

平成19年度

食品・添加物等規格基準に関する試験検査費報告書

陶磁器製の器具・容器包装に係る試験条件の検討

—加熱用器具における溶出試験条件—

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

研究者氏名 河村 葉子

六鹿 元雄

棚元 憲一

【目的】

陶磁器は粘土等の無機物質を原料とし、高温で焼成して製造されることから有機物は残存しない。しかし、釉薬や絵の具の着色材として金属化合物が使用されており、酸化鉛、クロム酸鉛、酸化カドミウムなどの有害金属を含む化合物が使用される場合も少なくない。また、釉薬や絵の具には、熔融温度を下げ製造を容易にするとともに、表面の光沢を増すために、鉛化合物を含有するガラス質（フリット）が添加されることも多い。

そこで、食品衛生法では陶磁器の安全性を確保するために、鉛及びカドミウムの溶出限度値を規格として設定している。現行の規格を表1に示す。これらの規格は1986年に当時のISO規格をもとに制定されたもので、陶磁器だけではなくガラス及びホウロウ引き製器具・容器包装にも共通であり、その形状により3つに区分され規格値が定められている。ただし、加熱用器具については特に定められてはいない。

これらの溶出試験は、食酢と同じ酸濃度である4%酢酸を試料に満たすか、満たせない場合には試料を浸して、常温（15～25℃）で24時間暗所に静置することにより試験溶液を調製し、原子吸光光度法または誘導結合プラズマ発光強度測定法により、鉛及びカドミウムの濃度を測定する。

表1. 食品衛生法におけるガラス、陶磁器又はホウロウ引き製器具又は容器包装の規格

区 分		鉛	カドミウム
深さ 2.5 cm 以上	容量 1.1 L 未満	5 μ g/ml 以下	0.5 μ g/ml 以下
	容量 1.1 L 以上	2.5 μ g/ml 以下	0.25 μ g/ml 以下
深さ 2.5 cm 未満または液体を満たせないもの		17 μ g/cm ² 以下	1.7 μ g/cm ² 以下

本年1月北海道において次のような事例が発生し、5月25日に製品の自主回収が報道された。消費者がIHクッキングヒーター用の土鍋を用いて加熱を行ったところ、鍋の内側に灰色の付着物が張り付き、水面にも浮いていた。これらを分析したところ高濃度の鉛を含有していた。一方、この製品を食品衛生法に従って試験したところ、鉛の溶出量は1.3 μ g/mlであり規格には合格していたが、業者は製品を自主回収することとした。すなわち本事例では調理により鉛が溶出したにも関わらず、食品衛生法には合格していたため、食品衛生法における規格及び試験法の妥当性について問題が指摘された。

そこで、当該製品を用いた原因の解明と食品衛生法における規格及び試験法の問題点についての検討を行うこととした。しかし、製品を入手することができなかつたので、鉛を含有する上絵付け用転写紙を土鍋内部に貼り付け、一般的な焼成温度（830℃）と不十分な焼成温度（700℃）で焼成し、それらを用いて加熱用器具の試験条件を検討するとともに

に、上記事例に関する検証を行うこととした。

溶出試験条件としては、一般的な調理を行う状況を想定した水による煮沸 2 時間または長時間の調理を想定した 4 時間ずつ 2 回繰り返した 8 時間、食品衛生法の溶出試験である 4%酢酸常温 24 時間放置及びさらに過酷と考えられる 4%酢酸による煮沸 2 時間の各条件について比較検討した。なお、土鍋の焼成及び溶出試験は岐阜県セラミックス研究所において実施した。

【試験方法】

1. 試料

土鍋：内容量が 1L の万古焼きの土鍋

転写紙：鉛を含有するフリットと顔料を用いた上絵付け用転写紙（5cm×5cm）、鉛、カドミウムの溶出を防止するために用いられるカバーコートはしていないものを使用した。蛍光 X 線(ファンダメンタルパラメーター法)による測定において、鉛含有量は約 20%であった。

