

研 究 報 文

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1報）

—鉛の溶出について—

浅見益吉郎，巽 範子，下道美代子

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

—On the Elution of Lead—

Masukichiro Asami, Noriko Tatsumi and Miyoko Shimomichi

I. はじめに

当研究室では、さきに市販陶磁製食器よりの重金属溶出についての研究を行い、市販品の中には、公定試験法¹⁾に規定する4%酢酸をはじめ、同濃度の乳酸、クエン酸およびコハク酸などの有機酸水溶液を溶出剤とする各種条件（温度、時間、反復回数等）における浸出により、鉛、カドミウム、鉄など多くの重金属類に相当量溶出するものがあるのを認めた²⁾。

しかし、この実験で主として使用した検体（中華

皿）は、もとよりその着彩・施釉材料や焼成条件などが全く明らかな品であったため、その製造工程における諸条件と重金属溶出量との関係を把握することができなかった。筆者らはこの点を明らかにする目的で、当研究室の設備でも自家焼成が可能な楽焼^{らくやき}を対象とし、一定の形状に成型した着彩（又は無彩）・施釉試料皿を各種条件下で焼成し、有機酸水溶液による重金属類の浸出を実験的に検討したが、本報ではその中でも最も重大な意義を持つと考えられる鉛の溶出に関する結果について報告したい。

表1 使用原材料の重金属類含量

（単位%）

原 材 料	Pb	Zn	Fe	Mn	Cr	As	Cu	Cd	Ni
粘 土	0.005	0.008	0.175	0.001	0	0.005	0	0	0
有 鉛 釉	32.50	0.07	0.15	0	0	0.13	0	0	0
無 鉛 釉	0.10	4.20	0.10	0	0	0.11	0	0	0
黄 色 顔 料	5.40	3.75	0.10	0	0	0.10	0	0	0
黄 緑 色 顔 料	4.95	0.06	0.05	0	1.20	0.05	0	0	0
緑 色 顔 料	0.10	0.60	0.03	0	0.15	0.10	0	0	0
青 色 顔 料	1.40	0.14	0.10	0	0	0.03	0	0	0
桃 色 顔 料	2.60	0.16	0.03	0	0.25	0	0	0	0
茶 色 顔 料	0.10	6.80	0.15	0	0.20	0.04	0	0	0
黒 色 顔 料	0	0.03	1.65	0.5	0.35	0.04	0	0	0

II. 実験方法

1. 使用原材料の重金属含有量の測定（予備実験）

この研究を進めるのに先立ち、実験に使用する各種原材料の重金属含量をあらかじめ知っておく必要があったので、原子吸光法による測定を行い、表1の結果を得た（測定機器および測定条件は、II-4項に記載のとおり）。

ただし、測定に供した検液は各原材料 25mg を正確に秤取し（陶土〔風乾品〕のみは 1.0g）、分解フラスコ内で濃硝酸（金属分析用）10ml を加えて十分加熱溶解した後、全容を 250ml としたものの上澄液である。

この結果、原陶土（滋賀県信楽産、楽焼用調製品）には実験目的に支障を生ずる程の重金属元素を含有しないことを知った。さらに、着彩用顔料の中では黄色のものが最も鉛含量が高かったので、本報の実験には専らこれを着彩料として使用することにした。

