

# 生活水の中の重金属 —煮沸により鍋から溶出する重金属(II)—

齊 藤 学・春 山 洋 一・吉 田 紘 二\*・富 田 道 男

## Heavy Metals in Water for Living —Heavy Metals from Pans by Boiling—

MANABU SAITO, YOICHI HARUYAMA, KOJI YOSHIDA\*  
and MICHIO TOMITA

Release of heavy metals by boiling were investigated for the 6 kinds of pans, such as an iron pan coated with silicone, a copper one with tin, an enameled one, a pan of stainless steel, and two pans of aluminum alloy-coated with alumina and with fluoroplastic. By boiling-water only the enameled pan released no heavy metals, whereas all others one or two kinds of heavy metals. But by boiling the 5% solution of acetic acid all of 6 pans released heavy metals and the concentration of heavy metals increased by 4-10 times as much as the water-boiling released.

(Received August 6, 1991)

### 要 約

煮沸による重金属溶出を 6 種類の鍋, すなわち, シリコン樹脂加工した鉄鍋, 錫びきの銅鍋, ホーロー鍋, ステンレス鍋, アルマイト鍋およびフッソ樹脂加工したアルミ鍋, について調べた。水の煮沸ではホーロー鍋だけが重金属の溶出を起こさなかった。しかし, 他の鍋からは全て 1~2 種類の重金属の溶出がみられた。5%酢酸水溶液の煮沸では 6 種類の鍋全てから重金属溶出がみられ, しかもその量は水煮沸の 4~10 倍にふえた。

### 1. はじめに

鍋から溶出する金属の研究には鉄鍋, アルマイト鍋,

銅鍋, ステンレス鍋などについての報告がある。これらは鍋の素材の溶出と調理する食品との関係を調べたものや<sup>1,2)</sup>, 素材以外の重金属溶出についての報告<sup>3-6)</sup>である。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が, これらを用いて調理するとき溶出する重金属の種類と量を, 調理する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共に重金属の補給という点からも, 重要なことである。

前報<sup>7)</sup>に続き本報では, 鍋の種類を増やし, 水の他に調味料の食酢を模擬した 5%酢酸水溶液の煮沸により溶出する重金属の種類とその量について報告する。

京都府立大学生活科学部応用物理学講座

Laboratory of Applied Physics, Faculty of Living Science, Kyoto Prefectural University

\* 京都大学工学部原子核工学教室

\* Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University

2. 実験の方法

2.1 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

表1 使用した鍋 (16cm鍋)

鉄 (強化シリコン焼付塗装)
銅 (錫引き)
アルミ (フッソ樹脂)
ホーローびき
アルマイト
ステンレス

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、0.22 μmのフィルターを通した濾過蒸留水ですすいだ。煮沸は、水、5%酢酸水溶液の順序で、以下の通り行った。

A) 水の場合

- i) 濾過蒸留水 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。
- ii) 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としてポリ瓶に保存した。ポリ瓶は10%温硝酸で約40分間洗浄したものを使用した。

