

研究報文

陶磁製食器よりの重金属溶出について

寺田公子*, 井野真理子**, 浅見益吉郎*

On the Elution of Heavy Metals from Porcelainous Table-wares.

Kimiko Terada, Mariko Ino and Masukichirou Asami

I はじめに

陶磁器製食器よりの重金属溶出に関する安全性を確かめる方法として公定されているのは、食品衛生法***に基づく“陶磁器製の器具容器包装の規格試験”(以下公定法と呼ぶ)****である。この方法には、非煮沸用器具については4%酢酸で常温10分間浸出した液を試料とし、鉛(クロム酸法、硫化鉛-硫酸鉛法)及び砒素(塩化第1錫法)の検出が規定されているが、既に種々の問題点が指摘されており^{1)~6)}ことに、

- ①浸出剤の種類
- ②浸出温度
- ③浸出時間
- ④検出法の感度
- ⑤検出対象金属 などについての検討が必要であるとともに、
- ⑥被検食器の容積及び表面積と供試浸出剤の量の関係の明確化も要求されている。

筆者らはこれら諸点のうち、既にかなり詳細な検討が行われている²⁾³⁾⁴⁾の問題及び合理的な表面積測定法が提唱されている⁶⁾の問題点を除き、①、③および⑥を対象として種々の実験的検討を試み、併せて④についても若干の知見を得たのでここに報告する。

II 実験方法

1 検体

予備試験として、現に市販又は使用されている各種の陶磁器食器を購入又は借用し、公定法による鉛及び

砒素の検出を試みたところ、たまたま某市内の陶器店で購入した中華皿〔施釉内面に赤、黄、緑、及び青色顔料で着彩し、焼付けてあるもの、満水容量：620ml、内表面積：380cm²〕(写真1、及び図1)より著明な

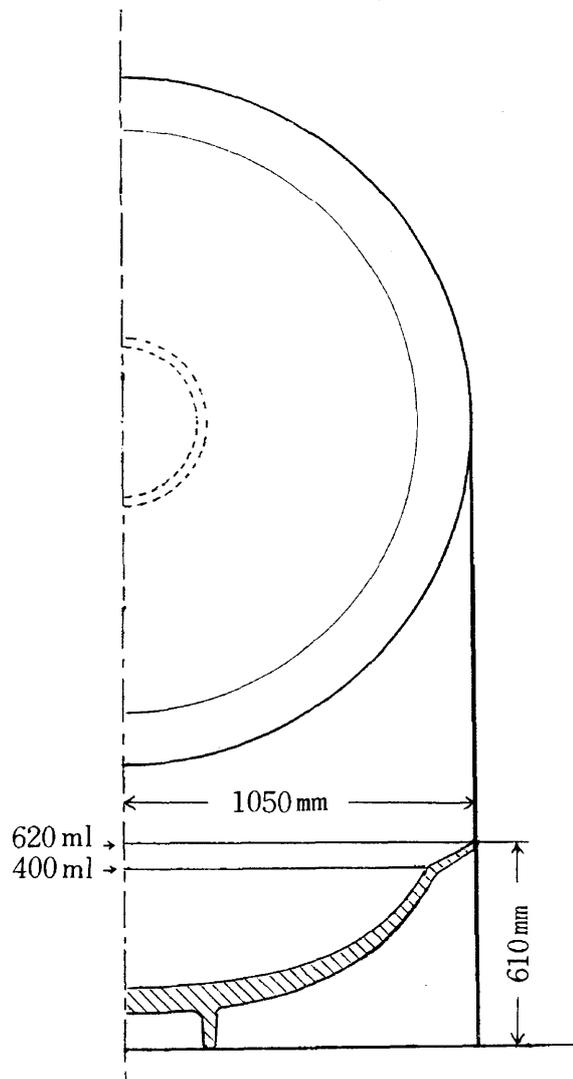


図1 検体の平面及び断面図

* 衛生学研究室
 ** 昭和50年度本学卒業生
 *** 昭和22年12月24日、法律第233号
 **** 昭和34年12月28日、厚生省告示第370号(第3-A-5)