2. 試料皿の作製

1) 素焼

生練りの陶土を図1のような石こう型で型抜きし、整形^{*}した後、

i) 陰干し（7～10日間）

ii) 天日乾燥（1～2日間）

iii) 火力乾燥（電気定温乾燥器で 150℃、1時間、次に 240℃ に昇温して 1時間）

の乾燥工程を経た後、電気炉^{**}に入れて素焼を行った。素焼の炉温は 800℃ で、2時間焼成した後、翌日まで炉内で放冷した。素焼皿の色調は帯白肌色で、実験に

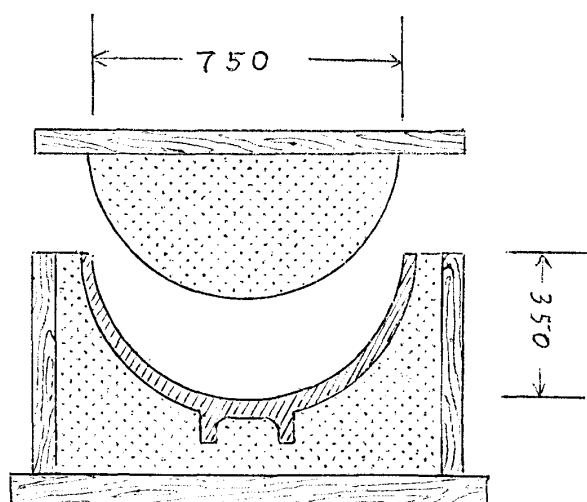


図1 試料皿の石こう型

* 実験上の便宜を考慮して、皿の上縁に1カ所の注ぎ口を設けた。

先立ち、まず本品を多数予製した^{***}。

2) 着彩

供試品は市販の楽焼用黄色顔料で、これに糊料として 0.1% CMC 水溶液を加え（20g/100ml）、乳鉢で十分すり合わせたものを毛筆で素焼皿の内面にムラなく一度塗りし、自然乾燥させた。

3) 施釉

有鉛釉、無鉛釉（いずれも市販品）ともに 0.1% CMC 液と大型乳鉢内で十分すり合わせ（100g/1000ml）、素焼皿の高台（糸底）を残して、皿の内・外面とも玉杓子で均一に一度掛けした後、風乾した。

4) 本焼き

以上の工程を終えた試料を、あらかじめ設定温度より約 50℃ 高く保った[†]電気炉に入れ（この際試料同志が接触しないよう注意した）、炉温を手動調整により可能な限り精密に設定温度に保ちつつ、所定時間（15～60分）焼成を行い、開扉後取り出した試料皿を直ちにガラス槽に満たした水の中に浸漬して急冷した。

このようにして作製した試料皿の形状は、内径 7.5 cm、深さ 3.5 cm、表面積約 90 cm²、満水容量約 80 ml であった。

3. 試験液の調製

供試溶出剤としては、さきの研究²⁾ 結果を参考にし、4%酢酸（pH 2.53）および 4%乳酸（pH 1.29）の2種類を使用し、蒸留水で十分洗浄した後風乾した試料皿に溶出剤 70ml を満たし、室温で10分間放置した後、内容をビーカーに移し取り、これを試験液とした。

この実験に供した試料皿の種別や焼成・溶出条件等を整理し、一覧表として次に掲げる。

材質種別	焼成温度	焼成時間	溶出剤	溶出回数
I. 無彩有鉛釉	700℃	15分	(1) 4%酢酸	① 1回溶出
	750			
II. 着彩有鉛釉	800	30	(2) 4%乳酸	② 2回溶出
	850			
III. 着彩無鉛釉	900	60		③ 3回溶出

** 使用炉（三田村理研製）の定格消費電力は 2kW、最高到達温度 950℃（可変電圧調整器付）で、炉内容積は 10(W)×10(H)×20(D)cm である。

*** この実験に要した試料皿の総数は合計 162 個であった。

† 窯入れの開扉に際し、常にこの程度の炉内温度の降下が見込まれたからである。

以下の実験において、たとえば無彩有鉛釉、700℃、15分間焼成品を4%酢酸で1回浸出した場合は、I-700-15-(1)-①のように記すこととする。

4. 検出および測定法

試験液から鉛を検出する目的には公定¹⁾されている a) クロム酸鉛法ならびに b) 硫酸鉛法を採用し、その結果を下記の5段階の記号で表示した（いずれも1時間後の変化で判定）。

卅：強度に混濁，または沈澱を生成

卅：明らかに混濁

＋：微濁

±：蛋白石濁

－：澄明

また、定量は原子吸光装置(Jarrel-Ash AA-I, MK-II 型)を次の条件で使用して実施した。

燃料： C_2H_2 [Asのみ H_2] (2.5 l/min, 0.4 kg/cm²)

助燃剤：空気 [As のみ Ar-空気] (1.2 l/min, 1.5 kg/cm²)