水：蒸留後イオン交換を行ったもの

4%酢酸：酢酸 40ml を量り、水を加えて 1,000ml としたもの

鉛標準原液：原子吸光測定用鉛標準液 1,000mg/L、和光純薬工業株式会社製

2. 装置

電気炉：株式会社共栄電気炉製作所製

誘導結合プラズマ発光強度測定装置 (ICP)：ICPS-7500 株式会社島津製作所製

カセットコンロ：イワタニカセットフー CB-AP-3 岩谷産業株式会社製

3. 上絵付けの焼成

土鍋の底部に転写紙を 4 枚並べて転写(計 100cm²)した後、電気炉に入れて一時間 100℃の割合で昇温し、700℃または 830℃に到達後 30 分間保持することにより焼き付けた。

4. 溶出試験

1) 4%酢酸常温 24 時間

食品衛生法 食品、添加物等の規格基準に従い、試料に 4%酢酸 1,000ml を満たし、常温で暗所に 24 時間放置した。その後、溶出液は直ちに 2L 容量のポリ容器に移し試験溶液とした。

2) 水及び 4%酢酸の煮沸試験

試料に水または 4%酢酸を 660ml (試料を満たす量である 1,000ml の 2/3 量)を入れ、カセットコンロで加熱した。このとき約 5 分で沸騰するように火加減を調整し、その後弱火で所定の時間緩やかな沸騰を保持した。8 時間の場合は 4 時間連続して沸騰を保持し、溶液を入れた状態で室温まで冷却し、翌日さらに 4 時間沸騰を持続した。試験終了後、溶出

液は直ちに 2L 容量のポリ容器に移し、試料を水または 4%酢酸で共洗いした後、室温となるまで放置した。これをメスシリンダーに移し、4%酢酸を加えて 1000ml として試験溶液とした。

5. 測定

試験溶液は ICP により測定を行い、検量線により鉛濃度を求めた。検量線は鉛標準原液を 4%酢酸で希釈し、0、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20 及び 50 $\mu\text{g/ml}$ に調製した標準溶液を用いて作成した。この検量線は 0.1~50 $\mu\text{g/ml}$ まで良好な直線性が得られたことから、定量はこの範囲で行った。また、定量限界は 0.1 $\mu\text{g/ml}$ であった。

測定条件

高周波出力：1.2 kW

プラズマガス流量：アルゴンガス 1.2 L/min

補助(クーラント)ガス流量：アルゴンガス 14 L/min.

キャリアガス流量：アルゴンガス 0.7 L/min.

測定波長 (鉛)：220.351 及び 216.999 nm

観察方向：軸方向観察及び横方向観察

【試験結果】

内容量 1L の土鍋の底部に、鉛を約 20%含有する上絵付け用転写紙を焼き付け、食品衛生法に従った 4%酢酸を浸出用液とし常温 24 時間静置する溶出試験と、水または 4%酢酸を用いて煮沸する溶出試験を行い、試験溶液中の鉛溶出量を測定し比較した。上絵付け用転写紙の焼成温度は、転写紙の一般的な焼成温度である 830℃と、温度が不十分な 700℃とした。

1. 焼成温度 700℃の場合

一般的な焼成温度よりも低い 700℃で土鍋の底部に転写紙を焼き付けた。この温度ではガラス質の熔融が十分ではなく上絵の焼き付けが不十分な状態と思われるが、目視では 830℃で焼成したものと大きな差はみられなかった (図 1)。この試料を用いた鉛の溶出試験結果を表 2 に示す。

この試料に水を入れて沸騰を 2 時間続けたところ、上絵には変化は見られず、鉛の溶出も認められなかった (図 2)。さらに 8 時間沸騰を続けても色調の変化は見られず (図 3)、鉛の溶出も認められなかった。

