

原子吸光分析法による飲食器有害金属の定量

長谷川龍三*

伊藤政巳*

Determination of Toxic Metals from Dinner Ware
by Atomic-Absorption Spectrophotometry
by

Ryūzō HASEGAWA and Masami ITŌ

飲食器用陶磁器から溶出する鉛、銅など有害成分の溶出挙動を原子吸光分析法により追求し、溶出量に及ぼす溶出方法の影響、溶出量の定量方法、溶出防止対策などを検討した。

その結果、溶出性有害金属は、希薄な酢酸に対しても多量に溶出し、しかも短時間のうちに急速に溶け出す。この溶出有毒金属は、原子吸光分析法により、きわめて精度よく、簡単な操作で迅速に定量可能である。溶出防止の根本対策は、釉組成の改善にあり、焼成方法により溶出量を低下させることは困難である。しかし、一度酸処理をすると、ある種の釉では、可溶性有害金属の溶出の大半を完了してしまうので、酸処理により釉面の価値をそこなわない場合には、有効な方法である。

1. ま え が き

筆者らは、先報¹⁾で陶管、耐酸磁器など各種窯業製品における耐酸性、耐アルカリ性などの化学侵食挙動の追求に原子吸光分析法の導入を検討したが、その後、飲食器用陶磁器の耐酸性、特に上絵具、施釉面から溶出する鉛についての分析依頼や試験方法、溶出防止対策などについての問い合わせが多く、今回は表題のテーマを上げ検討することにした。

上絵具、釉薬からの鉛溶出防止の研究の歴史は古く、既に18世紀後半から開始されているが、いまだにその完全なる防止技術は確立されていない。このことは、鉛に代るものとして開発された金属酸化物が高価であったことや、施釉時の作業性、発色などの点で、鉛にまさる適当なものが見付からなかったことにもよるが、一方では、 SiO_2 - PbO 系の耐酸性についての定量的な検討が比較的困難であったため、この系についての十分なる正しい認識が欠如していたことにも起因している。

日本における溶出鉛に関する試験規格は、昭和34年に制定された“食品衛生法による鉛溶出試験”と、日本陶磁器検査協会が上絵付製品を対象として、昭和44年に制定した“耐酸試験要領”があるのみで、いずれも溶出鉛の確認を定性的に検討するだけで、定量的な取扱いはしていない。このことは、在来の釉や新たに開発された釉の良否を厳密には追求できず、耐酸性釉開発に大きな障害となっていると云える。

そこで筆者らは、鉛溶出防止対策の基礎となる溶出

量の定量化を図るため、市販飲食器における各種酸処理条件と溶出挙動の関係およびそのじん速な定量方法として原子吸光分析法の導入を検討した。本分析法は、従来のクロム酸法による定量分析に要した日数と、複雑な操作を飛躍的に短縮、簡略化するものであり、耐酸釉開発のネックとなっていた溶出鉛定量のじん速化は、そのまま優れた釉の開発への第一歩であると筆者らは信じている。

試験方法のじん速化、定量化と並行して推進して行くべき問題として、溶出量の許容基準の制定があり、今後は統一的な規格基準制定の一助となる研究に発展させる予定である。

最近、再度この溶出鉛に対する問題が表面化してきたのは、欧米における輸出規制と国内における一連の公害問題、衛生法によるものである。したがって、本研究では、可溶性鉛の追求のみにとどまらず、グリーン系釉薬に含まれる銅の溶出挙動についても合せて検討した。さらに今後は、カドミウム、亜鉛、アンチモンなど、将来予想される各種有害金属についても、その溶出挙動、試験方法などを定量的に検討し、基準規格の制定と溶出防止対策に寄与し、“安全なる陶磁器製品”のイメージアップを図りたい。

2. 実験方法

飲食器から溶出する鉛の定量方法は、先にも述べたとおり統一的なものはない。諸外国における共通的な溶出操作は、ほとんど抽出に酢酸溶液を用いることであるが、その処理時間、濃度、温度などには差異がある。定量的な表示方法は、内容積当りの溶出量を表示