重金属溶出が見られたので、本品を多数追加購入し、冷水で水分水洗して60℃で乾燥した後、本実験の検体とした。

2 試料液の調製

水平に静置した検体に浸出剤 (Ⅲ-1 参照) 400ml [接触器壁面積: 288cm²] を満たしてサランラップで覆い、常温で所定時間 (Ⅲ-2 参照) 経過した後、検体の内容をビーカーに移し、混濁している場合は定量用濾紙で濾過して初濾液約 20ml を捨て、以後の濾液を試験液とした。

3 検出, 測定法

試料液を対象として、前記の公定法にもとづいて鉛及び砒素の検出を行なうと共に、食品衛生検査指針⁹⁾ に拠って Gutzeit 法による砒素の定量を実施した。さらに、原子吸光法により試料液中の Pb, As をはじめ、Cu, Fe, Mn, Cr および Cd 濃度を測定した。原子吸光法の分析条件は表 I のとおりである。

Ⅲ 実験結果

1 浸出剤の検討

前述のように公定法では浸出剤として、食酢の酸濃度に匹敵する 4% 酢酸が用いられている。しかし、現

実の食生活には酢酸以外の各種有機酸、及びこれらを含む酸味食品が数多く供用されているので、筆者らは等濃度 (4%) の各種食用有機酸水溶液を浸出剤として、常温、24時間浸出法により試料液を調製し、溶出する重金属類の検出及び定量を試みた。その結果は表 2 のとおりで、いずれの有機酸溶液を浸出剤として用いても、幾らかの差は見られるものの著量の重金属類、ことに Pb が溶出し、溶出能としては酢酸よりも乳酸、クエン酸がいくらかすぐれているように思われた。

2 浸出時間の相異による重金属溶出量の変化

公定法では非煮沸器具の浸出条件を常温、10分間と規定しているが、日常の食生活では食器に盛り付けてから10分間以内に食用に供するものとは限らず、むしろ摂食までに数十分間ないし数時間経過する場合の方が多いと考えられる。さらに極端な場合には梅干漬のように強い酸味食品が長年月陶壺の内壁に接触している事例さえあり得るので、安全性確認の見地から、現行公定法の浸出条件は決して満足であるとは言いがたいと考えられる。そこで筆者らは、各種浸出剤による常温浸出時間を10分間、1時間および24時間行い、その間における重金属溶出濃度の消長を原子吸光法によ

表 1 原子吸光分析の実施要目

測定元素	Pb	Cu	Fe	Mn	Cr	Cd	As
使用機器	Jarrell-Ash, AA-780						J.-A., AA-1 Mk II
燃料 (流量, 圧力)	C ₂ H ₂ (2.5 l/min., 0.4 kg/cm ²)						H ₂ (2.5 l/min., 0.4 kg/cm ²)
助燃剤 (流量, 圧力)	Air (12 l/min., 1.5 kg/cm ²)						N ₂ O (7 l/min., 1.5 kg/cm ²)
パ ナ ー	Slit type (Width : 10mm)						Slit type (Width : 10mm)
電流 [mA] (最高)	6(20)	10(20)	12(20)	15(25)	12(20)	8(12)	17 (19)
波 長 (Å)	2833	3247	2483	2795	3578	2288	1937
試料 (流量, 圧力)	—						4.5 l/min., 0.5 kg/cm ²

表 2 各種浸出剤による検体溶出液の分析結果 (常温, 24時間)

浸出剤	pH	公 定 法			Gutzeit法 As(ppm)	原 子 吸 光 法 (ppm)						
		PbCrO ₄ 法	PbSO ₄ 法	As		Pb	As	Cu	Fe	Mn	Cr	Cd
4% 酢 酸	2.56	+	+	-	痕 跡	166.25	痕跡	0.04	3.75	痕跡	痕跡	0.40
4% 乳 酸	1.88	+	+	-	0.003	157.50	0.08	0.04	7.40	痕跡	痕跡	0.46
4% クエン酸	1.96	+	+	-	痕 跡	207.50	0.04	0.04	4.30	痕跡	痕跡	0.46
4% コハク酸	2.31	+	-	-	痕 跡	137.50	痕跡	0.04	2.45	痕跡	痕跡	0.22

