

和洋女子大学大学院

2012 年度

博士論文

各種調理用鍋から溶出される

微量元素の分析と評価

指導教員 後藤 政幸 教授

和洋女子大学大学院

総合生活研究科 総合生活専攻

博士後期課程

1042201 間中 友美

Analysis of Trace Elements Eluted from Three Kinds of Pans and Evaluation of Their Effects on Human Health

Yumi MANAKA

The purpose of this research is to clarify the effects of the following treatments on the elution of trace elements: water settling, acetic acid settling, and 2h boiling of acetic acid in enamel, stainless-steel, and aluminum cookware, and the same three treatments after scrubbing the surface of each cookware. The samples from three kinds of pans were subjected to the above six treatments each, and the concentration of each of 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).

The following results were observed:

The concentrations of the fifteen elements eluted from three kinds of pans were low or very low after the treatments.

Enameled pan is made from iron covered with glass containing pigments. The concentrations of B, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Pb and U 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 levels 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.

The concentrations of Fe, Cr, and Ni, which are the principal components of the stainless-steel pans used in this study, were higher in the acetic acid solution used for treatment than in the ultrapure water used for treatment ($p < 0.01$). The concentrations of Fe, which accounts for 74% of the components of the pans, were higher than those of Cr and Ni in the liquid samples after all the treatments. The elements other than Fe, Cr, and Ni were detected at low concentrations of 10 ng/ml or lower even

though they were not the principal components of stainless-steel pans.

Al is the principal component of aluminum pans, and the concentrations of Al in the samples from the aluminum pans used in this study were higher than those of other elements under all the treatment conditions examined. The concentrations of all the elements in the samples from the pans were significantly higher in acetic acid samples subjected to boiling than in ultrapure water samples ($p < 0.01$). No marked increases in the concentrations of these elements were observed even after the scrubbing of the pans.

Therefore, it was clarified that low or very low concentrations of various elements are eluted from three kinds of pans during cooking. However, considering previous findings, it was verified that the possibility of acute and chronic exposure to harmful elements caused by elution from cookware used under general cooking conditions is low.

目 次

第Ⅰ章 序論	1
第Ⅱ章 方法	10
1. 試料	10
2. 試験溶液の調整	11
3. 試薬	13
3-1 内標準元素添加溶液	13
3-2 15 種元素標準溶液	13
3-3 MS チューニング液	14
4. ICP-MS の分析装置および条件	15
5. 15 種元素の検量線および回収率	18
6. 荷電粒子励起 X 線分析による鍋原料の分析	21
7. 統計学的解析	23
第Ⅲ章 結果	24
1. ホウロウ製鍋	24
2. ステンレス製鍋	28
3. アルミニウム製鍋	30
第Ⅳ章 考察	32
1. ホウロウ製鍋	32
2. ステンレス製鍋	38
3. アルミニウム製鍋	42
第Ⅴ章 総括	47

謝辭	51
參考文獻.....	52
研究業績一覽	59
參考資料.....	63

第 I 章 序論

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⁾。一般に、人体の生体内の元素については4つに分類されており、その元素と分類、体内存在量、体内濃度などについては表1のようにまとめられている²⁾。生化学の分野では微量元素と超微量元素を区別せずに「微量元素」としている³⁾。元素の人体内に含まれる割合は、多量元素である酸素(O)、炭素(C)、水素(H)、カルシウム(Ca)、リン(P)と少量元素である硫黄(S)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、塩素(Cl)、マグネシウム(Mg)の11元素の合計で99.3%を占めている。しかし、これらの11元素のみでは生命は円滑に活動できず、微量の存在であるが生命と健康の維持に不可欠な元素も多数存在する。微量元素および超微量元素は24元素存在しているが、そのうち生命活動に欠くことができない元素が必須微量元素といわれている。表1において示した◎印はヒトにおいて必須微量元素であることが明らかにされた元素であり、鉄(Fe)、フッ素(F)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、セレン(Se)、ヨウ素(I)、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、コバルト(Co)の12元素である。○印の元素は実験動物において必須性が明らかにされている元素であり、ヒトにおいては現在のところ必須性が明らかにされていないストロンチウム(Sr)、ルビジウム(Rb)、臭素(Br)、鉛(Pb)、スズ(Sn)、ホウ素(B)、ヒ素(As)、バナジウム(V)も含んでいる。アルミニウム(Al)、カドミウム(Cd)、バリウム(Ba)、水銀(Hg)については現在のところは生命活動に不要であるとされている。他にもリチウム(Li)などの現在の研究レベルでは偶然に混在するとししか考えられない元素も見出されている。現在必須性が明らかにされていない元素については、現在の研究レベルでは明らかにされていないが極微量のレベルで必須であるかもしれないと考えられているのが現状である²⁾。今後多分野において研究が進む中で、元素の微量レベルでの存在と必須性が明らかにされつつあるところである。

表 1 人体内の元素濃度

	元素名	必須性		体内存在量 (%)	体重 70 kg の ヒトの体内存在量	体重 1 kg あたり の体内濃度
		動物	ヒト			
多量元素	酸素	○	◎	65.0	45.5 (Kg)	650 (g/kg 体重)
	炭素	○	◎	18.0	12.6	180
	水素	○	◎	10.0	7.0	100
	窒素	○	◎	3.0	2.1	30
	カルシウム	○	◎	1.5	1.05	15
	リン	○	◎	1.0	0.70	10
少量元素	硫黄	○	◎	0.25	175 (g)	2.5 (g/kg 体重)
	カリウム	○	◎	0.20	140	2.0
	ナトリウム	○	◎	0.15	105	1.5
	塩素	○	◎	0.15	105	1.5
	マグネシウム	○	◎	0.15	35	0.5
微量元素	鉄	○	◎		6 (g)	85.7 (mg/kg 体重)
	フッ素	○	◎		3	42.8
	ケイ素	○	◎		2	28.5
	亜鉛	○	◎		2	28.5
	ストロンチウム	○			320 (mg)	4.57
	ルビジウム	○			320	4.57
	臭素	○			200	2.86
	鉛	○			120	1.71
	マンガン	○	◎		100	1.43
	銅	○	◎		80	1.14
超微量元素	アルミニウム				60	857 (μ g/kg 体重)
	カドミウム				50	714
	スズ	○			20	286
	バリウム				17	243
	水銀				13	186
	セレン	○	◎		12	171
	ヨウ素	○	◎		11	157
	モリブデン	○	◎		10	143
	ニッケル	○	◎		10	143
	ホウ素	○			10	143
	クロム	○	◎		2	28.5
	ヒ素	○			2	28.5
	コバルト	○	◎		1.5	21.4
	バナジウム	○			0.2	2.9

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。特に重金属については銅による足尾鉍毒事件、有機水銀による水俣病、カドミウムによるイタイイタイ病などの公害として社会的に取り上げられ、世界的にも知られたことは周知のことである。ヒ素についてはアジアを中心とした地域で井戸水中のヒ素による慢性ヒ素中毒が問題となり、鉛については、古くから食器や水道管の材料に使われ浸出した鉛による中毒が多発してきた。また、アルミニウムについてはアルミニウム過剰症の可能性が疑われた有名な疾病であるアルツハイマー病（Alzheimer's disease, AD）との関係で問題となり、多くの研究がなされてきた⁴⁻¹⁸⁾。1989年、イギリスの研究者 Martyn CN らにより、アルツハイマー病の発症率と飲料水中のアルミニウム濃度に相関性があることを初めて科学的に示した⁴⁾。その後も1990年代前半の多くの研究において、アルツハイマー病とアルミニウムは関連がある、アルツハイマー病の原因がアルミニウムであると報告された⁵⁻¹¹⁾。1990年代半ばからはアルツハイマー病の発症メカニズムが生化学的、分子生物学的に解明されはじめ、アルツハイマー病とアルミニウムの関連性を否定する報告がなされるようになり¹²⁾、1997年にWHOはアルツハイマー病の原因がアルミニウムであるという確かな科学的根拠はない、と結論づけた。しかし2000年以降にもアルミニウムとアルツハイマー症に関連があるとする報告やアルミニウムが複合的に作用している可能性が否定できないとする研究者もいる¹³⁻¹⁵⁾。

近年、生体には多種類の元素がさまざまな濃度で存在して、生命維持に重要な役割を担っていることが次々と明らかにされており、微量元素の欠乏症および過剰症も多く知られるようになった¹⁹⁻²¹⁾。微量元素の生理作用として、鉄は酵素受容体、組織内呼吸、亜鉛はタンパク代謝、脂質代謝、糖代謝、骨代謝、創傷治癒促進、抗酸化作用、銅は造血機能、骨代謝、結合組織代謝、抗酸化作用、神経機能、色素調節機能、セレンは抗酸化作用、抗癌作用、クロムは糖代謝、コレステロール代謝、結合組織代謝、タンパク代謝、抗酸化作用、マンガンは骨代謝、糖代謝、脂質代謝、生殖能、免疫能、抗酸化作用、モリブデンは

表 2 微量元素の欠乏症および過剰症

微量元素	欠乏症	過剰症
鉄	貧血、微熱・心悸亢進、 運動機能低下、認知機能低下	ヘモクロマトーシス、 ヘモジデローシス
亜鉛	味覚・嗅覚障害、脱毛症、皮膚炎、 慢性下痢、低アルブミン血症、 成長遅延、性機能不全、免疫不全	亜鉛熱
銅	貧血、骨形成異常、成長障害、 心不全、易感染症、 コレステロール・糖代謝異常	ウイルソン病、 消化管・肝障害、溶血性貧血、
マンガン	成長障害、骨格異常、耐糖能異 常、内耳発育不全、生殖能障害	マンガン中毒、甲状腺肥大
ヨウ素	甲状腺腫、甲状腺機能障害	甲状腺腫
セレン	心筋症、克山病、下肢筋肉痛、 皮膚炎	セレン中毒
モリブデン	夜盲症	胃腸障害、心不全、塵肺
コバルト	悪性貧血、	
クロム	動脈硬化症、耐糖能低下	クロム中毒、接触性皮膚炎
鉛	—	鉛中毒、代謝障害、 神経障害、動脈硬化
アルミニウ ム	—	筋萎縮性側索硬化症、 パーキンソン症候
カドミウム	—	腎臓障害、骨軟化、 閉鎖性呼吸器疾患
ホウ素	脳波異常、傾眠傾向、 注意力・記憶力低下	悪心、嘔吐、上腹部痛、下痢、 皮膚炎、傾眠、血圧低下
ヒ素	—	ヒ素中毒
ニッケル	—	ニッケル中毒

— : 不明

尿酸代謝、アミノ酸代謝、硫酸・亜硫酸代謝が知られている²²⁾。微量元素の欠乏症および過剰症について表2にまとめた^{3,19,23-25)}。また、この他にも、近年動物実験装置や飼育環境の改善により欠乏実験が可能となったため、超微量元素の欠乏症状が明らかになってきている。欠乏実験により知られるようになった必須超微量元素と欠乏症状、推定機能について表3にまとめた³⁾。これらの超微量元素に関しては、機能については推定の域であり十分に明らかにされておらず、必須性に関しては今後多くの研究が必要とされている。実際には、ヒトにおける超微量元素の必要量は通常の食環境からの摂取量をはるかに下回ると推定され、むしろ長期摂取による有害性、例えば発がん性などが知られているものが多い。これらは、微量元素の摂取基準とリスク参照値の認識について新しい問題点を提供することになると考えられる。現在、微量元素の欠乏

表3 必須超微量元素と欠乏実験によるその推定機能³⁾

超微量元素	欠乏症状症	推定機能
ヒ素	成長遅延、生殖不良、心筋障害 周産期死亡	メチオニンからタウリンの産生、 メチル基代謝
ホウ素	成長遅延、骨異常	Ca-Mg-副甲状腺ホルモン系に関与
臭素	不眠、成長遅延	不明
カドミウム	成長遅延	不明
フッ素	造血、生殖・成長障害、う歯	歯や骨の形成
鉛	成長遅延、鉄代謝異常	鉄吸収促進
リチウム	成長・造血障害、肝中元素変動	内分泌機能の調整
ニッケル	成長・造血障害、肝中元素変動	メチル基代謝の共因子鉄吸収・代謝
ケイ素	結合組織・骨代謝異常	Ca化、結合組織架橋
スズ	成長遅延	酸化還元反応
バナジウム	成長遅延・脂質代謝異常、 生殖不全	ホスホリル基転移酵素の調節

および過剰と健康障害についての報告は数多く見られるが²⁶⁻⁴⁰⁾、その機序については十分に証明されていないことが多く、ヒトに対して必須のもの、必須である可能性が強いもの、必須であるとは言い切れないものまで、種々な段階のものが存在するのが現状である。ミネラルの毒性は量とバランスの問題に帰するため、有害・必須という分け方は現在の知識では適切でないとも言われている³⁾。

血液、血清、尿、毛髪など生体内の微量元素濃度は、主に環境汚染や食事によって取り込まれる微量元素の影響を受け変化すると考えられる。場合によっては、人種、性、年齢、自然環境の要因も考えられよう。健康の維持・増進のためには、微量元素を適正量摂取すべきである¹⁹⁾。日本人の食事摂取基準〔2010 年版〕では、必須微量元素が微量ミネラルとして 8 種の元素（鉄、亜鉛、銅、マンガン、ヨウ素、セレン、クロム、モリブデン）について推定平均必要量、推奨量、目安量および耐用上限量が設定されている²³⁾。

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。ヒトが微量元素の影響を受ける過程には、食物や飲料水、土壌、大気などがあるが、本研究では食品を調理する際に用いられる調理器具からの摂取に着目した。近年、調理器具の素材は複雑化し、用途も多様化し、また輸入品も増加し多く出回っている。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加熱調理器具として鍋を多用する。鍋とは熱源にのせて煮たり焼いたり炒めたりする加熱用の器具を称している。主に形体は円形で、釜よりは浅く、把手をつけることが多く、金属鍋、土鍋、ガラス鍋、石鍋などに分けることができるが、最も多く使われているのが金属鍋である。調理中にこれらの鍋から素材中に含有される多種の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（表 4）⁴¹⁾。本基準値は国際標準化機構の基準値が強化されたことに伴い、わが国でも 2008 年に改正され

表 4 ホウロウ引きの器具又は容器包装の規格基準⁴¹⁾

区分			Cd	Pb
深さが 2.5 cm 未満	加熱調理用器具以外		0.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	加熱調理用器具		0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
深さが 2.5 cm 以上	容量 3 L 以上のもの		0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	容量 3 L 未満のもの	加熱調理用器具以外	0.07 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	0.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
		加熱調理用器具	0.07 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	0.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

たところである。改正前は製品区分が 3 区分であったが、改正後は 5 区分となり、基準値も低く設定され強化された。器具・容器包装の安全性に関しては国際的に見ると、日本は速やかな対応が求められているのが現状である。現在、世界保健機関（World Health Organization (WHO))と国際連合食糧農業機関（Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO))が設立したコーデックス委員会（Codex Alimentarius Commission (CAC))では、調理器具からの微量元素の溶出に着目している。コーデックス委員会は食品の国際基準（コーデックス基準）を作る政府間組織であり、目的は、消費者の健康を保護するとともに、食品の公正な貿易を促進することである。現在調理器具に対して基準値が設定されているカドミウムと鉛以外の微量元素についても、安全性を踏まえた規格基準について検討されているところである。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⁴²⁻⁴⁹⁾。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⁵⁰⁻⁵²⁾。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により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^{53,54)}、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今後の課題となっている。本研究では多くの環境汚染や食品汚染問題の中で、現在研究報告がほとんど見られず、今後ヒトの健康との関係が注目されることが予想される調理器具からの多種の微量元素の溶出に着目し、研究の緒とした。

本研究では家庭において日常一般的に広く使用されている代表的な調理器具である 3 種の材質の調理用鍋（ホウロウ製鍋、ステンレス製鍋、アルミニウム製鍋）について、水処理、酢酸処理、酢酸・沸騰処理さらに傷つけ処理によって溶出される 15 種微量元素（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 およびウラン：U）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うとともに、既存の文献を用いてヒトへの健康影響について検討した。

本研究では溶出液中の微量元素濃度を ICP-MS により測定し、鍋表面に実際に含まれている元素成分については荷電粒子励起 X 線分析法（PIXE）により分析した。ICP-MS は溶液中の対象元素を誘導結合プラズマによってイオン化し、イオン化された元素の質量/電荷数の比（ m/z ）によって分離されるイオンスペクトルとその強度により分析する方法で、超高感度で多元素を同時に分析できる特徴をもつ。従来、金属・元素の測定法として用いられていた原子吸光光度法（AAS）と比較して 1,000 分の 1 ほど低濃度のものまで測定可能であり、過去に報告されたことのないアンチモンやウランなどの超微量元素の溶出についても捉えることができるため、本研究において国際的に着目している新たな元素の溶出データを得ることができた。また、PIXE は加速した水素イオンを試料に照射し、元素から放出される特性 X 線を検出する方法で、ICP-MS ほど高感度ではないが、固体に含まれる元素を前処理なしで分析できる。そのため、生体試料、植物、土壌や岩石、食品などに含まれる元素を分析するために幅広く用いられている方法である。本研究で用いた調理用鍋の鍋表面に含まれている元素を分析するために、有用な分析法であった。

調理器具の安全性についてはグローバルな課題であり、現在、容器・包装から溶出する微量元素について着目され、規格基準も検討されているところである。その背景下、調理用金属鍋から溶出する超微量元素を含む多元素の溶出について検討されたデータは見られない。本研究内容は、衛生学的視点から現在国際的に要求されている基礎データの提供に寄与できるものである。

第Ⅱ章 方法

1. 試料

試料はホウロウ製鍋、ステンレス製鍋およびアルミニウム製鍋の3種類の材質の鍋を用いた。ホウロウ製鍋は、A社製 ホーローソースパン（材質：ホーロー、サイズ：130×257×H 70、容量：540 cc、中国製）を用いた。ステンレス製鍋は、B社製 ステンレス製ガラス蓋付片手鍋（材料：ステンレス鋼(クロム 18 %)、寸法：18 cm 満水容量：2.0 L、中国製）を用いた。アルミニウム製鍋は、C社製 アルミ深型雪平鍋（材料：アルミニウム合金、寸法：14 cm、満水容量：1.3 L、中国製）を用いた。ホウロウ製鍋は耐食性やデザインが好まれており、ステンレス製鍋は手入れがし易く、アルミニウム製鍋は軽量で熱伝導率の良いことから、いずれも家庭でよく利用されている金属製鍋の材質である。鍋はいずれも、近年よく利用されているインターネット上で安価に販売されているもので、全国小売店においても販売されている一般的な商品を選択した。

3種類の材質のそれぞれについて5個ずつの同一製品を用いて研究を行った。全ての鍋について、試験溶液を調整する前に食器用洗剤とスポンジを用いて表面の汚れを取り、水道水ですすいだ後、超純水で十分に洗浄し自然乾燥したものを溶出試験に用いた。

また、試料の傷つけ処理には、一般に鍋の焦げ落としなどとして利用されているキクロン株式会社製 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、製造：日本）および花王株式会社製 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」²⁵⁾ および国際標準規格 (ISO6486) に準じて調整した。酸による影響を検討するための溶液は全て、pH 5.0 以下での接触を想定し、食品疑似溶媒として食酢と同等の濃度である 4 % 酢酸を用いた。4 % 酢酸試験溶液の調整には、酢酸（関東化学株式会社製 原子吸光分析用）を用いた。

ホウロウ製鍋、ステンレス製鍋およびアルミニウム製鍋の同社製品 5 個ずつそれぞれについて、下記の処理を行い a から f の試験溶液を調整した。

- a : 鍋に満水の 2/3 容積の超純水を入れ、20℃で 24 時間放置した。
 - b : 鍋に満水の 2/3 容積の 4%酢酸を入れ、20℃で 24 時間放置した。
 - c : 鍋に満水の 2/3 容積の 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 時間維持した。
- 傷つけ処理(※)を行った後、以下 d、e および f の調整を行った。
- d : 鍋に満水の 2/3 容積の超純水を入れ、20℃で 24 時間放置した。
 - e : 鍋に満水の 2/3 容積の 4%酢酸を入れ、20℃で 24 時間放置した。
 - f : 鍋に満水の 2/3 容積の 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 時間維持した。

※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 5 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、b、d および e 処理時の 20℃・24 時間放置は、恒温室（conviron 社製 PGV36）内で行った。放置する際、空中浮遊の粉塵が鍋中の試験溶液に混入しないように、鍋にラップ（ポリ塩化ビニリデンフィルム）をかけた。また、c および f は加熱途中蒸発により液量が減少するため、あらかじめ加熱しておいた 4%酢酸を、加熱途中 20 分毎に初期の液量になるまで追加し沸騰を持続させた。加える 4 % 酢酸の液量を確認するために、鍋に 2/3 容積の超純水

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 360mL 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。

PP 容器など分析に使用した全てのプラスチック製器具（PP 容器やフッ素樹脂 PTFE ビーカー他）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）入り容器に 24 時間以上浸し、超純水洗浄を 3 回行い、さらに 1 N 硝酸（硝酸 関東化学製 精密分析用を 1 規定に希釈）水槽に 48 時間以上浸し、超純水洗浄を 3 回行った。後に超純水を満たした密閉容器に 48 時間以上浸漬し、使用直前に超純水洗浄を行った。使用した超純水は、全てオルガノ製 PURELAB Ultra で製造した。超純水水質は比抵抗：18.2 MΩ・cm、TOC<2 μgC/L であった。

3. 試薬

3-1 内標準元素添加溶液

ICP-MS 分析時の内標準元素添加溶液は、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)混合内標準溶液を調整して用いた。

3-2 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 Table 5 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 に定容して調整した。

Table 5 concentrations of the calibration standard solutions

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

(ng/mL)

3-3 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)を調整した。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。

MS チューニング液および装置のチューブ内洗浄液の作成には、硝酸(多摩化学工業株式会社製、超高純度分析用試薬、TAMAPURE-AA-100)を用いた。

4. ICP-MS の分析装置および条件

試験溶液中の 15 元素濃度は ICP-MS により測定を行った。使用した ICP-MS 装置一式を以下に示した。

- ・ 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）
- ・ 循環恒温水槽（EYELA 製 NCB-1200）

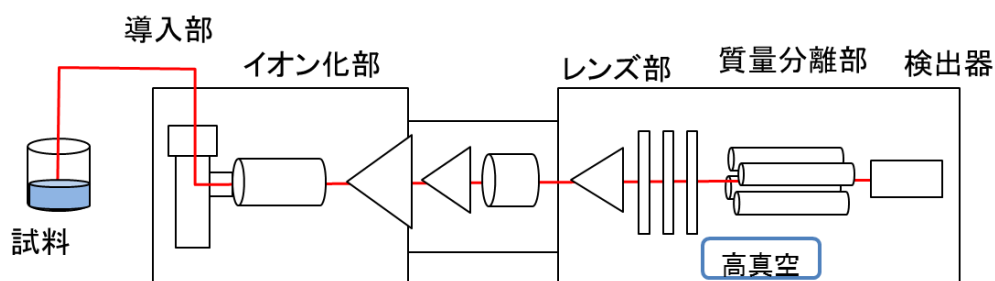


図 1 ICP-MS の概念図



図 2 ICP-MS 装置（写真）

ICP-MS の条件を Table 6 に示した。

Table 6 Operating conditions for ICP-MS

• Rf power	1.2 kW
• Rf frequency	27.120 MHz
• Coolant gas (Ar)	7.0 L/min
• Plasma gas (Ar)	1.5 L/min
• Carrier gas (Ar)	0.60 L/min
• Nebulizer	Concentric type
• Sample uptake rate	0.5 mL/min
• Splay chamber	Cooling Scott-type
• Splay chamber temperature	2 °C
• Plasma torch	Triple-tube minitorch
• Sampling depth	4.0 mm
• Sampling interface	Made of copper

定性および定量は 5 種元素混合内標準溶液および 15 種元素混合標準溶液による検量線法で行った。15 種元素に対応する定量測定質量数、内標準物質および積分時間については、Table 7 に示した。

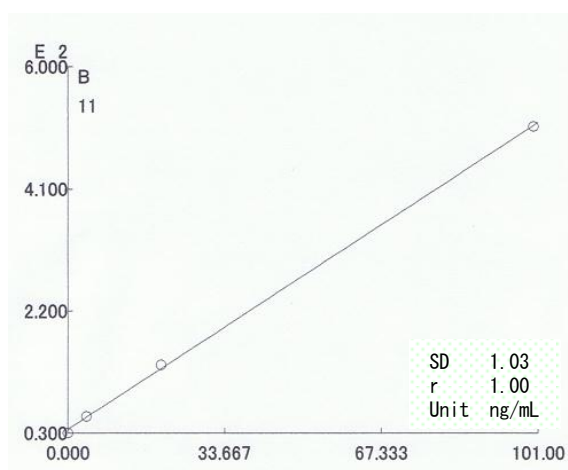
**Table 7 Each mass number, internal standard and integration time
of 15 elements using by ICP-MS**

Element	m/z	Internal standard	m/z	Integration time (sec)
B	11	Be	9	1.0
Al	27	Co	59	0.5
Cr	52	Co	59	2.0
Mn	55	Co	59	1.0
Fe	54	Co	59	2.0
Ni	58	Co	59	3.0
Cu	63	Co	59	1.0
Zn	64	Co	59	1.0
As	75	Te	130	5.0
Se	82	Te	130	5.0
Mo	98	Rh	103	2.0
Cd	114	Rh	103	3.0
Sb	121	Rh	103	3.0
Pb	208	Tl	205	2.0
U	238	Tl	205	2.0

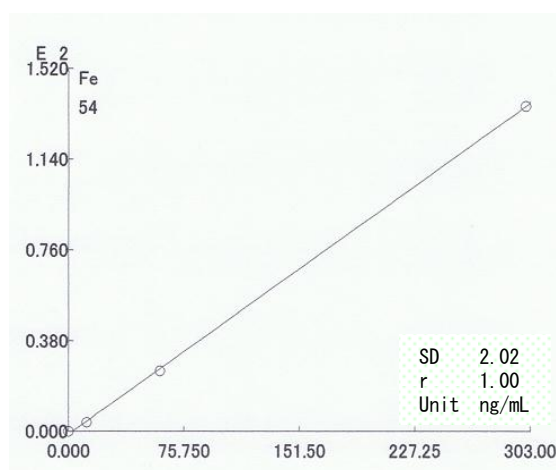
5. 15 種元素の検量線および回収率

ICP-MS 分析による 15 元素の検量線を Fig.3 に示した。その結果、全ての元素について作成濃度範囲内において良好な直線性を得ることができた。また、3 濃度の標準溶液を超純水に添加し、前処理を行った回収率の結果は、97～100%であり、極めて良好であった。

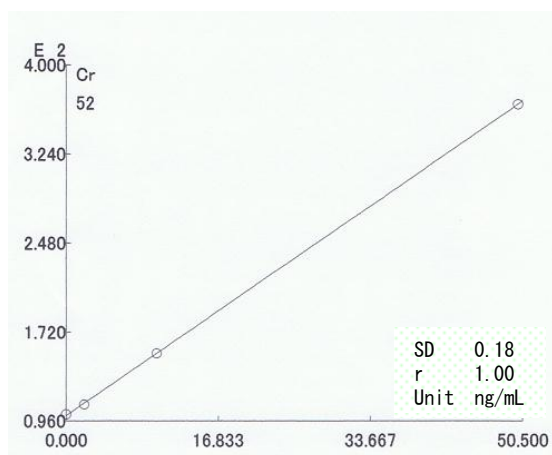
上水試験方法・解説編の自己精度管理²¹⁾に従って求めた定量下限値は、それぞれ、B は 0.02 ng/mL、Al は 0.02 ng/mL、Cr は 0.03 ng/mL、Mn は 0.01 ng/mL、Fe は 0.6 ng/mL、Ni は 0.01 ng/mL、Cu は 0.01 ng/mL、Zn は 0.003 ng/mL、As は 0.01 ng/mL、Se は 0.1 ng/mL、Mo は 0.01 ng/mL、Cd は 0.005 ng/mL、Sb は 0.002 ng/mL、Pb は 0.002 ng/mL、U は 0.0005 ng/mL であった。