* 試験研究課

するものと、施釉面積当りの表示を採用する方式とが2大主流をなしている。

本実験では、試験体として全面施釉のカップを用いた関係上、その用途から考え、内容積当りの溶出量により実験を進め、処理液としては、酢酸溶液を用いた。

2.1 試験体

内容積約 200ml, 円柱状白雲陶器素地に、表1の各種着色剤を添加した基礎釉(I), 基礎釉(II)を全面施釉し、現場のガス炉、電気炉でそれぞれ1020℃焼成した市販マグおよび実験用電気炉で 960~1040℃の各温度で焼成したものを試験体とした。基礎釉の組成は、

基礎釉(I)	0.25K ₂ O	} 2.35SiO ₂
	0.36Na ₂ O	
	0.34PbO	
	0.04CaO	
	0.01MgO	
基礎釉(II)	0.09K ₂ O	} 3.07SiO ₂
	0.21Na ₂ O	
	0.41PbO	
	0.26CaO	
	0.03MgO	

である。

表1 着色剤の種類

記号	色 名*	着 色 剤
A	ウグイス茶	鉄
B	トキワ色	銅, 鉄
C	山吹色	アンチモン, 鉄
D	白 色	基礎釉のみ
E	ピーコックグリーン	銅, コバルト
F	ヒワ色	クロム
G	カナリヤ色	アンチモン, 錫
H	パンジー色	コバルト, 銅
I	スカレット	カドミウム, セレン
J	草 色	銅, 鉄
K	エメラルドグリーン	銅

※JIS Z8102-61 色名による表示

焼成条件は、次のとおりである。

E ₀ 、実験用電気炉	6時間焼成
E ₁ 、現場電気炉	6時間焼成
E ₂ 、現場電気炉	7時間焼成
G ₁ 、現場ガス炉	12時間焼成
G ₂ 、現場ガス炉	14時間焼成

2.2 溶出方法

有害金属の溶出方法は、酢酸溶液を各温度、各濃度で調整し、これを器物に満たし、一定時間放置し溶出させた。

2.3 溶出量の測定

溶出量の定量には、原子吸光分析法を適用した。

測定装置; 日立 207形原子吸光分光光度計

中空陰極ランプ (Pb, Fe-Cu-Ni複合管)

スリットバーナー

空気-アセチレン炎

試薬;

酢酸 試薬特級 (上野化学工業株式会社)

硝酸鉛 試薬特級 (半井化学薬品株式会社)

硝酸銅 試薬特級 (林純薬工業株式会社)

測定値は、処理溶液の体積当りの溶出量 (μg/ml) により表示した。

3. 実験結果および考察

3.1 各試料間の偏差

本実験の測定値に対する信頼度を検討するため、各試験体間に認められるバラツキを次の方法で確めた。

まず、E₁, E₂, G₁, G₂の各焼成方法で焼成した試料A, Bの中から、ランダムに5個づつ抽出し、そのおのの60℃, 1:20酢酸溶液を満し、30分間放置後の鉛、銅の溶出量を測定し、その標準偏差を求めた。

表2 各試料間に存在するバラツキ

鉛溶出量標準偏差

銅溶出量標準偏差

焼成色	A	B	焼成色	A	B
E ₁	0.0059	0.5307	E ₁	0.0626	0.6487
E ₂	0.0130	0.7610	E ₂	0.3104	0.6213
G ₁	0.0063	0.3434	G ₁	0.0984	0.5158
G ₂	0.0228	0.2823	G ₂	0.1210	0.4536

表2の結果が示すように、本実験に供した各試料のバラツキはきわめて少なく、本実験の測定値に対する信頼度の高さを物語っている。なお、この偏差発生の原因は、焼成工程中に発生するものより、むしろ施釉操作により生じることが多い。

