

自家焼成楽焼試料よりの有機酸溶液による 重金属の溶出について (第2報) —亜鉛ならびに鉄の溶出について—

浅見益吉郎, 下道美代子, 巽 範子

On the Elution of Heavy Metals with Aqueous Organic Acid Solutions
from Self-baked "Rakuyaki" Test Preparations (Part 2)

—On the Elution of Zinc and Iron—

Masukichiro Asami, Miyoko Shimomichi and Noriko Tatsumi

I. はじめに

当研究室では各種有機水溶液(以下“酸液”と呼ぶ)による陶磁製食器からの重金属溶出に関する研究を行ってきたが¹⁾, 陶磁器の焼成条件が金属類の溶出に大きな影響を及ぼしていると推察されるに至ったので, 筆者らは各種の設定条件下で楽焼試料皿を自家焼成し, その焼成条件ならびに酸液による浸出条件と重金属溶出量との関係の実験的検討を試みた。これらの一連の研究のうち, 前報²⁾では鉛の溶出についての報告を行ったが, 本報では同様の手法で実施した亜鉛および鉄の溶出に関する実験結果を報告したい。

この両金属を測定対象とした理由は, 表1に示すように, 亜鉛は無鉛釉ならびに黄色顔料にきわめて多量含有されている元素であり, 鉄はその含有濃度水準が, 原陶土を含めて供試した原材料のすべてにはほぼ均しかったからである。

II. 実験方法

1. 使用実験材料

前報と同じく信楽産楽焼用陶土を基材とし, 市販の黄色顔料ならびに有鉛釉および無鉛釉を使用して試料皿を作製した。これら原材料の重金属含量を前報より抄出して表1に再掲する。

2. 試料皿の作製

前報と同様に, 生練り陶土を石こう型で抜いて, 内

表1 使用原材料の重金属類含有量 (単位%)

原 材 料	Pb	Zn	Fe
陶 土	0.005	0.008	0.175
有 鉛 釉	32.50	0.07	0.15
無 鉛 釉	0.10	4.20	0.10
黄 色 顔 料	5.40	3.75	0.10

径 7.5 cm, 深さ 3.5 cm, 内表面積 90 cm², 満水容積約 80 ml の半月形皿(注ぎ口, 糸底付き)を成型し, 前報と全く同一条件ならびに同一手法により, 乾焼～素焼～着彩～施釉(有鉛釉または無鉛釉)～本焼き(温度 700~900°C, 時間 15, 30または60分)の工程を経て試料皿を多数個予製した。

3. 試験液の調製

溶出剤として使用した酸液も前報と同様, 4%酢酸(pH: 2.53)および4%乳酸(pH: 1.29)で, あらかじめ蒸留水で十分洗浄し, 風乾した試料皿に酸液 70 ml を満たし, 室温(20~25°C)で10分間放置した後, 内容をビーカーに移し, 試験液とした。

この実験に用いた試料皿の種別や焼成・溶出条件等を整理して示せば次のとおりである。

材 質 種 別	焼成温度	焼成時間	溶 出 剤
Ⅱ 着彩有鉛釉	700°C	15分	(1) 4%酢酸
	750	30	
	800		
Ⅲ 着彩無鉛釉	850	60	(2) 4%乳酸
	900		

なお、本報の実験では、前報で行った無彩有鉛釉(I)を施した試料皿による溶出試験および酸液による反復溶出試験は実施しなかった。また、以下の実験において、たとえば着彩有釉-800°C-15分間焼成-4%乳酸溶出した場合はII-800-15-(2)のように略記する。

4. 検出および測定法

試験液の定量はすべて原子吸光法に拠った。使用機器ならびに測定条件もすべて前報と同じである。設定条件下におけるZnおよびFeの検量線は図1のとおりで、検量域を超える濃度の試験液については、いずれも同じ酸液を用い、倍数希釈して測定した。