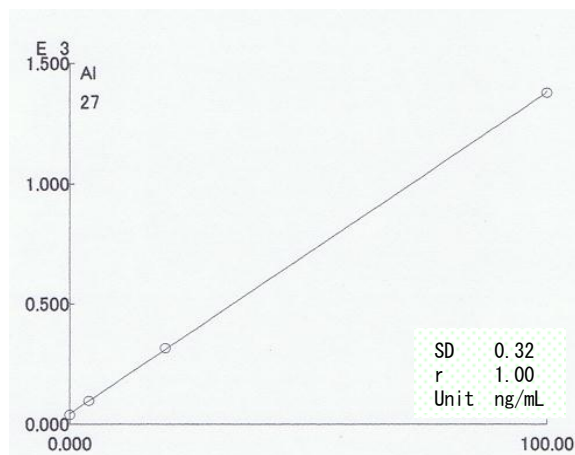
B standard curve



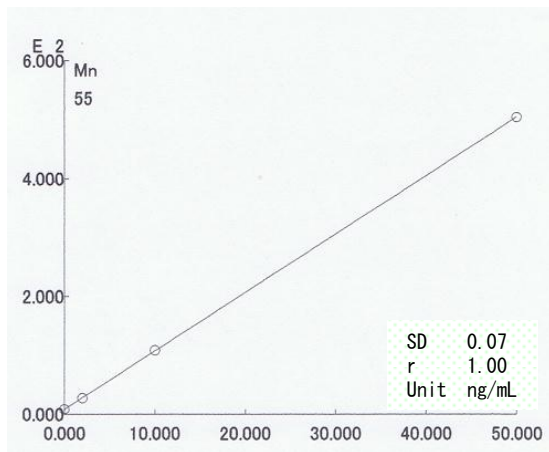
Fe standard curve



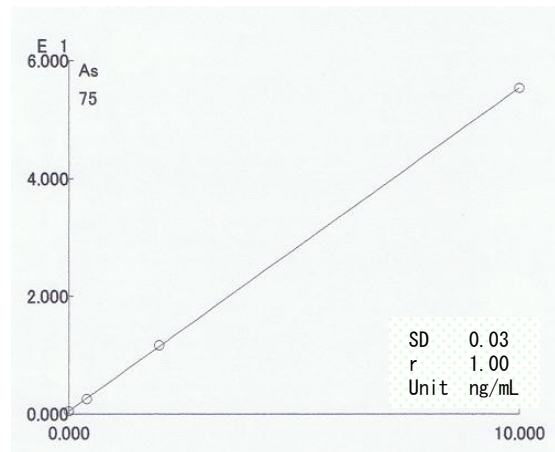
Cr standard curve



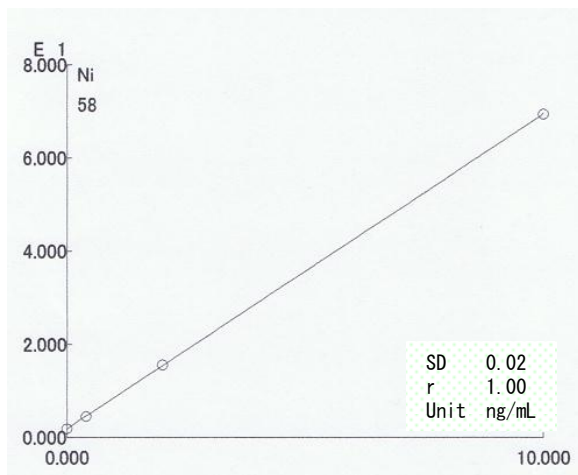
Al standard curve



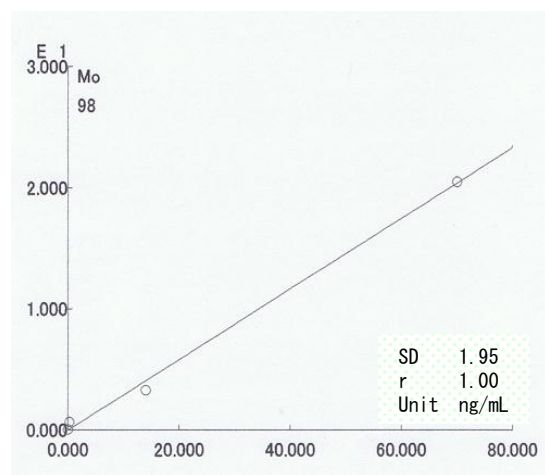
Mn standard curve



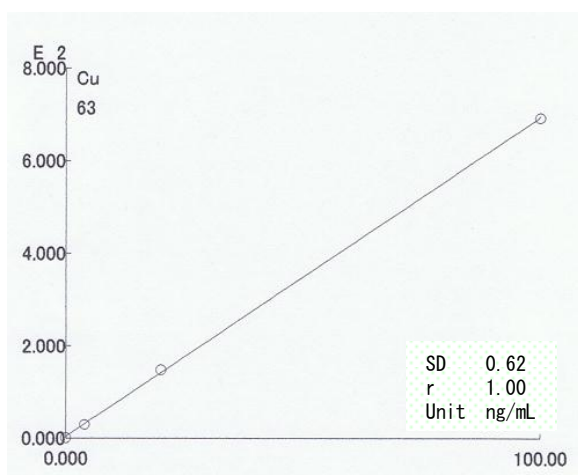
As standard curve



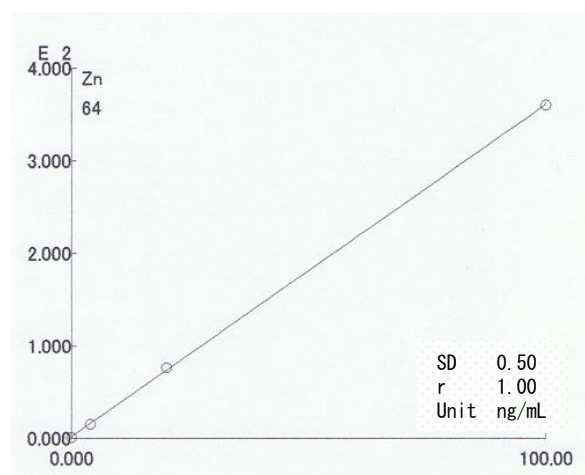
Ni standard curve



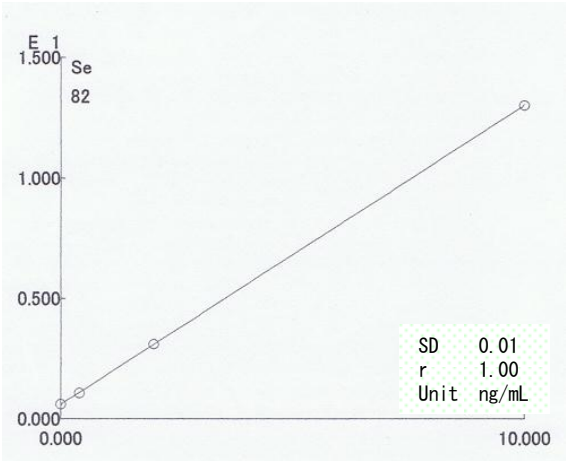
Mo standard curve



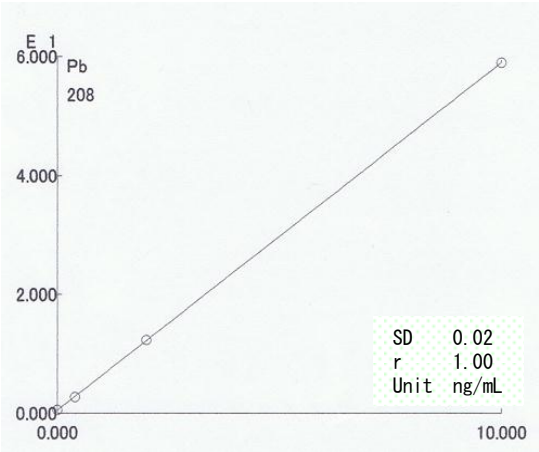
Cu standard curve



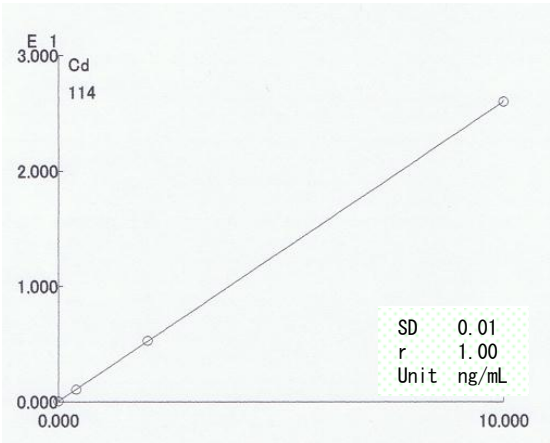
Zn standard curve



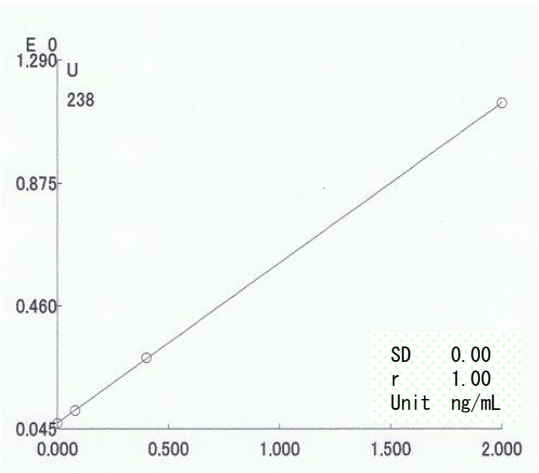
Se standard curve



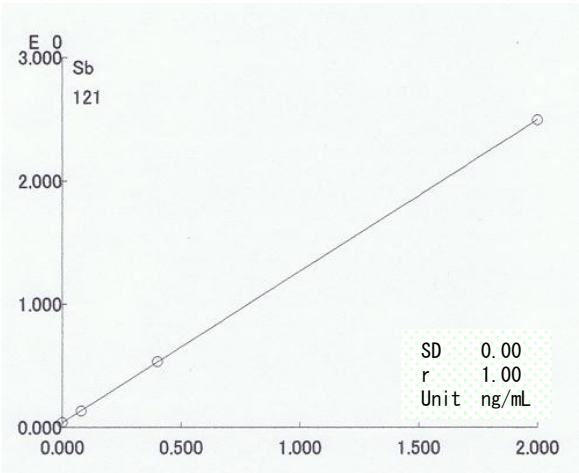
Pb standard curve



Cd standard curve



U standard curve



Sb standard curve

Fig. 3 Standard curve of fifteen elements.

6. 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離し、コンベンショナル PIXE 分析システムを用いて測定した。



図 4 ホウロウ製鍋の釉薬を剥離したサンプル（写真）

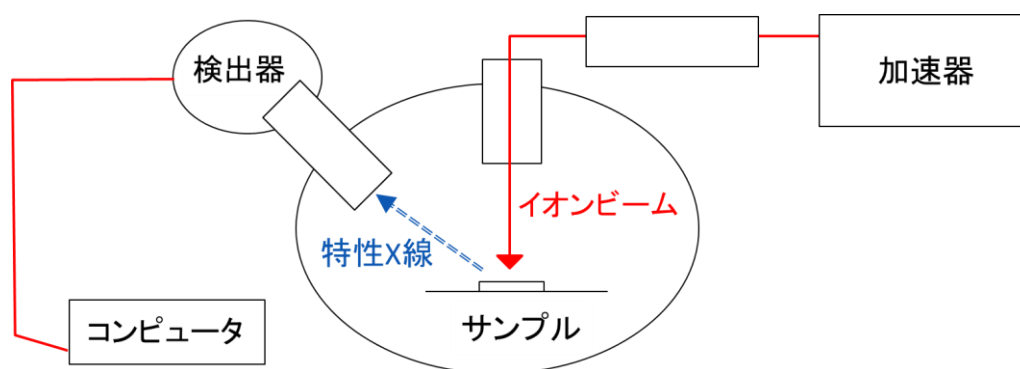


図 5 PIXE の概念図



図 6 静電加速器棟照射室（PIXE 分析ビームライン）（写真）

〔独立行政法人放射線医学総合研究所〕



図 7 静電加速器装置本体（写真）

PIXE の分析条件および使用検出器については以下に示した。

分析条件

照射イオン種：3MeV¹H⁺（陽子線）、照射ビーム電流：20nA、

積算電荷量：50μC（=照射時間×ビーム電流 20nA）、

ビームサイズ：1mm²

使用検出器

HP-Ge（High Purity Germanium）検出器：PGT 製 IGX10115、

有感面積：10mm²、窓材質：ベリリウム、窓厚：7.6μm、

エネルギー分解能（FWHM）：115eV at 5.9 keV

7. 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は、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。

第Ⅲ章 結果

1. ホウロウ製鍋

ホウロウ製鍋について、a から f の 6 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。本研究では高感度を特徴としている ICP-MS 分析を用いたことにより、極低濃度まで検出が可能であった。Table 8 にホウロウ製鍋における各処理により得られた溶出液中の 15 種微量元素濃度の成績を示した。結果、酢酸を用いた処理水（b、c、e、f）中に、15 種全ての微量元素が検出された。

15 元素中、超純水処理と比較して酢酸処理および酢酸・沸騰処理により増加を示した元素は B、Al、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Pb および U 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 d 処理水と比較して、酢酸を用いた b、c 処理水および e、f 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 100 ng/mL、c 処理水中 29 ng/mL、d 処理水中 40 ng/mL、e 処理水中 170 ng/mL、f 処理水中 39 ng/mL であった。酢酸処理および酢酸・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）⁴¹⁾ではガラス製、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（4 %酢酸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 b 処理の 4 %酢酸溶液中において Cd が平均 0.55 ng/mL、Pb が平均 7.8 ng/mL であり、これらの規格基準に対しそれぞれ約 1/130、1/50 の濃度であった。

ホウロウ製鍋から溶出した多種の元素が鍋表面のホウロウ部分から溶出したものかどうか明らかにするために、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 (PIXE) により分析した。分析を行った結果を Fig. 8 に示した。Al、Si、P、S、Cl、K、Ti、Cr、Fe、Zn、Pb、Rb、Zr、Nb、Sb が検出され、ハウロウ釉薬中に含まれていることが明らかになった。

Table 8 The concentrations (ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from enameled cookware subjected to six treatments (mean \pm SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	29 \pm 3	0.03 \pm 0.02	7.5 \pm 0.5	ND	49 \pm 1
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	5200 \pm 340*	2200 \pm 55*	1.8 \pm 0.4	2.4 \pm 0.4*	100 \pm 18*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	18,000 \pm 3200*	1300 \pm 55*	1.2 \pm 0.3	2.2 \pm 0.2*	29 \pm 6
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	1900 \pm 540	ND	6.7 \pm 0.6	ND	40 \pm 1
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	1500 \pm 55	470 \pm 19*	19 \pm 3	2.3 \pm 0.4*	170 \pm 60*
f 4% acetic acid, 2h-boiling	21,000 \pm 1600*	1200 \pm 45*	5.4 \pm 0.2	2.8 \pm 0.2*	39 \pm 8
	Ni	Cu	Zn	As	Se
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.07 \pm 0.01	ND	0.13 \pm 0.04	0.13 \pm 0.01	0.2 \pm 0.02
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	1.8 \pm 0.2*	2.9 \pm 0.3*	11 \pm 2*	3.0 \pm 0.1*	0.7 \pm 0.2*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	1.1 \pm 0.1*	0.9 \pm 0.1*	8.1 \pm 0.5*	3.8 \pm 0.6*	0.5 \pm 0.1*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.11 \pm 0.04	ND	0.003 \pm 0.001	0.32 \pm 0.09	0.1 \pm 0.0
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	4.1 \pm 1.0*	0.1 \pm 0.0*	6.6 \pm 1.9*	0.26 \pm 0.00	0.1 \pm 0.0
f 4% acetic acid, 2h-boiling	1.7 \pm 0.3*	0.3 \pm 0.1*	6.3 \pm 0.2*	5.6 \pm 0.5*	0.2 \pm 0.0
	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	1.4 \pm 0.6	0.028 \pm 0.004	0.076 \pm 0.003	0.028 \pm 0.002	0.031 \pm 0.005
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	1.5 \pm 0.2	0.55 \pm 0.06*	5.7 \pm 0.5*	7.8 \pm 0.5*	0.27 \pm 0.02*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	1.3 \pm 0.2	0.34 \pm 0.09*	24 \pm 2*	7.2 \pm 1.0*	0.41 \pm 0.08*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.76 \pm 0.05	0.007 \pm 0.001	3.8 \pm 0.5	0.016 \pm 0.002	0.0030 \pm 0.0016
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.47 \pm 0.07	0.028 \pm 0.002*	4.9 \pm 0.5	1.7 \pm 0.5*	0.12 \pm 0.02
f 4% acetic acid, 2h-boiling	1.6 \pm 0.2*	0.22 \pm 0.01*	19 \pm 1*	8.0 \pm 0.6*	1.8 \pm 0.2*

ND: not detected

* p < 0.01 significantly increase compared with "a" or "d" by Dunnett's method (multiple comparison).

ND was treated as a minimum limit of determination.

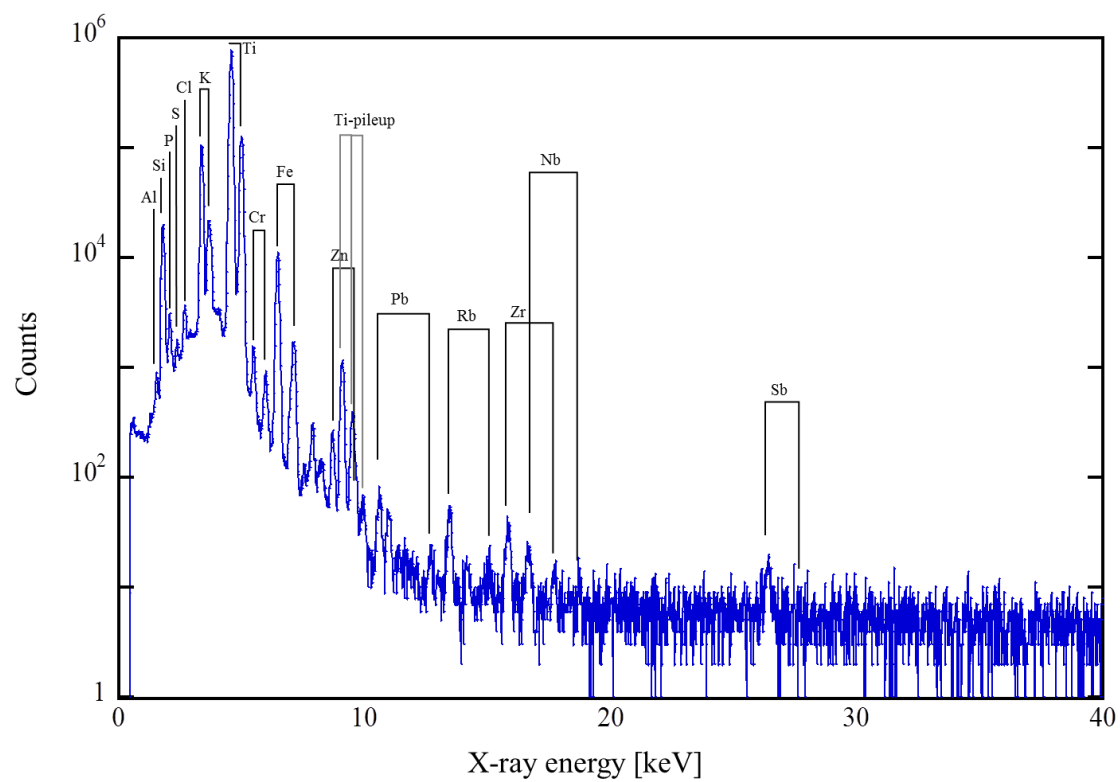


Fig. 8 Detection of the elements from the raw materials in enameled pan by PIXE.

2. ステンレス製鍋

ステンレス製鍋について、a から f の 6 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。本研究では高感度を特徴としている ICP-MS 分析を用いたことにより、極低濃度まで検出が可能であった。Table 9 にステンレス製鍋における各処理により得られた溶出液中の 15 種微量元素濃度の成績を示した。結果は多くの微量元素項目において、低濃度ではあるが検出された。

本研究で用いたステンレス製鍋の主原料である Cr、Fe および Ni の 3 元素においては、超純水の a 処理水より酢酸を用いた b 処理水、c 処理水の方が溶出濃度が高い傾向が見られた。さらに、傷つけ処理後も、d 処理水より e 処理水、f 処理水の方が溶出濃度が高かった ($p<0.01$)。特に主原料の 74% を占める Fe については、a 処理水中 52 ng/mL、b 処理水中 370 ng/mL、c 処理水中 1800 ng/mL、d 処理水中 60 ng/mL、e 処理水中 90 ng/mL、f 処理水中 520 ng/mL であり、いずれの処理条件においても他の元素項目に比べ最も高濃度で溶出していた。3 元素とも傷つけによる濃度上昇はなく、溶出の増加は見られなかった。

Cr、Fe および Ni 以外の元素についてはステンレス製鍋の一般的な原料ではないが、本研究では高感度を特徴としている ICP-MS 分析を用いたことにより、低濃度であるが検出された。

Table 9 The concentrations (ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from stainless-steel cookware subjected to six treatments (mean \pm SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	ND	0.2 \pm 0.1	8.7 \pm 0.62	0.01 \pm 0.00	52 \pm 1.4
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	ND	ND	16 \pm 5.3*	1.5 \pm 0.54*	370 \pm 140*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	ND	ND	83 \pm 4.3*	4.9 \pm 0.67*	1800 \pm 110*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	ND	ND	9.2 \pm 0.3	0.01 \pm 0.00	60 \pm 0.8
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	ND	ND	14 \pm 0.6	ND	90 \pm 2.6
f 4% acetic acid, 2h-boiling	ND	ND	46 \pm 6.4*	8.3 \pm 1.5*	520 \pm 78*
	Ni	Cu	Zn	As	Se
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.06 \pm 0.01	ND	0.35 \pm 0.09	0.04 \pm 0.01	0.1 \pm 0.0
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	1.3 \pm 0.35*	ND	0.45 \pm 0.04	0.04 \pm 0.00	0.1 \pm 0.0
c 4% acetic acid, 2h-boiling	7.0 \pm 0.49*	0.01 \pm 0.00	0.51 \pm 0.14	0.06 \pm 0.01	0.1 \pm 0.0
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.27 \pm 0.02	ND	0.66 \pm 0.22	0.04 \pm 0.00	0.1 \pm 0.0
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.33 \pm 0.03	ND	0.49 \pm 0.10	0.04 \pm 0.00	0.1 \pm 0.0
f 4% acetic acid, 2h-boiling	2.9 \pm 0.43*	0.06 \pm 0.02*	0.6 \pm 0.15	0.07 \pm 0.01*	0.1 \pm 0.0
	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.61 \pm 0.12	0.015 \pm 0.001	0.013 \pm 0.001	0.030 \pm 0.001	0.029 \pm 0.0072
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.35 \pm 0.04	0.015 \pm 0.002	0.015 \pm 0.001	0.080 \pm 0.030	0.044 \pm 0.0075*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	0.34 \pm 0.07	0.020 \pm 0.001*	0.019 \pm 0.002*	0.16 \pm 0.054*	0.047 \pm 0.016*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.027 \pm 0.02	0.014 \pm 0.001	0.012 \pm 0.001	0.018 \pm 0.001	0.044 \pm 0.0058
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.30 \pm 0.03	0.014 \pm 0.001	0.014 \pm 0.002	0.034 \pm 0.008	0.045 \pm 0.014
f 4% acetic acid, 2h-boiling	0.34 \pm 0.02*	0.022 \pm 0.001*	0.027 \pm 0.010*	0.089 \pm 0.014*	0.072 \pm 0.017*

ND: not detected

* p < 0.01 significantly increase compared with "a" or "d" by Dunnett's method (multiple comparison).

ND was treated as a minimum limit of determination.

3. アルミニウム製鍋

アルミニウム製鍋について、a から f の 6 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。本研究では高感度を特徴としている ICP-MS 分析を用いたことにより、極低濃度まで検出が可能であった。Table 10 にアルミニウム製鍋における各処理により得られた溶出液中の 15 種微量元素濃度の成績を示した。結果は多くの微量元素項目において、低濃度ではあるが検出されており、a 処理より b 処理の方が高濃度で溶出し、b 処理より c 処理の方が高濃度で溶出する傾向が見られた。さらに、傷つけ処理後の d、e および f においても、d 処理より e 処理の方が高濃度で溶出し、e 処理より f 処理の方が高濃度で溶出する傾向が見られた。本研究で用いたアルミニウム製鍋の主原料である Al の濃度については a 処理水中 31 ng/mL、b 処理水中 4,000 ng/mL、c 処理水中 960,000 ng/mL、d 処理水中 63 ng/mL、e 処理水中 4,700 ng/mL、f 処理水中 770,000 ng/mL であり、いずれの処理条件においても他の元素に比べ最も高濃度で溶出した。また、全ての元素において a 処理水より c 処理水、d 処理水より f 処理水の方が溶出濃度が有意に高かった ($p<0.01$)。c 処理水から d 処理水への濃度上昇は認められず、傷つけによる溶出の増加は見られなかった。

その他の元素についてはアルミニウム鍋の一般的な原料ではないが、ICP-MS 分析を用いたことにより、低濃度ではあるが検出された。

Table 10 The concentrations (ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from aluminum cookware subjected to six treatments (mean \pm SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	3.6 \pm 0.92	31 \pm 2.5	0.27 \pm 0.03	0.98 \pm 0.20	50 \pm 1.2
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	3.3 \pm 0.26	4,000 \pm 500	ND	44 \pm 8.7	67 \pm 3.3
c 4% acetic acid, 2h-boiling	13 \pm 2.1 *	960,000 \pm 90,000 *	10 \pm 1.6 *	3,200 \pm 260 *	6,700 \pm 360 *
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	1.3 \pm 0.27	63 \pm 17	ND	8.1 \pm 1.9	47 \pm 1.4
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	1.5 \pm 0.38	4,700 \pm 1,000	ND	39 \pm 9.1	80 \pm 10
f 4% acetic acid, 2h-boiling	860 \pm 22 *	770,000 \pm 200,000 *	440 \pm 7.1 *	2,700 \pm 350 *	8,000 \pm 970 *
	Ni	Cu	Zn	As	Se
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.05 \pm 0.01	ND	0.15 \pm 0.031	0.02 \pm 0.00	ND
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.22 \pm 0.05	ND	2.5 \pm 0.34 *	ND	ND
c 4% acetic acid, 2h-boiling	18 \pm 1.7 *	0.93 \pm 0.24 *	9.6 \pm 1.3 *	0.34 \pm 0.07 *	1.5 \pm 0.4 *
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.18 \pm 0.02	0.01 \pm 0.01	0.14 \pm 0.003	0.06 \pm 0.01	0.3 \pm 0.0
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.62 \pm 0.16	0.03 \pm 0.02	1.2 \pm 0.31	0.04 \pm 0.01	0.1 \pm 0.0
f 4% acetic acid, 2h-boiling	20 \pm 5.2 *	16 \pm 5.1 *	170 \pm 26 *	14 \pm 1.8 *	6.7 \pm 1.1 *
	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.22 \pm 0.01	0.045 \pm 0.010	0.007 \pm 0.001	0.039 \pm 0.010	0.016 \pm 0.0043
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.19 \pm 0.00	0.25 \pm 0.05 *	0.06 \pm 0.010	0.68 \pm 0.076	0.029 \pm 0.0082
c 4% acetic acid, 2h-boiling	2.2 \pm 0.28 *	0.39 \pm 0.091 *	1.0 \pm 0.28 *	5.3 \pm 1.3 *	1.4 \pm 0.37 *
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.36 \pm 0.02	0.016 \pm 0.003	0.039 \pm 0.005	ND	0.10 \pm 0.010
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.26 \pm 0.05	0.029 \pm 0.005	0.036 \pm 0.012	0.27 \pm 0.028	0.09 \pm 0.017
f 4% acetic acid, 2h-boiling	210 \pm 4.5 *	1.6 \pm 0.064 *	1.2 \pm 0.1 *	3.6 \pm 0.3 *	9.6 \pm 1.4 *

ND: not detected

* p < 0.01 significantly increase compared with "a" or "d" by Dunnett's method (multiple comparison).

ND was treated as a minimum limit of determination.

第Ⅳ章 考察

1. ホウロウ製鍋

本研究に用いたホウロウ製鍋について、15 元素中、超純水処理と比較して酢酸処理および酢酸・沸騰処理により増加を示した元素は B、Al、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Pb および U 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 d 処理水と比較して、酢酸を用いた b、c 処理水および e、f 処理水のほとんどの濃度が有意に増加した ($p<0.01$)。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、サンプル数が少なかったこと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⁵⁵⁾。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 (Fig. 9)。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) により分析を行った。ICP-MS は溶液中の元素濃度を測定できるのに対し、PIXE は固体試

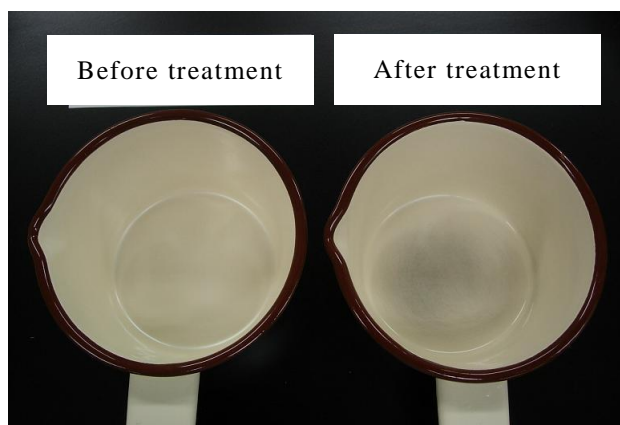


Fig. 9 The enamel cookwares, which ware before and after a scrubbing brush treatment.