3.2 溶出方法の影響²⁾

鉛分の溶出方法には、4%酢酸中で30分間煮沸するもの、室温4%酢酸で24時間処理するもの、室温4%酢酸で10分間処理するものなど諸外国によりその溶出方法にかなりの差異が認められる。ここでは、処理薬品は酢酸に固定し、処理時間、温度、濃度が溶出量に及ぼす影響を検討した。

3.2.1 処理時間と溶出量

60℃に加熱した濃度1:20酢酸溶液を器物に満し、その温度に保持しつつ、溶出する鉛、銅を一定時間毎に連続的に分析し、24時間放置後の溶出量 (最終溶出量) と対比した結果の代表的なものを図1に示す。こ

これは、基礎釉(I)に着色剤J、Kをそれぞれ添加し、焼成条件E₂で焼付けたものである。

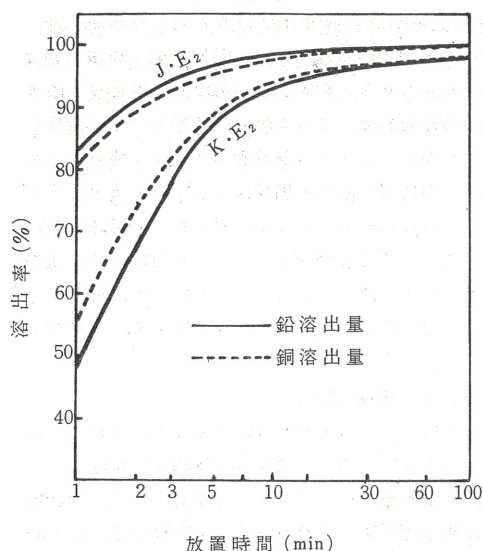


図1 60°C 1:2酢酸溶液処理による溶出速度

この実験で注目すべき点は、最終溶出量の50%以上が最初の約1分間で溶出してしまいうという事実であり、15分後にはほとんどの試料は約95%の溶出を完了している。鉛、銅とも溶出の進行は、ほぼ同一形態をとり、溶出の進行割合は各釉の性状に支配されている。

最終溶出量の比較的小さい試料では、最初の約1分間のうちに80%以上の溶出が認められ、溶出量の多い試料では長時間にわたって、溶出を続け、いわゆる“塩吹き”を呈するような試料にあっては、溶出量は時間とともに比例する傾向にある。

この現象の違いは、焼成過程中に釉表面に移行してきた過剰の付着鉛だけが溶出するものと、釉の組成構造自体がきわめて不安定で、分相を呈しているものとの差異によると考えられる。従って、有害金属溶出試験を実施する場合、比較的小溶出量の少ない試験体では、溶出時間は、最初の約10分間の放置で十分その性能を代表する溶出挙動を示すと考えられ、溶出量の多い試料でも、短時間の放置中に明らかに安全基準を上回る溶出量を示すので、いたずらに長時間放置して試験する必要はない。

このことは、消費者の立場から考えると、溶出量の多い危険な釉ほどその溶出は長期にわたり、持続的に有害金属の溶出が認められることを示している。

なお、室温で24時間放置した場合も溶出形態はほぼ同じであるが、溶出量はやや少なくなる。

3. 2. 1 酢酸濃度と溶出量

次に酢酸濃度の差異による溶出量を検討するため、酢酸濃度を0.1~10%まで変えて処理した場合の溶出挙動を図2に示す。その結果、純水に対しては、ごくわずかししか溶出しなないものでも、微酸性になると著しい溶出量を呈し、0.1%の希薄な酢酸で、10%酢酸処理による溶出量のほぼ80%の溶出量を示し、酢酸濃度の影響はほとんど受けない。