III. 実験結果

1. 焼成温度別にみた亜鉛および鉄の溶出量

前報で指摘したように、有鉛施釉した楽焼では、有機酸による鉛の溶出量が焼成温度の高低により大きく左右されるので、適正温度域での焼成は衛生的見地よりしてきわめて重要である。焼成温度条件は、当然、他の金属元素の溶出にも何らかの影響を及ぼす可能性が十分考えられたので、前報と同様、700~900°Cの温度域で15分間焼成を行った試料を作製し、これらについてZnならびにFeの酸液による溶出量を測定した。結果は図2のとおりであった(定量はいずれも同一条件で焼成した各3個の試料について行った。以下の実験もすべて同じ)。

2. 焼成時間別にみた亜鉛および鉄の溶出量

Pb溶出に関する前報の実験では、有鉛釉を施した場合、十分な焼成時間が溶出抑制に効果的である結果が示された。本報においても前報と同様に、700および750°Cで15、30ならびに60分間焼成を試みた試料についてZnおよびFeの溶出量の消長を検討した結果、図3および図4の結果を得た。

IV. 考察

無鉛釉は、表1の分析成績に示されているように、Znの含量が有鉛釉の60倍にも達している。従って焼成後の酸液処理によるZnの溶出量も、無鉛施釉試料(以下“Ⅲ”と記す)の方が有鉛施釉試料(以下“Ⅱ”)よりも多いであろうことは当然予想されるところであったが、実験の結果、果して図2に示すように、焼成温度のいかに拘らず、いずれの酸液によっても、ⅢからはⅡからよりもはるかに多量のZn溶出が見られた。

しかしⅢ/Ⅱ間のZn溶出比を求めると、表2のように、一般に無鉛釉/有鉛釉のZn含量比(60.0)よ

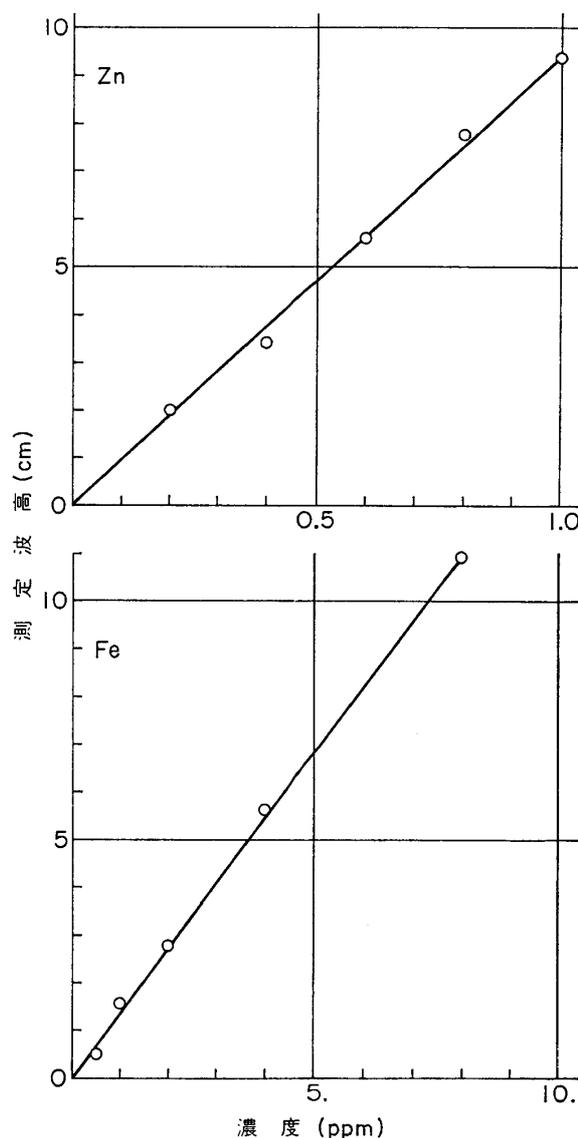


図1 原子吸光法によるZnおよびFeの検量線

りはるかに高い値を示し、しかもⅢはおおむね(Ⅲ-900-15-(2)を例外として)高温焼成による方がZn溶出量の増加する傾向がうかがわれた。これはⅡが焼成温度の高温化にともなってZn溶出量が著明に減少して行くのと対照的である。さらに図3に示されているように、焼成時間を延長してもⅢのZnの溶出傾向が改善される兆候はうかがえなかった。