料中の元素を非破壊で検出することができるため、生体試料や環境試料の測定など幅広く利用されている。本研究ではハウロウ製鍋表面の釉薬中の元素について分析することができ、有用であった。分析の結果から、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確認できた。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、本研究に用いたハ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、本研究の酢酸処理および酢酸・沸騰処理により溶出が増加したAl、Zn、Sb、Pb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は白色・褐色、Znは白色・褐色、Sbは黄色・白色などとして用いられることが多い。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^{3,22,25)}。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^{3,56)}。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、現在では科学的証拠はないと結論されている^{3,4-12,57-59)}。Znは生物にとって必須の元素であると考えられており、さまざまな欠乏症が知られている。過剰摂取によって発熱などが起こるが、本研究における溶出濃度は低いため、健康影響はないと考えられる。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⁶⁰⁾、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られる。本研究の酢酸処理、酢酸・沸騰処理による溶出増加が見られた元素のうち、B、Mn、Ni、Cu、As、Se、CdおよびUは、PIXEによるハウロウ釉薬

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。PIXE 分析における検出限界は多くの元素で 1ppm 程度であるのに対し、溶出試験において濃度測定に用いた ICP-MS は ppb レベルから ppt レベルの低い濃度で定量できる。そのため、溶出増加が見られたが原料分析により検出されなかった元素は、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や不純物など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考えられる。

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、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、傷つけ前後においても、濃度の上昇は見られなかった。以上のことより、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 (Fig. 9)、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釉薬の成分や下地金属が溶出しやすくなる可能性があると考えられる。そのため、特に医療現場や乳幼児を対象とする場合は、調理器具や食器の取り扱いには衛生学的な配慮を十分に行うべきである。亀裂や錆などのある破損した鍋についての溶出試験は今後の課題とした。

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⁴¹⁻⁴³⁾。本研究で使用した器具は、ホウロウ引

き器具又は容器包装の規格基準のうち「液体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 は 1960 年頃から富山県神通川流域で多発したイタイイタイ病の原因として注目されてきた⁶¹⁻⁶⁴⁾。自然水中に Cd が含まれることはまれであるが、鉱山排水や工業排水からの土壌汚染によって食品に蓄積し、摂取することが考えられる²²⁾。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がもたらされ、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³⁾。本研究における各処理水中の Cd および Pb の濃度は、水処理よりも酢酸、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 μ g/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 μ g/L であり、ホウロウ製鍋の使用により、慢性的な曝露による健康影響が生じる可能性は低いと考えられる。

測定した 15 元素のうち、ホウロウ製鍋の原料でなく、酢酸を用いた処理による溶出増加が見られず、かつ規格基準値も設けられていない元素の Cr、Mo が、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、極低濃度含有され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。

本研究でホウロウ製鍋から溶出された元素について、現在明らかになっている各元素の毒性に基づいて設定されている摂取上限値と本研究の溶出液を摂

取した場合の摂取量を比較した。表 11 にホウロウ製鍋における傷つけ後処理水（d、e、f）を摂取した場合に、許容上限値に対して何分の 1 の摂取になるかを示した。超純水を入れて放置した d 処理水はヒトが 1 日に飲用するおおよその水分量である 2L を摂取した場合を仮定した。酢酸を用いた e および f

表 11 ホウロウ製鍋における傷つけ後処理水（d、e、f）摂取時の許容上限値に対する元素摂取量の割合

元素	B	Al	Cr	Mn	Fe
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{5}$	-----	$\frac{1}{19}$	-----	$\frac{1}{630}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{1,200}$	$\frac{1}{1,300}$	$\frac{1}{1,200}$	$\frac{1}{430,000}$	$\frac{1}{26,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{86}$	$\frac{1}{520}$	$\frac{1}{4,200}$	$\frac{1}{350,000}$	$\frac{1}{120,000}$
比較に用いた値	許容上限摂取量 (アメリカ) 20mg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 1mg/kg/週	耐容摂取量 (WHO) 250μg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 11mg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 50mg/日
元素	Ni	Cu	Zn	As	Se
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{1,100}$	-----	$\frac{1}{6,700,000}$	$\frac{1}{63}$	$\frac{1}{1,400}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{6,800}$	$\frac{1}{9,000,000}$	$\frac{1}{550,000}$	$\frac{1}{14,000}$	$\frac{1}{250,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{16,000}$	$\frac{1}{3,000,000}$	$\frac{1}{570,000}$	$\frac{1}{640}$	$\frac{1}{130,000}$
比較に用いた値	耐容一日摂取量 (WHO) 0.005mg/kg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 10mg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 40mg/日	無作用量 (アメリカ) 0.8μg/kg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 280μg/日
元素	Mo	Cd	Sb	Pb	U
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{340}$	$\frac{1}{2,100}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{5,600}$	$\frac{1}{5,000}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{99,000}$	$\frac{1}{200,000}$	$\frac{1}{5,500}$	$\frac{1}{9,500}$	$\frac{1}{23,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{31,000}$	$\frac{1}{25,000}$	$\frac{1}{1,400}$	$\frac{1}{2,000}$	$\frac{1}{1,500}$
比較に用いた値	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 550μg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 7μg/kg/週	耐容一日摂取量 (WHO) 6μg/kg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 25μg/kg/週	耐容一日摂取量 (WHO) 0.6μg/kg/週

d 処理水については1日2L摂取した場合、e 処理水およびf 処理水については1日9mL摂取した場合を仮定した。

-----: 溶出試験において検出しなかったため値なし。

処理水は食酢と同等の 4%酢酸であるため、全国食酢協会中央会が推計した平成 22 年の「食酢の生産実績」の生産合計数（411,900 キロリットル）を国民 1 人当たり・1 日あたりに換算し、1 日 9 mL 摂取した場合を仮定し、検討した。

d 処理水を 1 日 2 L 摂取した場合の B が最も上限値に近く、許容上限摂取量（20 mg/日）の 5 分の 1 の摂取となることがわかった。e 処理水を 1 日 9 mL 摂取した場合の Cu は耐容上限値（10 mg/日）の 9,000,000 分の 1 で最も低値であった。本研究で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、元素の溶出による急性・慢性曝露による健康影響が生じるおそれは少ないことが示されたと考えられた。

2. ステンレス製鍋

本研究に用いたステンレス製鍋について、15 種微量元素濃度を ICP-MS で分析したところ、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 は元素に対し高感度であるため、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た。

本研究で用いたステンレス製鍋はクロム 18%のステンレス合金製鍋である。Fe-Cr-Ni 系のステンレス鋼で、Fe が 74%、Cr が 18%、Ni が 8%で構成されているオーステナイト系である。オーステナイト系ステンレス鋼は延性、強度、耐熱性、低温じん性に優れ、家庭用、建材用などで最も広く使用されている⁶⁵⁾。ステンレス協会の資料によると、オーステナイト系ステンレスの製造量は全ステンレス生産量の 60%を超えているとされる。ステンレス鋼は Fe に添加される Cr が表面に不導体皮膜をつくり耐食性が強くなるため、さびにくい。Fe に Cr を加えると通常の大気中での腐食量は減少し、特に Cr が 10.5%以上になるとその効果が顕著になる。さらに厳しい環境条件で十分な耐食性を得るために Cr 含有量を増し、さらに酸に対する耐蝕性や加工性、溶接性を良くするため、Ni を添加している⁶⁶⁾。

本研究に用いたステンレス製鍋の原料成分中 74%を占める Fe については a 処理水中 52 ng/mL、b 処理水中 370 ng/mL、c 処理水中 1800 ng/mL、d 処理水中 60 ng/mL、e 処理水中 90 ng/mL、f 処理水中 520 ng/mL であり、いずれの処理条件においても他の元素項目に比べ最も高濃度で溶出していた。これは、原料の Fe が溶出した可能性が大きいと考えられる。Fe は生物にとって必須の元素であり、ヒトの体内の総鉄量は約 4 g である²⁴⁾。また、摂取量に関しては性別・年齢・月経の有無により差はあるが、厚生労働省策定の日本人の食事摂取基準では推定平均必要量が 3.0~10.0 mg/日、推奨量が 4.0~14.0 mg/日である²³⁾。鉄欠乏症は世界的に見ても最もよく見られる栄養問題⁶⁷⁻⁶⁹⁾で、鉄の摂取不足がひとつの課題となっている。特に、成長期の者や女性は鉄欠乏を起こしやすい⁷⁰⁾。本研究でステンレス製鍋から検出された Fe 濃度は微量であったが、調理の過程で鉄製の調理器具を用いることで鉄の摂取を補う方法もあるか

もしれない。Fe のように必須で不足しがちな元素においては、このように調理器具からの溶出を適切に生かすことも有効となるかもしれない。

また、ステンレス製鍋の原料である Cr および Ni については、Fe ほど高濃度ではなかったが、超純水処理水より酢酸処理水、酢酸沸騰処理水の方が高濃度で溶出していた。さらに、傷つけ処理後も、同様であった。以上のことより 4 % 酢酸処理および 4 % 酢酸・沸騰処理により原料の元素が溶出したと考えられる。

本研究において傷つけ処理に用いたステンレスパーマたわしの材質はステンレス製鍋と同様のオーステナイト系 (Fe 74%, Cr 18%, Ni 8%) であった。Fe、Cr および Ni 全ての元素において傷つけ前の a、b、c 処理水から傷つけ後の d、e、f 処理水への濃度上昇は見られず、傷つけによる溶出の増加は見られなかった。つまり、傷つけにステンレス製たわしを用いたことによる元素濃度への影響はなかったと考えられる。

Fe、Cr および Ni 以外の元素についてはステンレス製鍋の一般的な原料ではないが、最高でも 10 ng/mL 以下の低濃度で検出された。いずれの元素とも酢酸、酢酸・加熱および傷つけ処理による大幅な濃度変化は見られなかった。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ステンレス製鍋の原料の純度、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。

本研究でステンレス製鍋から溶出された元素について、現在明らかになっている各元素の毒性に基づいて設定されている摂取上限値と本研究の溶出液を摂取した場合の摂取量を比較した。表 12 にステンレス製鍋における傷つけ後処理水 (d、e、f) を摂取した場合に、許容上限値に対して何分の 1 の摂取になるかを示した。超純水を入れて放置した d 処理水はヒトが 1 日に飲用するおおよその水分量である 2L を摂取した場合を仮定した。酢酸を用いた e および f 処理水は食酢と同等の 4% 酢酸であるため、全国食酢協会中央会が推計した平成 22 年の「食酢の生産実績」の生産合計数 (411,900 キロリットル) を国

表12 ステンレス製鍋における傷つけ後処理水(d、e、f) 摂取時の許容上限値に対する元素摂取量の割合

元素	B	Al	Cr	Mn	Fe
d 超純水、20℃ 24h	-----	-----	$\frac{1}{14}$	$\frac{1}{550,000}$	$\frac{1}{420}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	-----	-----	$\frac{1}{1,600}$	-----	$\frac{1}{50,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	-----	-----	$\frac{1}{490}$	$\frac{1}{120,000}$	$\frac{1}{8,700}$
比較に用いた値	許容上限摂取量 (アメリカ) 20mg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 1mg/kg/週	耐容摂取量 (WHO) 250μg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 11mg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 50mg/日

元素	Ni	Cu	Zn	As	Se
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{460}$	-----	$\frac{1}{30,000}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1,400}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{84,000}$	-----	$\frac{1}{7,300,000}$	$\frac{1}{90,000}$	$\frac{1}{250,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{9,600}$	$\frac{1}{1,500,000}$	$\frac{1}{600,000}$	$\frac{1}{51,000}$	$\frac{1}{252,000}$
比較に用いた値	耐容一日摂取量 (WHO) 0.005mg/kg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 10mg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 40mg/日	無作用量 (アメリカ) 0.8μg/kg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 280μg/日

元素	Mo	Cd	Sb	Pb	U
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{10,000}$	$\frac{1}{1,800}$	$\frac{1}{13,000}$	$\frac{1}{5,000}$	$\frac{1}{340}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{160,000}$	$\frac{1}{400,000}$	$\frac{1}{2,000,000}$	$\frac{1}{480,000}$	$\frac{1}{60,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{150,000}$	$\frac{1}{250,000}$	$\frac{1}{1,000,000}$	$\frac{1}{180,000}$	$\frac{1}{37,000}$
比較に用いた値	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 550μg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 7μg/kg/週	耐容一日摂取量 (WHO) 6μg/kg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 25μg/kg/週	耐容一日摂取量 (WHO) 0.6μg/kg/週

d 処理水については1日2L摂取した場合、e 処理水およびf 処理水については1日9 mL摂取した場合を仮定した。

-----: 溶出試験において検出しなかったため値なし。

民1人当たり・1日当たりに換算し、1日9 mL摂取した場合を仮定し、検討した。d 処理水を1日2 L摂取した場合のCrが最も上限値に近く、WHOの設定している耐容摂取量(250 μg/日)の14分の1の摂取となることがわか

った。e 処理水を 1 日 9 mL 摂取した場合の Zn は耐容上限値（40 mg/日）の 7,300,000 分の 1 で最も低値であった。本研究でステンレス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、ステンレス製鍋の通常の調理での使用条件では、元素の溶出による急性・慢性曝露による健康影響が生じるおそれは少ないことが示されたと考えられた。

3. アルミニウム製鍋

本研究に用いたアルミニウム製鍋について、15 種微量元素濃度を ICP-MS で分析したところ、各試験溶液中に多種の微量元素が検出された。本研究で使った ICP-MS は元素に対し高感度であるため、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た。

本研究で用いたアルミニウム製鍋は、アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金製である。結果で示した通り、本研究における Al 濃度は a から f の全ての処理条件において、他の元素に比べ最も高値を示し、主原料である Al は酸および加熱によって比較的容易に高濃度に溶出することが分かった。酢酸・沸騰処理を行った c 処理および f 処理後のアルミニウム鍋は鍋表面が白っぽく変化したことが目視によっても確認できた (Fig. 10)。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含まれており、展性・延性に富み、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³⁾。Al 合金は、Cu、Mn などを含み、軽量で強度が高いため広い用途で用いられている。Al は、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 30~50 mg）存在している^{3,21,24)}。現在まで Al の必須性につ

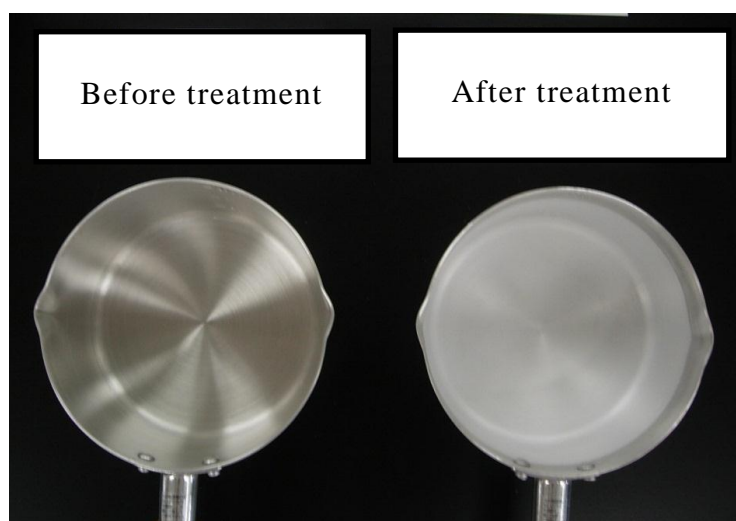


Fig. 10 The Aluminum cookwares, which ware before and after 4% acetic acid, boiling treatment

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）、パーキンソン病が起ることが知られている^{3,56)}。また、Al 過剰症である可能性が疑われてきた最も有名な疾病としてアルツハイマー病がある⁷¹⁻⁷³⁾。初めは、Al 摂取量とアルツハイマー病の関係について関連があるとされ、多くの研究・報告がなされた⁴⁻¹¹⁾。しかし、アルツハイマー病の発症メカニズムが生化学的、分子生物学的に解明されはじめ、関連性を否定する報告が多くなり、1997年にWHOによりアルツハイマー病の原因がAlである確かな根拠はないと結論されている^{3,57-59)}。しかし、以前に行われた疫学調査によりアルツハイマー病の発症率とAlの摂取量に明らかな相関性があったことから、Alがアルツハイマー病の主要な原因でないにしても、他の要因と複合的に作用している可能性は否定できないとする研究者もあり、更なる研究も行われている^{14,15,74)}。

食品を介してのAlの摂取量は一般に4~52 mg/日と変動が大きいと述べられている²⁴⁾。本研究において酢酸および加熱・沸騰処理による濃度増加が認められており、このことがAl摂取量の大きな変動幅に影響する一要因となることも考えられる。JECFA (FAO/WHO 合同食品添加物専門家委員会) では2006年まで暫定的週間耐容摂取量を7 mg/kg/週と設定していたが、繁殖系および発達神経系に対しより低い摂取量により健康影響がある可能性があることから、2006年に1 mg/kg/週に引き下げた。1日当たりの摂取量は食事内容により変動するが、体重50 kgの人で約7 mg/日となる。本研究結果において酢酸・沸騰処理水中のAl濃度は960,000 ng/mLと高濃度であり、本溶液を約7 mL 飲むことによって耐容摂取量と同等の摂取量となる。以上のことより、使用方法や食事の条件によっては暫定的週間耐容摂取量を超えてAlを摂取する可能性があると考えられる。一般にアルミニウム製鍋は、酸性下では使用しないよう注意が促されている。しかし、このことが十分に理解されていない場合、酢などのような酸性溶液と接触し、溶出する高濃度のAlを取り込む可能性があるため、行政、製造所においてはこのような状況を一般の人々に対して注意を喚起すべきである。また、ヒトにおけるAlの代謝は十分に解明されておらず、

腎機能に障害のある者や、排泄機能が完成していない乳児では、体内に Al が蓄積する傾向があるので注意が必要である³⁾。食事以外に医薬品の服用により Al が摂取されることが知られている。医薬品に含まれる Al は、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムなどの成分として多くの胃腸薬などに含まれており、1 日分の服用により 100mg 以上の Al を摂取することとなり、暫定的週間耐容摂取量を超えることとなる。ただし、使用上の注意として、「透析療法を受けている人は服用してはいけない」「腎臓病の人は服用前に医師または薬剤師に相談する必要がある」「長期連用をしないこと」の内容が記されており、腎機能障害者の Al 摂取や長期的な Al 摂取は避ける必要があるとされている。

松島らはアルマイトボールとハウロウ引きボールについて、新品のものと溶出を反復したボールから溶出する Al 濃度を測定しており、新品は反復溶出したボールより明らかに濃度が高かったと報告している⁵⁰⁾。その報告の中で新品の調理器具は使用に先立ち食酢などを満たして 2～3 日間放置し、ある程度 Al を溶出させた後に使用し、Al の摂取を低下させることが望ましいと述べている。また、長期の使用によって表面が侵されたり傷がつくことにより Al の溶出が増加することが予想されたが、本実験の傷つけ処理ではその影響は認められなかった。

Al 以外の元素については、Al のように高濃度ではないが検出され、超純水処理に比べ酢酸・沸騰処理により高濃度に溶出した ($p<0.01$)。Mn、Fe、Ni、Cu、Zn は一般的な Al 合金の材料として用いられているため、鍋表面から溶出したと考えられる。その他の元素については、1000 ng/mL 以下の低濃度で検出された。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、鍋の原料の不純物や汚れなどが試験溶液中に溶出したと推察される。これらの元素が原料の不純物によるものか外環境から付着した汚れによるものかについては、当該アルミニウム製鍋の原料の純度、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る。

本研究でアルミニウム製鍋から溶出された元素について、現在明らかになっている各元素の毒性に基づいて設定されている摂取上限値と本研究の溶出液

を摂取した場合の摂取量を比較した。表 13 にアルミニウム製鍋における傷つけ後処理水（d、e、f）を摂取した場合に、許容上限値に対して何分の 1 の摂取になるかを示した。超純水を入れて放置した d 処理水はヒトが 1 日に飲

表13 アルミニウム製鍋における傷つけ後処理水(d、e、f)摂取時の許容上限値に対する元素摂取量の割合

元素	B	Al	Cr	Mn	Fe
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{7,700}$	$\frac{1}{56}$	—————	$\frac{1}{680}$	$\frac{1}{530}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{1,200,000}$	$\frac{1}{130}$	—————	$\frac{1}{25,000}$	$\frac{1}{56,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{2,100}$	$\frac{7}{5}^*$	$\frac{1}{51}$	$\frac{1}{370}$	$\frac{1}{560}$
比較に用いた値	許容上限摂取量 (アメリカ) 20mg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 1mg/kg/週	耐容摂取量 (WHO) 250 μ g/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 11mg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 50mg/日

元素	Ni	Cu	Zn	As	Se
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{700}$	$\frac{1}{500,000}$	$\frac{1}{140,000}$	$\frac{1}{330}$	$\frac{1}{470}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{45,000}$	$\frac{1}{30,000,000}$	$\frac{1}{3,000,000}$	$\frac{1}{90,000}$	$\frac{1}{250,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{1,400}$	$\frac{1}{56,000}$	$\frac{1}{21,000}$	$\frac{1}{260}$	$\frac{1}{3,800}$
比較に用いた値	耐容一日摂取量 (WHO) 0.005mg/kg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 10mg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 40mg/日	無作用量 (アメリカ) 0.8 μ g/kg/日	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 280 μ g/日

元素	Mo	Cd	Sb	Pb	U
d 超純水、20℃ 24h	$\frac{1}{760}$	$\frac{1}{1,600}$	$\frac{1}{3,800}$	—————	$\frac{1}{150}$
e 4%酢酸、20℃ 24h	$\frac{1}{200,000}$	$\frac{1}{190,000}$	$\frac{1}{750,000}$	$\frac{1}{60,000}$	$\frac{1}{30,000}$
f 4%酢酸、沸騰 2h	$\frac{1}{240}$	$\frac{1}{3,500}$	$\frac{1}{23,000}$	$\frac{1}{4,500}$	$\frac{1}{280}$
比較に用いた値	耐容上限値 (日本人の食事摂取基準) 550 μ g/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 7 μ g/kg/週	耐容一日摂取量 (WHO) 6 μ g/kg/日	暫定的週間耐容摂取量 (JECFA) 25 μ g/kg/週	耐容一日摂取量 (WHO) 0.6 μ g/kg/週

d 処理水については1日2L摂取した場合、e 処理水およびf処理水については1日9 mL摂取した場合を仮定した。

*: 暫定的週間耐容摂取量の1.4倍

———: 溶出試験において検出しなかったため値なし。

用するおおよその水分量である 2 L を摂取した場合を仮定した。酢酸を用いた e および f 処理水は食酢と同等の 4% 酢酸であるため、全国食酢協会中央会が推計した平成 22 年の「食酢の生産実績」の生産合計数 (411,900 キロリットル) を国民 1 人当たり・1 日当たりに換算し、1 日 9 mL 摂取した場合を仮定し、検討した。先述した通り酢酸・沸騰処理水中の Al 濃度は 960,000 ng/mL と比較的高濃度であり、本溶液を約 7 mL 飲用することによって耐容摂取量と同等の摂取量となる。そのため、1 日 9 mL 摂取した場合は暫定的週間耐容摂取量 (1 mg/kg/週) の 1.4 倍となることが明らかになった。その他の元素項目は許容上限値以下であり、最も上限値に近い f 処理水を 1 日 9 mL 摂取した場合の Cr が WHO の設定している耐容摂取量 (250 μ g/日) の 51 分の 1 の摂取であり、e 処理水を 1 日 9 mL 摂取した場合の Cu は耐容上限値 (10 mg/日) の 30,000,000 分の 1 で最も低値であった。本研究でアルミニウム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、アルミニウム製鍋を酸性下で使用しないなどの使用方法を理解した上での通常の調理での使用条件では、元素の溶出による急性・慢性曝露による健康影響が生じるおそれは少ないことが示されたと考えられた。

第 V 章 総括

現在微量元素の生体への影響については多くの報告がされており、必須性、生理作用、有害性が明らかにされつつある。今後、微量元素とヒトの健康との関係が注目され、現在の研究レベルでは明らかにされていない超微量元素の生理作用についても明らかになっていくことが予想される。本論文ではホウロウ製鍋、ステンレス製鍋、アルミニウム製鍋の 3 種の材質の調理用金属製鍋について、水、酢酸、沸騰および傷つけ処理によって溶出される 15 種微量元素 (B、Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sb、Pb および U) を分析し、溶出された元素について既存の文献を用いて健康への影響を検討した。

本研究において、試験溶液中 15 種微量元素の測定に使用した 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²⁵⁾。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 (ppt レベル) 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。

ホウロウ製鍋について、15 元素中、B、Al、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb、Pb および U が超純水処理と比較して酢酸を用いた処理により溶出増加を示した。そのうち、Al、Zn、Sb、Pb は PIXE 分析により鍋表面の原料中に含まれていることが明らかになり、本研究で用いたホウロウ製鍋 (象牙色) のホウロウ釉薬中に白色および褐色の顔料成分として混合されていた元素が溶出したと考えられた。溶出増加が見られたが原料分析により検出されなかった B、Mn、Ni、Cu、As、Cd および U 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や不純物など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の推察される。本研究で用いたホウロウ製鍋の下地金属である Fe の濃度は酢酸および酢酸・沸騰処理による溶出増加は見られなかった。また、本研究の傷つけ処理によって、下地金属である Fe が溶出することはなかった。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が、本研究における各処理水中の Cd および Pb の濃度は基準値内であった。ホウロウ製鍋は耐食性があり、他の金属製鍋にはない釉薬の特性を生かした美しさがあることから好まれている。特に若い女性から好まれることも多く、乳児の離乳食作りに使われていることもある。本研究で用いた鍋は象牙色であったが、さまざまな色の鍋が販売されており、鮮やかな絵柄が描かれているものもある。その場合、顔料として用いられている元素は本研究と異なり、その元素が溶出する可能性があると考えられる。本研究で溶出された 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、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生じるおそれは少ないと考えられる。ホウロウ製鍋は衝撃を受けると表面が破損しやすく、破損した部分から元素が溶出する可能性があるため、破損したものは使用しない方がよいかも知れない。破損した場合についての溶出試験は今後の課題とする。

ステンレス製鍋については、ステンレス合金の原料である Fe、Cr、Ni が酢酸を用いた処理により高い濃度で溶出したことから、鍋の材質が酸によって溶出したと考えられた。特に原料成分中 74% を占める Fe については他の元素に比べ最も高濃度に溶出した。原料以外の元素については極低濃度の溶出であった。ステンレス製鍋は保温性が高く、丈夫で錆びにくく手入れがしやすいため、多くの家庭で多用されている。本研究で検出された 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、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生じるおそれは少ないと考えられる。

アルミニウム製鍋については、15 元素中、鍋の主原料である Al が全ての処理条件において最も高濃度で溶出し、酢酸・沸騰処理水においては、体重 50kg の者が約 7mL/日摂取した場合 JECFA が定めている暫定的週間耐用摂取量（1 mg/kg/週）と同等になることが明らかになった。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が、過剰症は複数知られている。アルミニウム製鍋は熱伝導率が良く、軽いことから、扱いやすい鍋として広く使用されている。一般にアルミニウム製鍋は酸性下で使用しないよう注意

が促されているが、このことが理解されていない場合、酢などの酸性溶液と接触し、溶出する高濃度の Al を取り込む可能性がある。本研究の結果から、取扱上の注意、特にアルミニウム製鍋の酸性下での使用は避けるなどの周知を徹底することが重要であると考えられた。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生じるおそれは少ないことが示されたが、ヒトにおける Al の代謝は十分に解明されておらず、腎機能に障害のある者や、排泄機能が完成していない乳児では、体内に Al が蓄積する傾向があるので酸性下では使用しないよう注意が必要である。

本研究で用いた 3 種の金属製鍋から溶出された微量元素は、総体的に超純水処理よりも酢酸を用いた処理により高い濃度で溶出する傾向が見られた。その中で統計学的に有意でなかった点については、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。また、本研究に用いた全ての鍋において、傷つけ処理による元素溶出増加は見られなかった。本研究の傷つけ処理により元素が溶出することはなかったが、さらなる傷つけ処理を行った場合や鍋が破損したり錆びた場合の影響に関しては今後の課題とした。

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、原料の不純物などであると推察できるが、その由来を明らかにするためには当該鍋の原料の純度、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。

現在、体を構成する微量元素の重要性が認識されるようになり、生理作用や元素と健康、疾病との関連についての研究が行われている。生命元素に関する研究は、対象が微量でありかつ元素の種類も多く、さらに体内での働きが多彩であるため困難とされてきたが、近年次々と新しい報告がなされている。今後、超微量元素の生理作用、慢性影響、複合摂取による影響が明らかにされていくと考えられる。その中で、調理器具からの微量元素溶出に関するデータは数少ないのが現状である。現在、国際的に調理器具の安全性について注目されてお

り、多種の微量元素の溶出についても着目されている。WHO と FAO により設置されているコーデックス委員会では、現在設定されている Cd と Pb 以外の多種の微量元素についても、規格基準の設定に向けて動き出しているところである。その中で、本研究は衛生学および予防医学に立脚した研究であり、得られたデータは、安全性の検討のための基礎的な資料として要求されている情報として寄与できるものであり、有用なデータであると考えられる。

謝辞

本論文の執筆にあたり、終始御指導、御教授賜りました和洋女子大学大学院総合生活研究科教授 後藤政幸先生、筑波大学名誉教授 加納克己先生に衷心より厚く御礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、御校閲、御指導賜りました和洋女子大学大学院総合生活研究科教授 鬘谷要先生、教授 古畑公先生、教授 松本光先生、女子栄養大学大学院教授 川井英雄先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、試料の原料分析について御協力下さり御指導賜りました独立行政法人放射線医学総合研究所 及川将一先生、武田（本間）志乃先生に感謝の意を表します。

また、多くの励ましのお言葉をくださいました和洋女子大学大学院総合生活研究科の皆様、和洋女子大学家政学群健康栄養学類の先生方、助手・実験助手の皆様に心より感謝申し上げます。

最後に、いつも温かく見守り応援してくれた家族、友人の皆様に心より感謝致します。

参考文献

- 1) 桜井弘, 田中英彦. 生体微量元素. 東京: 廣川書店, 1994 ; 3.
- 2) 桜井弘. 生命元素事典. 東京: オーム社, 2006 ; 2-4.
- 3) 糸川嘉則. ミネラルの事典. 東京: 朝倉書店, 2004 ; 2-4, 18-21, 100, 220-399.
- 4) Martyn CN, Barker DJ, Osmond C, Harris EC, Edwardson JA, Lacey RF.
Geographical relation between Alzheimer' s disease and aluminum in drinking water. The Lancet 1989 ; 1 : 59-62.
- 5) Martyn CN. The epidemiology of Alzheimer' s disease in relation to aluminium.
Ciba Foundation Symposium 1992 ; 169 : 69-79.
- 6) Edwardson JA, Klinowski J, Oakley AE, Perry RH, Candy JM. Aluminosilicates
and the ageing brain: implications for the pathogenesis of Alzheimer' s disease.
Ciba Foundation Symposium 1986 ; 121 : 160-179.
- 7) Krishnan SS, McLachlan DR, Krishnan B, Fenton SS, Harrison JE. Aluminum
toxicity to the brain. Science of the Total Environment 1988 ; 71 : 59-64.
- 8) Daniel P, Perl DP. Relationship of Aluminum to Alzheimer' s Disease.
Environmental Health Perspectives 1985 ; 63 : 149-153.
- 9) Trapp GA, Miner GD, Zimmerman RL, Mastri AR, Heston LL. Aluminum levels
in brain in Alzheimer' s disease. Biological Psychiatry 1978 ; 13 : 709-718.
- 10) Neri LC, Hewitt D. Aluminium, Alzheimer' s Disease, and drinking water.
The Lancet 1991 ; 338 : 390.
- 11) Eichhorn GL. Is there any relationship between aluminum and Alzheimer' s
disease? . Experimental Gerontology 1993 ; 28 : 493-198.
- 12) Hamdy RC. Aluminum toxicity and Alzheimer' s disease. Is there a connection? .
Postgraduate Medicine 1990 ; 88 : 239-240.
- 13) Tomljenovic L. Aluminum and Alzheimer' s Disease: After a Century of
Controversy, Is there a Plausible Link? . Journal of Alzheimer' s Disease
2011 ; 23 : 567-598.