B) 5%酢酸水溶液の場合

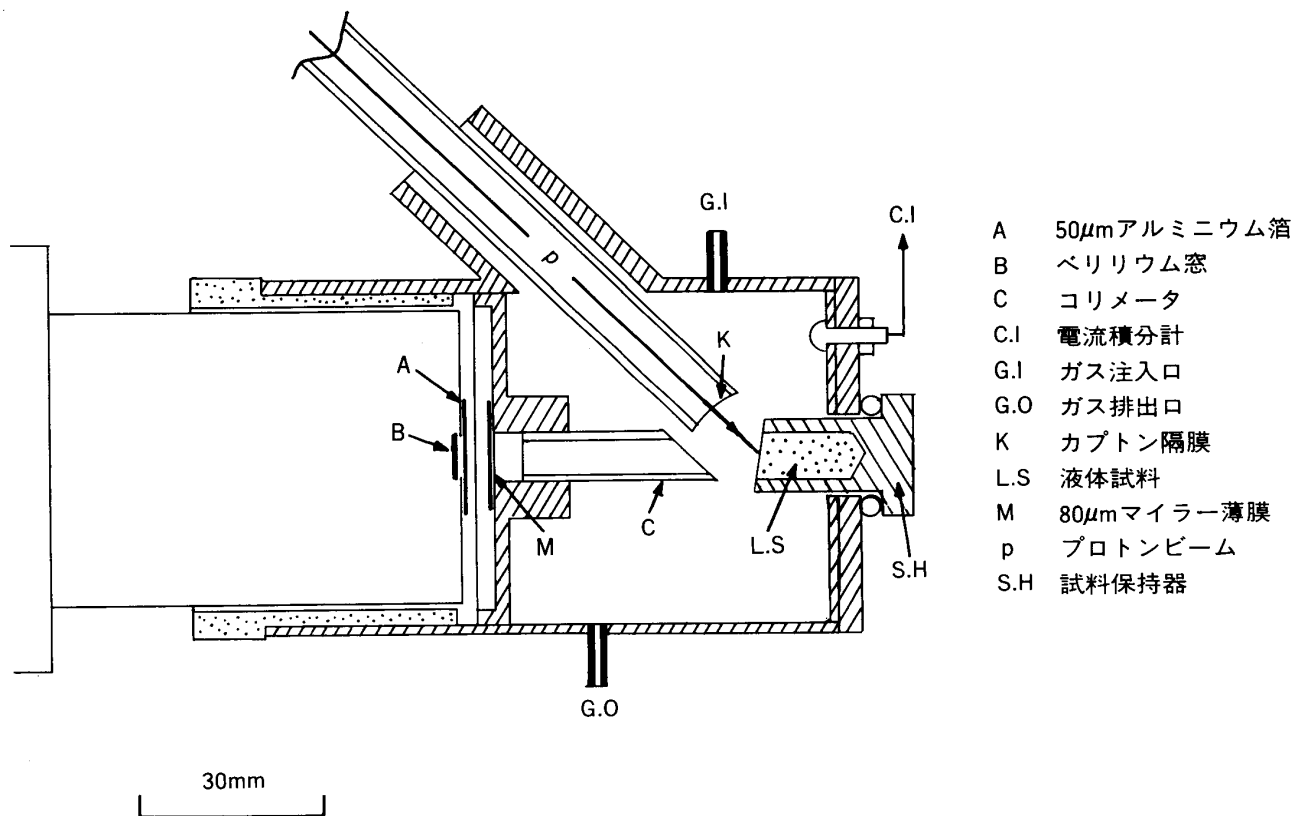
- i) 濾過蒸留水に試薬特級の酢酸を加えて5%水溶液としたものを500 ml 鍋に入れて加熱、沸騰後とろ火にして1時間煮沸した。
- ii) 1時間経過後、ただちに残りの量を測定し、温硝酸で洗浄したポリ瓶に入れ保存した。

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。

2.2 EB-PIXE 分析装置

分析装置の詳細は前報<sup>7,8)</sup>に述べてあるので、ここでは要点のみを記すことにする。

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のカプトンフォイル(米国デュポン社製の有機薄膜)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アララダイトで貼りつけて使用した。カプトン膜は照射量700 μC 毎に新しいものと交換した。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ORTEC社製のリチウム拡散型シ



- A 50μmアルミニウム箔
- 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 カプトン隔膜
- L.S 液体試料
- M 80μmマイラー薄膜
- p プロトンビーム
- S.H 試料保持器