次に食品衛生法に従い 4%酢酸常温 24 時間の溶出試験を行ったところ、上絵の色は完全に抜けており、上絵の焼き付けが不十分であることが確認された (図 4)。しかも、鉛溶出量は平均 30.2 $\mu\text{g/ml}$ という高濃度に達した。一方、4%酢酸で沸騰させた場合にも上絵の色は完全に抜けており (図 5 及び 6)、鉛溶出量は 2 時間では 24.4 $\mu\text{g/ml}$ 、3 時間では 26.4 $\mu\text{g/ml}$ であった。

両者はある程度近似した溶出量であることから、これらの溶出条件で上絵中の鉛のほぼ全量が溶出したものと推測された。常温 24 時間の方が溶出量が高い理由は定かではないが、煮沸 2 時間よりも 3 時間の方が増加していることから、4%酢酸がガラス質を浸食するのに時間を要するのではないかと推察された。

以上のように、焼成温度が不十分な上絵であっても、ある程度焼成されていれば水煮沸では鉛の溶出は認められなかった。しかし、4%酢酸を用いた場合には、溶出条件が常温 24 時間放置でも煮沸 2 時間または 3 時間でも完全に色抜けしており、しかも鉛溶出量がほぼ同量であることから、含有する鉛のほぼ全量が溶出したものと判断された。

表 2. 700°Cで焼成した試料における溶出試験結果

溶出条件			試料	鉛溶出量 ($\mu\text{g/ml}$)				
浸出用液	試験温度	試験時間		個別データ	平均値±標準偏差			
水	沸騰	2 時間	試料 1	< 0.1	< 0.1			
			試料 2	< 0.1				
			試料 3	< 0.1				
			ブランク	< 0.1				
		8 時間	試料 1	< 0.1	< 0.1			
			ブランク	< 0.1				
			4%酢酸	常温	24 時間	試料 1	30.2	30.2±0.3
						試料 2	30.0	
試料 3	30.5							
ブランク	< 0.1							
4%酢酸	沸騰	2 時間	試料 1	24.4	24.4			
			試料 2	26.4	26.4			
		3 時間	試料 1	24.4	24.4			
			ブランク	< 0.1				

2. 焼成温度 830°Cの場合

次に、一般的な焼成温度である 830°Cで転写紙を焼付けた。この温度は転写紙表面のガラス質を溶融する条件であり、上絵は十分に焼き付けられていると考えられる (図 7)。各溶出条件における鉛溶出量を表 3 に示した。

この試料に水を入れて煮沸した場合、煮沸時間が 2 時間 (図 8) でも 8 時間 (図 9) でも色調や表面の変化はみられず、鉛の溶出も認められなかった。一方、食品衛生法に従った 4%酢酸常温 24 時間では、上絵の色はかなり抜けて薄くなったが (図 10)、鉛の溶出量としては $0.7\mu\text{g/ml}$ とそれほど高くはなかった。また、4%酢酸で沸騰させた場合にも上絵の色抜けは同程度であったが (図 11)、鉛溶出量は $3.6\mu\text{g/ml}$ と 5 倍以上高かった。それ

でも 700℃で焼成したときの鉛溶出量と比較すると 1/8 程度であり、含有する鉛の一部が溶出した状態と考えられる。

なお、830℃焼成試料では 4%酢酸によりかなり色抜けしたにもかかわらず鉛の溶出量はそれほど高くなかったことから、今回使用した上絵付け用転写紙は、顔料よりもガラス質に主に鉛が含有されていたと推定された。

表 3. 830℃で焼成した試料における溶出試験結果

溶出条件			試料	鉛溶出量 (μg/ml)	
浸出用液	試験温度	試験時間		個別データ	平均値±標準偏差
水	沸騰	2 時間	試料 1	< 0.1	< 0.1
			試料 2	< 0.1	
			ブランク	< 0.1	
		8 時間	試料 1	< 0.1	< 0.1
			ブランク	< 0.1	
			ブランク	< 0.1	
4%酢酸	常温	24 時間	試料 1	0.7	0.7±0.1
			試料 2	0.8	
			試料 3	0.7	
			ブランク	< 0.1	
4%酢酸	沸騰	2 時間	試料 1	3.5	3.6±0.5
			試料 2	3.2	
			試料 3	4.2	
			ブランク	< 0.1	