- 14) Virginie R, Daniel C, Helene JG, Jean-Francois D. Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer' s Disease: An 8-year Follow-up Study. American Journal of Epidemiology 2000 ; 152 : 59-66.
- 15) TP Flaten. Aluminium as a risk factor in Alzheimer' s disease, with emphasis on drinking water. Brain Research Bulletin 2001 ; 55 : 187-196.
- 16) Kawahara M. Effects of aluminum on the nervors system and its possible link with neurodegenerative diseases. Journal of Alzheimer' s Disease 2005 ; 8 : 171-182.
- 17) Cooke K, Gould MH. The health effects of aluminium - A review. Journal of the Royal Society of Health 1991 ; 111 : 163-168.
- 18) Becaria A, Campbell A, Bondy SC. Aluminum as a toxicant. Toxicology and Industrial Health 2002 ; 18 : 309-320.
- 19) 後藤政幸. 微量元素欠乏症・過剰症. 臨床検査 2009 ; 53 : 181-183.
- 20) 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.
- 21) 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.
- 22) 田中芳明, 浅桐公男. 生化学的パラメーター—ビタミンとミネラル. 臨床検査 2004 ; 48 : 1009-1015
- 23) 厚生労働省策定. 日本人の食事摂取基準〔2010 年版〕. 東京：第一出版, 2009 ; 218-275
- 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 ; 280-283, 311-317.
- 25) 日本薬学会. 衛生試験法・注解. 東京：金原出版, 2005 ; 410-412, 727-751.
- 26) Masahiro Kawahara, Keiko Konoha, Tetusya Nagata, Yutaka Sadakane. Aluminum and Human Health: Its Intake, Bioavailability and Neurotoxicity. Biomedical research on trace elements 2007 ; 18 : 211-220.

- 27) Linden CH, Hall AH, Kulig KW, Rumack BH. Acute ingestions of boric acid. *Clinical Toxicology* 1986 ; 24 : 269-279.
- 28) Crotty JJ. Acute Iron Poisoning in Children. *Clinical Toxicology* 1971 ; 4 : 615-619.
- 29) 山口正義. 亜鉛の骨形成促進因子としての役割. *衛生化学* 1990;36:85-99.
- 30) Cunnane SC. Zinc. *Clinical and Biochemical Significance*. Boca Raton, FL : CRC Press, 1988
- 31) Olivares M and Uauy R. Copper as an essential nutrient. *The American Journal of Clinical Nutrition* 1996 ; 63 : 791-796.
- 32) Gubler CJ, Lahey ME, Chase MS, Cartwright GE and Wintrobe MM. Studies on copper metabolism. III. The metabolism of iron in copper deficient swine. *Blood* 1952 ; 7 : 1075-1092.
- 33) Fujii T, Okuno T, Ito M, Kaji M, Mutoh K, Mikawa H and Saida K. Non-Menkes-type copper deficiency with regression, lactic acidosis, and granulocytopenia. *Neurology* 1991 ; 41 : 1263-1266.
- 34) Karan S and Pathak A. Systemic bone disease associated with low serum copper levels in preterm low-birth weight twin infants. *Indian Pediatrics* 1975 ; 12 : 903-906.
- 35) Allen TM, Manoli A II and LaMont RL. Skeletal Changes Associated with Copper Deficiency. *Clinical Orthopaedics & Related Research* 1982 ; 168 : 206-210.
- 36) Friedman BJ, Freeland-Graves JH, Bales CW, Behmardi F, Shorey-Kutschke RL, Willis RA, Crosby JB, Trickeet PC and Houston SD. Manganese balance and clinical observations in young men fed a manganese-deficient diet. *The Journal of Nutrition*.1987 ; 117 : 133-143.
- 37) Raily C. *Selenium in Food and Health*. London : Blackie Academic & Professional, 1986 ; 86-91.

- 38) Gerhardsson L, Lundstrom NG, Nordberg G and Wall S. Mortality and lead exposure: a retrospective cohort study of Swedish smelter workers. *British Journal of Industrial Medicine* 1986 ; 43 : 707-712.
- 39) Jeejeebhoy KN, Chu RC, Marliss EB, Greenberg GR, Bruce-Robertson A. Chromium deficiency, glucose intolerance, and neuropathy reversed by chromium supplementation, in a patient receiving long-term total parenteral nutrition. *The American Journal of Clinical Nutrition* 1977 ; 30 : 531-538.
- 40) Abumrad NN, Schneider WR, Steel D, Rogers LS. Amino acid intolerance during prolonged total parenteral nutrition reversed by molybdate therapy. *The American Journal of Clinical Nutrition* 1981 ; 34 : 2551-2559.
- 41) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長. 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
- 42) 河村葉子, 高谷幸, 伊藤弘一, 六鹿元雄, 高野忠夫. 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.
- 43) 河村葉子, 六鹿元雄, 小川正, 松崎克彦, 高谷幸, 伊藤弘一, 高野忠夫. 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.
- 44) Horiguchi S, Kurono T, Teramoto K. Amounts of lead detected from household articles in elution tests. *Osaka City Medical Journal* 1982 ; 28 : 49-58.
- 45) Horiguchi S, Kurono T, Teramoto K. Elution tests for metals on household articles in elution tests. *Osaka City Medical Journal* 1983 ; 29 : 145-154.
- 46) 石綿肇, 井上たき子, 山田隆, 谷村顕雄. 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.
- 47) 井上たき子, 石綿肇, 山田隆, 谷村顕雄. 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.
- 48) 吉田令子, 渡辺悠二, 佐藤慶一, 遠藤英美. 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.

- 49) 石綿肇, 井上たき子, 山崎荘, 山本都, 酒井あや子. 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.
- 50) 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.
- 51) 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.
- 52) 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.
- 53) 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.
- 54) 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.
- 55) 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.
- 56) Alfray AC, LeGendre GR, Kaehny WD. The dialysis encephalopathy syndrome. Possible aluminum intoxication. The New England Journal of Medicine 1976 ; 294 : 184-188.
- 57) World Health Organization. The International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria No.194 1997 : 11-12.
- 58) Marcus DL, Wong S, Freedman ML. Dietary aluminum and Alzheimer's disease. Journal of Nutrition for the Elderly 1992 ; 12 : 55-61.

- 59) Lindsay J, Laurin D, Verreault R, Hébert R, Helliwell B, Hill GB, McDowell I. Risk factor for Alzheimer's disease: a prospective analysis Canadian Study of Health and Aging. *American Journal of Epidemiology* 2002 ; 156 : 445-453.
- 60) 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.
- 61) Jing Ping LI, Takashi AKIBA, Fumiaki MARUMO. Long - term, Low - dose, Cadmium -induced nephropathy with renal osteopathy in ovariectomized rats. *The Journal of Toxicological Sciences* 1997 ; 22 : 185-198.
- 62) Takashi Umemura. Experimental reproduction of itai-itai disease, a chronic cadmium poisoning of humans, in rats and monkeys. *Japanese journal of veterinary research* 2000 ; 48 : 15-28.
- 63) Keiko Aoshima. Recent Advances in Studies of Itai-itai Disease. *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health* 1997 ; 43 : 317-330.
- 64) Umemura Tadashi, Yumi Wako. Pathogenesis of Osteomalacia in Itai-itai Disease. *Journal of Toxicologic Pathology* 2006 ; 19 : 69-74.
- 65) 阿部光範. 地球環境と素材—ステンレス ステンレスの基礎. キッチン・バス工業会会報 1999 ; 55 : 172.
- 66) 加藤碩. 地球環境と素材—ステンレス リサイクルが容易なステンレス鋼. キッチン・バス工業会会報 2001 ; 65 : 166.
- 67) Wang YY, Chen CM, Wang FZ, Jia M, Wang KA. Effects of nutrient fortified complementary food supplements on anemia of infants and young children in poor rural of Gansu. *Biomedical and Environmental Sciences* 2009 ; 22 : 194-200.
- 68) Méndez Estrada, R. O., Pacheco, B., Noriega Verdugo, H., Quihui, L., Morales, G., Valencia J., M. E.. Prevalence of iron deficiency and iron deficiency anemia in pregnant adolescents from northwest Mexico. 2007-2008. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 2009 ; 59 : 147-151.

- 69) Haidar JA, Pobocik RS. Iron deficiency anemia is not a rare problem among women of reproductive ages in Ethiopia: a community based cross sectional study. BMC Blood Disorders 2009 ; 9 : 7.
- 70) 日本臨牀社. 広範囲 血液・尿化学検査 免疫学的検査—その数値をどう読むか— 62 巻 増刊号 12. 大阪 : 日本臨牀社 ; 288-294.
- 71) 川原正博, 黒田洋一郎. 化学総説 微量金属の生体作用. 東京 : 学会出版センター, 1995 ; 107-119.
- 72) J. Savory, R. B. Martin, O. Ghribi, M. M. Herman. Heavy Metals in the Environment. New York : Marcel Dekker, 2002 ; 309-348.
- 73) 内藤裕史. 中毒百科. 東京 : 南江堂, 2002 ; 94-98.
- 74) Frisardi V, Solfrizzi V, Capurso C, Kehoe PG, Imbimbo BP, Santamato A, Dellegrazie F, Seripa D, Pilotto A, Capurso A, Panza F. Aluminum in the diet and Alzheimer's disease: from current epidemiology to possible disease-modifying treatment. Journal of Alzheimer's Disease 2010 ; 20 : 17-30.

研究業績一覧

[本論文に関する業績]

I 有審査原著論文

- 1) Analysis of Trace Elements Eluted from Aluminum Pans and Evaluation of Their Effects on Human Health : Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO. Medicine and Biology, 156 (5), 263-269, 2012. (Received: Feb/22/2012, Accepted: Mar/2/2012)
- 2) Analysis and Evaluation of Trace Elements Eluted from Stainless-Steel Cookware by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO. Medicine and Biology, 155 (9), 588-594, 2011. (Received: Jun/29/2011, Accepted: Jul/20/2011)
- 3) 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. 日本衛生学雑誌, 66 (3), 600-607, 2011. (受付 : 2010 年 4 月 14 日, 受理 : 2011 年 3 月 11 日)
- 4) アルミニウム製鍋における水, 酢酸および沸騰処理溶液中の 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— : 間中友美, 後藤政幸, 加納克己. 和洋女子大学紀要, 50, 21-30, 2010. (2010 年 3 月)

II 国際会議発表

- 1) Fifteen trace elements in eluate from aluminum and enamel cookware using ICP-MS : Y. Manaka, M. Gotoh, K. Kano, Y. Asano. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (HAWAII), December 16, 2010.

Ⅲ 国内学会発表

- 1) ホウロウ製鍋から溶出される微量元素の分析と健康への影響評価：間中友美，後藤政幸，加納克己，浅野優，大坂詩織．第 70 回日本公衆衛生学会総会（秋田），58（10）特別付録，487，2011 年 10 月 21 日．
- 2) アルミニウム製鍋から溶出される微量元素—ICP-MS を用いた分析—：間中友美，後藤政幸，加納克己，浅野優，古畑公，登坂三紀夫．第 69 回日本公衆衛生学会総会（東京），57（10）特別付録，548，2010 年 10 月 29 日．

[その他の業績]

I 有審査原著論文

- 1) Practice of Dietary Habits Related to Prevention of Cancer: Analysis in Terms of Gender and Age Group : Katsumi KANO, Yumi MANAKA, Yoshimi HAYASHIHARA, Masayuki GOTOH, Tadashi FURUHATA, Fumie OKADA, Sayuri KODAMA. *Medicine and Biology*, 155 (12), 899-904, 2011.
- 2) 更年期女性と潜在性微量栄養素の欠乏状態—食事の多彩性と食事の「質」の評価—：児玉小百合，古畑公，本田佳代子，登坂三紀夫，間中友美，加納克己，中村桂子．*医学と生物学*，155 (10)，661-669，2011.
- 3) 湧水中の 15 種微量元素・金属濃度の降雨による変動：間中友美，後藤政幸．*和洋女子大学紀要*，49，37-44，2009

II 国際会議発表

- 1) Effects of rainfall on the concentration of fifteen trace elements in spring water samples : M. Gotoh, Y. Manaka, T. Furuhashi, M. Tosaka, Y. Asano. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (HAWAII), December 16, 2010.

III 国内学会発表

- 1) がん予防に関連した食生活の実行度—性・年齢階級別分析—：加納克己，間中友美，後藤政幸，林原好美，古畑公，登坂三紀夫，本田佳代子，岡田文江，浅野優，大坂詩織．第 70 回日本公衆衛生学会総会（秋田），58 (10) 特別付録，470，2011 年 10 月 20 日．
- 2) 沸騰処理による水中 10 種ピレスロイド系殺虫剤の除去：大坂詩織，後藤政幸，浅野優，間中友美，加納克己，古畑公，登坂三紀夫，若本ゆかり，中西裕美子．第 70 回日本公衆衛生学会総会（秋田），58 (10) 特別付録，489，2011 年 10 月 21 日．

- 3) 家庭用浄水カートリッジによる水中ピレスロイド系殺虫剤の除去：浅野優，後藤政幸，間中友美，加納克己，大坂詩織．第 70 回日本公衆衛生学会総会（秋田），58（10）特別付録，489，2011 年 10 月 21 日．
- 4) 9 種類国外産穀類および雑穀類中の 57 種残留農薬：浅野優，後藤政幸，間中友美，荒巻輝代，若本ゆかり，中西裕美子．第 69 回日本公衆衛生学会総会（東京），57（10）特別付録，548，2010 年 10 月 29 日．
- 5) がん予防に関連した食生活：一次予防としての実行度：加納克己，間中友美，後藤政幸，浅野優，登坂三紀夫，古畑公，林原好美．第 69 回日本公衆衛生学会総会（東京），57（10）特別付録，524，2010 年 10 月 29 日．
- 6) がん予防に関連した生活習慣についての調査結果：加納克己，間中友美，後藤政幸，古畑公．第 75 回民族衛生学会総会（北海道），76 付録，158-159，2010 年 9 月 26 日．
- 7) 健康に関連した生活習慣調査票の開発とそれを用いたポスティングによる調査の試み：加納克己，間中友美，後藤政幸．第 74 回民族衛生学会総会（京都），75 付録，58-59，2009 年 11 月 12 日．
- 8) 湧水中の 15 種微量元素・金属の降雨による変動：間中友美，古畑公，登坂三紀夫，荒巻輝代，若本ゆかり，中西裕美子，後藤政幸．第 68 回日本公衆衛生学会総会（奈良），56（10）特別付録，636，2009 年 10 月 23 日．
- 9) ICP-MS 法による水道水および湧水中の 15 種微量元素・金属の一斉分析：間中友美，古畑公，登坂三紀夫，荒巻輝代，若本ゆかり，中西裕美子，後藤政幸．第 67 回日本公衆衛生学会総会（福岡），55（10）特別付録，639，2008 年 11 月 5 日．

参考資料

ガラス製、陶磁器製又はホウロウ引きの器具又は容器包装の材質別規格

(食品、添加物等の規格基準の一部改正について(別添1))⁴¹⁾

ガラス製の器具又は容器包装

区分			Cd	Pb
液体を満たすことのできない試料又は液体を満たしたときにその深さが2.5cm未満である試料			0.7 μ g/cm ²	8 μ g/cm ²
液体を満たしたときにその深さが2.5cm以上である試料	加熱調理用器具以外のもの	容量 600 ml未満	0.5 μ g/cm ²	1.5 μ g/cm ²
		容量 600 ml以上3 L未満	0.25 μ g/cm ²	0.75 μ g/cm ²
		容量 3 L以上	0.25 μ g/cm ²	0.5 μ g/cm ²
	加熱調理用器具		0.05 μ g/cm ²	0.5 μ g/cm ²

ガラス製の器具又は容器包装

区分			Cd	Pb
液体を満たすことのできない試料又は液体を満たしたときにその深さが2.5cm未満である試料			0.7 μ g/cm ²	8 μ g/cm ²
液体を満たしたときにその深さが2.5cm以上である試料	加熱調理用器具以外のもの	容量 600 ml未満	0.5 μ g/cm ²	2 μ g/cm ²
		容量 600 ml以上3 L未満	0.25 μ g/cm ²	1 μ g/cm ²
		容量 3 L以上	0.25 μ g/cm ²	0.5 μ g/cm ²
	加熱調理用器具		0.05 μ g/cm ²	0.5 μ g/cm ²

ホウロウ引きの器具又は容器包装

区分			Cd	Pb
液体を満たすことのできない試料又は液体を満たしたときにその深さが2.5cm未満である試料	加熱調理用器具以外のもの		0.7 μ g/cm ²	8 μ g/cm ²
	加熱調理用器具		0.5 μ g/cm ²	1 μ g/cm ²
液体を満たしたときにその深さが2.5cm以上である試料	容量3 L以上のもの		0.5 μ g/cm ²	1 μ g/cm ²
	容量3 L未満のもの	加熱調理用器具以外のもの	0.07 μ g/cm ²	0.8 μ g/cm ²
		加熱調理用器具	0.07 μ g/cm ²	0.4 μ g/cm ²

〈15 種微量元素の代謝・機能および欠乏症・過剰症〉^{2,3,25)}

・ B (ホウ素)

代謝・機能：体内での働きについては明確になっていない。経口摂取されたうち 90%程度が吸収され、そのうち約 95%が尿、約 4%が糞便から排泄される。

欠乏症：脳波の変化、傾眠傾向、注意力、記憶力の低下などの異常が起こる。

過剰症：食欲不振、消化器障害、皮膚炎、傾眠、血圧低下などの中毒症状の報告がある。

・ Al (アルミニウム)

代謝・機能：摂取された Al の 99%はそのまま排泄される。主に肺と骨に存在する。加齢とともに体内 Al 蓄積量は増加する。

欠乏症：必須性について証明されていないので、ないと考えられている。

過剰症：透析脳症。腎機能に障害のある透析患者において、行動異常、言語障害、ミオクロヌスなどの症状が徐々に出現する。神経毒性症状。

・ Cr (クロム)

代謝・機能：糖代謝（血糖値、耐糖能、エネルギー利用、呼吸商、血清中の遊離脂肪酸濃度）、コレステロール代謝、結合組織代謝、タンパク代謝、体重、末梢神経障害などに関係している。

欠乏症：耐糖能異常、成長障害、短命、脂質・タンパク代謝異常、角膜疾患、動脈硬化

過剰症：呼吸器と皮膚に中毒症状が発生する。呼吸器障害としては、急性暴露によりくしゃみ、鼻汁、流涙、鼻閉塞感、灼熱感、粘膜の腫張や充血などの刺激症状が見られ、高濃度で気管支炎や喘息、遅発性肺水腫を呈する。慢性暴露では鼻中隔の潰瘍や穿孔が見られる。皮膚障害としては、粉塵やミストの付着により接触性皮膚炎を呈する。接触性皮膚

炎、外傷などがある皮膚表面に付着するとクロム潰瘍が形成される。

・ Mn (マンガン)

代謝・機能：ピルビン酸カルボキシラーゼやスーパーオキシドジスムターゼの構成成分として必須。多くの酵素の非特異的補酵素として多くの生化学反応に関与。結合組織と骨の形成、内耳の発育、耐糖能、生殖能、脂質代謝、成長および脳機能への関与が報告されている。

欠乏症：ヒトにおいては証明が得られていないが、多くの種属で成長障害、骨格異常、耐糖能障害、生殖機能の障害および低下、胎児期の内耳発育異常、新生児の運動失調などがある。

過剰症：マンガン中毒により精神障害、さらにパーキンソン病に似た神経障害を起こす。発症は緩徐で、無欲状態、食欲不振、脱力、精神障害として無意味な笑い、多幸症、衝動的行動などの精神運動異常、不眠、傾眠状態、頭痛、下肢痙攣、性欲亢進と低下、射精障害、発語障害、仮面様顔貌、歩行や平衡の拙劣化、小字症、筋剛直などが見られる。他の特徴的な症状として肺炎、肺臓炎がある。

・ Fe (鉄)

代謝・機能：あらゆる生物に必要であると考えられている。赤血球のヘモグロビン、筋肉中のミオグロビンや各種酵素の構成成分で、酸素貯蔵体、呼吸酵素として働く。成人における鉄の腸管吸収はきわめてわずかで、食物中の鉄の大部分は糞中にそのまま排泄される。

欠乏症：貧血、消化管に病変が起こる。皮膚がもろくなり、スプーン様爪が起こる。

過剰症：急性中毒により、嘔吐、昏睡、発熱、肺炎、ショック、痙攣が起こり死亡することもある。慢性中毒では、貯蔵鉄の増加するヘモシデローシスが起こる。過剰な鉄の著しい蓄積により臓器に障害が起きるヘモクロマトーシスとなる。主に障害を受ける臓器として肝臓が有名であ

る。ヘモクロマトーシスにより、全身倦怠感、衰弱、関節痛、腹痛、インポテンス、不眠、呼吸困難などの症状が起こる。

・Ni（ニッケル）

代謝・機能：RNA の構造を安定化する役割を担っている。また、リボソームの構造を維持する働きをもっている。Fe 吸収促進、酵素の活性化、ホルモン作用、色素代謝、グリコーゲン代謝の促進などに関与している。さまざまな酵素を活性化する。

欠乏症：ヒトの報告はない。ラットでは成長抑制、血糖低下、血中カルシウム、鉄、亜鉛の減少が見られ、栄養障害や皮膚症状を認めることがある。

過剰症：ニッケルカルボニルにより前頭部痛、眩暈、悪心、嘔吐、胸部圧迫痛、次いで咳、多呼吸、チアノーゼが生じ、胃腸症状や激しい衰弱が見られることがある。また、金属ニッケルにより呼吸器系ガンの発生率が高いという報告がある。

・Cu（銅）

代謝・機能：銅結合たんぱく質の機能発現に必須である。多数の酵素の活性中心に存在。乳児の成長、組織の防御機構、骨強度、赤血球や白血球の成熟、鉄輸送、コレステロールや糖代謝、心筋収縮、脳の発育に関与している。

欠乏症：鉄欠乏症類似の銅欠乏性貧血が発生する。また、呼吸器系には肺気腫、中枢神経の異常、骨異常、毛髪、皮膚への色素沈着などが見られる。

過剰症：急性銅中毒として、金属味、上腹部痛、嘔吐、下痢などを主徴とする。重度の場合は溶血性貧血および循環虚脱を起こす。

・Zn（亜鉛）

代謝・機能：約 200 種類の酵素の構成成分や補酵素として働く。抗酸化機能を有すること、遺伝情報の発現に関するたんぱくのほとんどが亜鉛

含有のたんぱくであることが明らかにされ、重要性が増している。

欠乏症：成長遅延、味覚などの感覚機能異常、皮膚障害、性機能不全、免疫不全などが見られる。

過剰症：急性中毒として、神経症状、嘔吐や消化器系疾患、腎臓・脾臓障害、貧血などが見られている。

・As（ヒ素）

代謝・機能：ヒ素の毒作用は細胞毒であり、酵素活性阻害を発生させる。ヒ素化合物は消化管や呼吸器系から吸収され、消化管からの吸収率は約 90% と高い。

欠乏症：必須性は証明されていない。

過剰症：急性中毒の症状として悪心、嘔吐、その後腹痛、下痢、血圧低下、心電図異常、咽頭部乾燥感、白血球減少、そして重症者は肝機能障害、下肢の末梢神経炎が認められる。慢性中毒の症状は腹部・躯幹部に色素沈着と色素脱色が認められる。次いで手掌や足底部の角化症、ボーエン病・皮膚がんである。末梢神経炎や循環器障害などもある。

・Se（セレン）

代謝・機能：含セレンたんぱく質として生理機能にかかわる。過酸化水素や過酸化物を還元するグルタチオンペルオキシターゼ（GPX）の活性中心を構成する重要な抗酸化性物質。

欠乏症：中国北東部に古くから知られていた風土病である克山病（心筋障害）が有名である。また、カシン-ベック病は中国東北部やシベリアの一部で認められる骨関節症であり、セレン欠乏の関与が推定されている。

過剰症：セレン中毒として脱毛、爪の変形、う歯の増加などの症状がある。

・ Mo (モリブデン)

代謝・機能：キサンチンオキシターゼ、アルデヒドオキシターゼや亜硫酸オキシターゼなどの酵素の活性中心に存在している。

欠乏症：尿酸代謝障害、神経過敏、昏睡、頻脈、頻呼吸などの神経症状の発生が報告されている。

過剰症：他の重金属に比べて比較的毒性は弱いですが、急性中毒になると下痢を伴う胃腸障害を起こし、昏睡状態になり、心不全により死まで至ることがある。

・ Cd (カドミウム)

代謝・機能：呼吸器からは吸入された Cd の 5～20%が肺に沈着し、そのうち 50～100%は血液中に吸収される。また、消化管からは 6%程度吸収する。体内に吸収された Cd は全身の各臓器に運ばれ、蓄積する。

欠乏症：現在のところ見られない。

過剰症：急性影響として、吸入により咽頭部刺激感、その後呼吸困難、咳、喘鳴、胸痛、悪感、ふるえなどの症状をきたし、重症では心肺機能不全で死亡する。軽症では間質性肺炎、肺浮腫となる。経口暴露により悪心、嘔吐、腹痛、下痢を生じ、重症ではショック状態となる。慢性中毒としては腎臓の近位尿細管障害が特徴的である。また、呼吸器疾患、骨粗鬆症と骨軟化症、貧血、発がん性が見られる。

・ Sb (アンチモン)

過剰症：経口中毒により、激しい嘔吐、粘膜壊死、下痢、体温低下、呼吸数低下が見られる。慢性経口中毒ではタンパク尿、黄疸、心・肝・腎障害が見られる。非経口投与では、呼吸困難、体重低下、脱毛、心筋障害、ひ腫、腎炎、皮膚発疹、赤血球増加、白血球減少などが見られる。

・ Pb（鉛）

代謝・機能：ヒトにおいて、必須元素である可能性が推定されているが、日常的に鉛を摂取しているため、証明は非常に困難である。成人では経口摂取した約 10%、呼吸器からは吸入された 30%が吸収される。吸収された Pb は最終的に骨に蓄積する。

欠乏症：実験動物において貧血、成長障害が認められたが、ヒトにおいては明らかでない。

過剰症：多臓器に障害をもたらす、多彩な臨床症状を示す。ポルフィリン代謝障害および貧血、神経障害、動脈硬化および腎障害、発がん性、生殖毒性が見られる。

・ U（ウラン）

代謝・機能：平均的な胃腸吸収は 1～2%であり、血液中に現れ、腎臓と骨に蓄積される。

過剰症：主要な毒性として腎障害が報告されている。

ホウロウ製鋼における溶出液中の15元素の濃度(分析データ) a~c

		B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
		(ng/mL)														
a	超純水	E-1	26	0.02	6.8	ND	51	0.05	ND	0.13	0.13	2.4	0.029	0.078	0.031	0.023
	常温24h	E-2	27	0.06	7.1	ND	48	0.08	ND	0.18	0.14	1.3	0.034	0.073	0.027	0.031
		E-3	32	0.03	7.9	ND	48	0.07	ND	0.09	0.13	1.2	0.025	0.078	0.027	0.036
		E-4	29	0.02	7.8	ND	48	0.06	ND	0.15	0.12	1.0	0.025	0.079	0.026	0.033
		E-5	33	0.04	7.6	ND	49	0.07	ND	0.11	0.12	1.0	0.028	0.072	0.027	0.032
		Mean	29	0.03	7.5	ND	49	0.07	ND	0.13	0.13	1.4	0.028	0.076	0.028	0.031
		±SD	3	0.02	0.5		1	0.01		0.04	0.01	0.2	0.004	0.003	0.002	0.005
		CV	0.10	0.49	0.06		0.03	0.17		0.27	0.07	0.11	0.13	0.04	0.06	0.15
		CV(%)	10	49	6.2		2.6	17		27	7.4	11	13	4.3	6.2	15
b	4%酢酸	E-1	4800	2200	2.0	2.4	97	1.7	2.5	11	2.9	0.6	0.57	5.4	7.4	0.28
	常温24h	E-2	5000	2200	1.1	2.1	84	1.7	3.0	12	3.0	1.0	0.64	5.4	8.6	0.25
		E-3	5300	2200	1.7	2.3	95	1.7	3.0	10	2.9	0.7	0.52	5.4	7.5	0.26
		E-4	5600	2300	2.0	3.1	132	2.2	3.1	15	3.1	0.6	0.52	6.5	7.7	0.29
		E-5	5500	2300	1.9	2.3	95	1.6	2.7	10	3.0	0.6	0.50	5.6	7.6	0.26
		Mean	5200	2200	1.8	2.4	100	1.8	2.9	11	3.0	0.7	0.55	5.7	7.8	0.27
		±SD	340	55	0.4	0.4	18	0.2	0.3	2	0.1	0.2	0.06	0.5	0.5	0.02
		CV	0.07	0.03	0.21	0.16	0.18	0.13	0.09	0.17	0.03	0.24	0.10	0.08	0.06	0.06
		CV(%)	6.5	2.5	21	16	18	13	8.9	17	3.2	24	10	8.0	6.4	6.3
c	4%酢酸	E-1	20,000	1400	1.0	2.4	26	1.2	1.0	8.0	4.5	0.5	0.42	23	8.4	0.49
	加熱2h	E-2	22,000	1400	0.8	2.4	26	1.1	1.0	8.6	4.3	0.5	0.45	23	8.2	0.46
		E-3	16,000	1300	1.7	2.1	29	1.1	1.0	7.6	3.3	0.4	0.28	23	6.9	0.34
		E-4	14,000	1300	1.4	2.0	39	1.2	0.9	8.7	3.1	0.7	0.23	28	6.0	0.32
		E-5	19,000	1300	1.2	2.2	24	1.0	0.8	7.8	3.6	0.4	0.33	22	6.7	0.41
		Mean	18,000	1300	1.2	2.2	29	1.1	0.9	8.1	3.8	0.5	0.34	24	7.2	0.41
		±SD	3200	55	0.3	0.2	6	0.1	0.1	0.5	0.6	0.1	0.09	2	1.0	0.08
		CV	0.18	0.04	0.27	0.08	0.21	0.06	0.11	0.06	0.17	0.22	0.27	0.09	0.14	0.19
		CV(%)	18	4.2	27	8.2	21	5.7	11	5.8	17	22	27	8.8	14	19

