

使用年数の異なる鉄鍋を用いた調理中の鉄溶出量と 鉄鍋表面の金属元素の化学状態

細見 亮太¹⁾, 下地 葵¹⁾, 野口 伸之助²⁾, 福永 健治²⁾, 吉田 宗弘²⁾
(¹⁾鳥取短期大学 生活学科 食物栄養専攻*, (²⁾関西大学 化学生命工学部 食品工学研究室**)

The Amount of Iron Eluted When Cooking with Iron Pots Used for Different Periods and the Surface Elemental Composition and Chemical State of the Iron Pots

Ryota Hosomi¹⁾, Aoi Shimoji¹⁾, Shinnosuke Noguchi²⁾, Kenji Fukunaga²⁾ and Munehiro Yoshida²⁾

¹⁾Department of Food Science and Nutrition, Division of Human Living Sciences, Tottori College

²⁾Laboratory of Food and Nutritional Science, Faculty of Chemistry Materials and Bioengineering, Kansai University

Summary

Iron deficiency is a nutritional problem globally. Iron deficiency anemia is the most common form of nutritional anemia. An alternative approach to food enrichment with iron that has possible applications is cooking using an iron pot. When food is cooked using an iron pot, the iron content in the diet increases. However, no information is available concerning the amount of iron eluted when cooking in iron pots used for different periods of time and the surface chemical state of these pots. In this study, we evaluated the amount of iron eluted when cooking using new and old iron pots, and the elemental composition and chemical state of the surface of a new iron pot by X-ray photoelectron spectroscopy. At first, the amount of iron eluted when cooking in an old iron pot was higher than in a new iron pot. However, the amount of iron eluted when cooking in a new iron pot was increased with increasing use of a new iron pot. Further studies are needed to resolve these contradictory results on the amount of iron eluted when cooking with iron pots for different periods of time. The surface composition of a new iron pot was predominantly iron oxides/hydroxides, and the white-colored area on the surface of an iron pot only contained the Fe metal and carbide.

鉄欠乏性貧血は、世界で最も頻度の高い貧血であり¹⁾、日本の成人女性で8–10%の罹患率であることが報告されている²⁾。発展途上国を中心に行われている鉄摂取不足の対策として、あらかじめ食品・調味料への鉄添加を行い、鉄欠乏性貧血の頻度減少に大きく役立っている³⁾。また食事からの鉄摂取量の増加を図ることが基本であるが、鉄サプリメント・補助食品の利用も有効な手段である。しかし、わが国では食品・調味料への鉄添加は行っておらず、鉄補助食品を利用する人の割合が欧米諸国と比べ著しく低い³⁾。

鉄摂取量を増やすには、食事の種類を変えるだけでなく、調理器具の種類を変えることも有効な手段である。鉄製鍋を用いることで、調理中に鉄が溶出し鉄摂取量が増加すること、溶出された鉄は体内に吸収されやすい二価鉄の割合が多いことが明らかにされている⁴⁾。また鉄欠乏性貧血ラットに鉄鍋溶出物を投与すると貧血の改善がみられ、その効果は硫酸第一鉄と同等であることが報告されている⁵⁾。

エチオピアで行われた研究では、鉄鍋を用いて野菜と肉を調理した場合、アルミ鍋や土鍋を用いた場合と比べて鉄量が1.5倍から2倍多くなった⁶⁾。また健康な幼児を、鉄鍋で調理する家庭とアルミ鍋で調理する家庭に分けて12ヶ月間生活したところ、鉄鍋で調理する家庭の幼児でヘモグロビン値が1.3 g/dl多く上昇した⁶⁾。またインドで行われた研究では、鉄鍋を用いて調理したスナックはテフロン鍋で調理したものより、16.2%の鉄量増加がみられ、健康な幼児に4ヶ月間与えると、ヘモグロビン値が7.9%上昇した⁷⁾。鍋以外にも鉄製の包丁で食材を切断することによっても、鉄量が増加することが報告されている⁸⁾。このように鉄の摂取量を増やし、鉄欠乏性貧血を改善する方法として、鉄製調理器具の利用も見逃すことはできない。

