 加藤 隆, 越田恭子. 環境中の金属に関する研究 (第 4 報) ガスクロマトグラフ法によるステンレス製食器により溶出するクロムの挙動の検討. 衛生化学 1983;29:383-388.
- (21) 日本薬学会. 衛生試験法・注解 2005. 東京: 金原出版, 2005.
- (22) 大野登美蔵. 地球環境と素材—珪瑯 珪瑯は材料の鉄やうわぐすりが自然と土に還る自然に配慮した製品である. キッチン・バス工業会会報 2001;63:179-181.
- (23) 糸川嘉則. ミネラルの事典. 東京: 朝倉書店, 2004:220-230, 365-372.
- (24) 櫻林郁之介, 熊坂一成. 最新臨床検査項目事典. 東京: 医歯薬出版, 2008:311-312.
- (25) Alfray AC, LeGendre GR, Kaehny WD. The dialysis encephalopathy syndrome. Possible aluminum intoxication. N Engl J Med. 1976;294:184-188.
- (26) WHO. The International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria No. 194, 1997:11-12.
- (27) Marcus DL, Wong S, Freedman ML. Dietary aluminum and Alzheimer's disease. J Nutr Elder. 1992;12:55-61.
- (28) Lindsay J, Laurin D, Verreault R, et al. Risk factor for Alzheimer's disease: a prospective analysis Canadian Study of Health and Aging. Am J Epidemiol. 2002;156:445-453.
- (29) 新エネルギー・産業技術総合開発機構. 化学物質の初期リスク評価書 No. 132 アンチモン及びその化合物. http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hyoukasyo/025riskdoc.pdf, 2008.
- (30) 日本食品衛生学会. 食品安全の事典. 東京: 朝倉書店, 2009:587.
- (31) United Nation Environment Programme (UNEP), International Labour Organisation (ILO), World Health Organization (WHO), International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 204. Boron. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc204.htm>, 1998.