ホウロウ製銅における溶出液中の15元素の濃度(分析データ) d~f

	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
															(ng/mL)
d 傷つけ後	E-1 2800	ND	7.5	ND	41	0.10	ND	0.003	0.31	0.1	0.82	0.005	4.6	0.017	0.0031
超純水	E-2 2100	ND	7.1	ND	41	0.10	ND	0.003	0.31	0.1	0.76	0.008	4.0	0.015	0.0023
常温24h	E-3 1800	ND	6.2	ND	41	0.04	ND	0.004	0.24	0.1	0.69	0.007	3.3	0.014	0.0055
	E-4 1500	ND	6.4	ND	40	0.13	ND	0.003	0.46	0.1	0.79	0.007	3.5	0.018	0.0011
	E-5 1500	ND	6.4	ND	39	0.15	ND	0.002	0.27	0.1	0.71	0.008	3.7	0.017	0.0029
	Mean 1900	ND	6.7	ND	40	0.11	ND	0.003	0.32	0.1	0.76	0.007	3.8	0.016	0.0030
	±SD 540		0.6		1	0.04		0.001	0.09	0.0	0.05	0.001	0.5	0.002	0.0016
	CV 0.28		0.08		0.02	0.38		0.24	0.27	0.08	0.07	0.15	0.13	0.10	0.53
	CV(%) 28		8.2		2.1	38		24	27	8.2	7.1	15	13	10	53
e 傷つけ後	E-1 1500	470	21	2.1	140	4.5	0.12	9.9	0.27	0.1	0.42	0.030	5.7	1.6	0.15
4%酢酸	E-2 1500	460	16	2.3	130	2.7	0.08	6.1	0.27	0.1	0.42	0.031	5.1	2.5	0.12
常温24h	E-3 1500	500	20	1.9	130	4.1	0.06	5.1	0.26	0.1	0.43	0.026	4.3	1.3	0.12
	E-4 1600	470	17	2.2	170	3.7	0.16	5.7	0.26	0.1	0.53	0.026	4.8	1.2	0.12
	E-5 1600	450	23	2.9	270	5.3	0.08	6.1	0.26	0.1	0.56	0.027	4.6	1.6	0.11
	Mean 1500	470	19	2.3	170	4.1	0.10	6.6	0.26	0.1	0.47	0.028	4.9	1.7	0.12
	±SD 55	19	3	0.4	60	0.9	0.04	1.9	0.00	0.0	0.07	0.002	0.5	0.5	0.02
	CV 0.04	0.04	0.14	0.17	0.35	0.23	0.41	0.29	0.02	0.20	0.14	0.08	0.10	0.30	0.13
	CV(%) 3.7	4.0	14	17	35	23	41	29	1.8	20	14	8.3	10	30	13
f 傷つけ後	E-1 23,000	1200	5.3	2.8	39	1.8	0.25	6.4	6.1	0.2	2.0	0.24	21	8.2	1.8
4%酢酸	E-2 19,000	1200	5.5	2.6	35	1.3	0.20	6.1	5.1	0.2	1.6	0.21	20	7.5	1.5
加熱2h	E-3 22,000	1200	5.0	2.7	29	1.5	0.29	6.1	5.5	0.2	1.6	0.22	18	7.5	1.9
	E-4 20,000	1200	5.5	3.0	49	2.1	0.34	6.4	5.1	0.2	1.6	0.22	19	7.9	1.8
	E-5 22,000	1300	5.6	2.7	44	1.7	0.18	6.5	6.1	0.2	1.4	0.22	19	8.9	2.1
	Mean 21,000	1200	5.4	2.8	39	1.7	0.25	6.3	5.6	0.2	1.6	0.22	19	8.0	1.8
	±SD 1600	45	0.2	0.2	8	0.3	0.06	0.2	0.5	0.0	0.2	0.01	1	0.6	0.2
	CV 0.08	0.04	0.04	0.06	0.20	0.17	0.25	0.03	0.09	0.07	0.14	0.06	0.07	0.07	0.12
	CV(%) 7.6	3.7	4.3	6.4	20	17	25	3.0	8.8	6.6	14	6.0	6.7	7.0	12

ホウロウ製鍋 Mean±SD (n=5) およびCV (%)

							(ng/mL)
		B	Al	Cr	Mn	Fe	
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	29 ± 3 10	0.03 ± 0.02 49	7.5 ± 0.5 6.2	ND	49 ± 1 2.6
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	5200 ± 340 6.5	2200 ± 55 2.5	1.8 ± 0.4 21	2.4 ± 0.4 16	100 ± 18 18
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	18,000 ± 3200 18	1300 ± 55 4.2	1.2 ± 0.3 27	2.2 ± 0.2 8.2	29 ± 6 21
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1900 ± 540 28	ND	6.7 ± 0.6 8.2	ND	40 ± 1 2.1
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1500 ± 55 3.7	470 ± 19 4.0	19 ± 3 14	2.3 ± 0.4 17	170 ± 60 35
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	21,000 ± 1600 7.6	1200 ± 45 3.7	5.4 ± 0.2 4.3	2.8 ± 0.2 6.4	39 ± 8 20
定量下限値		0.02	0.02	0.03	0.01	0.6	
		Ni	Cu	Zn	As	Se	
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.07 ± 0.01 17	ND	0.13 ± 0.04 27	0.13 ± 0.01 7.4	0.17 ± 0.02 11
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.8 ± 0.2 13	2.9 ± 0.3 8.9	11 ± 2 17	3.0 ± 0.1 3.2	0.7 ± 0.2 24
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.1 ± 0.1 5.7	0.9 ± 0.1 11	8.1 ± 0.5 5.8	3.8 ± 0.6 17	0.5 ± 0.1 22
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.11 ± 0.04 13	ND	0.003 ± 0.001 24	0.32 ± 0.09 27	0.1 ± 0.0 8.2
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	4.1 ± 1.0 23	0.1 ± 0.0 41	6.6 ± 1.9 29	0.26 ± 0.00 1.8	0.1 ± 0.0 20
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.7 ± 0.3 17	0.25 ± 0.06 25	6.3 ± 0.2 3.0	5.6 ± 0.5 8.8	0.2 ± 0.0 6.6
定量下限値		0.01	0.01	0.003	0.01	0.1	
		Mo	Cd	Sb	Pb	U	
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.4 ± 0.6 41	0.028 ± 0.004 13	0.076 ± 0.003 4.3	0.028 ± 0.002 6.2	0.031 ± 0.005 15
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.5 ± 0.2 10	0.55 ± 0.06 10	5.7 ± 0.5 8.0	7.8 ± 0.5 6.4	0.27 ± 0.02 6.3
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.3 ± 0.2 14	0.34 ± 0.09 27	24 ± 2 8.8	7.2 ± 1.0 14	0.41 ± 0.08 19
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.76 ± 0.05 7.1	0.007 ± 0.001 15	3.8 ± 0.5 13	0.016 ± 0.002 10	0.0030 ± 0.0016 53
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.47 ± 0.07 14	0.028 ± 0.002 8.3	4.9 ± 0.5 10	1.7 ± 0.5 30	0.12 ± 0.02 13
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.6 ± 0.2 0.91	0.22 ± 0.01 6.0	19 ± 1 6.7	8.0 ± 0.6 7.0	1.8 ± 0.2 12
定量下限値		0.01	0.005	0.002	0.002	0.0005	

ステンレス製鍋における溶出液中の15元素の濃度(分析データ) a~c

		B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
		(ng/mL)														
a 超純水 常温24h	S-1	ND	0.1	7.8	0.01	52	0.05	ND	0.29	0.04	0.1	0.78	0.016	0.011	0.030	0.019
	S-2	ND	0.2	8.7	0.01	53	0.06	ND	0.43	0.04	0.1	0.58	0.015	0.014	0.031	0.027
	S-3	ND	0.3	9.2	0.02	52	0.06	ND	0.25	0.04	0.1	0.58	0.015	0.014	0.031	0.040
	S-4	ND	ND	9.3	0.01	52	0.06	ND	0.46	0.04	0.1	0.46	0.014	0.012	0.029	0.029
	S-5	ND	ND	8.6	0.01	49	0.06	ND	0.33	0.06	0.1	0.64	0.016	0.013	0.030	0.029
	Mean	ND	0.2	8.7	0.01	52	0.06	ND	0.35	0.04	0.1	0.61	0.015	0.013	0.030	0.029
	±SD		0.1	0.6	0.00	1	0.01		0.09	0.01	0.0	0.12	0.001	0.001	0.001	0.007
	CV		0.50	0.07	0.37	0.03	0.13		0.26	0.14	0.10	0.19	0.05	0.11	0.03	0.25
	CV(%)		50	7.1	37	2.7	13		26	14	10	19	5.0	11	3.1	25
b 4%酢酸 常温24h	S-1	ND	ND	11	0.7	150	0.9	ND	0.47	0.04	0.1	0.41	0.014	0.013	0.056	0.032
	S-2	ND	ND	20	2.0	510	1.5	ND	0.40	0.05	0.1	0.34	0.015	0.016	0.078	0.050
	S-3	ND	ND	18	1.7	440	1.6	ND	0.46	0.04	0.1	0.33	0.015	0.015	0.122	0.043
	S-4	ND	ND	10	1.2	320	1.0	ND	0.44	0.04	0.1	0.37	0.014	0.015	0.061	0.045
	S-5	ND	ND	21	1.8	420	1.6	ND	0.50	0.04	0.1	0.31	0.019	0.014	0.084	0.051
	Mean	ND	ND	16	1.5	370	1.3	ND	0.45	0.04	0.1	0.35	0.015	0.015	0.08	0.044
	±SD			5	0.5	140	0.3		0.03	0.00	0.0	0.04	0.002	0.001	0.03	0.007
	CV			0.33	0.36	0.38	0.26		0.08	0.07	0.12	0.12	0.13	0.07	0.33	0.17
	CV(%)			33	36	38	26		7.7	6.6	12	12	13	6.8	33	17
c 4%酢酸 加熱2h	S-1	ND	ND	79	4.8	1900	7.4	0.01	0.62	0.05	0.1	0.26	0.019	0.015	0.15	0.026
	S-2	ND	ND	84	5.1	1800	7.2	0.01	0.38	0.04	0.1	0.29	0.018	0.018	0.10	0.037
	S-3	ND	ND	90	5.3	1700	7.0	0.02	0.47	0.07	0.1	0.42	0.021	0.018	0.16	0.063
	S-4	ND	ND	83	5.5	1800	7.2	0.01	0.69	0.07	0.1	0.37	0.020	0.022	0.25	0.047
	S-5	ND	ND	81	3.8	1600	6.1	0.01	0.39	0.06	0.1	0.38	0.020	0.019	0.15	0.060
	Mean	ND	ND	83	4.9	1800	7.0	0.01	0.51	0.06	0.1	0.34	0.020	0.019	0.16	0.047
	±SD			4	0.7	110	0.5	0.00	0.14	0.01	0.0	0.07	0.001	0.002	0.05	0.016
	CV			0.05	0.14	0.06	0.07	0.37	0.27	0.23	0.07	0.19	0.06	0.13	0.34	0.33
	CV(%)			5.1	14	6.1	7.1	37	27	23	7.3	19	6.5	13	34	33

ステンレス製鍋における溶出液中の15元素の濃度(分析データ) d~f

																	(ng/mL)	
		B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U		
d	傷つけ後 超純水 常温24h	S-1	ND	9.4	0.01	61	0.24	ND	0.43	0.03	0.1	0.28	0.013	0.012	0.017	0.040		
		S-2	ND	8.9	0.02	59	0.29	ND	0.54	0.04	0.1	0.26	0.015	0.011	0.019	0.044		
		S-3	ND	9.6	0.01	60	0.26	ND	0.82	0.04	0.1	0.25	0.014	0.013	0.018	0.052		
		S-4	ND	8.9	0.01	60	0.30	ND	0.96	0.04	0.1	0.30	0.012	0.012	0.017	0.037		
		S-5	ND	9.1	0.01	60	0.29	ND	0.56	0.04	0.1	0.27	0.014	0.013	0.018	0.045		
	Mean	ND	9.2	0.01	60	0.27	ND	ND	0.66	0.04	0.1	0.27	0.014	0.012	0.018	0.044		
	±SD		0.3	0.00	1	0.02			0.22	0.00	0.0	0.02	0.001	0.001	0.001	0.006		
	CV		0.03	0.37	0.01	0.09			0.33	0.08	0.12	0.07	0.08	0.07	0.05	0.13		
	CV(%)		3.5	37	1.3	8.9			33	8.4	12	7.5	7.9	6.9	4.7	13		
	e	傷つけ後 4%酢酸 常温24h	S-1	ND	14	ND	93	0.36	ND	0.59	0.04	0.1	0.27	0.014	0.016	0.024	0.040	
S-2			ND	15	ND	91	0.31	ND	0.62	0.05	0.1	0.29	0.014	0.016	0.037	0.034		
S-3			ND	14	ND	86	0.28	ND	0.41	0.04	0.1	0.34	0.014	0.012	0.035	0.050		
S-4			ND	14	ND	89	0.34	ND	0.39	0.05	0.1	0.32	0.013	0.012	0.031	0.066		
S-5			ND	14	ND	92	0.34	ND	0.46	0.04	0.1	0.27	0.014	0.014	0.044	0.033		
Mean		ND	14	ND	90	0.33	ND	ND	0.49	0.04	0.1	0.30	0.014	0.014	0.034	0.045		
±SD			1		3	0.03			0.10	0.00	0.0	0.03	0.001	0.002	0.008	0.014		
CV			0.04		0.03	0.09			0.21	0.09	0.14	0.12	0.04	0.16	0.22	0.31		
CV(%)			4.0		2.9	8.9			21	9.1	14	12	3.8	16	22	31		
f		傷つけ後 4%酢酸 加熱2h	S-1	ND	45	10.2	560	2.7	0.07	0.4	0.06	0.1	0.33	0.022	0.025	0.097	0.049	
	S-2		ND	57	6.5	620	3.3	0.05	0.6	0.07	0.1	0.32	0.023	0.029	0.089	0.077		
	S-3		ND	46	9.3	440	3.4	0.08	0.8	0.07	0.1	0.37	0.022	0.021	0.107	0.068		
	S-4		ND	40	8.1	440	2.5	0.05	0.7	0.08	0.1	0.36	0.023	0.037	0.078	0.095		
	S-5		ND	41	7.3	520	2.7	0.04	0.7	0.05	0.1	0.33	0.020	0.024	0.072	0.070		
	Mean	ND	46	8.3	520	2.9	0.06	0.6	0.07	0.1	0.34	0.022	0.027	0.089	0.072			
	±SD		6	1.5	78	0.4	0.02	0.2	0.01	0.0	0.02	0.02	0.001	0.006	0.014	0.017		
	CV		0.14	0.18	0.15	0.15	0.30	0.24	0.14	0.16	0.16	0.07	0.06	0.22	0.16	0.23		
	CV(%)		14	18	15	15	30	24	14	16	16	6.5	5.7	22	16	23		

ステンレス製鍋 Mean±SD (n=5) およびCV (%)

			(ng/mL)				
			B	Al	Cr	Mn	Fe
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	ND	0.2 ± 0.1 50	8.7 ± 0.6 7.1	0.01 ± 0.00 37	52 ± 1 2.7
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	ND	ND	16 ± 5 33	1.5 ± 0.5 36	370 ± 140 38
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	ND	ND	83 ± 4 5.1	4.9 ± 0.7 14	1800 ± 110 6.1
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	ND	ND	9.2 ± 0.3 3.5	0.01 ± 0.00 37	60 ± 1 1.3
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	ND	ND	14 ± 1 4.0	ND	90 ± 3 2.9
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	ND	ND	46 ± 6 14	8.3 ± 4.5 54	520 ± 78 15
定量下限値			0.02	0.02	0.03	0.01	0.6

			Ni	Cu	Zn	As	Se
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.06 ± 0.01 13	ND	0.35 ± 0.09 26	0.04 ± 0.01 14	0.1 ± 0.0 10
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.3 ± 0.6 45	ND	0.45 ± 0.03 7.7	0.04 ± 0.00 6.6	0.1 ± 0.0 12
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	7.0 ± 0.5 7.1	0.01 ± 0.00 37	0.51 ± 0.22 43	0.06 ± 0.01 23	0.1 ± 0.0 7.3
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.27 ± 0.02 8.9	ND	0.66 ± 0.22 33	0.04 ± 0.00 8.4	0.1 ± 0.0 12
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.33 ± 0.03 8.9	ND	0.49 ± 0.19 37	0.04 ± 0.00 9.1	0.1 ± 0.0 14
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	2.9 ± 0.4 15	0.06 ± 0.03 58	0.6 ± 0.2 24	0.07 ± 0.01 14	0.1 ± 0.0 16
定量下限値			0.01	0.01	0.003	0.01	0.1

			Mo	Cd	Sb	Pb	U
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.61 ± 0.28 47	0.015 ± 0.001 5.0	0.013 ± 0.001 11	0.030 ± 0.001 3.1	0.029 ± 0.007 25
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.35 ± 0.04 12	0.015 ± 0.002 13	0.015 ± 0.001 6.8	0.080 ± 0.030 33	0.044 ± 0.007 17
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.34 ± 0.07 19	0.020 ± 0.001 6.5	0.019 ± 0.002 13	0.16 ± 0.05 34	0.047 ± 0.016 33
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.027 ± 0.020 7.5	0.014 ± 0.001 7.9	0.012 ± 0.001 6.9	0.018 ± 0.001 4.7	0.044 ± 0.006 13
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.30 ± 0.03 12	0.014 ± 0.001 3.8	0.014 ± 0.002 16	0.034 ± 0.010 29	0.045 ± 0.014 31
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.34 ± 0.02 6.5	0.022 ± 0.001 5.7	0.027 ± 0.010 22	0.089 ± 0.014 16	0.072 ± 0.017 23
定量下限値			0.01	0.005	0.002	0.002	0.0005

アルミニウム製鍋における溶出液中の15元素の濃度(分析データ) a~c

		B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U	(ng/mL)
a	超純水	A-1	2.1	27	ND	1.16	52	0.03	ND	0.15	0.01	ND	0.21	0.036	0.007	0.040	0.009
	常温24h	A-2	3.5	32	0.24	0.99	50	0.05	ND	0.19	0.02	ND	0.21	0.049	0.006	0.036	0.018
		A-3	4.4	29	0.30	0.63	51	0.06	ND	0.11	0.02	ND	0.22	0.060	0.006	0.055	0.020
		A-4	4.2	32	0.28	1.07	49	0.05	ND	0.14	0.02	ND	0.24	0.043	0.007	0.035	0.018
		A-5	3.9	33	ND	1.06	49	0.06	ND	0.17	0.01	ND	0.23	0.036	0.006	0.030	0.016
		Mean	3.6	31	0.27	0.98	50	0.05	ND	0.15	0.02	ND	0.22	0.045	0.007	0.039	0.016
		±SD	0.92	2.5	0.03	0.20	1	0.01		0.03	0.00		0.01	0.010	0.001	0.010	0.004
		CV	0.25	0.08	0.11	0.21	0.02	0.23		0.20	0.28		0.05	0.22	0.08	0.25	0.26
		CV(%)	25	8.1	11	21	2	23		20	28		5.0	22	8.1	25	26
b	4%酢酸	A-1	3.4	3500	ND	33	62	0.13	ND	2.4	ND	ND	0.20	0.22	0.054	0.60	0.030
	常温24h	A-2	3.5	4100	ND	44	66	0.24	ND	3.0	ND	ND	0.19	0.23	0.069	0.69	0.040
		A-3	3.4	3800	ND	38	67	0.21	ND	2.6	0.01	ND	0.19	0.34	0.073	0.80	0.017
		A-4	3.3	4800	ND	50	72	0.28	ND	2.4	ND	ND	0.19	0.22	0.054	0.63	0.028
		A-5	2.8	3700	ND	54	66	0.24	ND	2.1	ND	ND	0.19	0.25	0.051	0.65	0.028
		Mean	3.3	4000	ND	44	67	0.22	ND	2.5	0.01	ND	0.19	0.25	0.060	0.68	0.029
		±SD	0.3	500		9	3	0.05		0.3	0.00		0.00	0.05	0.010	0.08	0.008
		CV	0.08	0.13		0.20	0.05	0.25		0.13	0.00		0.02	0.20	0.17	0.11	0.29
		CV(%)	8.5	13		20	5	25		13	0		2.2	20	17	11	29
c	4%酢酸	A-1	12	910,000	8	2900	6200	15	0.83	8.3	0.36	1.9	2.3	0.48	0.8	5.0	1.2
	加熱2h	A-2	14	1,000,000	11	3500	6600	19	1.03	10.9	0.44	1.8	1.7	0.48	1.0	5.6	1.9
		A-3	11	1,100,000	12	3400	6700	19	1.29	10.7	0.35	1.5	2.4	0.39	1.5	7.5	1.7
		A-4	17	910,000	11	3300	7200	18	0.81	8.7	0.32	1.0	2.3	0.27	0.8	4.4	1.1
		A-5	13	880,000	8	3000	6600	17	0.69	8.3	0.24	1.2	2.2	0.33	1.1	4.2	1.1
		Mean	13	960,000	10	3200	6700	18	0.93	9.4	0.34	1.5	2.2	0.39	1.0	5.3	1.4
		±SD	2	90,000	2	260	360	2	0.24	1.3	0.07	0.4	0.3	0.09	0.3	1.3	0.4
		CV	0.158	0.094	0.160	0.081	0.054	0.097	0.256	0.140	0.211	0.257	0.127	0.235	0.270	0.250	0.264
		CV(%)	16	9.4	16	8.1	5.4	10	26	14	21	26	13	24	27	25	26

アルミニウム製鍋における溶出液中の15元素の濃度(分析データ) d~f

		B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
		(ng/mL)														
d	傷つけ後	A-1	1.5	90	ND	9.2	50	0.21	0.02	0.17	0.07	0.3	0.019	0.047	ND	0.11
	超純水	A-2	1.2	47	ND	7.0	47	0.18	0.02	0.16	0.06	0.3	0.015	0.038	ND	0.10
	常温24h	A-3	1.3	53	ND	6.0	48	0.17	0.01	0.11	0.07	0.3	0.017	0.039	ND	0.11
		A-4	1.7	65	ND	10.8	47	0.19	0.01	ND	0.06	ND	0.017	0.039	ND	0.11
		A-5	1.0	58	ND	7.3	46	0.14	0.01	0.12	0.05	0.2	0.012	0.032	ND	0.08
	Mean	1.3	63	ND	8.1	47	0.18	0.01	0.14	0.06	0.3	0.36	0.016	0.039	ND	0.10
	±SD	0.27	17		1.9	1	0.02	0.01	0.03	0.01	0.0	0.02	0.003	0.005		0.01
	CV	0.20	0.27		0.24	0.03	0.13	0.38	0.22	0.14	0.14	0.04	0.16	0.13		0.10
	CV(%)	20	27		24	3	13	38	22	14	14	4.4	16	13		9.6
e	傷つけ後	A-1	1.6	4400	ND	34	68	0.42	0.02	0.83	0.04	0.1	0.031	0.042	0.23	0.10
	4%酢酸	A-2	1.2	5500	ND	47	89	0.66	0.04	1.20	0.05	0.1	0.036	0.041	0.31	0.08
	常温24h	A-3	1.9	5900	ND	50	87	0.62	0.05	1.64	0.04	0.1	0.021	0.037	0.26	0.08
		A-4	1.1	4200	ND	35	85	0.85	ND	1.10	0.03	0.1	0.029	0.045	0.26	0.11
		A-5	1.8	3400	ND	29	71	0.55	0.02	0.99	ND	ND	0.027	0.015	0.27	0.07
	Mean	1.5	4700	ND	39	80	0.62	0.03	0.03	1.2	0.04	0.1	0.029	0.036	0.27	0.09
	±SD	0.38	1000		9	10	0.16	0.02	0.02	0.3	0.01	0.0	0.005	0.012	0.03	0.02
	CV	0.25	0.21		0.23	0.12	0.26	0.46	0.27	0.17	0.17	0.29	0.20	0.33	0.10	0.20
	CV(%)	25	21		23	12	26	46	27	17	29	20	18	33	10	20
f	傷つけ後	A-1	890	740,000	440	2700	6800	23	12	170	13	5.4	1.6	1.1	3.9	8.8
	4%酢酸	A-2	830	970,000	440	3000	8900	11	13	210	14	5.8	1.6	1.1	3.7	9.5
	加熱2h	A-3	860	970,000	440	3100	8700	19	13	190	16	7.3	1.6	1.3	3.8	10.4
		A-4	850	580,000	430	2300	8500	22	20	150	14	7.1	1.6	1.2	3.1	11.4
		A-5	850	580,000	450	2400	7100	23	23	150	11	7.9	1.5	1.3	3.5	7.8
	Mean	860	770,000	440	2700	8000	8000	20	16	170	14	6.7	1.6	1.2	3.6	9.6
	±SD	22	200,000	7	350	970	970	5	5	26	2	1.1	0.1	0.1	0.3	1.4
	CV	0.03	0.26	0.02	0.13	0.12	0.12	0.26	0.32	0.15	0.13	0.16	0.04	0.08	0.08	0.14
	CV(%)	2.5	26	1.6	13	12	12	26	32	15	13	16	4.1	8.5	8.4	14

アルミニウム製鍋 Mean±SD(n=5) およびCV(%)

			(ng/mL)				
			B	Al	Cr	Mn	Fe
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	3.6 ± 0.9 25	31 ± 3 8.1	0.27 ± 0.03 11	0.98 ± 0.20 21	50 ± 1 2
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	3.3 ± 0.3 8.5	4000 ± 500 13	ND	44 ± 9 20	67 ± 3 5
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	13 ± 2 16	960,000 ± 90,000 9.4	10 ± 1.6 16	3200 ± 260 8.1	6700 ± 360 5.4
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.3 ± 0.6 44	63 ± 17 27	ND	8.1 ± 1.9 24	47 ± 1 3
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	1.5 ± 0.4 25	4700 ± 1000 21	ND	39 ± 9 23	80 ± 10 12
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	860 ± 22 2.5	770,000 ± 200,000 26	440 ± 7 1.6	2700 ± 350 13	8000 ± 970 12
定量下限値			0.02	0.02	0.03	0.01	0.6

			Ni	Cu	Zn	As	Se
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.05 ± 0.02 43	ND	0.15 ± 0.08 54	0.02 ± 0.00 28	ND
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.22 ± 0.05 25	ND	2.5 ± 0.9 34	ND	ND
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	18 ± 2 9.5	0.93 ± 0.24 26	9.6 ± 1.3 14	0.34 ± 0.11 33	1.5 ± 0.4 26
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.18 ± 0.02 13	0.01 ± 0.01 38	0.14 ± 0.03 22	0.06 ± 0.01 14	0.3 ± 0.0 14
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.62 ± 0.16 26	0.03 ± 0.02 71	1.2 ± 0.3 27	0.04 ± 0.01 17	0.1 ± 0.0 29
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	20 ± 8 40	16 ± 8 49	170 ± 26 15	14 ± 2 13	6.7 ± 1.1 16
定量下限値			0.01	0.01	0.003	0.01	0.1

			Mo	Cd	Sb	Pb	U
a	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.22 ± 0.01 5	0.045 ± 0.016 35	0.007 ± 0.001 8.1	0.039 ± 0.017 42	0.016 ± 0.006 37
b	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.19 ± 0.00 2.2	0.25 ± 0.05 20	0.06 ± 0.01 17	0.68 ± 0.08 11	0.029 ± 0.008 29
c	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	2.2 ± 1.0 46	0.39 ± 0.09 24	1.0 ± 0.1 24	5.3 ± 2.0 37	1.4 ± 0.4 26
傷つけ後 ↓							
d	超純水 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.36 ± 0.02 4.4	0.016 ± 0.003 16	0.039 ± 0.005 13	ND	0.1 ± 0.0 9.6
e	4%酢酸 常温24h	Mean±SD (n=5) CV(%)	0.26 ± 0.05 20	0.029 ± 0.005 18	0.036 ± 0.012 33	0.22 ± 0.09 34	0.09 ± 0.02 20
f	4%酢酸 加熱2h	Mean±SD (n=5) CV(%)	210 ± 5 2.1	1.6 ± 0.1 4.1	1.2 ± 0.1 8.5	3.6 ± 0.3 8.4	9.6 ± 1.4 14
定量下限値			0.01	0.005	0.002	0.002	0.0005

[本論文に関する業績]

I 有審査原著論文

- 1) Analysis of Trace Elements Eluted from Aluminum Pans and Evaluation of Their Effects on Human Health : Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO. Medicine and Biology, 156 (5), 263-269, 2012. (Received: Feb/22/2012, Accepted: Mar/2/2012)
- 2) Analysis and Evaluation of Trace Elements Eluted from Stainless-Steel Cookware by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO. Medicine and Biology, 155 (9), 588-594, 2011. (Received: Jun/29/2011, Accepted: Jul/20/2011)
- 3) 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. 日本衛生学雑誌, 66 (3), 600-607, 2011. (受付 : 2010 年 4 月 14 日, 受理 : 2011 年 3 月 11 日)
- 4) アルミニウム製鍋における水, 酢酸および沸騰処理溶液中の 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— : 間中友美, 後藤政幸, 加納克己. 和洋女子大学紀要, 50, 21-30, 2010. (2010 年 3 月)

II 国際会議発表

- 1) Fifteen trace elements in eluate from aluminum and enamel cookware using ICP-MS : Y. Manaka, M. Gotoh, K. Kano, Y. Asano. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (HAWAII), December 16, 2010.