また溶出剤の相異によるZn溶出量の差は、Ⅱにつ

表2 焼成温度別にみた無鉛施釉品(Ⅲ)/有鉛施釉品(Ⅱ)の亜鉛溶出比

焼成温度(°C)	700	750	800	850	900	平均
溶出剤 4%酢酸	19.5	21.8	25.2	108.6	450.0	125.0
4%乳酸	202.4	206.7	475.0	541.6	141.8	313.5

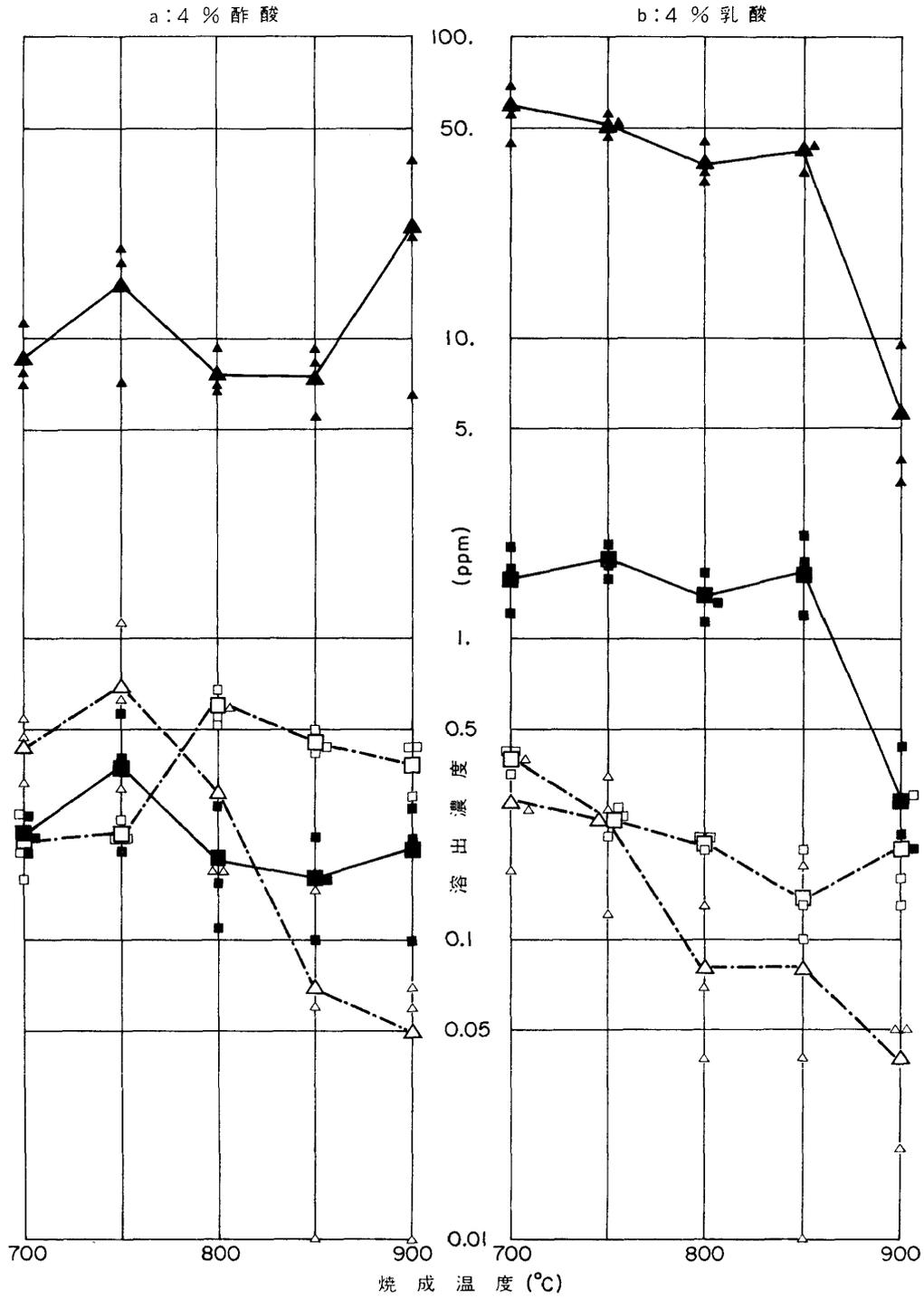


図2 焼成温度別に見た亜鉛および鉄の溶出量

(Ⅱ・有彩有鉛釉…△) : Zn, (□) : Fe
 (Ⅲ・有彩無鉛釉…▲)