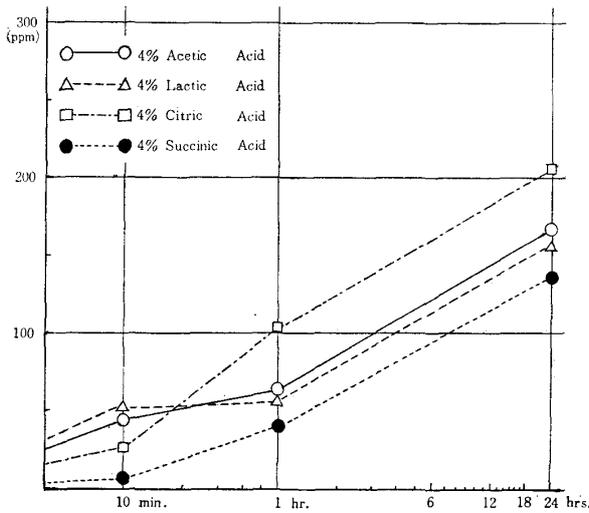


図2 時間経過にともなう Pb 溶出濃度の変化

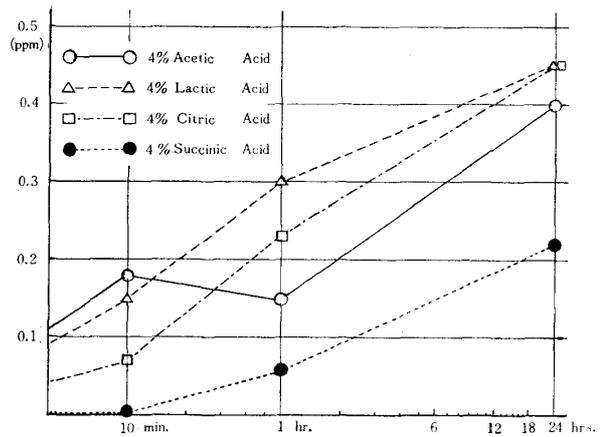


図4 時間経過にともなう Cd 溶出濃度の変化

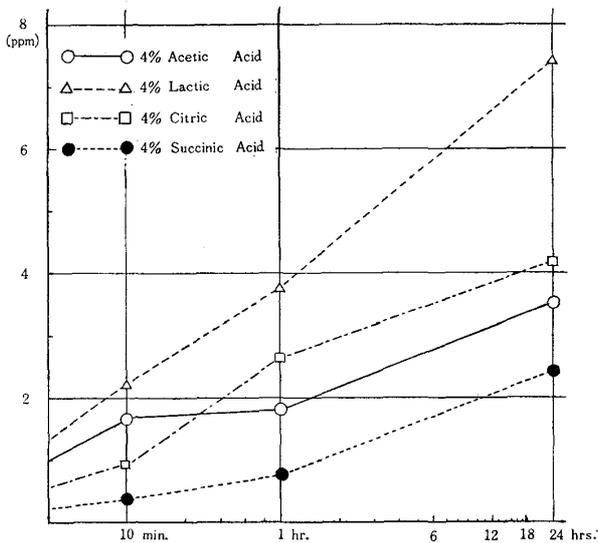


図3 時間経過にともなう Fe 溶出濃度の変化

り、Pb、Fe ならびに Cd について測定した。その結果は図2～図4のとおりで、いずれの有機酸を用いた浸出剤によっても、時間経過にともなって溶出する重金属量はかなりの増加を示し、特に酢酸と乳酸の溶出能は顕著で、浸出後の検体には写真2のように着色顔料の剝離、脱色が見られた。

3 酸濃度の相異による重金属溶出率の変化

浸出剤として使用した有機酸の濃度が重金属溶出量に及ぼす影響を検討する目的で、酢酸及び乳酸の各2%、4%および8%液による常温24時間浸出のPb、Fe および Cd の溶出率の比較を試みた。その結果は図5のとおりで、酢酸の濃度を高めた場合、いずれの対象重金属も溶出量が増加しないどころか、逆に減少の傾向を示したのに対し、乳酸は明らかに酸濃度を高くすれば重金属溶