III 国内学会発表

- 1) ホウロウ製鍋から溶出される微量元素の分析と健康への影響評価 : 間中友美, 後藤政幸, 加納克己, 浅野優, 大坂詩織. 第 70 回日本公衆衛生学会総会 (秋田), 58 (10) 特別付録, 487, 2011 年 10 月 21 日.
- 2) アルミニウム製鍋から溶出される微量元素—ICP-MS を用いた分析— : 間中友美, 後藤政幸, 加納克己, 浅野優, 古畑公, 登坂三紀夫. 第 69 回日本公衆衛生学会総会 (東京), 57 (10) 特別付録, 548, 2010 年 10 月 29 日.

【Original Article】

Analysis of Trace Elements Eluted from Aluminum Pans
and Evaluation of Their Effects on Human Health

Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO

Graduate School of Human Ecology, Wayo Women's University

Reprinted from
Medicine and Biology
Vol. 156, No. 5
May 2012

[Original Article]

Analysis of Trace Elements Eluted from Aluminum Pans and Evaluation of Their Effects on Human Health

Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO

Graduate School of Human Ecology, Wyo Women's University

(Received: 22/Feb/2012)

(Accepted: 2/Mar/2012)

Summary

Aluminum pans are widely used as cookware in general. In this study, aluminum pans were treated with ultrapure water and acetic acid and subjected to boiling and scrubbing by simulating daily cooking conditions. We analyzed and evaluated 15 trace elements eluted from such pans. Al is the principal component of aluminum pans, and the concentrations of Al in the samples from the aluminum pans used in this study were higher than those of other elements under all the treatment conditions examined. The concentrations of all the elements in the samples from the pans were significantly higher in acetic acid samples subjected to boiling than in ultrapure water samples ($p < 0.01$). No marked increases in the concentrations of these elements were observed even after the scrubbing of the pans. Therefore, it was clarified that various elements are eluted from aluminum pans during cooking at low or very low concentrations. However, considering previous findings, it was verified that the possibility of acute and chronic exposure to harmful elements caused by elution from cookware used under general cooking conditions is low.

(Med Biol 156: 263-270 2012)

Keywords: aluminum pan, elution, trace elements, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), health

Introduction

In Japan, the standards for the elution of Pb and Cd from glass, ceramic, and enamel cookware are specified in the Apparatus and Containers and Packaging of the Food Sanitation Act¹⁾. Currently, there are many reports on the measurement of heavy metals eluted from cookware²⁻⁹⁾. However, data from highly sensitive analyses at ppb level have hardly been reported. Moreover, there are only a few reports on the elution of trace metal elements from cookware considered to be harmful to the human body¹⁰⁻¹³⁾.

In this study, aluminum pans widely used in households were treated with 1) ultrapure water, 2) acetic acid, and 3) acetic acid with boiling, and

4) were scrubbed by simulating daily cooking conditions. We analyzed 15 trace elements, i.e., B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, and U, which are considered to be eluted during these treatments and adversely affect the human body, by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The effects of these eluted elements on human health were also discussed.

Materials and Method**1. Material**

Five commercially available aluminum pans (diameter, 14 cm; volume, 1,300 mL; made in China) were used.

To scrub the pans, a stainless-steel wool

(material, 18-8 stainless steel) and cleanser (containing 87% polishing agent and 5% straight-chain alkyl benzene surfactant) were used.

2. Preparation of test liquids

Test liquids were prepared according to the "Testing Methods for Implements, Containers and Packaging-Elution Test for Ceramic Products" in the Testing Methods for Houseware of the Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists¹⁴⁾ and the International Standard ISO6486. To examine the effect of an acid, 4% acetic acid was used as a representative pseudosolvent of foods. The following treatments were conducted.

A: Addition of 867 mL of ultrapure water (2/3 of the pan volume) into the pan and allowing the pan to stand at 20 °C for 24 h.

B: Addition of 867 mL of 4% acetic acid into the pan and allowing the pan to stand at 20 °C for 24 h.

C: Addition of 867 mL of 4% acetic acid into the pan, heating the pan, and maintaining moderate boiling for 2 h.

Subsequently, the pans were scrubbed* and the following treatments were conducted.

D: Addition of 867 mL of ultrapure water into the pan and allowing the pan to stand at 20 °C for 24 h.

E: Addition of 867 mL of 4% acetic acid into the pan and allowing the pan to stand at 20 °C for 24 h.

F: Addition of 867 mL of 4% acetic acid into the pan, heating the pan, and maintaining moderate boiling for 2 h.

*For scrubbing, 0.5 g of cleanser and 5 mL of ultrapure water were added into the pan, and the bottom of the pan was scrubbed around in a circular manner using a stainless-steel wool. The pressure during scrubbing was approximately 0.4 kg/cm², and the pan was scrubbed circularly 100 times per minute. The pan was scrubbed for 2

min; thus, scrubbed circularly 200 times. Then, the pan was rinsed with tap water and washed with ultrapure water.

In treatments C and F, the amount of liquid decreases because of evaporation during heating; therefore, preheated 4% acetic acid was added into the pan to maintain the initial amount during boiling.

3. Internal standard solution, standard solution containing 15 elements, and ICP-MS tuning solution

1) Internal standard solution

A 1,000 ng/mL standard solution containing Be, Co, Te, Rh, and Tl was diluted to obtain a 100 ng/mL internal standard solution containing Be, Co, Te, Rh, and Tl mixed with 1% high-purity nitric acid solution.

2) Standard solution containing 15 elements

XSTC-760A (SPEX CertiPrep, Inc.), a standard solution containing 15 elements, was diluted to obtain the calibration standard solutions (Std0, Std1, Std2, and Std3) summarized in the following table 1.

Table 1 concentrations of the calibration standard solutions (ng/mL)

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

3) ICP-MS tuning solution

A 1,000 ng/mL standard solution containing Li, In, and Bi was diluted to obtain a 10 ng/mL solution containing Li, In, and Bi mixed with 1% high-purity nitric acid solution.

4. Analysis system and conditions

The ICP-MS system and operation conditions

are given below.

The ICP-MS operation conditions are as follows: high-frequency output, 1.2 kW; flow rate of coolant gas (Ar), 7.0 L/min; flow rate of plasma gas (Ar), 1.5 L/min; flow rate of carrier gas (Ar), 0.60 L/min; nebulizer, concentric-type; amount of sample absorbed, 0.5 mL/min; chamber, cooling Scott-type (cooling at 2 °C); plasma torch, triple-tube minitorch; sampling depth, 4.0 mm; sampling interface, made of copper.

The 15 elements in the test liquids were qualitatively and quantitatively analyzed by the calibration curve method using the internal standard solution containing the 5 elements and the standard solution containing the 15 elements. The 15 elements corresponded to the elements in the internal standard solution (mass number of quantification) as follows: B corresponds to Be (11), Al to Co (27), Cr to Co (52), Mn to Co (55), Fe to Co (54), Ni to Co (58), Cu to Co (63), Zn to Co (64), As to Te (75), Se to Te (82), Mo to Rh (98), Cd to Rh (114), Sb to Rh (121), Pb to Tl (208), and U to Tl (238).

5. Statistical analyses

The average and standard deviation of the concentrations of the trace elements in the samples during each treatment were calculated. In addition, multiple comparison between the above average and that of the control was conducted by Dunnett's method as a statistical test for these concentrations. SPSS19 statistical software was used to analyze the obtained data.

Results

All the calibration curves for the 15 elements obtained by ICP-MS showed good linearity within the concentration range examined. It was possible to simultaneously analyze the concentrations of trace elements in the test liquid samples by ICP-MS, an analytical method with high sensitivity.

The concentrations of the 15 elements were

simultaneously analyzed by ICP-MS for the test samples subjected to treatments A-F (e.g., samples A-F) using the aluminum pans. Table 2 shows a summary of the concentrations of the 15 trace elements detected in the test samples obtained after each treatment of the aluminum pans. Many of the elements were detected although at low concentrations.

For Al, which is the principal component of the aluminum pans used in this study, its concentrations were 31 ng/mL in sample A, 4,000 ng/mL in sample B, 960,000 ng/mL in sample C, 63 ng/mL in sample D, 4,700 ng/mL in sample E, and 770,000 ng/mL in sample F. In all the treatments, the concentrations of Al were higher than those of the other elements. For all the elements, the concentrations in samples C and F were significantly higher than those in samples A and D, respectively ($p < 0.01$). No marked increases in the concentration of any element in samples D, E, and F were observed, compared with that in samples A, B, and C, respectively, indicating that the amounts of the eluted elements did not increase even after scrubbing.

Discussion

The aluminum pans were treated with 1) ultrapure water, 2) 4% acetic acid, and 3) 4% acetic acid with boiling. The concentrations of the 15 trace elements in the test solutions obtained after each treatment were analyzed by ICP-MS. Many of the trace elements were detected in each test solution although at very low concentrations because the ICP-MS used in this study has a high sensitivity to the elements analyzed.

The aluminum pans used in this study are made of Al-based alloy, and their principal component is Al. As described in the Results section, the concentrations of Al were higher than those of the other elements in all the samples, and it was found that Al is relatively easily eluted from the aluminum pans in the presence of acid and with

Table 2 The concentrations (ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from aluminum cookware subjected to six treatments (mean±SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
A ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	3.6 ± 0.92	31 ± 2.5	0.27 ± 0.03	0.98 ± 0.20	50 ± 1.2
B 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	3.3 ± 0.26	4,000 ± 500	ND	44 ± 8.7	67 ± 3.3
C 4% acetic acid, 2h-boiling ↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min × 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)	13 ± 2.1 *	960,000 ± 90,000 *	10 ± 1.6 *	3,200 ± 260 *	6,700 ± 360 *
D ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	1.3 ± 0.27	63 ± 17	ND	8.1 ± 1.9	47 ± 1.4
E 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	1.5 ± 0.38	4,700 ± 1,000	ND	39 ± 9.1	80 ± 10
F 4% acetic acid, 2h-boiling	860 ± 22 *	770,000 ± 200,000 *	440 ± 7.1 *	2,700 ± 350 *	8,000 ± 970 *
	Ni	Cu	Zn	As	Se
A ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.05 ± 0.01	ND	0.15 ± 0.031	0.02 ± 0.00	ND
B 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.22 ± 0.05	ND	2.5 ± 0.34 *	ND	ND
C 4% acetic acid, 2h-boiling ↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min × 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)	18 ± 1.7 *	0.93 ± 0.24 *	9.6 ± 1.3 *	0.34 ± 0.07 *	1.5 ± 0.4 *
D ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.18 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.14 ± 0.003	0.06 ± 0.01	0.3 ± 0.0
E 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.62 ± 0.16	0.03 ± 0.02	1.2 ± 0.31	0.04 ± 0.01	0.1 ± 0.0
F 4% acetic acid, 2h-boiling	20 ± 5.2 *	16 ± 5.1 *	170 ± 26 *	14 ± 1.8 *	6.7 ± 1.1 *
	Mo	Cd	Sb	Pb	U
A ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.22 ± 0.01	0.045 ± 0.010	0.007 ± 0.001	0.039 ± 0.010	0.016 ± 0.0043
B 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.19 ± 0.00	0.25 ± 0.05 *	0.06 ± 0.010	0.68 ± 0.076	0.029 ± 0.0082
C 4% acetic acid, 2h-boiling ↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min × 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)	2.2 ± 0.28 *	0.39 ± 0.091 *	1.0 ± 0.28 *	5.3 ± 1.3 *	1.4 ± 0.37 *
D ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.36 ± 0.02	0.016 ± 0.003	0.039 ± 0.005	ND	0.10 ± 0.010
E 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.26 ± 0.05	0.029 ± 0.005	0.036 ± 0.012	0.27 ± 0.028	0.09 ± 0.017
F 4% acetic acid, 2h-boiling	210 ± 4.5 *	1.6 ± 0.064 *	1.2 ± 0.1 *	3.6 ± 0.3 *	9.6 ± 1.4 *

ND : not detected

* p<0.01 significantly increase compared with "A" or "D" by Dunnett's method (multiple comparison).

ND was treated as a minimum limit of determination.

boiling.

Al is widely distributed in nature in the form of aluminosilicates, in which Al accounts for the third highest percentage after O and Si. Al metals and alloys are widely used for household application because of their high ductility¹⁵. In particular, Al alloys usually contain Cu and Mn and are used in various applications because of their light weight and high strength. Al is hardly absorbed by the human body and 99% of ingested Al is simply excreted, that is, only a small amount of Al remains in the body (a total of 30-50 mg)^{15,16}. To date, no essential use of Al in the human body has been demonstrated, and it is considered that humans cannot suffer from Al deficiency. However, the ingestion of excess Al leads to the development of aluminum encephalopathy and osteodystrophy among dialysis patients, as well as amyotrophic lateral sclerosis (ALS), and Parkinson's disease complicated by dementia^{15,17}. Although research on the association of Alzheimer's disease with the daily ingestion of Al has been widely carried out for about 10 years, it has been concluded that there is no evidence for the association^{15,18-20}.

It has been reported that the amount of Al ingested from foods generally varies in the range of 4-52 mg/day¹⁶. In this study, the concentrations of Al in the samples from the aluminum pans increased as a result of the treatment with acetic acid with boiling; the elution of Al from aluminum pans may be a factor causing the wide variation in the amount of Al ingestion. The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), an international scientific committee administered jointly by the Food and Agriculture Organization (FAO) and the World Health Organization (WHO), set a provisional tolerable weekly intake of Al of 7 mg/kg/week until 2006. However, JECFA lowered the value to 1 mg/kg/week in 2006 because ingesting Al even at a concentration of lower than 7 mg/kg/week may adversely affect the reproductive system and developmental nervous

system in the human body. Although the daily intake of Al depends on the diet, 1 mg/kg/week is equivalent to approximately 7 mg per day for an adult weighing 50 kg. The experimental results in this study revealed that the concentration of Al in sample C was as high as 960,000 ng/mL. Drinking approximately 7 mL of this sample is equivalent to ingesting the tolerable daily intake of Al. Thus, people may ingest an amount of Al exceeding the provisional tolerable weekly intake in their daily diet under certain conditions of cooking and dining. In general, it is recommended that the use of aluminum pans be avoided when cooking with acidic liquids. If this is not fully observed, people may ingest a large amount of Al eluted from aluminum pans that come in contact with acidic liquids such as vinegar. Therefore, administrative organizations and cookware manufacturers should ensure that the general public is aware of this fact. Moreover, the mechanism underlying aluminum metabolism in the human body has not yet been completely clarified, and we should pay attention to the fact that Al tends to be stored in the bodies of patients with renal dysfunction and of infants with an incomplete excretory function¹⁹.

Matsushima et al. measured the concentrations of Al in the samples from new alumite and enamel bowls and those that had been repeatedly used to ensure that sufficient amount of Al had been eluted. They reported that the concentrations of Al in the samples from the new bowls were significantly higher than those of Al in the samples from the used bowls¹². They also recommended that new cookware should be filled with an acidic liquid such as vinegar and left to stand for 2-3 days before use, which allows Al to be eluted to some extent before domestic use, thereby leading to the reduced ingestion of Al¹². The experimental results of our study support their results. Although it was predicted that a larger amount of Al would be eluted from pans used for a longer time because their surface are most likely scrubbed, no effect of

scrubbing was observed in our experiment.

Elements other than Al were also detected although at lower concentrations. The concentrations of these elements were higher in the acetic acid samples subjected to boiling than in the ultrapure water samples ($p < 0.01$). Cr, Mn, Fe, Cu, and Zn were considered to be eluted from the surface of the pans because these elements are used in general Al-based alloys. The other elements were detected at low concentrations of 1,000 ng/mL or lower. The elution of these elements into the liquid samples may be due to impurities in the pans or dirt from the external environment because high-sensitivity analysis was realized using ICP-MS in this study. To clarify this, it is necessary to examine the purity of the raw materials used to make aluminum pans and investigate the environmental conditions during their manufacture, distribution, and sale in detail.

References

- 1) Department of Food Safety, Pharmaceutical and Food Safety Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare: No.0731001 Partial Amendments to Standards for Food Additives. Announcement No.416. Ministry of Health, Labour and Welfare: 2008. (Article in Japanese)
- 2) Kawamura Y, Takaya S, et al.: Research on security of implements, containers, and packaging for foods and toys for infants. Supported by 2004 Health and Labour Sciences Research Grant, Comprehensive and assigned research report: 64-77 2005 (Article in Japanese)
- 3) Kawamura Y, Mutsuga M, et al.: Research on security of implements, containers, and packaging for foods and toys for infants. Supported by 2005 Health and Labour Sciences Research Grant, Comprehensive and assigned research report; 56-67 2006 (Article in Japanese)
- 4) Horiguchi S, Kurono T, et al.: Amounts of lead detected from household articles in elution tests. *Osaka City Medical Journal* 28: 49-58 1982
- 5) Horiguchi S, Kurono T, et al.: Elution tests for metals on household articles in elution tests. *Osaka City Medical Journal* 29: 145-154 1983
- 6) Ishiwata H, Inoue T, et al.: Elution tests for lead and arsenic from crystal cut glass made in China. Report from National Institute of Health Sciences 102: 140-141 1984 (Article in Japanese)
- 7) Inoue T, Ishiwata H, et al.: Elution of lead, cadmium, arsenic, and alkali substances from glassware. Report from National Institute of Health Sciences 102: 141-144 1984. (Article in Japanese)
- 8) Yoshida R, Watanabe Y, et al.: Metals eluted from ceramic dishes. Annual research report from Tokyo Metropolitan Institute of Public Health 35: 235-240 1984 (Article in Japanese)
- 9) Ishiwata H, Inoue T, et al.: Elution of heavy metals from implements and containers for food specified in ISO standards. Report from National Institute of Health Sciences 103: 154-157 1985. (Article in Japanese)
- 10) Yoshida K, Umezawa M, et al.: Several Factors Contribute to Dietary Content of Trace Elements. *Journal of Urban Living and Health Association* 51(6): 385-390 2007 (Article in Japanese)
- 11) Okubo N, Kato T, et al.: Studies on Metals in Environment. IV. Studies on Behavior of Chromium Dissolved from Stainless-Steel Tablewares by Gas Chromatographic Method. *Journal of Hygienic Chemistry* 29: 383-388 1983 (Article in Japanese)
- 12) Matsushima F, Meshitsuka S, et al.: Elution of aluminum and silicon from dishes and cookware. *Jpn. J. Hyg* 43(5): 969-978 1988

- (Article in Japanese)
- 13) Matsushima F, Meshitsuka S, et al.: Effects of salt, acetic acid, and citric acid on elution of aluminum from aluminum cookware. *Jpn. J. Hyg* **45**(5): 964-970 1990 (Article in Japanese)
 - 14) The Pharmaceutical Society of Japan: Methods of Analysis in Health Science 2005. The Pharmaceutical Society of Japan Tokyo PP727-751 2005 (Article in Japanese)
 - 15) Yoshinori I: Mineral Encyclopedia Second edition. Asakura syoten Tokyo PP365-372 2004 (Article in Japanese)
 - 16) Ikunosuke S, Kazunari K: Latest Dictionary of clinical examination items. Ishiyaku Publisheres Tokyo PP311-312 2008. (Article in Japanese)
 - 17) Alfray AC, LeGendre GR, et al.: The dialysis encephalopathy syndrome. Possible aluminum intoxication. *Engl J Med* **294**(4): 184-188 1976
 - 18) World Health Organization: The International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria **194**: 11-12 1997.
 - 19) Marcus DL, Wong S, et al.: Dietary aluminum and Alzheimer's disease. *J Nutr Elder* **12**(2): 55-61 1992
 - 20) Lindsay J, Laurin D, et al.: Risk factor for Alzheimer's disease: a prospective analysis Canadian Study of Health and Aging. *Am J Epidemiol* **156**(5): 445-53 2002

Correspondence address: Yami MANAKA
 Department of Health and Nutrition, Faculty of Human Ecology,
 Waiyo Women's University
 2-3-1 Kenodai, Ichikawa-shi, Chiba, 272-8533 Japan
 TEL: +81-47-371-2395
 E-mail: manaka@wayo.ac.jp

【Original Article】

**Analysis and Evaluation of Trace Elements Eluted from Stainless-Steel Cookware
By Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**

Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO

Graduate School of Human Ecology, Wayo Women's University

Reprinted from
Medicine and Biology
Vol. 155, No. 9
Sep 2011

【Original Article】

Analysis and Evaluation of Trace Elements Eluted from Stainless-Steel Cookware by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO

Graduate School of Human Ecology, Wayo Women's University

(Received: Jun/29/2011)

(Accepted: Jul/20/2011)

Summary

Stainless-steel pans are widely used as cookware in general. In this study, stainless-steel pans were treated with water and acetic acid and subjected to boiling and scratching by simulating daily cooking conditions. We analyzed and evaluated 15 trace elements eluted from such pans. The concentrations of Fe, Cr, and Ni, which are the principal components of the stainless-steel pans used in this study, were higher in the acetic acid solution used for treatment than in the ultrapure water used for treatment ($p < 0.01$). The concentrations of Fe, which accounts for 74% of the components of the pans, were higher than those of Cr and Ni in the liquid samples after all the treatments. The elements other than Fe, Cr, and Ni were detected at low concentrations of 10 ng/ml or lower even though they were not the principal components of stainless-steel pans. Therefore, it was clarified that low or very low concentrations of various elements are eluted from stainless-steel pans during cooking. However, considering previous findings, it was verified that the possibility of acute and chronic exposure to harmful elements caused by elution from cookware used under general cooking conditions is low.

(Med Biol 155: 588-595 2011)

Key words: cookware, stainless steel, elution, trace elements, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

Introduction

In Japan, the standards for the elution of Pb and Cd from glass, ceramic, and enamel cookware are specified in the Apparatus and Containers and Packaging of the Food Sanitation Act¹⁾. Currently, there are many reports on the measurement of heavy metals, such as Pb, Cd, and As, eluted from ceramic, plastic, enamel, glass, and metal dishes and cookware²⁻⁹⁾. However, data from highly sensitive analyses at ppb level have hardly been reported. Moreover, there are only a few reports on the elution of trace metal elements from cookware considered to be harmful to the human body¹⁰⁻¹³⁾.

In this study, stainless-steel pans widely used in households were treated with 1) water, 2) acetic acid, and 3) acetic acid with boiling, and 4) were scratched by simulating daily cooking conditions. We analyzed 15 trace elements, i.e., B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, and U, which are considered to be eluted during these treatments and adversely affect the human body, by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). We also evaluated the possible oral ingestion of trace elements eluted from cookware during cooking.

Materials and Method

1. Material

Five commercially available stainless- steel pans (P.A. Inc.; material, stainless steel containing 18% Cr; diameter, 18 cm; volume, 2,000 ml; made in China) were used. Before the preparation of the test liquids described below, each pan was washed using a sponge with dishwashing detergent to remove dirt from its surface, rinsed with tap water, washed well with ultrapure water, and dried in air.

To scratch the pans, a stainless-steel wool (material, 18-8 stainless steel; weight, approximately 50 g) and cleanser (containing 87 % polishing agent and 5 % straight-chain alkyl benzene surfactant; mildly alkaline) were used.

2. Preparation of test liquids

Test liquids were prepared according to the "Testing Methods for Implements, Containers and Packaging – Elution Test for Ceramic Products" in the Testing Methods for Houseware of the Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists¹⁴⁾ and the International Standard ISO6486. To examine the effect of acid, 4% acetic acid was used as the pseudosolvent in foods assuming that cookware comes into contact with acid with a pH of 5.0 or lower. The following treatments A-C were conducted.

A: Addition of 1,333 ml of ultrapure water (2/3 of the pan volume) into the pan and allowing the pan to stand at 20 °C for 24 h.

B: Addition of 1,333 ml of 4% acetic acid (2/3 of the pan volume) into the pan and allowing the pan to stand at 20 °C for 24 h.

C: Addition of 1,333 ml of 4% acetic acid (2/3 of the pan volume) into the pan, heating the pan using a stove burner, and maintaining moderate boiling for 2 h.

Subsequently, the pans were scratched* and the following treatments D-F were conducted.

D: Addition of 1,333 ml of ultrapure water (2/3 of the pan volume) into the pan and allowing the

pan to stand at 20 °C for 24 h.

E: Addition of 1,333 ml of 4% acetic acid (2/3 of the pan volume) into the pan and allowing the pan to stand at 20 °C for 24 h.

F: Addition of 1,333 ml of 4% acetic acid (2/3 of the pan volume) into the pan, heating the pan using a stove burner, and maintaining moderate boiling for 2 h.

* For scratching, 0.5 g of cleanser and 5 ml of ultrapure water were added into the pan, and the bottom of the pan was scrubbed around in a circular manner using a stainless-steel wool. The pressure during scrubbing was approximately 0.4 kg/cm², and the pan was scrubbed circularly 100 times per minute. The pan was scrubbed for 2 min; thus, scrubbed circularly 200 times. Then, the pan was rinsed with tap water and washed with ultrapure water.

In treatments A, B, D, and E, the pan was allowed to stand at 20 °C for 24 h in a thermostat (PGV36, Convion). During these treatments, the pan was covered with plastic wrap (polyvinylidene chloride film) to eliminate the effect of dust floating in air. In treatments C and F, the amount of liquid decreases because of evaporation during heating; therefore, preheated 4% acetic acid was added into the pan to maintain the initial amount during boiling.

The prepared 4% acetic acid solution was stored in 500-mL wide-mouthed polypropylene (PP) bottles in a refrigerator at 4 °C. They were returned to room temperature and used for the measurement.

All the plastic containers used for the analysis, such as PP measuring flasks and polytetrafluoroethylene (PTFE) resin beakers, were immersed in a container with ultrapure solution for precision cleaning, which was prepared by diluting Tama Super Cleaner (TMSC; Tama Chemicals Co., Ltd.) 30-fold, for one day, and then washed with ultrapure water three times. Subsequently, they were immersed in a water tank

with 1 N nitric acid (UGR, Kanto Chemical Co., Inc.) for two days, washed with ultrapure water three times, and immersed in a sealed container filled with ultrapure water for at least two days. These plastic containers were washed with ultrapure water immediately before use to prevent contamination by trace elements. PURELAB Ultra (Organo Corporation), an ultrapure water production system, was used for the preparation of ultrapure water. Regarding the quality of the ultrapure water used, the total organic carbon (TOC) was lower than 2 $\mu\text{gC/l}$.

3. Internal standard solution, standard solution containing 15 elements, and ICP-MS tuning solution

1) Internal standard solution

A 1,000 ng/ml standard solution containing Be (Kanto Chemical Co., Inc.; for atomic absorption analysis), Co (Kanto Chemical Co., Inc.; for chemical analysis), Te (Kanto Chemical Co., Inc.; for atomic absorption analysis), Rh (Kanto Chemical Co., Inc.; for atomic absorption analysis), and Tl (Kanto Chemical Co., Inc.; for chemical analysis) was diluted to obtain a 100 ng/ml internal standard solution containing Be, Co, Te, Rh, and Tl mixed with 1% high-purity nitric acid solution.

2) Standard solution containing 15 elements

XSTC-760A (SPEX CertiPrep, Inc.), a standard solution containing 15 elements, was used. Its elemental concentrations are as follows: 30 ng/ml for Fe; 10 ng/ml each for B, Al, Cu, and Zn; 7 ng/ml for Mo; 5 ng/ml each for Cr and Mn; 1 ng/ml each for Ni, As, Se, Cd, and Pb; and 0.2 ng/ml each for Sb and U. This solution was diluted to obtain the calibration standard solutions (Std0, Std1, Std2, and Std3) summarized in the table 1.

3) ICP-MS tuning solution

A 1,000 ng/ml standard solution containing Li (Kanto Chemical Co., Inc.; for chemical analysis), In (Kanto Chemical Co., Inc.; for atomic

absorption analysis), and Bi (Kanto Chemical Co., Inc.; for chemical analysis) was diluted to obtain a 10 ng/ml solution containing Li, In, and Bi mixed with 1% high-purity nitric acid solution.