これは、酸が水中では $H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$ となり、

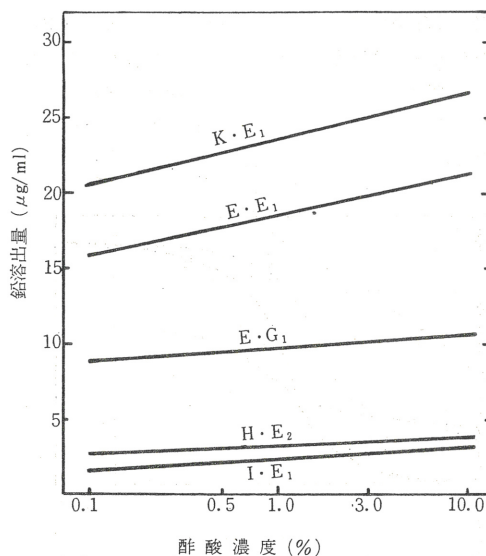


図2-1 鉛の溶出に及ぼす酢酸濃度の影響

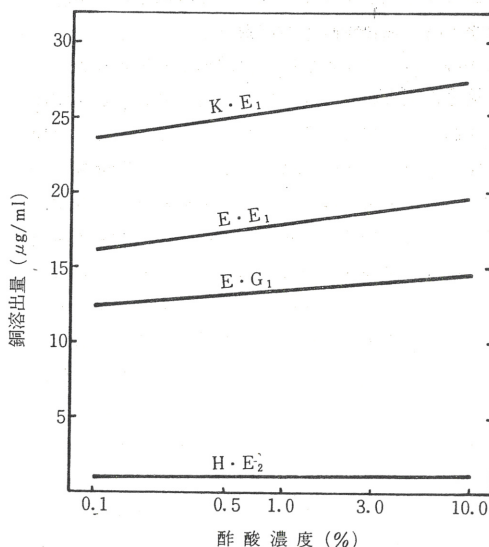


図2-2 銅の溶出に及ぼす酢酸濃度の影響

処理液に含まれるH⁺イオンが釉面の修飾イオンを溶かし出すためであり、処理液中にわずかの酸が存在するだけで、その効果が現われてくる。

この実験は、一般の試験方法に採用されている酢酸濃度が、実用されている食品中に含まれている酢酸濃度よりも、かなり濃過ぎるのではないかという疑問と、消費者の安全面から、もう少し濃くする必要があるのではないかという問合わせにも答えるものである。しかし、酢酸濃度は、10%まで高めても、その溶出量はさほど増加しない。従って、鉛、銅などの溶出試験に使用する酢酸濃度は、その取扱い上からもあまり濃いものを選ぶのは無意味であり、ごく淡いもので十分性能検査ができることを示している。換言すると、食品中のごくわずかの酸の存在が、釉面を激しく侵す危険性のあることを示している。

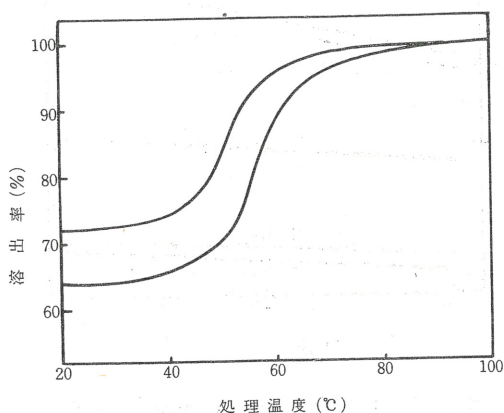


図3 鉛銅の溶出量に及ぼす処理温度の影響

3. 2. 3 処理温度と溶出量

溶出温度は、常温静置法、煮沸法などによりかなりの温度差がある。図3は、処理温度の差異による溶出量を検討した結果である。これは、各温度に保った恒温槽中の器物に、その温度に加熱した1:20酢酸溶液を満たし、30分間放置し、溶出させた鉛量と、30分間煮沸法により溶出させた鉛量を対比したものである。