これまで、鉄製調理器具による鉄量増加に関する研究報告は多いが、鉄製調理器具の状態を考慮に入れた研究報告は少ない。河村らは錆び付きと研ぎ立ての鉄包丁で食材を

*所在地：鳥取県倉吉市福庭854 (〒682-8555)

**所在地：大阪府吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

切った場合に、錆び付き鉄包丁の方が食材へ移行する鉄量が多くなることを報告している⁸⁾。しかし、古い鉄製調理器具を使用した方が鉄溶出量は多くなるというイメージはあるが、調理器具の劣化度合いを考慮に入れた報告は見当たらない。さらに、鉄鍋調理表面の金属元素の化学状態については検討されたことはない。そこで本研究では、使用年数の異なる鉄鍋の調理による鉄溶出量の比較と鉄鍋表面の金属元素の化学状態について評価した。

実験方法

1. 各鉄鍋からの鉄溶出量の測定

古い鉄鍋として、購入後30年間使用した鉄鍋（外形30 cm、深さ9 cm）を用いた。また新品鉄鍋として、古い鉄鍋と同じ鉄鍋を購入し、十分に空焚きして、鍋ならしを行ったものを用いた。これらの鉄鍋を十分に洗浄後、蒸留水ですすいだ。各鉄鍋に蒸留水300 mL（実験1）、0.1%酢酸水300 mL（実験2）および500 mL（実験3）を加えて加熱し、3分間沸騰後に試料溶液100 mLを採取する操作を各実験で3回ずつ繰り返した。採取した試料溶液は塩酸を0.1 Mになるように添加して鉄量測定に供した。蒸留水で鉄を溶出した試料は誘導結合プラズマ質量分析装置（ICPM-8500、島津製作所製）で、0.1%酢酸水で鉄を溶出した試料はフレーム式原子吸光光度計（AA-6200、島津製作所製）により鉄濃度を測定した。

2. 鉄鍋表面の元素組成の測定

実験1から3の鉄溶出処理後の新品鉄鍋について、調理面の変色部分（Black area および White area）および未使用部分（Blue area および Normal area）の表面元素組成と化学状態をナノサイエンス株式会社（東京）に委託し、X線光電子分光分析法（XPS）により測定した。図1に鉄鍋表面の測定領域を示した。XPS分析条件は以下のとおりである。装置、Quantum 2000（ULVAC-PHI社製）；X線源、単色化Al K α 線；受光角、 $\pm 23^\circ$ ；射出角、 45° ；分析面積、 $1,400 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 。なお測定は、鉄鍋の各領域から小さな破片を切り出し、*n*-ヘキサン、塩化メチレン、アセトンおよびメタノールの順で超音波処理し、付着物を除去してから行った。

3. 鉄鍋表面の元素組成の測定

鉄溶出量の結果は、Student's *t*-testを行い、有意水準が $p < 0.05$ の時に統計的有意とした。統計解析にはStatView 5.0（株式会社ヒューリンクス製）を用いて行った。

結果と考察

1. 劣化度の異なる鉄鍋からの鉄溶出量

Table 1に各実験における加熱後の残渣液中に含まれる

Table 1 The elution amount of iron cooked in old and new iron pot.

	Experiment 1 Distilled water 300 mL μg	Experiment 2 0.1% Acetic acid 300 mL mg	Experiment 3 0.1% Acetic acid 500 mL mg
Old iron pot	3.23 ± 1.18	9.34 ± 6.4	15.81 ± 5.73
New iron pot	$1.64 \pm 0.42^*$	1.05 ± 0.92	35.48 ± 13.99

Data are means \pm standard deviation ($n = 3$).