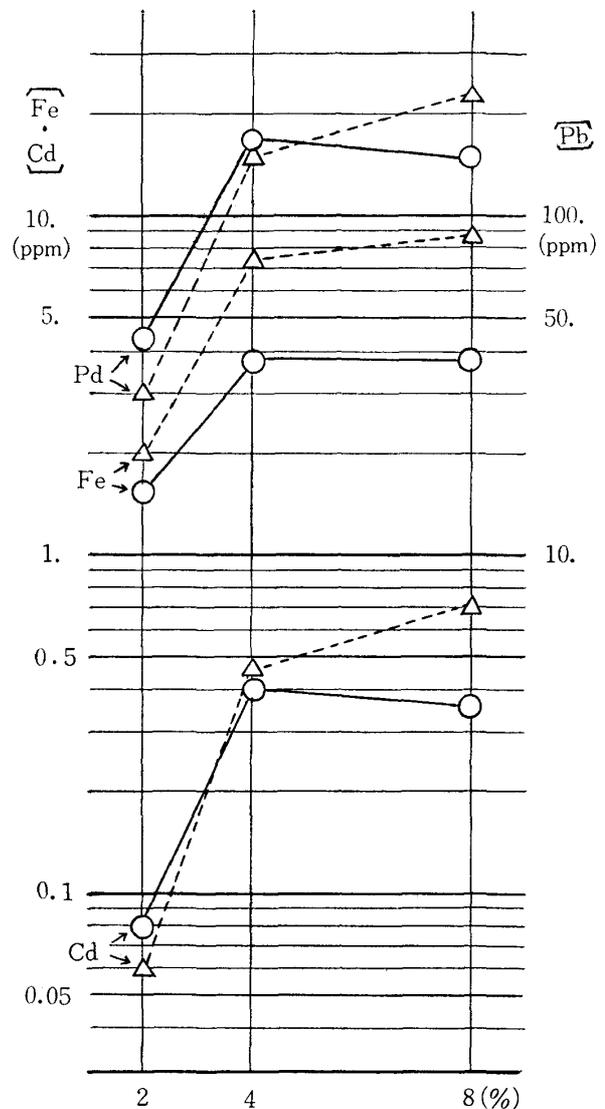


図5 酸濃度の相異による重金属溶出量変化

pH	Acetic acid (○)			Lactic acid (△)		
	2.65	2.56	2.32	2.11	1.96	1.72

出量も増加を示した。

4 各種浸出剤による反復溶出の効果

同一の食器を同じ浸出剤で反復抽出した場合、重金属類の溶出にどのような変化が見られるかを知る目的で、浸出剤として各4%の酢酸、乳酸、クエン酸およびコハク酸を用いいずれも3回ずつ連続して常温、24時間浸出を行ない、浸出液中のPb、FeおよびCd濃度を原子吸光法によって測定した。結果は図6のとおりで、いずれの場合も第1回の浸出時にほとんどの可溶性重金属が溶出し、第2回目以降の溶出量は著しく減少することを知った。

IV 考 察

以上の実験結果より指摘すべき点を列挙すれば、

まず、表2の結果より、陶磁製食器より重金属類を溶出させる目的の浸出剤として、現行公定法で規定されている4%酢酸より、同濃度のクエン酸又は乳酸の方がむしろすぐれている傾向がうかがわれる。さらにⅢ-3の実験結果と併せて考察すれば、各種有機酸水溶液の重金属溶出能は必ずしもそれらのpHと比例的關係にあるとは言えないので、有機酸の化学構造も溶出機序に何らかの関係があるのではないかと推察される。