その結果、室温から50°C付近までは、温度の影響を受けることなく、溶出量はほぼ一定しているが、50°C付近で急に溶出量が増大し、煮沸処理の80~90%の溶出を示す。70°Cを過ぎるとそれ以上温度を高めても、溶出量はそれほど増えない。ここで注目すべきことは、常温静置法によっても、煮沸試料の70%前後の溶出量を呈することである。

煮沸により溶出量が増すのは、温度の影響はもちろんのこと、対流の影響も受けるためである。また、溶出量の多い試料ほど、温度の影響を大きく受け、溶出量の少ない試料では、常温静置と煮沸処理との差異

があまり認められない。

3. 2 原子吸光分析法による鉛、銅の定量^{3), 4), 5)}

鉛イオンの定量方法としては、重量法、容量法 (EDTA)、電解法、吸光光度法などいろいろあるが、飲食器の溶出鉛の定量には、一般にクロム酸法が普及している。しかしこの方法は、抽出液に重クロム酸カリウム溶液を加え、クロム酸鉛の沈殿をつくる操作に長時間を要し、しかも全分析操作がかなり複雑なため、大量の試料処理や微量抽出量に対しては不適当な点が多い。これに代るものとして、原子吸光分析法を採用したところ、非常に精度よく、しかも短時間に大量処理できる特色が認められた。ここでは、鉛、銅の原子吸光分析法における干渉、妨害成分の影響などを検討した。

3. 2. 1 波長の設定

鉛の分析には、通常2170Åと2833Åの両波長の輝線が用いられる。このうち2170Åは2833Åに比較して、約3倍の分析感度を有するが、光強度が弱く、印加電圧を高めて測定する必要がある。本実験では、0.1 ppm以上の微量鉛は定量する必要があるが、感度はやや悪いが安定性のある2833Åを使用した。

銅の分析は、3247, 3274, 2179Åの各輝線を濃度に応じて使い分けた。このうち3247Åが最も感度がよく2179Åの約4倍の感度を有している。各輝線とも安定した光強度があるので、広範囲の濃度溶液に対して、試料を希釈することなく使用できる。

3. 2. 2 妨害成分の影響

鉛、銅の酢酸抽出液中の共存する陽イオンは、ナトリウム、カリ、鉄、アルミニウム、シリコン、鉛、銅などである。これらの各陽イオンを500 ppmまで、鉛、銅の各10 ppm標準溶液に添加した場合の共存元素による干渉作用を検討した。その結果、空気ーアセチレン炎を使用した場合、鉛、銅ともにこれらの金属元素の影響をほとんど受けない。

次に溶媒の酢酸溶液の影響を検討するため、同じく濃度10 ppmの鉛、銅各標準液に酢酸を0~20%まで添加し、影響を調べた。この場合もその影響はほとんど無視できる。ただし、銅の定量において、5%酢酸添加までは吸光度は変わらないが、それ以上の添加は、やや減少の傾向が認められる。また、鉛については、7%までは酢酸に対してわずかながら正の吸光度を示し以下減少の傾向にある。このことは、鉛は酢酸に対して、正の吸光性を持っているが、濃度が濃くなるにつれて、液の粘性が増し、その影響を受けるようだ。

以上の結果から、検量線を作成する場合、共存する陽イオンの影響はほとんど考慮する必要がないが、標準鉛、銅液の調整に当り、溶媒を試料処理する酢酸濃

度と同程度の濃度に調整すると、一層理想的な状態で定量分析が可能となってくる。

3. 3 有害金属溶出防止技術⁶⁾

本研究の主目的は、溶出性有害金属の溶出挙動の追求にあり、直接釉の改善技術を検討するものではないが、本実験で数多くの製品についての溶出性状を取扱ってきた中から、溶出性の少ない陶磁器製造の一助となるものを次に列挙してみる。