注：各小記号は個々の測定値で、実線または鎖線で結んだ大記号はそれぞれの平均値を示す（図3，4も同じ）。

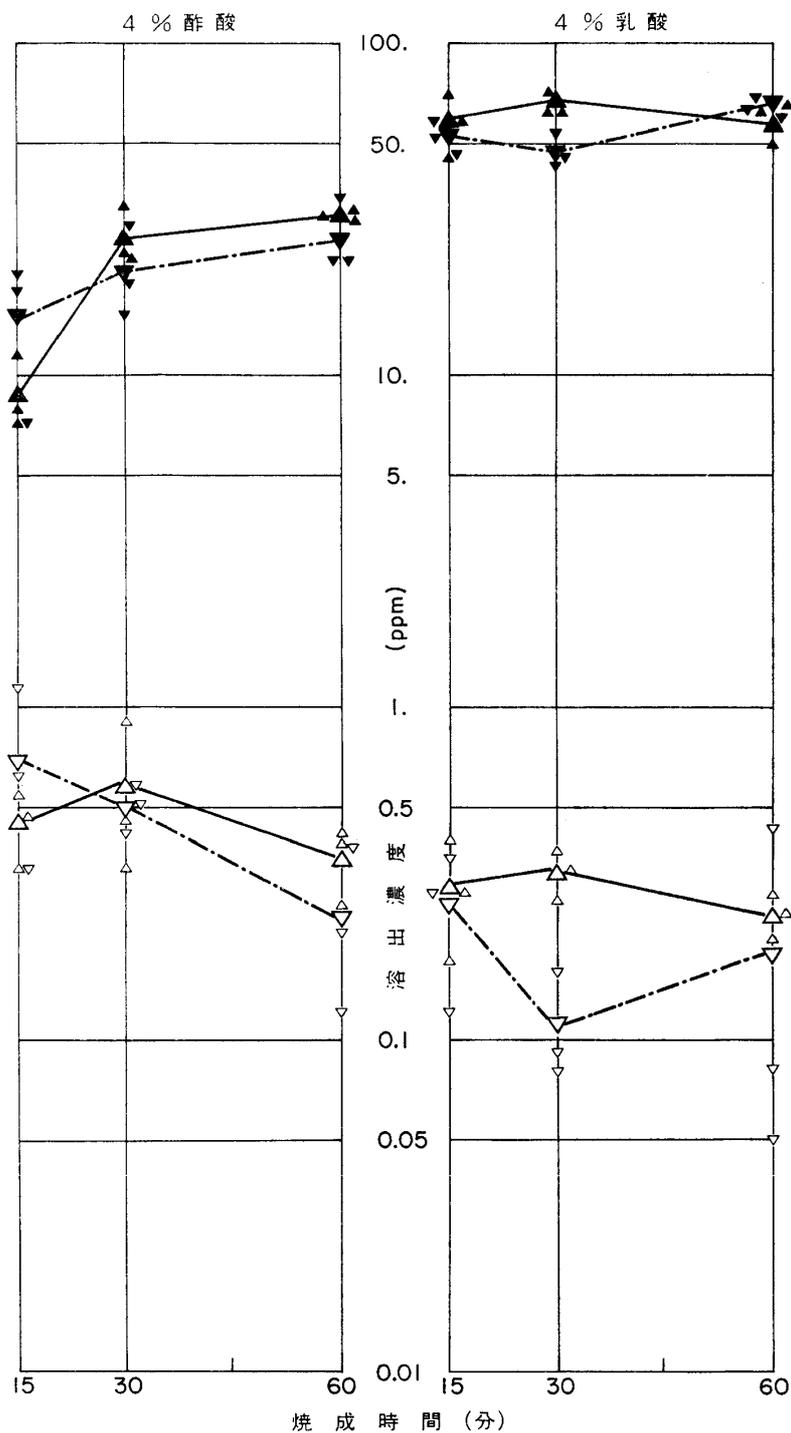


図3 焼成時間別に見た亜鉛の溶出量
 (Ⅱ・有彩有鉛釉…△: 700°C 焼成, ▽: 750°C 焼成)
 (Ⅲ・有彩無鉛釉…▲: // , ▽ //)