バーナー：スリット型 (W: 10cm)

	Pb	Zn	Fe	Mn	Cr	Cu	Cd	Ni	As
電 流 mA (max)	6 (20)	10 (15)	12 (20)	15 (25)	12 (20)	10 (20)	8 (12)	10 (20)	17 (19)
波 長 nm	283.3	213.9	248.3	279.5	357.8	324.7	228.8	232.0	193.7

以上の条件下で鉛標準液を用いて測定した検量線は、図2のとおりであった。

Ⅲ. 実験結果

1. 焼成温度別にみた鉛の溶出量

一般に楽焼の焼成は700～900℃の温度域で行われているが、650℃焼成でも熔釉、発色が可能なので製品として通用するものも作り得る。しかし、低温焼成では釉薬および着色顔料成分の定着が不十分なため、これらより鉛が溶出し易い恐れがあるのは既に指摘され

ているところである³⁾。筆者らはこの点を明らかにする目的で、I, IIならびにⅢの材質につき700～900℃の範囲内で15分間焼成を行った試料について、溶出鉛の検出ならびに定量を行い、図3の結果を得た（検出ならびに定量はいずれも同一条件で焼成した試料3個ずつについて行った。以下の実験もすべて同じ）。

2. 焼成時間別にみた鉛の溶出量

以前は楽焼の焼成時間はおおむね10分間前後とされていたといわれるが、最近では30分から1時間にかけて延ばし焼きする方法も行われている^{4), 5)}。このような焼成時間の長短が鉛の溶出とどのような関係を持っているかを知るために、筆者らは材質I, IIならびにⅢの試料について、700および750℃でそれぞれ15, 30ならびに60分間の焼成を行い、溶出鉛の検出と定量を試みた。その結果を図4に示す。

3. 反復溶出による鉛溶出量の消長

同一試料についても、有機酸溶出剤による浸出を繰り返せば、その都度鉛の溶出量に著しい変化の見られるのは、先の当研究室の報告²⁾でも明らかである。筆者らはI-750-15-(1) (および(2))、I-750-30-(1) (および(2)) ならびにI-750-60-(1) (および(2)) の試料について各3回の反復溶出を行って、各試験液中の検出と定量を行った。結果は図5に示すとおりである。

Ⅳ. 考 察

以上の諸実験を通じて先ず断っておく必要があるのは、全く同一条件で焼成したつむりの試料でも、その鉛溶出量にかなりの偏差が見られた点である。ことにその差の著しかったのは有彩、無彩に拘らず、有鉛施