表 3-1 鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)^{*}

色 \ 焼成	E ₁	E ₂	G ₁	G ₂
A	3.1	3.0	2.2	1.6
B	11.6	12.0	9.4	14.4
C	0.4	0.4	0.2	0.3
D	0.0	0.0	0.0	0.0
E	20.5	23.0	11.1	11.8
F	0.5	1.3	0.1	0.1
G	0.3	0.2	0.3	0.3
H	6.4	3.9	2.2	2.6
I	5.0	1.3	0.9	1.7
J	12.4	10.3	6.5	5.7
K	28.5	29.8	14.4	11.3

表 3-2 銅溶出量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)^{*}

色 \ 焼成	E ₁	E ₂	G ₁	G ₂
E	20.2	25.8	15.6	13.1
H	1.1	1.5	0.9	0.7
J	14.4	19.7	9.6	13.1
K	27.4	35.2	19.7	14.4

※ 60℃ 1:20酢酸溶液30分間処理による溶出量

3. 2. 1 釉の組成

基礎釉単独では、ほとんど鉛の溶出を示さない含鉛フリット釉でも、発色剤として銅、鉄、コバルトなどを添加すると、鉛が溶出してくることがある。このうち、銅は最も悪影響を持っている。基礎釉融剤の鉛をソーダで置換すると、組成中の鉛含有量は低下するが鉛溶出量はかえって多くなることがある。シリカ含有量の多いものは耐酸性にすぐれている。など既に報告されている溶出防止対策⁵⁾と同様の結果を示した。アルミナ、ほう酸の効果については、本実験では結論を出すに十分な資料が得られなかったがいずれにせよ、鉛溶出量の多い釉は、その他の釉成分をも同時に溶出することが多いので、有害金属を含む釉調合では、その組成を十分慎重に選定する必要がある。

3. 2. 2 焼成方法による改善

1000℃近い高温で焼成した釉面からは、もはや鉛は溶出しないものであると考えられていた時代があり、

焼成温度を高めることにより、溶出を防止しようとの努力がなされていた。しかしその後の研究で、焼成温度を高めることは、焼成処理により、素地中のアルミナやシリカが釉中に拡散し、安定性のある組成に変化する点においてのみ効果があり、この意味の効果しかないとするれば、釉組成の改善により溶出防止を図るべきであるとする考え方に移行している。

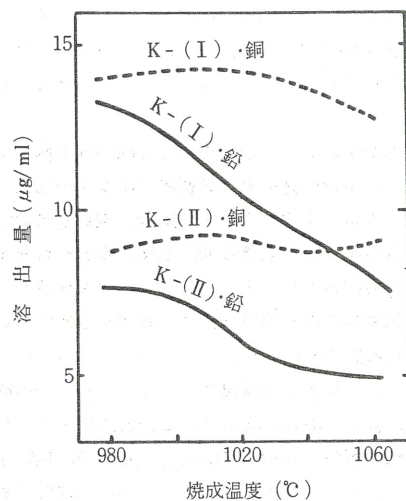


図 4 焼成温度による溶出量の変化

図 4 は 980～1060℃の各温度で焼成した場合の鉛、銅の溶出量の変化を 60℃、1:20酢酸溶液30分間処理法で求めた値である。この図が示すように、鉛は焼成温度を高めることにより、溶出量はある程度低下させることができる。しかし、低下割合は、焼成温度を 80℃あげてやっと半分になるといいうきわめて効率の悪いものである。一方銅の場合は、ほとんど溶出量の低下は認められない。なお、この釉の適正発色範囲は、1000～1030℃であるので、この範囲以外の温度では発色の点で釉の価値を失っている。しかも適正範囲以上まで焼いてもなおかつ溶出は防止できない。これらのことを総合すると、焼成温度により溶出防止を図ることは、あまり効率のよい方法ではなさそうである。

なお、焼成手段としては、電気よりもガス、短時間よりも長時間かけて焼成した方が効果はまさっている。このことは、過剰の鉛が幾分揮発することや、素地組成との反応による釉構造の安定化と関連がある。