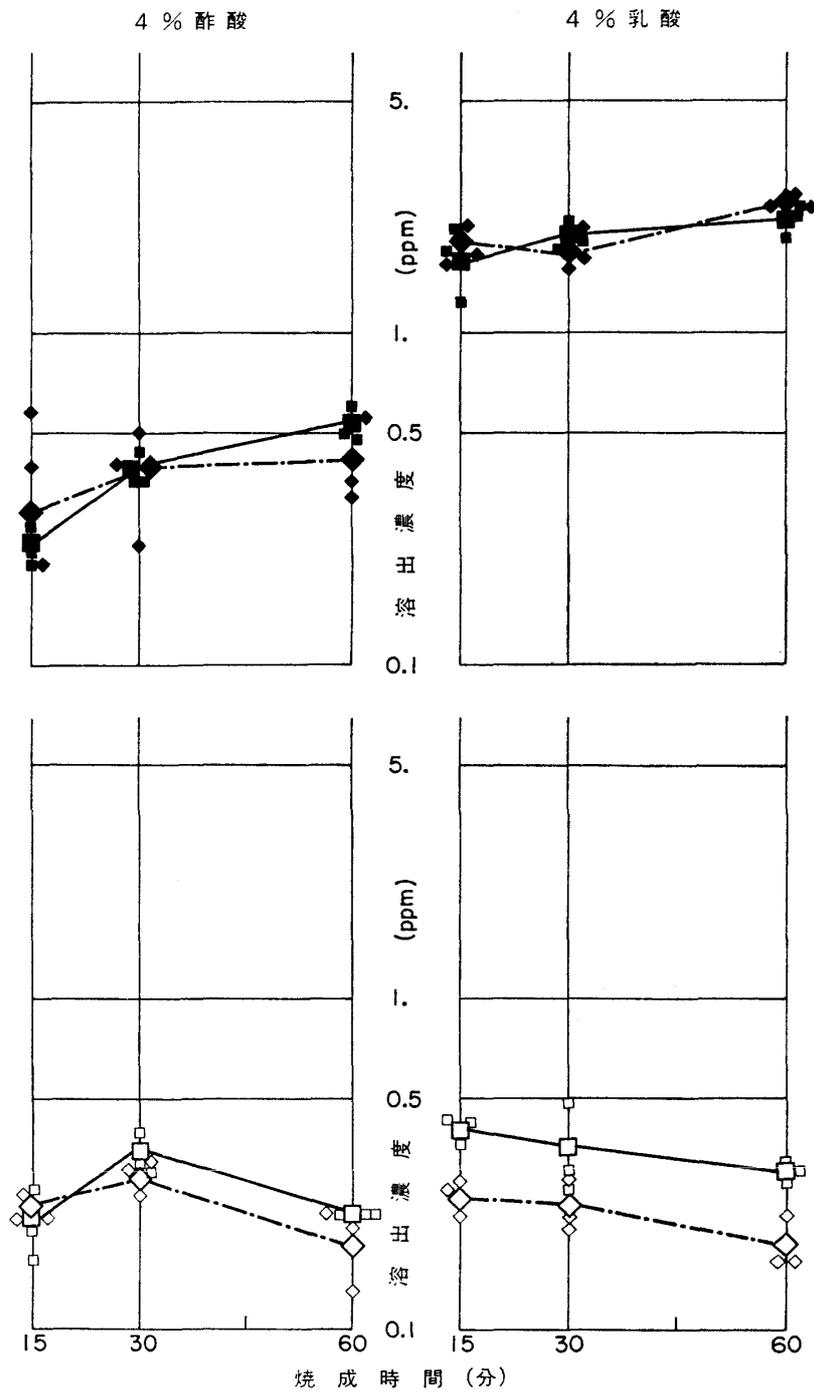


図4 焼成時間別に見た鉄の溶出量

(II・有彩有鉛釉…□: 700°C 焼成, ◇: 750°C 焼成)
 (III・有彩無鉛釉…■: //, ◆: //)