4. Analysis system and conditions

The ICP-MS system and operation conditions are given below.

The ICP-MS system comprises a high-frequency mass spectrometer (ICPM-8500, Shimadzu Corporation), an automatic dilution unit (ADU-1, Shimadzu Corporation), an automatic sampler (AS-9, Shimadzu Corporation), a recirculating chiller (CA-2600, EYELA, Tokyo Rikakikai Co., Ltd.), and a low-temperature bath (NCB-1200, EYELA, Tokyo Rikakikai Co., Ltd.).

The ICP-MS operation conditions are as follows: high-frequency output, 1.2 kW; flow rate of coolant gas (Ar), 7.0 l/min; flow rate of plasma gas (Ar), 1.5 l/min; flow rate of carrier gas (Ar), 0.60 l/min; nebulizer, concentric-type; amount of sample absorbed, 0.5 ml/min; chamber, cooling Scott-type (cooling at 2 °C); plasma torch, triple-tube minitorch; sampling depth, 4.0 mm; sampling interface, made of copper.

The 15 elements in the test liquids were qualitatively and quantitatively analyzed by the calibration curve method using the internal standard solution containing the 5 elements and the standard solution containing the 15 elements. The 15 elements corresponded to the elements in the internal standard solution (mass number of quantification) as follows: B corresponds

Table 1 concentrations of the calibration standard solutions (ng/ml)

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

to Be (11), Al to Co (27), Cr to Co (52), Mn to Co (55), Fe to Co (54), Ni to Co (58), Cu to Co (63), Zn to Co (64), As to Te (75), Se to Te (82), Mo to Rh (98), Cd to Rh (114), Sb to Rh (121), Pb to Tl (208), and U to Tl (238). Quantitative measurement was conducted in the pulse mode.

5. Statistical analyses

The average and standard deviation of the concentrations of the trace elements eluted during each treatment were calculated. In addition, multiple comparison between the above average and that of the control was conducted by Dunnett's method as a statistical test for these concentrations. SPSS19 statistical software was used to analyze the obtained data.

Results

All the calibration curves for the 15 elements obtained by ICP-MS showed good linearity within the concentration range examined. Moreover, the minimum limit of determination were 0.02 ng/ml for B, 0.02 ng/ml for Al, 0.03 ng/ml for Cr, 0.01 ng/ml for Mn, 0.6 ng/ml for Fe, 0.01 ng/ml for Ni, 0.01 ng/ml for Cu, 0.003 ng/ml for Zn, 0.01 ng/ml for As, 0.1 ng/ml for Se, 0.01 ng/ml for Mo, 0.005 ng/ml for Cd, 0.002 ng/ml for Sb, 0.002 ng/ml for Pb, and 0.0005 ng/ml for U. As shown above, it was possible to simultaneously analyze the concentrations of trace elements contained in the test liquid samples by ICP-MS, an analytical method with high sensitivity.

The concentrations of the 15 elements were simultaneously analyzed by ICP-MS for the test samples subjected to treatments A-F (e.g., A-F treatment samples) using the stainless-steel pans. Changes in the concentrations of the trace elements were examined. Table 2 shows a summary of the concentrations of the 15 trace elements detected in the test samples obtained after each treatment of the stainless-steel pans. Many of the elements were detected although at low concentrations.

For Fe, Cr, and Ni, which are the principal components of the stainless-steel pans used in this study, their concentrations were higher in the B and C treatment samples than in the A treatment sample ($p < 0.01$). After scratching, the concentrations of Fe, Cr, and Ni were higher in the E and F treatment samples than in the D treatment sample; the elemental concentrations in the F treatment sample were significantly higher than those in the D treatment sample ($p < 0.01$). In particular, the concentrations of Fe, which accounts for 74% of the components, were 52 ng/ml in the A treatment sample, 370 ng/ml in the B treatment sample, 1,800 ng/ml in the C treatment sample, 60 ng/ml in the D treatment sample, 90 ng/ml in the E treatment sample, and 520 ng/ml in the F treatment sample. In all the treatments, the concentrations of Fe detected were higher than those of Cr and Ni. No increase in the concentration of Fe, Cr, or Ni in the A, B, and C treatment samples compared with that in the D, E, and F treatment samples, respectively, was observed, indicating that the amounts of these eluted elements did not increase even after scratching.

The elements other than Fe, Cr, and Ni were detected at low concentrations even though they were not the principal components of stainless-steel pans. This was because ICP-MS, which has a high sensitivity, was used in this study.

Discussion

The stainless-steel pans were treated with 1) water, 2) 4% acetic acid, and 3) 4% acetic acid with boiling. The concentrations of the 15 trace elements in the test solutions obtained after each treatment were analyzed by ICP-MS. Many of the trace elements were detected in each test solution although at very low concentrations because the ICP-MS used in this study has a high sensitivity to the elements analyzed.

The stainless-steel pans used in this study are made of austenitic Fe(74%)-Cr(18%)-Ni(8%)

Table 2 The concentrations(ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from stainless-steel cookware subjected to six treatments (mean±SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	ND	0.20 ± 0.10	8.7 ± 0.62	0.01 ± 0.00	52 ± 1.4
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	ND	ND	16 ± 5.3*	1.5 ± 0.54*	370 ± 140*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	ND	ND	83 ± 4.3*	4.9 ± 0.67*	1800 ± 110*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min × 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	ND	ND	9.2 ± 0.3	0.01 ± 0.00	60 ± 0.8
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	ND	ND	14 ± 0.6	ND	90 ± 2.6
f 4% acetic acid, 2h-boiling	ND	ND	46 ± 6.4*	8.3 ± 1.5*	520 ± 78*
	Ni	Cu	Zn	As	Se
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.06 ± 0.01	ND	0.35 ± 0.09	0.04 ± 0.01	0.1 ± 0.0
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	1.3 ± 0.35*	ND	0.45 ± 0.04	0.04 ± 0.00	0.1 ± 0.0
c 4% acetic acid, 2h-boiling	7.0 ± 0.49*	0.01 ± 0.00	0.51 ± 0.14	0.06 ± 0.01	0.1 ± 0.0
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min × 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.27 ± 0.02	ND	0.66 ± 0.22	0.04 ± 0.00	0.1 ± 0.0
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.33 ± 0.03	ND	0.49 ± 0.10	0.04 ± 0.00	0.1 ± 0.0
f 4% acetic acid, 2h-boiling	2.9 ± 0.43*	0.06 ± 0.02*	0.6 ± 0.15	0.07 ± 0.01*	0.1 ± 0.0
	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.61 ± 0.12	0.015 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.030 ± 0.001	0.029 ± 0.0072
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.35 ± 0.04	0.015 ± 0.002	0.015 ± 0.001	0.080 ± 0.030	0.044 ± 0.0075*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	0.34 ± 0.07	0.020 ± 0.001*	0.019 ± 0.002*	0.16 ± 0.054*	0.047 ± 0.016*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min × 2min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
d ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.027 ± 0.02	0.014 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.018 ± 0.001	0.044 ± 0.0058
e 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.30 ± 0.03	0.014 ± 0.001	0.014 ± 0.002	0.034 ± 0.008	0.045 ± 0.014
f 4% acetic acid, 2h-boiling	0.34 ± 0.02*	0.022 ± 0.001*	0.027 ± 0.010*	0.089 ± 0.014*	0.072 ± 0.017*

ND : not detected

* p<0.01 significantly increase compared with "a" or "d" by Dunnett's method (multiple comparison).

ND was treated as a minimum limit of determination.

alloy. Austenitic stainless steel is most widely used for household and construction materials because of its high ductility, strength, heat resistance, and low-temperature toughness¹⁵⁾. According to a report by the Japan Stainless Steel Association, the production of austenitic stainless steel accounts for more than 60% of the total production of stainless steel. Stainless steel is resistant to rusting because Cr added to Fe forms a nonconductive coating over the surface to increase corrosion resistance. The degree of corrosion under normal atmospheric conditions decreases upon the addition of Cr to Fe, and the anticorrosive effect of Cr becomes significant particularly at a Cr content of 10.5% or higher. The pans used in this study have a much higher Cr content to obtain satisfactory corrosion resistance even under severe conditions and also have added Ni to improve their workability and welding property¹⁶⁾.

The concentrations of Fe that accounted for

74% of the components of the stainless-steel pans used in this study were 52 ng/ml for the A treatment sample, 370 ng/ml for the B treatment sample, 1800 ng/ml for the C treatment sample, 60 ng/ml for the D treatment sample, 90 ng/ml for the E treatment sample, and 520 ng/ml for the F treatment sample. In all treated samples, the concentrations of Fe detected were higher than those of Cr and Ni. This is highly probably due to the elution of Fe from the pans. Fe is an essential element for living organisms, and the total amount of Fe in the human body is approximately 4 g⁴⁾. According to the Dietary Reference Intakes formulated by the Ministry of Health, Labour and Welfare, the estimated average necessary amount of Fe is 3.0-10.0 mg/day and the recommended amount is 4.0-14.0 mg/day, although they depend on gender, age, and presence/absence of menstruation¹⁷⁾. Iron deficiency is the most common nutritional problem in the world¹⁸⁻²⁰⁾

owing to insufficient Fe ingestion, which is an issue that needs to be resolved. In particular, adolescents in their rapid growth period and women easily develop iron deficiency²¹⁾. The shortage of Fe ingestion may be compensated for using iron cookware in cooking, although the concentration of Fe detected in the samples in this study was low. Thus, elements that are essential but deficient in our body, such as Fe, may be supplied by effectively exploiting their elution from cookware.

For Cr and Ni, which are also the principal components of stainless-steel pans, their concentrations were similarly higher in the B and C treatment samples than in the A treatment sample. After scratching, the concentrations of Cr and Ni were higher in the E and F treatment samples than in the D treatment sample. Therefore, it is considered that these elements were eluted from the pans as a result of the treatment with 4% acetic acid and boiling.

The stainless-steel wool used for scratching in this study was austenitic (Fe, 74%; Cr, 18%; Ni, 8%), which is similar in composition to the stainless-steel pans. No increase in the concentration of Fe, Cr, or Ni from the A, B, and C treatment samples to the D, E, and F treatment samples, respectively, was observed, indicating that the amounts of these elements eluted did not increase even after scratching. Namely, the use of the stainless-steel wool for scratching was considered to have negligible effect on the concentrations of the elements eluted.

The elements other than Fe, Cr, and Ni were also detected at low concentrations of 10 ng/ml or lower even though they were not the principal components of stainless-steel pans. For these elements, no marked changes in their concentrations following the treatment with acetic acid, boiling, or scratching were observed. The elution of these elements may be due to impurities in the pans or dirt from the external

environment. To clarify this, it is necessary to investigate, in detail, the environmental conditions during the manufacture, distribution, and sale of stainless-steel pans, such as the purity of their raw materials.

Conclusions

The concentrations of 15 elements eluted from the stainless-steel pans were found to be low or very low in experiments simulating daily cooking conditions such as boiling and using acetic acid. Considering our results with previous findings, it was verified that the possibility of acute and chronic exposure to harmful elements eluting from cookware used under general cooking conditions is low.

References

- 1) Department of Food Safety, Pharmaceutical and Food Safety Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare: Partial Amendments to Standards for Food Additives, No.0731001, Announcement No.416: 2008 (in Japanese)
- 2) Kawamura Y, Takaya S, et al.: Research on security of implements, containers, and packaging for foods and toys for infants. Supported by 2004 Health and Labour Sciences Research Grant, Comprehensive and assigned research report: 64-77 2005 (in Japanese)
- 3) Kawamura Y, Mutsuga M, et al.: Research on security of implements, containers, and packaging for foods and toys for infants. Supported by 2005 Health and Labour Sciences Research Grant, Comprehensive and assigned research report: 56-67 2006 (in Japanese)
- 4) Horiguchi S, Kurono T, et al.: Amounts of lead detected from household articles in elution tests. *Osaka City Medical Journal* **28**: 49-58 1982
- 5) Horiguchi S, Kurono T, et al.: Elution tests

- for metals on household articles in elution tests. *Osaka City Medical Journal* **29**: 145-154 1983
- 6) Ishiwata H, Inoue T, et al.: Elution tests for lead and arsenic from crystal cut glass made in China. Report from National Institute of Health Sciences **102**: 140-141 1984 (in Japanese)
 - 7) Inoue T, Ishiwata H, et al.: Elution of lead, cadmium, arsenic, and alkali substances from glassware. Report from National Institute of Health Sciences **102**: 141-144 1984 (in Japanese)
 - 8) Yoshida R, Watanabe Y, et al.: Metals eluted from ceramic dishes. Annual research report from Tokyo Metropolitan Institute of Public Health **35**: 235-240 1984 (in Japanese)
 - 9) Ishiwata H, Inoue T, et al.: Elution of heavy metals from implements and containers for food specified in ISO standards. Report from National Institute of Health Sciences **103**: 154-157 1985 (in Japanese)
 - 10) Yoshida K, Umezawa M, et al.: Several Factors Contribute to Dietary Content of Trace Elements. *Journal of Urban Living and Health Association* **51(6)**: 385-390 2007 (in Japanese)
 - 11) Okubo N, Kato T, et al.: Studies on Metals in Environment. IV. Studies on Behavior of Chromium Dissolved from Stainless-Steel Tablewares by Gas Chromatographic Method. *Journal of Hygienic Chemistry* **29**: 383-388 1983 (in Japanese)
 - 12) Matsushima F, Meshitsuka S, et al.: Elution of aluminum and silicon from dishes and cookware. *Jpn. J. Hyg.* **43(5)**: 969-978 1988 (in Japanese)
 - 13) Matsushima F, Meshitsuka S, et al.: Effects of salt, acetic acid, and citric acid on elution of aluminum from aluminum cookware. *Jpn. J. Hyg.* **45(5)**: 964-970 1990 (in Japanese)
 - 14) The Pharmaceutical Society of Japan: *Methods of Analysis in Health Science* 2005. The Pharmaceutical Society of Japan Tokyo PP727-751 2005 (in Japanese)
 - 15) Abe M: Global environment and materials, stainless steel - Basis of stainless steel. Report from Japan Association of Kitchen & Bath No. **55**: 172 1999 (in Japanese)
 - 16) Kato H: Global environment and materials, stainless steel - Recyclable stainless steel. Report from Japan Association of Kitchen & Bath No. **65**: 166 2001 (in Japanese)
 - 17) Ministry of Health, Labour and Welfare: *Dietary Reference Intakes for Japanese* (2010): 218-275 2009 (in Japanese)
 - 18) Wang YY, Chen CM, et al.: Effects of nutrient fortified complementary food supplements on anemia of infants and young children in poor rural of Gansu. *Biomed. Environ. Sci.* **22(3)**: 194-200 2009
 - 19) Mendez Estrada R0, Pacheco B, et al.: Prevalence of iron deficiency and iron deficiency anemia in pregnant adolescents from northwest Mexico, 2007-2008. *Arch. Latinoam. Nutr.* **59(2)**: 147-151 2009
 - 20) Haidar JA, Pobocik RS: Iron deficiency anemia is not a rare problem among women of reproductive ages in Ethiopia: a community based cross-sectional study. *BMC Blood Disord* **9(1)**: 7 2009
 - 21) Nippon Rinsho: Wide-range blood and urinary chemical tests and immunological tests - How to interpret the numerical values. *Nippon Rinsho Supplemental Issue* **62(12)**: 288-294 2004 (in Japanese)

Correspondence Address: 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: +81-47-371-2395, FAX: +81-47-371-2395
 E-mail: manaka@wayo.ac.jp

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

Reprinted from

日本衛生学雑誌

Nippon Eiseigaku Zasshi, Japanese Journal of Hygiene

Vol. 66, No. 3

May 2011

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ムたわし(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、pH 5.0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継続させた。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、予め鍋の外側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TMS-C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

本研究で用いた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 \pm SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
a ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	29 \pm 3	0.03 \pm 0.02	7.5 \pm 0.5	ND	49 \pm 1
b ultra-pure water, 2 h-boiling	950 \pm 150	170 \pm 31*	5.1 \pm 1.0	ND	63 \pm 1
c 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	5200 \pm 340*	2200 \pm 55*	1.8 \pm 0.4	2.4 \pm 0.4*	100 \pm 18*
d 4% acetic acid, 2 h-boiling	18,000 \pm 3200*	1300 \pm 55*	1.2 \pm 0.3	2.2 \pm 0.2*	29 \pm 6
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2 min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
e ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	1900 \pm 540	ND	6.7 \pm 0.6	ND	40 \pm 1
f ultra-pure water, 2 h-boiling	1500 \pm 320	92 \pm 15*	3.9 \pm 0.7	ND	49 \pm 8
g 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	1500 \pm 55	470 \pm 19*	19 \pm 3	2.3 \pm 0.4*	170 \pm 60*
h 4% acetic acid, 2 h-boiling	21,000 \pm 1600*	1200 \pm 45*	5.4 \pm 0.2	2.8 \pm 0.2*	39 \pm 8
	Ni	Cu	Zn	As	Se
a ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	0.07 \pm 0.01	ND	0.13 \pm 0.04	0.13 \pm 0.01	0.2 \pm 0.02
b ultra-pure water, 2 h-boiling	0.29 \pm 0.00*	ND	0.22 \pm 0.03	0.15 \pm 0.04	0.4 \pm 0.0*
c 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	1.8 \pm 0.2*	2.9 \pm 0.3*	11 \pm 2*	3.0 \pm 0.1*	0.7 \pm 0.2*
d 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.1 \pm 0.1*	0.9 \pm 0.1*	8.1 \pm 0.5*	3.8 \pm 0.6*	0.5 \pm 0.1*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2 min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
e ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	0.11 \pm 0.04	ND	0.003 \pm 0.001	0.32 \pm 0.09	0.1 \pm 0.0
f ultra-pure water, 2 h-boiling	0.31 \pm 0.0	ND	0.14 \pm 0.02	0.28 \pm 0.02	0.4 \pm 0.0
g 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	4.1 \pm 1.0*	0.1 \pm 0.0*	6.6 \pm 1.9*	0.26 \pm 0.00	0.1 \pm 0.0
h 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.7 \pm 0.3*	0.3 \pm 0.1*	6.3 \pm 0.2*	5.6 \pm 0.5*	0.2 \pm 0.0
	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	1.4 \pm 0.6	0.028 \pm 0.004	0.076 \pm 0.003	0.028 \pm 0.002	0.031 \pm 0.005
b ultra-pure water, 2 h-boiling	0.13 \pm 0.02	0.018 \pm 0.002	3.7 \pm 0.6*	0.038 \pm 0.002	0.0033 \pm 0.0002
c 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	1.5 \pm 0.2	0.55 \pm 0.06*	5.7 \pm 0.5*	7.8 \pm 0.5*	0.27 \pm 0.02*
d 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.3 \pm 0.2	0.34 \pm 0.09*	24 \pm 2*	7.2 \pm 1.0*	0.41 \pm 0.08*
↓ (Scrubbing brush treatment at 100 circles/min \times 2 min under the pressure of 5 kg/cm ²)					
e ultra-pure water, 24 h-settling at 20°C	0.76 \pm 0.05	0.007 \pm 0.001	3.8 \pm 0.5	0.016 \pm 0.002	0.0030 \pm 0.0016
f ultra-pure water, 2 h-boiling	0.19 \pm 0.03	0.016 \pm 0.000	26 \pm 6.7*	0.038 \pm 0.003	0.0029 \pm 0.0002
g 4% acetic acid, 24 h-settling at 20°C	0.47 \pm 0.07	0.028 \pm 0.002*	4.9 \pm 0.5	1.7 \pm 0.5*	0.12 \pm 0.02
h 4% acetic acid, 2 h-boiling	1.6 \pm 0.2*	0.22 \pm 0.01*	19 \pm 1*	8.0 \pm 0.6*	1.8 \pm 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動起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。本研究で使った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)。

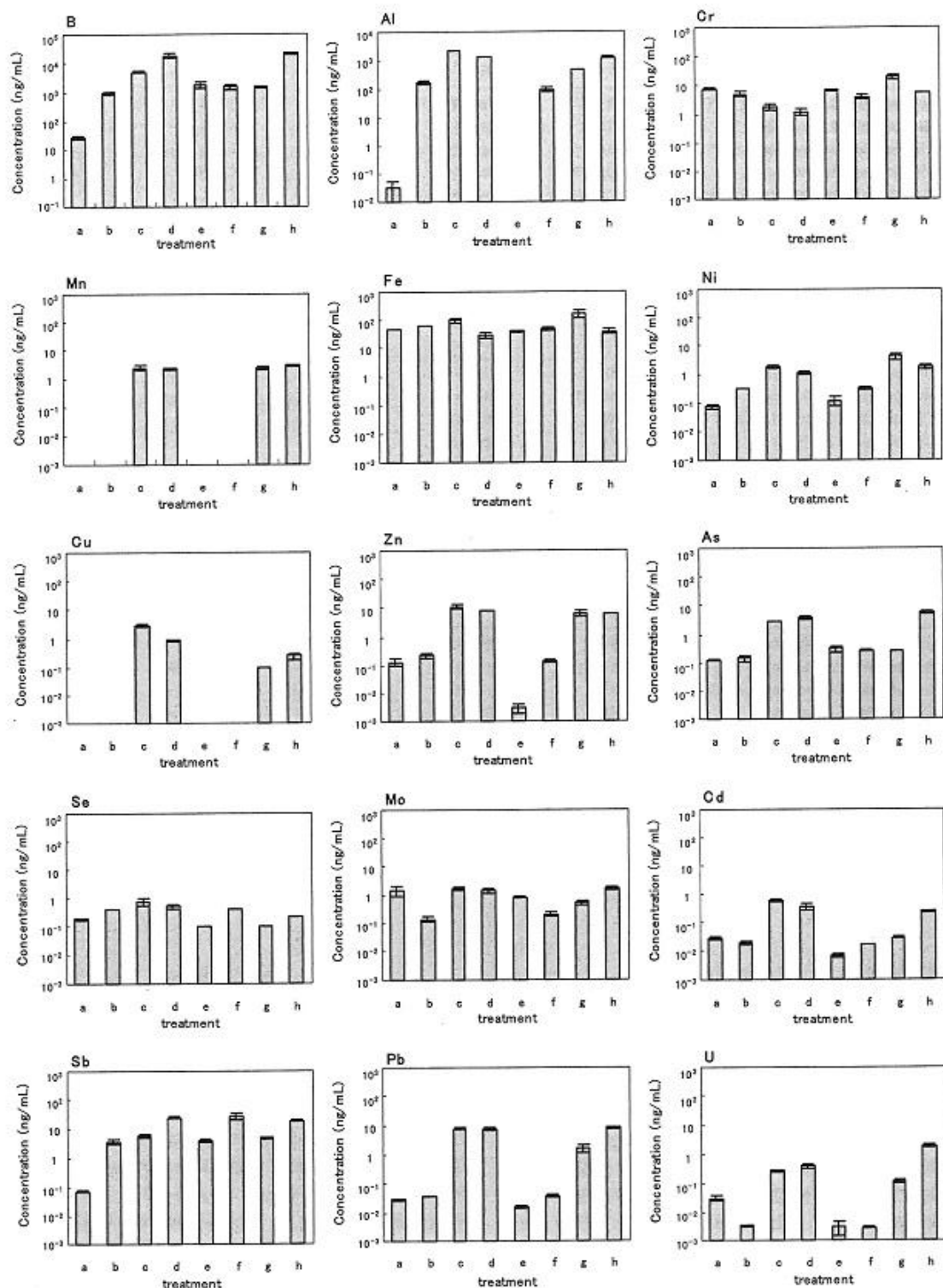


Fig. 1 The concentrations (ng/mL) of fifteen trace elements in water samples from enameled cookware subjected to eight treatments (a-h) (mean±SD, n=5).

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.

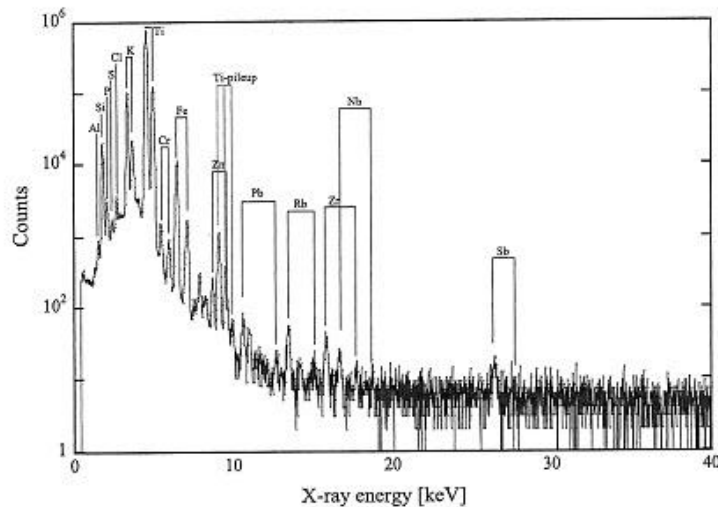


Fig. 2 Detection of the elements from the raw materials in enameled cookware by PIXE.

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)、パーキンソン病が起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・沸騰のは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楠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 政. 微量元素とは一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 荘, 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 種微量元素濃度一誘導結合プラズマ-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—珪藻 珪藻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) Alfrey 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.

アルミニウム製鍋における水，酢酸および沸騰処理溶液中の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 —

間中友美，後藤政幸，加納克己

【論文】

アルミニウム製鍋における水、酢酸および沸騰処理溶液中の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 —

間中友美, 後藤政幸, 加納克己

The concentrations of fifteen trace elements in eluate obtained from water,
acetic acid and boil treatments in aluminum cookware using ICP-MS

Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH and Katsumi KANO

The effect of elution of trace elements with water, acetic acid and boil treatments from aluminum cookware was investigated. Water samples in an aluminum cookware were subjected to three treatments and the concentrations of 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).

The following results were observed: Fifteen elements were detected in most samples from each treatment. The concentrations of Al which was the main material of the aluminum cookware in each sample were remarkably high. Mn, Ni and Zn were materials contained in the aluminum base alloy. The concentrations of these minerals in each sample were high. Al, Mn, Ni and Zn in water samples of 2 h-boiling with acetic acid treatment were highest, and the concentrations of four elements in the samples of 24h-settling with acetic acid at 20°C treatment were higher than the case of 24h-settling with the water treatment, respectively.

The safety level concentrations for enamel cookware are standardized at Pb (400 μ g/L) and Cd (70 μ g/L). In this study using aluminum cookware, Pb and Cd concentrations in all treatment samples were below the standard levels for enamel cookware.