*Significantly different between old and new iron pot at $p < 0.05$. The heating time was 3 min from a time when water was boiled. Data are shown the iron amounts in distilled water or 0.1% acetic acid after heating.

鉄量を示した。2つの鉄鍋を用いて蒸留水300 mLにより鉄溶出を行った場合（実験1）、新品の鉄鍋からは1.64 μg 、古い鉄鍋からは3.23 μg の鉄が溶出された。0.1%酢酸水300 mLにより鉄溶出を行った場合（実験2）は、新品の鉄鍋からは1.05 mg、古い鉄鍋からは9.34 mgの鉄が溶出された。蒸留水と比べ、0.1%酢酸水で鉄の溶出を行った時は、mgオーダーの鉄溶出量が確認された。これまでに鉄鍋で鉄を溶出する場合には、溶液のpHが低く、食塩濃度が高い方が多くの鉄が溶出されること⁹⁾、また加熱時間が長いほど鉄溶出量が多くなる¹⁰⁾ことが報告されている。本実験で酢酸を添加したことにより、溶液のpHが低下し鉄溶出量が増加したと考えられる。再度同じ鉄鍋を用いて、0.1%酢酸水500 mLによる鉄溶出実験を行った際（実験3）には、新品鉄鍋からは35.48 mg、古い鉄鍋からは15.81 mgとなった。実験3の1回目は古い鉄鍋からの鉄溶出量が高かったが、2回目と3回目は新品の鉄鍋からの鉄溶出量が上回る結果となった。今野らは新品の鉄ビンで蒸留水を煮沸し鉄を溶出させた実験において、1、2回目と比べ、3、4回目は著しく鉄溶出量が減少し、さらに使用回数を重ねると0.2 ppm程度に安定してくると報告している⁴⁾。本研究においても、各実験で試料溶液の採取を同じ鉄鍋で3回繰り返して行ったが、各試料溶液の鉄量に大きなばらつきがみられた。これらの結果より新品の鉄鍋と古い鉄鍋を用いた際の鉄溶出量に関して一定の見解は得られなかった。また本研究で古い鉄鍋として使用したのは、わずか3個の鉄鍋を対象にしたものである。鉄鍋からの鉄溶出には、その調理用途履歴によって異なってくることが考えられる。したがって、今回の結果が古い鉄鍋を代表とする数値といきいきすることはできない。今後さらに実験回数や試料数を増やし、数値を蓄積していくことが必要である。

2. 鉄鍋表面の元素組成

鉄溶出実験1から3を終えた後の新品鉄鍋表面には、色の異なる部分が存在していた（Fig. 1）。鍋ならし後は青光沢であったが、実験で蒸留水や0.1%酢酸水を煮沸していた表面全域で黒に変色し、さらに使用を続けると一部分で白に変色した。この煮沸操作による鉄鍋表面の鉄化学状態と変色の原因を検討するために、鉄鍋表面の金属組成と化学状態をXPSで測定した。本実験で行ったXPS分析条

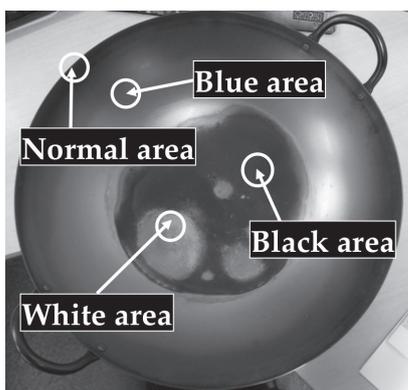


Fig. 1 The four areas were examined by X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The areas of white and black were used in iron elution experiment. The areas of normal and blue were unused.