いてはそれほど顕著に見られなかったが、Ⅲについては明らかに酢酸より乳酸の方が溶出効果が高い。すなわち、全実験を通じての Zn 溶出濃度の平均値は酢酸によつては 17.0 ppm であったのに対し、乳酸によつては 48.5 ppm と 3 倍近い値を示したのが注目される。この理由は両酸液の pH の差に帰すべきものかもしれないが、一面、酸液と反応して生成するはずの酢酸亜鉛と乳酸亜鉛の水に対する溶解度は*、それぞれ 1:2.3 および 1:60 と、前者の方が数十倍高い点よりして、Zn の溶出機構ならびに溶存形態についてはさらに詳細な検討を要するであろう。

Fe 溶出に関しての実験結果を検討すれば、Ⅱ、Ⅲともに焼成温度別ならびに時間別による溶出量に特記するほどの差は認められなかった。しかしⅢからの Fe 溶出量はどのような焼成条件においても、常に乳酸による方が酢酸によるよりも 2~15 倍程度高い値を示したのが注目される。Fe についても、Zn 溶出の場合と同様、その溶出機構は改めて検討する価値のある課題と考えられる。

以上の実験結果を概観して、とくに衛生学的見地から採り上げる必要があると認められるのは、Ⅲ、すなわち無鉛施釉品よりの酸液処理による Zn 溶脱の問題であろう。

前報でも述べたように無鉛釉は実用的にも仕上り状態の良好な適正焼成温度域がかなり狭く (850~900 °C)、その使用には高度の熟練を要求されるものであるが、わずか10分間程度の常温酸液処理によつて数十 ppm にも達する高濃度の Zn が溶出するとすれば、一応無視できないであろう。

* “The Merck Index” 9th Ed. (1976) による。

周知のように Zn は栄養上必須元素のひとつであり、その毒性は化学的に同族の Cd や Hg とは比較にならないほど弱いものと見做されている。しかし一般に、Zn 塩類は消化器粘膜にかなり強い刺戟や収斂性を示すので、食品容器などから高濃度に溶出した Zn を含む酸性食品の摂取により、腹痛、嘔吐、口渇、下痢などの急性消化器炎症状を呈した事件もいくつか知られている。またたとえ中毒に至らなくても、この程度の Zn 濃度に達すれば、著しく食味を害することは確実であろう。

無鉛釉はこの点よりしても今後の品質改良が絶対必要であるといえる。

さらに無鉛釉にとっての重大な欠点は、酸液処理によつてその色沢が著しく損われることである。写真 1, 2 によつても明らかのように、この種の品質劣化は焼成温度が低いほど、また焼成時間が短いほど明瞭に現れ、その色沢劣化はほぼ Zn の溶脱量と比例的である。このように実用的見地からも無鉛釉の耐酸性向上には一層の努力が望まれる次第である。

終りに本研究の実施に際し、原子吸光分析に種々の御指導と御便宜をおはかり頂いた京都府衛生公害研究所の各位、ならびに無鉛釉を提供され、焼成方法に関して有益な御助言を頂いた京都府中小企業総合指導所の各位に深甚な謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 寺田公子, 井野真理子, 浅見益吉郎: 京都女子大学食物学会誌, 32, 14 (1977)
- 2) 浅見益吉郎, 巽範子, 下道美代子: 京都女子大学食物学会誌, 36, 1 (1981)