図1 ターゲット・検出器部の詳細

リコン検出器（以後 Si (Li) と略記する）を用いた。全体がアクリル樹脂製のターゲットチェンバーは検出器の円筒状のコンテナ部にはめ込まれてこれに支えられている。液体試料のホルダーもアクリル樹脂の棒に直径 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<sup>3</sup> である。これに試料液体を満た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無く穴の中に保持されていた。カプトン膜から試料液面までの距離は 10 mm である。また、液面から Si (Li) のベリリウム窓までの距離は 50 mm である。ターゲットチェンバーは Si(Li) 側と厚さ 2 mm のアクリル樹脂板で遮断され気密性が保たれている。このアクリル樹脂板の中央で Si (Li) のベリリウム窓の前面に当たる箇所に直径 10 mm の孔をあけ、ここに厚さ 80 μm のマイラー膜をアララナイトで貼り付けて、X 線の通り道としてある。ターゲットチェンバーの内面及びターゲットホルダーは高純度の炭素で薄く被覆され導電性を持たせてある。それ故、試料に流れ込んだビーム電流は図 1 の C.I 端子を通じて外部のビーム電流積分計に導かれて測定される。測定の際には、隔膜貫通後の粒子に対して単位飛距離当たりのエネルギー損失が小さく且つ化学的に安定であることにより、ヘリウムガスをターゲットチェンバー内に流して空気と置換した。また、この測定では Si (Li) のベリウム窓の前面に 50 μm のアルミニウム箔を置き、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、前報と同様、今回の実験配置における各元素に対する検出感度  $E$  (counts·ppm<sup>-1</sup>·μC<sup>-1</sup>)、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

表 2 Kα-X線に対する検出感度\*

原子番号	元素	検出感度 (c·μC <sup>-1</sup> ·ppm <sup>-1</sup> )	誤差**	
24	C r	0.42	0.03	
25	M n	0.74	0.03	
26	F e	1.26	0.06	
27	C o	1.67	0.07	
28	N i	1.91	0.10	
29	C u	1.74	0.03	
30	Z n	1.94	0.04	
33	A s	1.33	0.02	
38	S r	0.46	0.01	
50	S n	0.045	0.002	
82	P b	Lα	0.452	0.005
		Lβ	0.315	0.009
		Lγ	0.055	0.007