【考察】

今回、加熱用器具の溶出試験条件として、4%酢酸による常温 24 時間放置、水及び 4%酢酸による煮沸試験を比較検討した。水による煮沸試験は一般的な煮炊きの状況を想定したものである。また、4%酢酸常温 24 時間の試験条件は、食品衛生法で定める試験条件であり、1986 年に本規格を制定した当時の ISO 規格に準拠したものである。その後、新しく設定または改定された ISO 4531 (1998) ホウロウ、ISO 6486 (1999) 陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器、並びに ISO 7086 (2000) ガラス製中空容器においても、同様の試験条件が引き続き採用されている。また、これらの ISO 規格には新たに調理器具の規格が設定されているが、同じ試験法が適用されている。一方、4%酢酸煮沸 2 時間の試験条件は 1986 年に制定された ISO 8391 陶磁器製調理器具の試験法に採用されているものである。しかしこの規格はその後改定されておらず、また採用している国も見られない。

水による 2 時間の煮沸試験では、830℃の十分に焼成された試料だけでなく、700℃焼成のように焼き付けが不十分な試料であっても鉛の溶出は見られなかった。さらに、8 時間まで延長しても、煮沸後も溶出液から鉛は検出されなかった。

1 月に発生した土鍋の事例の新聞報道では、長時間の煮炊きにより鉛が溶出したとされているが、記事を子細に検討すると、煮炊きにより土鍋の内側に灰色の付着物が張り付いて水面にも浮かび、また、新品の水による煮沸試験で縁の釉薬部分から灰色の物質が流出したとされている。すなわち、焼成が不十分な釉薬が煮沸によりその一部が剥落し、水面に浮かんだのであって、鉛自体が鍋の内部に存在する液体部分に溶解したわけではない。一般に焼成が不十分な場合には酸で色抜けすることが知られているが、この事例では焼成が極めて不十分かまたは鉛含有量が高すぎたため、釉薬のガラス質が鍋に十分に焼き付けられておらず、釉薬の一部が剥落するという、一般には考えがたい不良な製品であったと推定される。

一方、焼成が不十分な製品の場合には、4%酢酸を用いた試験であれば、常温 24 時間でも煮沸でも、含有する鉛のほぼ全量と推定される鉛が溶出していた。上絵のガラス質の溶融が不十分なため、4%酢酸が上絵内部を浸食し内部の鉛を溶解させていると考えられる。このように焼成が不十分な場合には、現行の試験法でも 4%酢酸による煮沸試験でも同様にほぼ全量の溶出結果が得られると考えられる。

1 月の事例では釉薬の焼き付けが明らかに不十分であったにもかかわらず、食品衛生法の試験では鉛溶出量は $1.3 \mu\text{g/ml}$ であり、規格値の $2.5 \mu\text{g/ml}$ よりも低く、違反とはならなかった。鉛溶出量 $1.3 \mu\text{g/ml}$ は 3 L 容量の鍋に満たした 3 L の試験溶液全体としては 3.9mg 溶出したことになる。鍋の直径は 28cm であり、縁の釉薬が 1cm の幅で塗られていたとするとその部分の表面積は 88cm^2 である。鉛の溶出がすべて縁から生じたものであることから、縁部分の表面積あたりの溶出量は $44 \mu\text{g/cm}^2$ となり、食品衛生法の規格値 $17 \mu\text{g/cm}^2$ を大きく上回っている。しかし、鍋全体の釉薬の焼き付けが不十分だったのではなく、縁部分に後から加えた釉薬のみが焼成不十分という特殊な事例であったため、その部分からは十分に鉛が溶出したにもかかわらず、鍋の全容量である 3L で希釈されたため、規格値以下になったと考えられる。すなわち、この事例が食品衛生法違反とならなかったのは、試験法に問題があったからではなく、規格値が必ずしも十分に低くなかったことに起因すると考えられる。