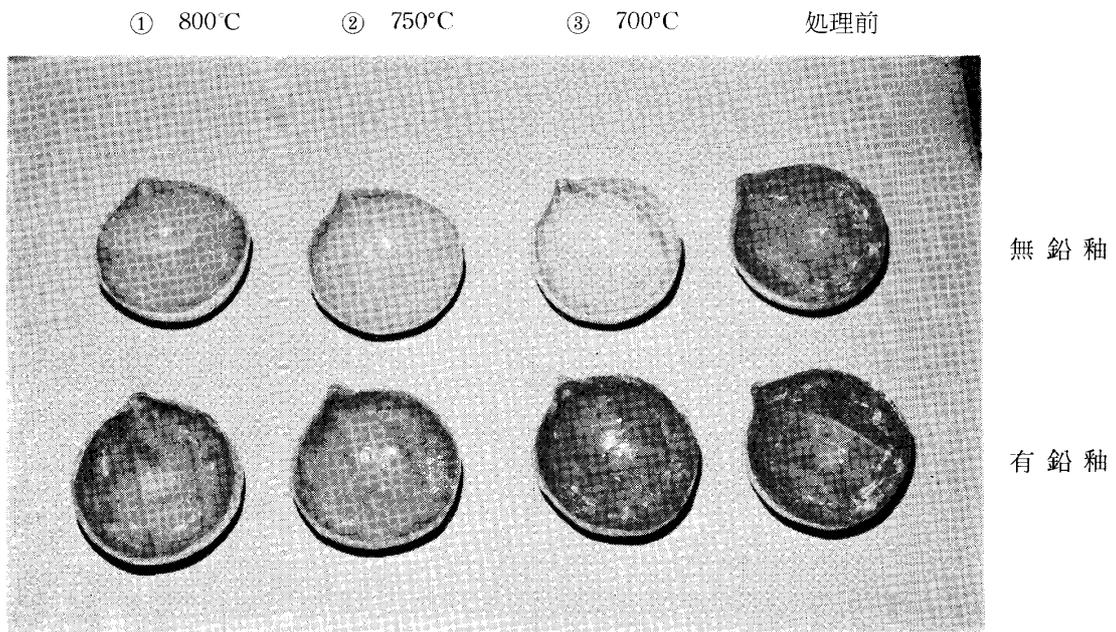


写真1 温度別焼成試料の溶出剤（4%乳酸）処理による色沢変化

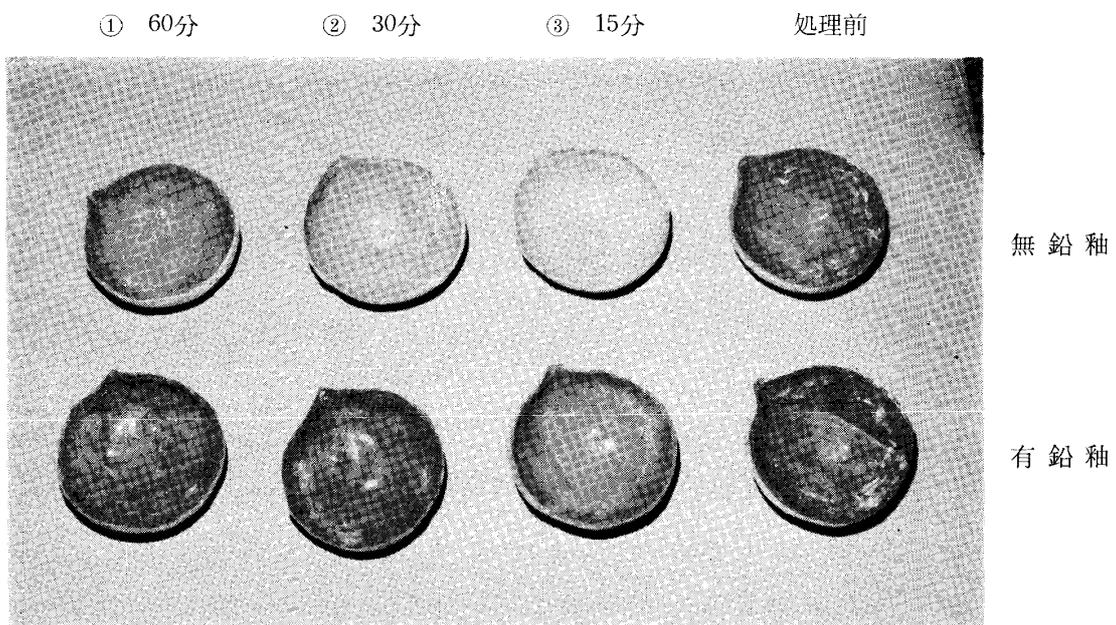


写真2 時間別焼成試料の溶出剤（4%乳酸）処理による色沢変化