いずれにせよ、根本的な改善は釉組成を正しく調整することにあり、分相の生じない構造にすべきである。

3. 2. 3 その他の溶出防止対策

釉組成の改善による溶出防止とは別に、図1から鉛銅の溶出は最初の数分間にほぼ完了することが分る。そこで一度酢酸処理した試料を再度試験したところ、本実験に供したいずれの試料からも、鉛、銅はほとんど溶出しない。このことを確認するため、約3ヶ月ほど放置した試験済み試料について再度溶出試験をしたが、いずれの溶出量も、1回目の溶出量の1/10以下になっていた。

以上の結果から、本実験に供したような試験体では一度酢酸処理することにより、遊離性鉛、銅の大半が溶出してしまい、その後の釉面は、安定した状態のみが残り、安定な結合をしている釉組成からは、もはや鉛、銅などは容易に溶け出さなくなっている考えられる。

そこで製品を出荷する前に適当な酢酸処理を施すことにより、ある種の釉は有害金属の溶出しない安全な製品に変えることができる。この場合、図1, 2, 3の結果からも分るように、処理時間、温度、濃度とも十分作業可能な範囲のものでよく、さらに、現場作業をする場合、刺激臭のある酢酸に代り、希薄な塩酸溶液なども実用可能である。

本法により、従来は危険視されていたいくつかの施釉製品は、安全なものに変えることが可能である。もちろん、酸処理により彩色の変化するものや、塩吹き現象を呈するような粗悪な釉にあっては、問題外である。

なお、着色剤にカドミウム、亜鉛などを含む釉では必ずしも溶出量の低下しない場合があるので、注意を要する（この点については、後日詳細に報告の予定）

4. ま と め

酸性食品により、飲食器用陶磁器の彩色面から溶出してくる鉛、銅など人体に悪影響を及ぼす有害成分の溶出挙動を原子吸光分析法により検討し、試験方法の確立と安全な釉開発の基礎資料を得た。

溶出性有害金属は、ごく希薄な酢酸に対しても、著しい溶出量を示し、しかも短時間のうちに急速に溶け出す。従って溶出量の定量試験においては、ごく薄い酢酸で短時間処理するだけで、製品性能検査のできることが判明し、長時間放置する必要性はあまりない。しかし、その反面、人体に及ぼす毒性から考えると、溶出性食器を使用した場合、酸性飲食物が食器に短時間触れることにより、多量の有害金属が溶け出す危険性を示している。しかも溶出量の多いものほど、その溶出は長時間持続性があるので、人体への悪影響はますます大きい。

この根本的な解決策は、正しい釉組成を開発する以外にはなく、特に有害金属の溶出を促進するような着色剤の添加は、制限すべきである。

一方、原子吸光分析法による溶出性有害金属の定量は、妨害元素の影響もなく、きわめて簡単な操作で短時間のうちに正確な情報を提供してくれる。かくして、溶出方法、定量方法の簡易化技術をそのまま無害釉開発に直結させるため、釉、絵具メーカーはじめ、関係機関と一層密なる研究体制をとりたい。

なお、目下カドミウム、亜鉛など今後予想される各種有害金属についても、溶出挙動、じん速な試験方法を検討しているが、多くの場合に、原子吸光分析法は非常に適している。

文 献

- 1) 長谷川龍三・伊藤政己, 愛知県窯業技術センター報告 No. 1 P 6~15 (1969).
- 2) ASTM Designation: C-555-69.
- 3) W. T. Elwell and J. A. F. Gidley, Atomic-Absorption Spectrophotometry, Pergamon Press Ltd., (1966).
- 4) 飯田忠三・田中 保・山崎一雄, 分析化学, 15 P 1100~1103 (1966).
- 5) 松本 勲・高林稔雄・中村 烈, 分析化学, 19 P 771~774 (1970).
- 6) 高島広夫, 窯技 26 P 35~37 (1970).