\* P b は L-X 線に対する感度  
\*\* 標準偏差のみ

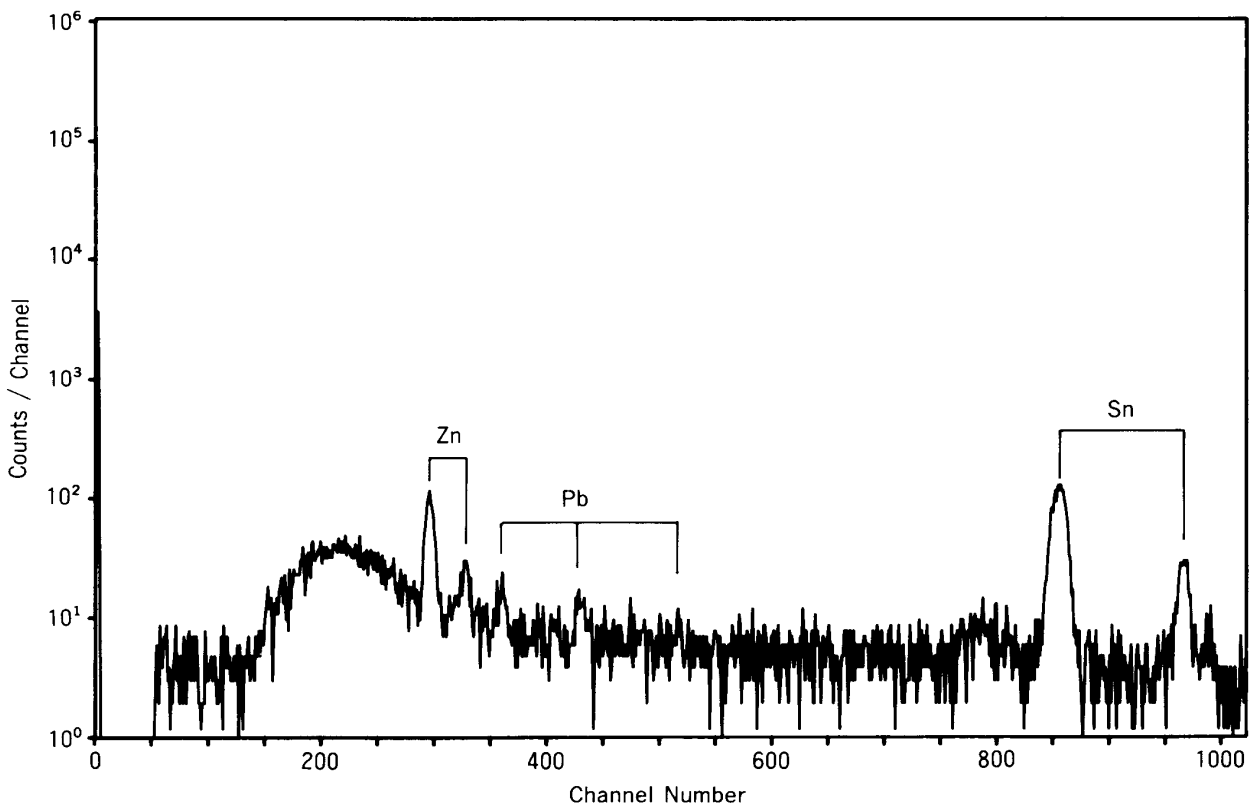


図 2 錫びきの銅鍋で 5% 酢酸水溶液を 1 時間煮沸した試料の X 線スペクトル

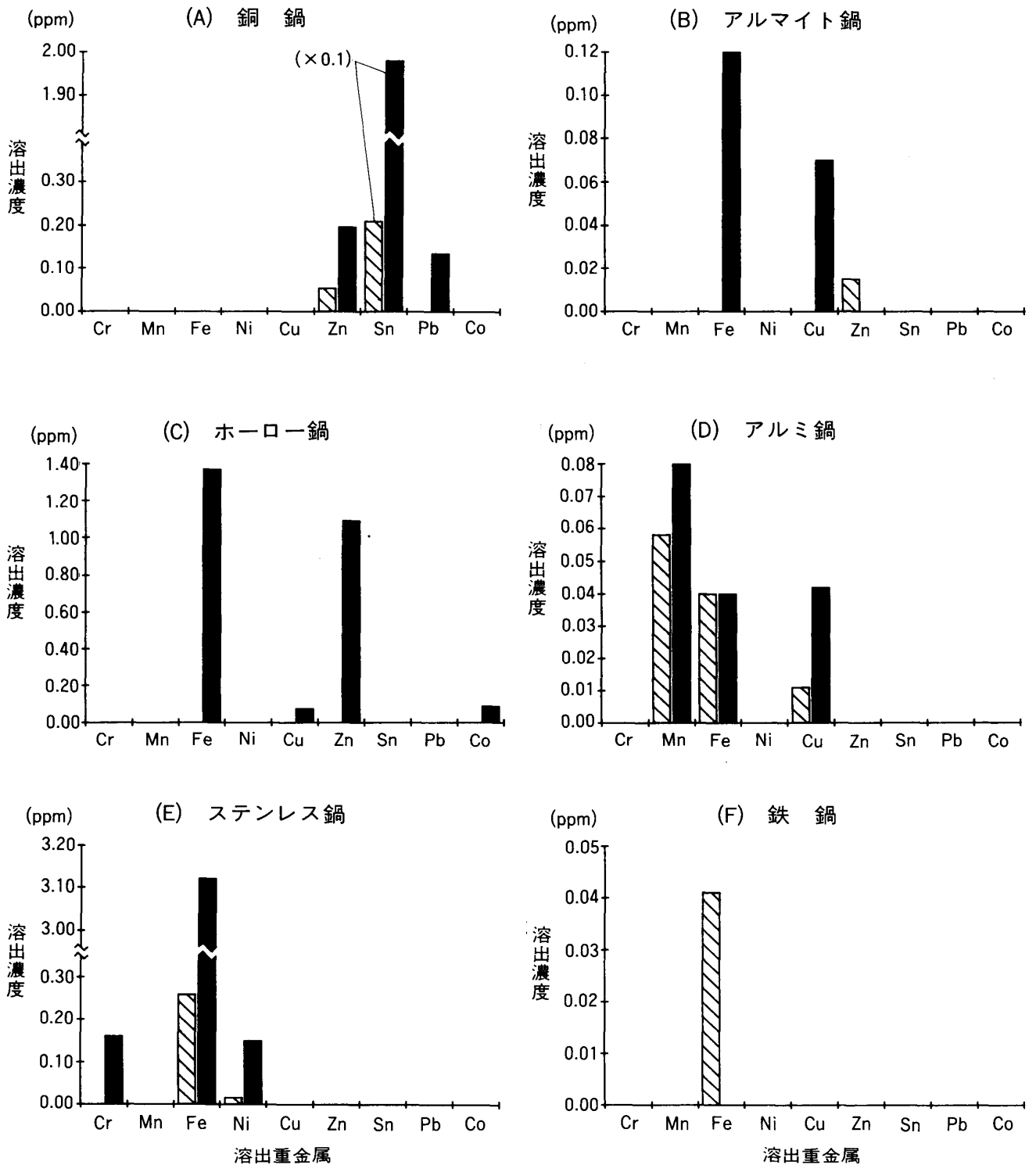


図3 6種類の鍋から溶出した重金属の種類とその濃度

▨ : 水、 ■ : 5%酢酸水溶液

ので、他は  $K-\alpha X$  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  $1\mu\text{C}$  当たりの  $X$  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

$$C = N / E \quad (1)$$

によって直ちに求めることができる。

### 3. 結果とその検討

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量をそれぞれの鍋について図3に示す。使用した6種類の鍋のうち、水の煮沸に対して識別し得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、全ての鍋から重金属の溶出がみられた。特に、錫びきの銅鍋からは19.8 ppmの錫に対して0.14 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、この量から直ちに食品衛生法に基づく規制<sup>9)</sup>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剥離してしまった。沸点が200度近いてんぷら油の使用には耐えても、目的と異なる使用には大変脆い表面処理の鍋があるので、使用に際しては注意が必要である。

### 4. まとめと今後の課題

- 1) 水の煮沸による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、その溶出量は水の煮沸の場合の4~10倍に増加した。
- 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アルミ(フッソ樹脂)の鍋であった。