キーワード：アルミニウム製鍋、ICP-MS、微量元素、元素溶出

I. 緒言

わが国の「器具および容器包装の規格基準」はガラス製、陶磁器製、ホウロウ引き器具について鉛とカドミウムの溶出基準が設定されている¹⁾。現在、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、金属製器具などから溶出する鉛、カドミウム、ヒ素などの重金属を測定した報告は数多くみられる²⁻⁹⁾。しかし、有害性が懸念される微量金属の溶出に関する報告は多くない¹⁰⁻¹³⁾。

日常の調理において鍋を多用する。鍋は各種の材料で製造されているが、その代表的なものにアルミニウム、ステンレス、ホウロウ製のものがある。調理中にこれらの鍋から素材中に含有される多種の元素が溶出することが考えられる。

微量元素がヒトの健康に影響を与えることは多くの研究で明らかにされている¹⁴⁻¹⁸⁾。そこで、本研究では家庭において日常一般的に広く使用されている代表的な調理器具であるアルミニウム製鍋について、水、酢酸および沸騰処理の条件下において溶出される15種微量元素：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) およびウラン (U) をICP-MS法により測定し、調理により微量元素が経口摂取される可能性についての基礎的検討を行った。その結果、若干の知見を得たので報告する。

II. 試料および実験方法

1. 試料

試料は市販のアルミニウム製鍋 (W社製アルミ深型雪平鍋、材料：アルミニウム合金、寸法：14cm、満水容量：1.3L、中国製) を用いた。同社製品5個を用いて研究を行った。5個の鍋それぞれについて、下記に記載の試験溶液を調整する前に食器用洗剤とスポンジを用いて表面の汚れを取り、水道水ですすいだ後、超純水で十分に洗浄し自然乾燥したものを溶出試験に用いた。

2. 試験溶液の調整

試験溶液は、衛生試験法の生活用品試験法「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」¹⁹⁾ 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全て4%酢酸を用いた。アルミニウム製鍋 (同社製品5個) について、下記のa、bおよびcの処理を行い試験溶液を調整した。

- a：鍋に832 mL (満水の2/3容積) の超純水を入れ、20℃で24時間放置した。
- b：鍋に832 mL (満水の2/3容積) の4%酢酸を入れ、20℃で24時間放置した。
- c：鍋に832 mL (満水の2/3容積) 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。

なお、aおよびb処理時の20℃・24時間放置は、恒温室 (conviron社製PGV36) を使用した。この時、

空中浮遊の粉塵による影響を排除するため、鍋にラップ（ポリ塩化ビニリデンフィルム）をかけて放置した。また、cは加熱途中蒸発により液量が減少するため、あらかじめ加熱しておいた4%酢酸を初期の液量になるまで追加し沸騰を持続させた。

調整された全ての試験溶液は500mL広口瓶（材質はポリプロピレン；PP容器）に採取し、4℃で冷蔵保存後、測定時に室温に戻し用いた。

PP容器など分析に使用した全てのプラスチック製器具（PP製メスフラスコやフッ素樹脂PTFE製ビーカー他）は、精密洗浄用超高純度洗浄液（多摩化学工業製TMSCを30倍希釈）入り容器に1日浸し超純水洗浄を3回行った。さらに1N硝酸（関東化学製UGR）水槽に2日間浸し、超純水洗浄で3回洗浄、超純水を満たした密閉容器に2日間以上浸漬した。使用直前に超純水洗浄を行い、微量濃度元素による汚染を防ぐよう留意した。超純水製造装置はオルガノ製PURELAB Ultraを使用した。超純水水質はTOC<2μgC/Lであった。

3. 内標準溶液、15種元素・金属標準溶液およびMSチューニング液

1) 内標準溶液：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）およびタリウム（Tl関東化学製化学分析用）各1000mg/L標準品を希釈して、50mL PP容器にBe、Co、Te、RhおよびTl各100μg/L（1%高純度硝酸溶液；500μL多摩化学工業製超高純度分析用試薬硝酸に超純水を加えて50 mLにする）混合内標準溶液を作成した。

2) 15種元素標準溶液：SPEX製XSTC-760A（15種元素標準品）を使用した。本標準品は、Feは30mg/L、B・Al・Cu・Znは10mg/L、Moは7 mg/L、Cr・Mnは5 mg/L、Ni・As・Se・Cd・Pbは1 mg/L、Sb・Uは0.2mg/Lである。本液を希釈して下に示す検量線標準溶液（Std 0、1、2、3）を作成した。Std 0は50mL PP容器に超純水約10mLと高純度硝酸500μLを加え超純水で50mLに定容した。Std 1、2および3は、50mL PP容器に超純水約10mL、高純度硝酸500μL およびSPEX製XSTC-760Aを20μL、100μLおよび500μL加え超純水で50mLに定容し、作成した。

試料名	Std 0	Std 1	Std 2	Std 3
Fe	0	12	60	300
B, Al, Cu, Zn	0	4	20	100
Mo	0	2.8	14	70
Cr, Mn	0	2	10	50
Ni, As, Se, Cd, Pb	0	0.4	2	10
Sb, U	0	0.08	0.4	2

(単位：μg/L)

3) MSチューニング液：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）およびビスマス（Bi関東化学製化学分析用）各1000mg/L標準品を希釈して、50mL PP容器にLi、InおよびBi各10μg/L（1%高純度硝酸溶液）混合溶液を作成した。チューニング液の保存は2週間以内とした。また、本溶液作成時に使用したマイクロピペッターチップは高純度硝酸および超純水で十分に洗浄した。

4. 分析装置および条件

試験溶液中15元素は誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いて分析した。ICP-MS分析の装置

および条件を以下に示す。

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:1.2kW、クーラントガス流量（アルゴンガスAr）:7.0L/min、プラズマガス流量（Ar）:1.5L/min、キャリアガス流量（Ar）:0.60L/min、ネブライザ:コンセントリックネブライザ、試料吸引量:0.5mL/min、チェンバ:冷却式スコット型チェンバ（2℃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:4.0mm、サンプリングインターフェース部:銅製。

試料中の15元素の定性・定量は上記の5種元素混合内標準溶液および15種元素混合標準溶液による検量線法で行った。15種元素に対応する内標準物質（定量測定質量数）は、それぞれ、BiはBe（11）、AlはCo（27）、CrはCo（52）、MnはCo（55）、FeはCo（54）、NiはCo（58）、CuはCo（63）、ZnはCo（64）、AsはTe（75）、SeはTe（82）、MoはRh（98）、CdはRh（114）、SbはRh（121）、PbはTl（208）およびUはTl（238）である。また、定量モードは全てパルスモードで測定した。

Ⅲ. 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¹⁸⁾に従って求めた定量下限値は、それぞれ、Biは0.02μg/L、Alは0.02μg/L、Crは0.03μg/L、Mnは0.01μg/L、Feは0.6μg/L、Niは0.01μg/L、Cuは0.01μg/L、Znは0.003μg/L、Asは0.01μg/L、Seは0.1μg/L、Moは0.01μg/L、Cdは0.005μg/L、Sbは0.002μg/L、Pbは0.002μg/L およびUは0.0005μg/Lであった。以上のように、高感度を特徴としているICP-MS法により、試験溶液中に低濃度含有されている微量元素の一斉分析が可能であった。

本研究では、家庭において日常一般的に広く使用されている調理器具であるアルミニウム製鍋について、a 処理:超純水を入れ20℃で24時間放置、b 処理:4%酢酸を入れ20℃で24時間放置、c 処理:4%酢酸を入れ加熱を行い、沸騰を2時間持続の3処理により試験溶液の調整を行った。a、bおよびc処理の試験溶液について15種元素濃度をICP-MS法で一斉分析し、微量元素濃度の変化を検討した。表1にアルミニウム製鍋における水（a）、酢酸（b）および沸騰（c）処理により得られた溶出液中の15種微量元素濃度の成績を示した。結果は多くの微量元素項目において、低濃度ではあるが検出されており、a処理よりb処理の方が高濃度で溶出し、さらにb処理よりc処理の方が高濃度で溶出する傾向がみられた。

15元素中、酢酸および沸騰処理により特に大きな濃度変化を示した4元素（Al、Mn、FeおよびNi）について、図1に示した。本研究で用いたアルミニウム製鍋の主原料であるAlについてはa処理水中31μg/L、b処理水中4000μg/L、c処理水中970,000μg/Lといずれの処理条件においても他の元素項目に比べ最も高濃度で溶出していた。また、一般的にアルミニウム合金の原料として用いられているMn、Ni、Znについてもa、bおよびcそれぞれの処理水中に溶出された。Mnはa処理水中0.98μg/L、b処理水中44μg/L、c処理水中3300μg/Lであり、Alに次ぐ高濃度であった。NiとZn濃度についてはAlやMn濃度に比べると低値であったが、酸および沸騰処理により高濃度の溶出がみられた。その他、Feはa処理水中には検出されなかったが、b処理水中13μg/L、c処理水中1700μg/Lであり、酸および沸騰処理により漸次溶出するこ

Table 1 The concentrations ($\mu\text{g/L}$) of fifteen trace elements in water samples from aluminum cookware subjected to three treatments (mean \pm SD, n=5)

Treatment	B	Al	Cr	Mn	Fe
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	3.6 \pm 0.92	31 \pm 2.5	0.46 \pm 0.35	0.98 \pm 0.20	ND*
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	3.2 \pm 0.26	4000 \pm 500	ND*	44 \pm 8.7	13 \pm 3.3
c 4% acetic acid, 2h-boiling	13 \pm 2.1	970,000 \pm 80,000	10 \pm 1.6	3300 \pm 270	1700 \pm 350

Treatment	Ni	Cu	Zn	As	Se
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.05 \pm 0.02	ND*	0.21 \pm 0.22	0.02 \pm 0	ND*
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.22 \pm 0.05	ND*	2.5 \pm 0.85	ND*	ND*
c 4% acetic acid, 2h-boiling	18 \pm 1.7	0.95 \pm 0.45	9.6 \pm 1.3	0.45 \pm 0.24	1.9 \pm 0.9

Treatment	Mo	Cd	Sb	Pb	U
a ultra-pure water, 24h-settling at 20°C	0.22 \pm 0.01	0.045 \pm 0.016	0.007 \pm 0.001	0.16 \pm 0.28	0.058 \pm 0.096
b 4% acetic acid, 24h-settling at 20°C	0.19 \pm 0	0.25 \pm 0.05	0.2 \pm 0.3	0.68 \pm 0.076	0.030 \pm 0.015
c 4% acetic acid, 2h-boiling	2.4 \pm 1	0.4 \pm 0.091	1.1 \pm 0.48	5.6 \pm 2	1.5 \pm 0.37

* ND: not detected

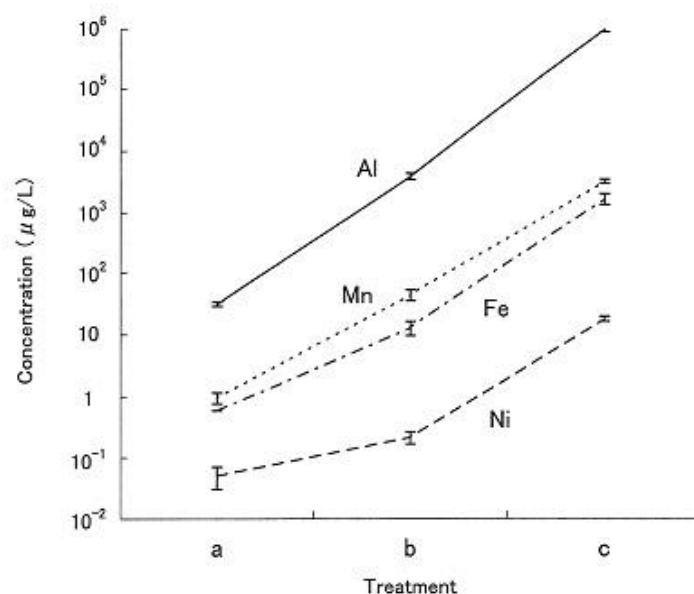


Fig. 1 The dissolution concerning four trace elements (Al, Mn, Fe, Ni) from aluminum cookware

Al: — , Mn: ···· , Fe: - - - - , Ni: - · - · . Each point and horizontal bar indicate the mean \pm SD (n=5)

a: 24h-settling with ultra-pure water at 20°C

b: 24h-settling with 4% acetic acid at 20°C

c: 2h-boiling with 4% acetic acid

とがわかった。

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)¹⁾ではガラス製、陶磁器製、ホウロウ引き器具について鉛とカドミウムの溶出基準が設けられている。アルミニウム製器具については基準が設けられていないが、同様の金属製品であるホウロウ引きの規格基準は、4%酢酸溶出液中にCdが70 $\mu\text{g/L}$ 以下、Pbが400 $\mu\text{g/L}$ 以下とされている。本研究では4%酢酸溶液中においてCdが0.25 $\mu\text{g/L}$ 、Pbが0.68 $\mu\text{g/L}$ であり、これらの規格基準に対し1/280、1/590の濃度であった。さらに、最高値を示したc処理(Cd 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、Pb 5.6 $\mu\text{g/L}$)においても当該基準値より低値であった。

その他の元素についてはアルミニウム鍋の一般的な原料ではなく、規格基準も設けられていないが、本研究では高感度の特徴としているICP-MS分析法を用いたことにより、低濃度ではあるが検出された。

IV. 考察

アルミニウム製鍋に水、4%酢酸および4%酢酸・沸騰処理を行い、その試験溶液中の15種微量元素濃度をICP-MS法で分析した。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は元素の高感度分析を特徴としており、試験溶液中に極低濃度含有している微量元素が検出できた。Al、Mn、Fe、Ni、Zn、Cd、SbおよびPbについては、a処理よりb処理の方が高濃度であり、さらにb処理よりc処理の方が高濃度であったことから、当該微量元素の溶出は酸さらには加熱の影響を受けることが分かった。B、Cr、Cu、As、Se、MoおよびUについては、b処理からc処理への濃度変化のみが顕著であったため、特に加熱によって溶出されるものと思われた。

15種元素の内、酢酸および沸騰処理により特に大きな濃度変化を示した4元素(Al、Mn、FeおよびNi)について図1に示した。結果で述べたように、本研究においてAl濃度はa処理水中31 $\mu\text{g/L}$ 、b処理水中4000 $\mu\text{g/L}$ 、c処理水中970,000 $\mu\text{g/L}$ であり、a処理水からb処理水の濃度変化は約130倍、b処理水からc処理水は約240倍であった。また他の元素と比較して極端に高値であり、主原料であるAlは酸および加熱によって高濃度に溶出することが分かった。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含まれており、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^{18,20,21)}。また、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^{20,22)}。アルツハイマー病とAlの関係については過去10年程広く研究がなされてきたが、現在は関連づける証拠はないと結論されている^{20,23~25)}。食品を介してのAlの摂取量は一般に4~52mg/日と変動が大きいと述べられている²¹⁾。本研究において酢酸および加熱・沸騰処理による極端な濃度増加が認められており、このことがAl摂取量の大きな変動幅に影響する一要因となることも考えられる。JECFA(FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会)では暫定的週間耐容摂取量を7mg/kg/週と設定している。日毎の摂取量は食事内容により変動するが、1日あたりに換算すると体重50kgの人で50mgとなる²⁰⁾。本研究結果においてc処理水中のAl濃度は970,000 $\mu\text{g/L}$ と高濃度であり、本溶液を50mL飲用すると約50mgを摂取することになる。以上のことより、日常の食生活において、調理方法や食事の条件によっては暫定的週間耐容摂取量を超えてAlを摂取する可能性があると考えられる。また、ヒトにおけるAlの代謝は十分に解明されておらず、腎機能に障害のある者や、排泄機能が完成していない乳児では、体内にAlが蓄積する傾向

があるので注意が必要である^{18,20)}。松島ら¹²⁾はアルマイトボールとホウロウ引きボールについて、新品のものと溶出を反復したボールから溶出するAl濃度を測定しており、新品は反復溶出したボールより明らかに濃度が高かったと報告している。また、その報告の中で新品の調理器具は使用に先立ち食酢などを満たして2～3日間放置し、ある程度Alを溶出させた後に使用し、Alの摂取を低下させることが望ましいと述べている。さらには、長期の使用によって表面が侵されたり傷がつくことによりAlの溶出が増加することが考えられる。これらの事柄については、今後詳細な検討が必要である。

本研究で用いた鍋はAl合金製である。Al合金の一般的な材料としてAlの他にMn、NiおよびZnがある。本研究の結果では、Mnはa処理水中0.98 $\mu\text{g/L}$ 、b処理水中44 $\mu\text{g/L}$ 、c処理水中3300 $\mu\text{g/L}$ とAlにつぐ高濃度であり、それぞれの増加はa処理水からb処理水で約45倍、b処理水からc処理水で約75倍であった。このことから、Mnが合金の材料として使用されており、酸および加熱によって溶出されたと考えられる。また、Ni、ZnについてはAlやMnほど高濃度ではなかったが、酸および加熱による溶出がみられたため、合金の材料に含まれていたことが推察される。

FeについてはAl合金の一般的な材料ではないとされるが、本研究の結果ではc処理水中で1700 $\mu\text{g/L}$ と比較的高濃度で検出された。a処理水中には検出されなかったが、b処理水中13 $\mu\text{g/L}$ 検出され、酸および加熱による溶出量が比較的高かった。これは、材料に含有されていたFeが溶出した可能性を否定できない。Feは生物にとって必須の元素であり、ヒトの体内の総鉄量は25～75mgである²⁰⁾。また、摂取量に関しては性別・年齢・月経の有無により差はあるが、厚生労働省策定の日本人の食事摂取基準では推定平均必要量が4.0～9.5mg/日、推奨量が5.5～13.5mg/日である²⁶⁾。鉄欠乏症は世界的にみても最もよくみられる栄養問題^{27～29)}で、鉄の摂取がひとつの課題となっており、わが国でも鉄のサプリメントなども多く出回っている。本研究でアルミニウム製鋼から検出されたFe濃度は微量であったが、調理の過程で鉄製の調理器具を用いることで鉄の摂取を補う方法もある。Feのように必須で不足しがちな元素においては、調理器具からの溶出を適切に生かすことも重要であるかもしれない。

Al合金の主・副原料として使用されていないと考えられるその他の元素については、10 $\mu\text{g/L}$ 以下の低濃度で検出された。本研究では高感度の特徴としているICP-MSを用いたことにより、鋼の原料の不純物や汚れなどが試験溶液中に溶出したと推察される。これらの元素が原料の不純物によるものか外環境から付着した汚れによるものかについては、当該アルミニウム製鋼の原料の純度、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る。

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）¹⁾はガラス製、陶磁器製、ホウロウ引き器具についてPbとCdの溶出基準が設けられている。アルミニウム製器具と同類の金属製品である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2.5cm以上である試料」の「容量が3L未満の加熱調理用器具」について規格基準値がある。アルミニウム製器具については基準が設けられていないため、本研究ではこの基準値と比較することとした。ホウロウ引き器具の規格基準値はCdが70 $\mu\text{g/L}$ 、Pbが400 $\mu\text{g/L}$ である。本研究では対応する試験条件での結果はCdが0.25 $\mu\text{g/L}$ 、Pbが0.68 $\mu\text{g/L}$ であり、それぞれの規格基準値の1/280、1/590の濃度であった。平成20年改正の「器具および容器包装の規格基準」は平成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の溶出規格の強化を図ったものである^{1～3)}。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与え、筋肉弛緩、胃腸障害、末梢神経障害などの慢性中毒症状がみられる^{30,31)}。Cdは1960年頃から富山県神通川流域で多発したイタイイタイ病の原因と

して注目されてきた³²⁻³⁵⁾。自然水中にCdが含まれることはまれであるが、鉱山排水や工業排水からの土壌汚染によって食品に蓄積し、摂取することが考えられる¹⁸⁾。本研究において、各処理の試験溶液中のPbおよびCd濃度は極微量であり、ホウロウ引き器具の規格基準と比較しても低濃度であることから人体への影響については問題ないとする。しかし、両元素とも工業の現場で使用されていることが多いため工業製品中に含有する可能性が高く、また、体内への蓄積性が認められているため¹⁸⁾、食器具については製造過程での汚染や使用時の溶出が極力少なくなるよう留意する必要がある。

V. 結論

ICP-MS法を用いて、アルミニウム製鍋から水(a)、酢酸(b)および加熱(c)処理によって得られた溶出液中の15種微量元素(B・Al・Cr・Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・As・Se・Mo・Cd・Sb・PbおよびU)濃度を測定した。その結果、各試験溶液に多種の微量元素が、低濃度ではあるものの検出された。Al, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, SbおよびPbについてはa処理水よりb処理水の方が高濃度であり、さらにb処理水よりもc処理水の方が高濃度であり、酸さらに加熱の影響を受けて溶出濃度が増加することが分かった。B, Cr, Cu, As, Se, MoおよびUについては、b処理水からc処理水への濃度変化のみが顕著であったため、加熱によって特に溶出される傾向が大きいことが判明した。

4元素(Al, Mn, FeおよびNi)については酢酸および加熱処理により特に大きな濃度変化を示した。本研究で用いたアルミニウム製鍋の主原料であるAlについては、いずれの条件においても他の元素項目に比べ最も高濃度で溶出した。また一般的にAl合金の原料として用いられているMn, NiおよびZnについてもそれぞれの条件において溶出され、酸および加熱による溶出増加が認められた。

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)ではホウロウ引き器具についてのPbとCdの溶出基準が設けられている。本研究はアルミニウム製鍋を研究材料としたが、これから得られたPbおよびCd濃度はホウロウ引き器具を対象にした基準値を下回っていた。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長・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
- 2) 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, p.64-77
- 3) 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, p.56-67
- 4) Horiguchi, S; Kurono, T; Teramoto, K. Amounts of lead detected from household articles in elution tests. Osaka City Medical Journal. 1982, 28, p.49-58
- 5) Horiguchi, S; Kurono, T; Teramoto, K. Elution tests for metals on household articles in elution tests. Osaka City Medical Journal. 1983, 29, p.145-154
- 6) 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, p.140-141
- 7) 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, p.141-144
- 8) 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, p.235-240
- 9) 石綿肇, 井上たき子, 山崎荘他. 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, p.154-157
- 10) 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 (6), p.385-390
- 11) 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, p.383-388
- 12) 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 (5), p.969-978
- 13) 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 (5), p.964-970
- 14) 後藤政幸. 微量元素欠乏症・過剰症. 臨床検査. 2009, 53 (2), p.181-183
- 15) Becaria A ; Campbell A ; Bondy SC. Aluminum as a toxicant. *Toxico Ind Health*. 2002, 18, p.309-320
- 16) Kawahara M. Effects of aluminum on the nervors system and its possible link with neurodegenerative diseases. *J Alzheimer Dis*. 2005, 8, 171-182
- 17) Cooke K ; Gould MH. The health effects of aluminium — A review. *J Roy Soc Health*. 1991, 111, p.163-168
- 18) 日本水道協会. 上水試験方法・解説編2001年版. 2001, p.5-14, 366-445
- 19) 日本薬学会. 衛生試験法・注解2005. 2005, p.727-751
- 20) 糸川嘉則. ミネラルの事典. 第2刷. 2004, p.220-230, 365-372
- 21) 櫻林郁之介, 熊坂一成. 最新 臨床検査項目事典. 2008, p.311-312
- 22) Alfray AC ; LeGendre GR ; Kaehny WD. The dialysis encephalopathy syndrome. Possible aluminum intoxication. *Engl J Med*. 1976, 294 (4), p.184-188
- 23) WHO. The International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria No.194. 1997, pp11-12
- 24) Marcus DL ; Wong S ; Freedman ML. Dietary aluminum and Alzheimer's disease. *J Nutr Elder*. 1992, 12 (2), p.55-61
- 25) 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 (5), p.445-53
- 26) 厚生労働省策定. 日本人の食事摂取基準 (2010年版). 2009, p.218-226
- 27) Wang YY ; Chen CM ; Wang FZ. et al. Effects of nutrient fortified complementary food supplements on anemia of infants and young children in poor rural of Gansu. *Biomed Environ Sci*. 2009, 22 (3), p.194-200
- 28) Mendez Estrada RO ; Pacheco B ; Noriega Verdugo H. et al. Prevalence of iron deficiency and iron

- deficiency anemia in pregnant adolescents from northwest Mexico, 2007-2008. Arch Latinoam Nutr. 2009, 59 (2), p.147-151
- 29) Haidar JA ; Pobocik RS. Iron deficiency anemia is not a rare problem among women of reproductive ages in Ethiopia: a community based cross sectional study. BMC Blood Disord. 2009, 9 (1), p.7
- 30) Hernberg S. Lead poisoning in historical perspective. Am J Ind Med. 2000, 38, p.244-54
- 31) Pearce JM. Burtin's line in lead poisoning. Eur Neurol. 2007, 57, p.118-9
- 32) Jing Ping LI ; Takashi AKIBA ; Fumiaki MARUMO. Long - term, Low - dose, Cadmium - induced nephropathy with renal osteopathy in ovariectomized rats. The Journal of Toxicological Sciences. 1997, 22 (3), p.185-198
- 33) Takashi Umemura. Experimental reproduction of itai-itai disease, a chronic cadmium poisoning of humans, in rats and monkeys. Japanese journal of veterinary research. 2000, 48 (1), p.15-28
- 34) Keiko Aoshima. Recent Advances in Studies of Itai-itai Disease. Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health, 1997, 43 (6), pp.317-330
- 35) Umemura Tadashi ; Yumi Wako. Pathogenesis of Osteomalacia in Itai-itai Disease. Journal of Toxicologic Pathology. 2006, 19 (2), p.69-74

間中 友美 (和洋女子大学生活科学系実験助手)

後藤 政幸 (和洋女子大学生活科学系教授)

加納 克己 (和洋女子大学大学院総合生活研究科特任教授)

(2009年9月24日受付 2009年10月14日受理)

PACIFICHEM 2010

2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

(DECEMBER 15-20, 2010 • HONOLULU, HAWAII)

Fifteen trace elements in eluate from aluminum and enamel cookware using ICP-MS

Yumi MANAKA, Masayuki GOTOH, Katsumi KANO, Yu ASANO

Wayo Women's University Graduate School of Human Ecology

Object: The elution effects of trace elements (contained toxic metals) in aluminum and enamel cookware were investigated, and the possibility of impact human health was estimated.

Materials and Method: The samples from two kinds of cookware were subjected to three treatments (water settling, acetic acid settling and 2h-boiling with acetic acid), and the concentrations of fifteen trace elements (B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb and U) were simultaneously analyzed by ICP-MS.

Results and Discussion: The concentrations of Al, which was the main material of the aluminum cookware, were remarkably high. Although, the Al concentration (0.03mg/L) in the samples of water settling treatment was lower than the standard guidelines for drinkable water quality (< 0.1mg/L). The Al, Mn, Ni and Zn in water samples of 2h-boiling with acetic acid treatment were the highest, and the concentrations of four elements in the samples of 24h-settling with acetic acid at 20 degrees C treatment were higher than the results of 24h-settling with pure water treatment, respectively. For enamel cookware, which is made from iron covered by glass containing pigments, the concentrations of B, Al, Mn, Zn, Sb and U, which have white or brown pigments, indicated higher elution in 2h-boiling with acetic acid samples and in acetic acid samples than the pure water samples. Fe concentrations in all samples showed relatively no change. The safety level concentrations for enamel cookware are standardized at Cd (70ng/mL) and Pb (400ng/mL). In this study, Cd and Pb concentrations in all treatment samples were below the standard levels. From these results, it was found that acute toxicity by fifteen elements eluted from cookware would be unlikely to occur. However, the effects of chronic toxicity from long-term intake of low concentrations (e.g. ppt level) of some elements (Al, Mn, Ni, Zn, B, Sb, U and Fe) that were detected in this study require further research.

第 70 回日本公衆衛生学会総会

(2011. 10. 21 秋田)

1901-3 ホウロウ製鍋から溶出される微量元素の分析と健康への影響評価

間中 友美、後藤 政幸、加納 克己、浅野 優、大坂 詩織

和洋女子大学大学院総合生活研究科

【目的】家庭において広く使用されているホウロウ製鍋について、調理時に溶出する微量元素が経口摂取される可能性を検討するために、水、酢酸、沸騰処理、さらに傷つけ処理により溶出される15種微量元素（B・Al・Cr・Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・As・Se・Mo・Cd・Sb・Pb・U）をICP-MSにより測定し、溶出される元素の健康への影響評価を行った。【試料および実験方法】市販のホウロウ製鍋（PO社製 n=5）を用いた。鍋に超純水、4%酢酸、超純水・沸騰、4%酢酸・沸騰の各処理を行い、さらに傷つけ処理後に前記と同様の処理を行った。それぞれの処理水を試験溶液とし、試験溶液中の15種元素濃度をICP-MSにより分析した。定性および定量は、関東化学製5種混合内標準液およびSPEX製15元素混合標準溶液を用いて行った。ICP-MS装置は島津製ICPM-8500システムを使用した。また、ホウロウ製鍋の原料成分については、PIXE分析により測定した。【結果および考察】わが国の「器具および容器包装の規格基準」の中でホウロウ引き器具について設けられている基準値は、Cdが 70 ng/mL 、Pbが 400 ng/mL である。本研究結果は、Cdが 0.55 ng/mL 、Pbが 7.8 ng/mL で規格基準値内であった。15種元素中、Al、Ni、Sbの溶出濃度は、超純水処理と比較して沸騰、酢酸、酢酸・沸騰のほとんどの処理により有意($p < 0.01$)に増加した。その他の元素についても、総体的に増加の傾向が見られた。本研究で用いたホウロウ製鍋の釉薬の原料をPIXE分析により測定を行った。その結果、溶出試験で濃度増加が見られたAl、Sbが釉薬原料中に含まれていたことから、釉薬中に顔料成分として混合されていた元素が溶出したと考える。ホウロウ製鍋の下地金属であるFeの濃度は、それぞれの処理による大幅な溶出は見られなかったため、本実験条件においては、釉薬の表面成分のみが影響を受けて溶出し、下地金属が溶出することはなかったと考えられた。15種元素中、Bはいずれの処理水においても最も高値であった。Bは、ホウロウの主要なガラス質原料成分であり、各処理により原料から溶出した可能性が大きいと考えられる。本研究で溶出された15種元素は、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生じるおそれは少ないことが示された。

第 69 回日本公衆衛生学会総会

(2010.10.29 東京)

1902-12 アルミニウム製鍋から溶出される微量元素—ICP-MSを用いた分析—

○間中 友美^{1,2)}、後藤 政幸¹⁾、加納 克己²⁾、浅野 優²⁾、古畑 公¹⁾、登坂 三紀夫¹⁾

和洋女子大学生活科学系健康栄養学研究室¹⁾、和洋女子大学大学院総合生活研究科²⁾

【目的】家庭で広く使用されているアルミニウム製鍋について、水、酢酸および酢酸沸騰処理の条件下において溶出される15種微量元素（B・Al・Cr・Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・As・Se・Mo・Cd・Sb・Pb・U）をICP-MSにより測定し、調理によって微量元素が経口摂取される可能性についての基礎的検討を行った。

【試料および実験方法】市販のアルミニウム製鍋（同社製品5個）を用いた。鍋に超純水、4%酢酸、4%酢酸沸騰処理を行い、それぞれの処理水を試験溶液とした。試験溶液中の15元素をICP-MSにより分析した。定性および定量は、関東化学製5種混合内標準液（Be・Co・Te・Rh・Tl）およびSPEX製15元素混合標準溶液を用いて行った。ICP-MS装置は島津製ICPM-8500システムを使用した。

【結果および考察】酢酸および酢酸沸騰処理水中のAl、Mn、Fe、Ni濃度は、超純水処理水に比べ著しく増加した。これらの元素はアルミニウム製鍋の主・副原料であった。特に主原料であるAlについては、他の元素に比べ最も高濃度で溶出した。FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会ではAlの暫定的週間耐容摂取量を1mg/kg/週と設定している。本研究における酢酸沸騰処理水（Al最高濃度970mg/L）を、体重50kgの人が1週間に約50mL飲用すると同等量摂取することになるため、日常の食生活において調理方法や食事の条件によっては本暫定的週間耐容摂取量を超えてAlを摂取する可能性があると考えられた。アルミニウム製鍋は酸性下で使用しないよう注意が促されている。しかし消費者が十分に理解していない場合は、調理中に酸性溶液と接触することにより高濃度のAlを人体に取り込む可能性がある。また、ヒトにおけるAlの体内代謝に関する機序は現在のところ十分に解明されていない。腎機能障害者や排泄機能が完成していない乳児では、体内にAlが蓄積する傾向が知られており、その有害性が示唆されている。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）ではホウロウ引き器具についてのPbとCdの溶出基準が設けられている。本研究で用いたアルミニウム製鍋の各処理水中のPbおよびCd濃度はホウロウ引き器具を対象にしたPbとCdの各基準値を下回っていた。