1999 年に改定された ISO 6486 では、鉛及びカドミウムの溶出量の規格値が全般的に引き下げられたが、中でも調理器具については新たに規格値が設定され、最も厳しい 0.5mg/L ($\mu\text{g/ml}$) とされている。この規格値であれば 1 月の土鍋の事例も違反となっていた。

溶出試験法として、4%酢酸常温 24 時間放置と 4%酢酸煮沸試験を比較すると、焼成が不十分な不良品の場合は、いずれの試験法でもほぼすべての鉛の溶出がみられ、ほぼ差はなかった。焼成が不十分で表面のガラス層が全体を十分に覆っていない場合には、いずれの条件でも 4%酢酸が容易に内部まで浸食し、含有する鉛をほぼ全量溶出させるものと推定される。

一方、十分に焼成された試料では、いずれの条件でも焼成が不十分な試料に比べて鉛溶出量ははるかに低かった。ただし、煮沸 2 時間の方が常温 24 時間に比べて 5 倍程度高い溶出量を示している。十分に焼成された試料では表面は強固なガラス層に覆われており、4%酢酸がそれを浸食することにより鉛を溶出すると考えられ、ガラス質に対する浸食力が常温よりも沸騰の方が強いため、溶出量はより高くなる。もともと、4%酢酸による溶出条件は日常での使用条件に比べて過酷であるが、とくに煮沸試験は陶磁器の表面を溶かして大きなダメージを与えることにより溶出量を増加させており、製品の良否の判断とは言い難い。

また、煮沸試験はコンロの火力を調整しながら緩やかな沸騰を継続させるが、試料毎に同じ条件を再現させることは極めて難しく、試験条件を一定にすることは困難である。今回の試験では 5 分間で沸騰に到達するように調整しているが、試料の容量や形状、厚み、質などが異なると温度の上昇の仕方は全く異なってくる。また、煮沸試験では吹きこぼれないように、浸出用液を試料の容量の 2/3 量しか入れないので、1 月の事例のように試料の上部にのみ問題がある場合には、溶出が十分ではない可能性もある。

さらに、ISO 8391 陶磁器製調理器具では 4%酢酸による煮沸 2 時間の試験を採用しているが、1986 年に制定されてから更新されておらず、また各国で採用しているところもない。4%酢酸常温 24 時間の試験は、現行の食品衛生法で定める試験法であり、また新しく設定または改定された ISO 4531 (1998) ホウロウ、ISO 6486 (1999) 陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器、並びに ISO 7086 (2000) ガラス製中空容器においても採用されている。これらの ISO の新しい規格では、新たに調理器具に関する規格が定められている。これらはいずれも試験条件は同じであるが、規格値を低く設定することにより、調理器具の安全性を高めるものとなっている。

以上のことから、加熱用器具の試験条件としては、現行の 4%酢酸による常温 24 時間の溶出試験が適当であり、鉛の溶出限度値を引き下げることでその安全性を高めることが望ましいと判断された。

【結論】

焼成温度の違いにより上絵の焼き付けが十分な試料と不十分な試料を用いて、加熱用器具の溶出試験条件について検討を行うとともに、1 月に発生した土鍋から鉛が溶出した事例についても検討を行った。

その結果、現行の 4%酢酸による常温 24 時間の試験により、焼き付けの不十分な試料であればほぼ全量の鉛を溶出することができ、焼き付けが十分であっても鉛を含有する試料ではその一部のみを溶出させることが確認された。また、本法は ISO 規格でも採用されており、国際的なハーモナイゼーションの見地からも適当と考えられる。ただし、加熱用器具内の表面の一部のみが不良な場合には、現行の規格値では対応できない場合もあり、新しい ISO 規格に準拠したより低い規格値に改正することが望まれる。