件では、金属表面 $1,400 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ の深さ約 7 nm の金属組成と化学状態を測定している。

Table 2 に各領域の表面元素組成を示した。Normal area では他の領域と比べ、高い炭素含量や低い酸素および鉄含量がみられた。Normal area は鍋ならしを行った際に、表面に塗装されていた錆止めラッカー塗装が残っていたと推測される。鍋ならしの際に、ラッカー塗装がはがれると Normal area の色から Blue area の色に変化したために、Blue area は未使用の鉄鍋表面とすることができる。未使用表面である Blue area と使用部分である White area と Black area とともに炭素 40%、酸素 45%、鉄 10% であった。また White area では Black area と Blue area と比べ、窒素と硫黄含量が高く、唯一銅が検出された。また Black area では他の領域と比べケイ素含量が高かったが、金属表面ではケイ素が混入していることが多いために、ケイ素が金属変色の原因であるとは考えにくい。

Table 2 The atomic composition in new iron pot surfaces (in %)

	C	N	O	Na	Si	S	Ca	Fe	Cu
White Area	40.9	1.8	45.3	0.3	0.4	0.9	0.3	9.9	0.2
Black Area	39.6	0.7	46.4	ND	2.0	0.2	0.3	10.9	ND
Blue Area	41.8	0.9	45.2	<0.1	0.4	0.1	0.3	11.1	ND
Normal Area	74.5	0.6	23.1	0.1	0.5	ND	0.3	0.8	ND

Normalized to 100% of the elements detected.

XPS does not detect H or He.

ND, not detected.

Fig. 2 に鉄鍋表面の鉄の化学状態を示した。鉄鍋の表面では、鉄は酸化鉄と水酸化鉄が混合した状態で存在していることが明らかになった。さらに使用部分である White area でのみ、鉄は鉄炭化物と鉄金属 (Fe^0) の状態でも存在していた。

Table 3 に金属表面の炭素の化学状態を示した。各領域ともに炭素は、炭化水素 (C-C, C-H) の状態で存在していることが明らかになった。しかし、どの領域にも炭素化学状態に大きな違いがないため、炭素が金属表面の変色の原因ではないと推測される。

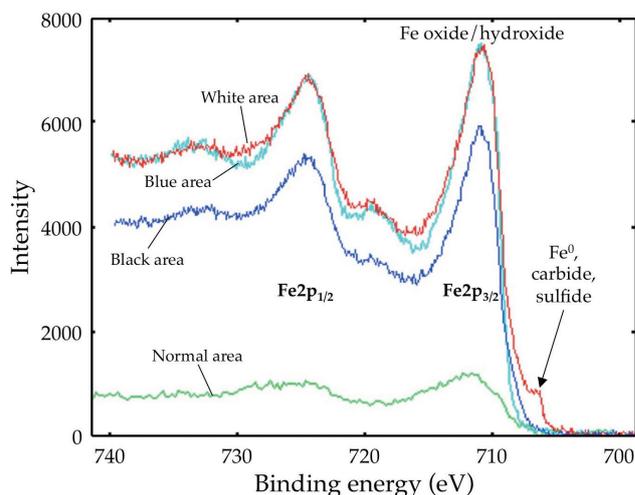


Fig. 2 XPS spectra of iron peaks in new iron pot surfaces.

Table 3 Carbon chemical state in new iron pot surfaces (in % of Total C*)

	Carbide	C-C, C-H	C-O, C-N	C=O	O-C=O
White Area	7	69	10	3	11
Black Area	7	69	11	3	9
Blue Area	6	70	10	2	12
Normal Area	ND	70	16	6	8

*Values in this table are percentages of the total atomic concentration of the corresponding element shown in Table 2. ND, not detected.

Table 4 に金属表面の酸素の化学状態を示した。White area, Black area, Blue area では酸素は主に酸化物と水酸化物の状態で存在していることが明らかになった。Normal area では塗装が残っていたために、有機体酸素の割合が高かったと考えられる。

Table 4 Oxygen chemical state in new iron pot surfaces (in % of Total O*)

	Inorganic oxide	Hydroxides	Organic O
White Area	47	46	7
Black Area	56	37	8
Blue Area	63	30	8
Normal Area	3	49	48

*Values in this table are percentages of the total atomic concentration of the corresponding element shown in Table 2.