次に、Ⅲ-2の実験で示されるように、浸出時間を長くすれば検体よりの重金属溶出量は著しい増加を示す。従って公定法で定められている“10分間浸出”と

いう条件は、前述のように食生活の実態に即していないばかりでなく、重金属検出の目的に余りにも“寛大”であるといえよう。

また公定法が採用している検出反応はいずれも“古典的”なものばかりで、その感度は十分でなく、信頼性にも欠けていることは、補足的に行なった表3の実

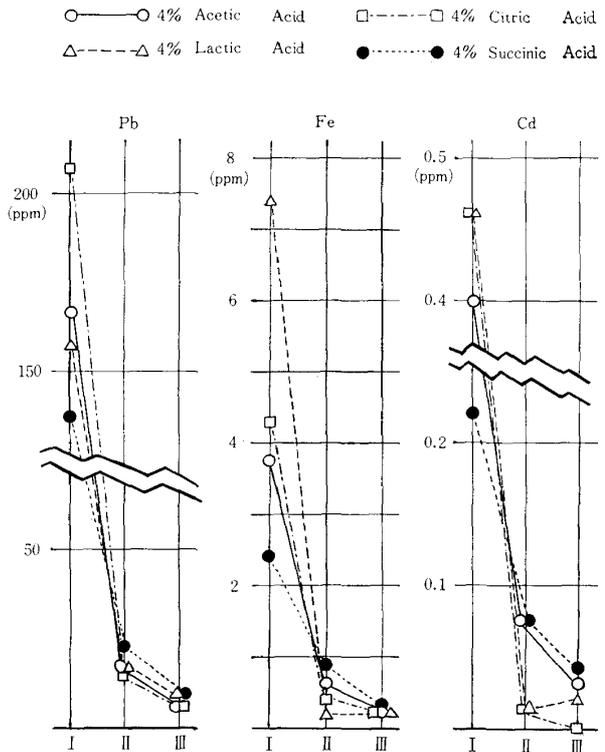


図6 各種浸出剤による反復溶出の結果



写真 1



2

表 3 公定法による Pb の 検 出 限 度

標準液濃度(ppm)	5	10	11	13	15	20	30	40	50
試 験 法									
PbCrO ₄ 法	-	-	-	+	+	+	+	+	+
PbS-PbSO ₄ 法	-	-	-	-	-	-	+	-	+

表 4 長期間使用した中華皿の溶出液の分析結果 (浸出剤: 4%酢酸, 常温)

浸 出 時 間	公 定 法			Gutzeit法 As(ppm)	原 子 吸 光 分 析 法 (ppm)						
	PbCrO ₄ 法	PbSO ₄ 法	As		Pb	As	Cu	Fe	Mn	Cr	Cd
10 分 間	+	-	-	痕 跡	12.50	0.018	痕 跡	0.10	痕 跡	痕 跡	痕 跡
1 時 間	+	+	-	痕 跡	52.50	0.004	痕 跡	0.15	0.03	痕 跡	痕 跡
24 時 間	+	+	-	痕 跡	267.50	0.024	0.03	1.00	0.22	痕 跡	痕 跡

験結果でも明らかなので、よりすぐれた検出法の採用が望まれる。

最後に、Ⅲ-4の実験結果によれば、重金属類は初回の溶出でそのほとんどが溶出してしまいう傾向がうかがわれる。従って衛生的見地よりして、購入した陶磁製食器を初めて使用する場合には、あらかじめ長時間の酸浸出処理を施した方が安全であろう。しかし使い古した食器ならば必ず安全であるとは言い難く、一事例として筆者らの入手した別の検体(約25年間某家庭で使用してきた中華皿)を4%酢酸で常温浸出して、表4のよ結果を得ている。

以上のように、本実験は施釉、着彩材料や焼成条件などが全く明らかでなく、個々の均質性も保証されていない市販食器を検体として行なったので、この結果だけを以て、陶磁製食器全般の衛生的安全性を論ずることはできないのは勿論である。しかし現にこのような不良製品も往々にして市販食器の中に見出されることは食品衛生上看過し得ない問題といえる。

本実験に際し、原子吸光光度計による重金属測定に、御指導と御便宜を頂いた京都府公衛生害研究所各位に深甚な謝意を表します。

引 用 文 献

- 1) 衣笠豊ほか: 衛試報, **33**, 81 (1929); **50**, 49 (1938)
- 2) 河村太郎, 石橋洋子: 横浜市衛研年報, **1967**, 7.
- 3) 竹林たま子: 京都府衛研年報, **15**, 94 (1968).
- 4) 水谷泰久, 福井弥生: 衛化, **15**, 96 (1969).
- 5) 石原利克, 森山繁隆: 同上誌, 320 (1969).
- 6) 馬場二夫ほか: 同上誌, 17 (1969).
- 7) 和田裕ほか: 食衛誌, **11**, 295 (1970).
- 8) 辰濃隆: 食衛研究, **20**, 1219 (1970).
- 9) 厚生省環境衛生局 (監修): “食品衛生検査指針・1” 日本食品衛生協会刊, p.282 (1973).