- 4) 銅(錫引き)鍋からは鉛の溶出が認められた。
- 5) 鉄鍋(てんぷら用)は5%酢酸水溶液の煮沸により、内面の塗装皮膜の殆どが剥離した。このことは、使用方法の限定された鍋は他の目的に使用することを避けるべきである事を示している。

今後の課題としては、鍋からの重金属溶出の素過程に関して

- 1) 最も普及しているアルマイト鍋について内表面の傷の影響を評価すること。
- 2) 酸度を小さくして実際の調理条件に近づけた場合の溶出量の変化の様子を明らかにすること。
- 3) 鍋の繰り返し使用による表面の変化の影響評価。などがあるが、重金属の補給という面からは、食品か

らの溶出と調理法との関係を明かにすることが重要である。

### 文 献

- 1) 後藤たへ, 栄養と食料, 第6巻(1953) 54-61頁
- 2) 安武 律, 熊本女子大学術紀要, 第38巻(1986) 47-59頁
- 3) E.G.Offenbacher and F.X.Pi-Sunyer, J. Agric. Food Chem., Vol.31(1983) pp 89-92
- 4) 杉田たき子, 石綿 肇, 義平邦利, 衛生試験所報告第106号(1988) pp 124-126
- 5) T.Inoue, H.Ishiwata and K.Yoshihira, J. Agric. Food Chem., Vol.36(1988) pp 599-601
- 6) A.Taylor, "Trace Element in Health and Disease", (ed.A.Aitio, 1991 Royal Soc. Chem., Cambridge) pp 57-63
- 7) 春山洋一, 戸崎充男, 青木 敦, 富田道男, 京府大学報・理・生, 第41号(平成2年11月) B 61-65頁
- 8) M.Tomita, Y.Haruyama, M.Tosaki, K.Yoshida, K.Norizawa, T.Nagai, M.Mukai, M.Honma and F.Fukuzawa, Mem.Facul.Eng.Kyoto Univ., Vol.52(1990) pp 245-251
- 9) 食品衛生法に基づく厚生省告示(昭和34年)第370号第3器具及び容器包装