Table 5 に金属表面の硫黄の化学状態を示した。White area でのみ硫黄化合物が検出され、他の領域では硫化塩として存在していた。White area でのみ硫化鉄が確認された。

Table 5 Sulfur chemical state in new iron pot surfaces (in % of Total S*)

	Sulfide	Sulfate
White Area	45	55
Black Area	ND	100
Blue Area	ND	100
Normal Area	ND	ND

*Values in this table are percentages of the total atomic concentration of the corresponding element shown in Table 2. ND, not detected.

が、他の領域では硫黄含量が低いために検出限界以下である可能性もある。窒素、ナトリウム、カルシウム、銅元素は、金属表面の含量が低いために化学状態を測定することはできなかった。またケイ素も含量が低いことと鉄化合物のシグナルの影響を受け、測定することができなかった。

以上の結果をまとめると、鉄鍋の金属表面の鉄化学状態は、主に酸化鉄と水酸化鉄が混合した状態であり、鉄抽出操作中に現れた White area でのみ、鉄は鉄炭化物と鉄金属 (Fe^0) の状態でも存在していることが明らかになった。また使用部分では、未使用部分と比べ若干の鉄含量が低下している傾向にあり、鉄が溶出した結果と捉えることもできる。しかし、XPS 分析の定量精度が $\pm 10\%$ 程度あるために現段階では断定することはできない。今後試料数を増やすことで明らかにできると考える。また金属表面の変色の原因として、硫化物や銅の影響が考えられるが、さらなる検討が必要だろう。

本研究は平成 24 年度公益信託家政学研究助成基金の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) Lee GR (1999) Disorders of iron metabolism and heme synthesis. in: Wintrobe's Clinical Hematology, ed. by Lee GR, Foerster J, Lukens J, Paraskevas. F, Greer JP, Rodgers GMLippincott Williams and Wilkins, Baltimore: pp.979-1070.
- 2) 内田立身, 河内康憲, 坂本幸裕, 井垣俊郎, 小笠原望, 刈米重夫, 松田信, 田中鉄五郎, 木村秀夫, 国分啓二 (1992) 日本人女性における鉄欠乏の頻度と成因にかんする研究 - 1981 年~1991 年の福島・香川両県での成績 -. 臨床血液 3 : 1661-1665.
- 3) 日本鉄バイオサイエンス学会 (2009) 鉄剤の適性使用による貧血治療指針 改訂 [第 2 版], 響文社, 札幌 : pp. 4-9.
- 4) 今野暁子, 及川圭子 (2003) 調理中に鉄鍋から溶出する鉄量の変化. 日本調理科学会誌 36 : 39-44.
- 5) 及川桂子 (1996) 鉄欠乏性貧血ラットにおける鉄鍋溶出物の貧血改善効果. 日本家政学会誌 47 : 1073-1078.
- 6) Adish AA, Esrey SA, Gyorkos TW, Jean-Baptiste J, Rojhani A (1999) Effect of consumption of food cooked in iron pots on iron status and growth of young children: a randomised trial. Lancet. 353: 712-716.
- 7) Kulkarni SA, Ekbote VH, Sonawane A, Jeyakumar A, Chiplonkar SA, Khadilkar AV (2013) Beneficial Effect of Iron Pot Cooking on Iron Status. Indian J Pediatr *in press*
- 8) 河村フジ子, 佐藤理子 (1979) 調理食品の品質におよぼす鉄製包丁の影響について. 東京家政大学研究紀要 19 : 15-19.
- 9) 持永春菜, 川村フジ子 (2000) ラードの水煮におけるショウガの脂質酸化防止効果に及ぼす共存物質の影響. 日本調理科学会誌 33 : 2-6.
- 10) 土井正子, 武藤静子 (1979) 貧血に関する研究 - 鉄鍋から溶出する鉄分について. 日本総合愛育研究所紀要 14 : 31-36.