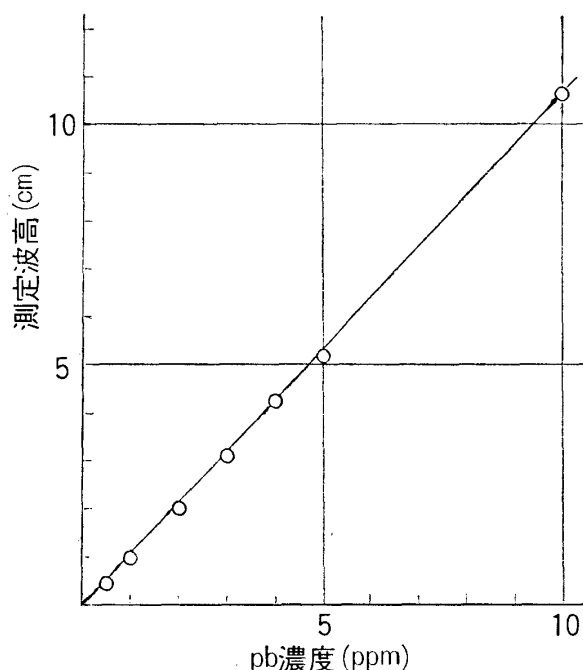


図2 原子吸光法による Pb の検量線

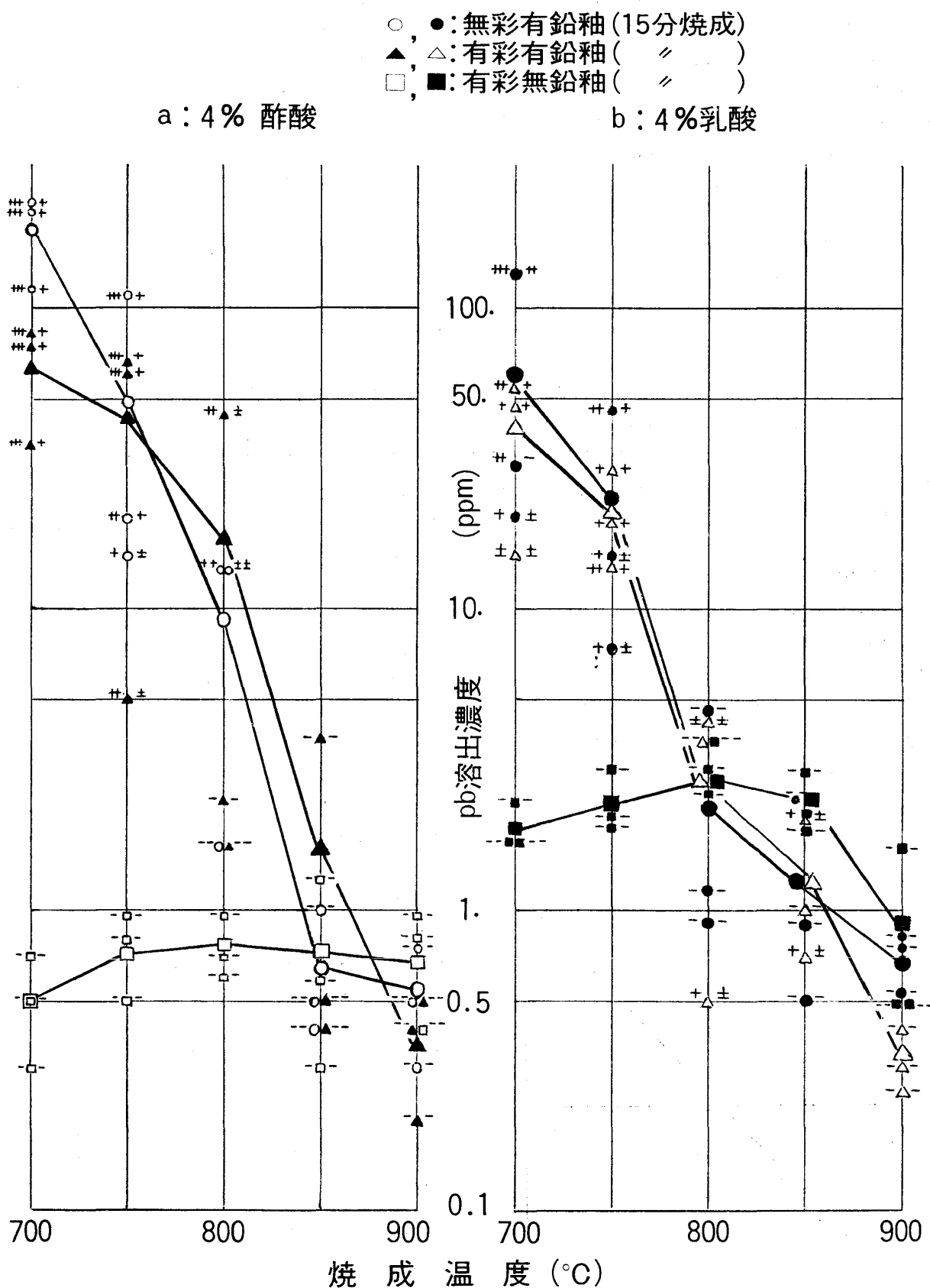


図3 焼成温度別にみた鉛の溶出量

図 註: 各小記号は個々の測定値で、その左側の＋符号はクロム酸鉛法、右側は硫酸鉛法の検出結果を示す。実線で結んだ大記号はそれぞれの平均値。(以下の図も同じ)

○: 無彩有鉛釉 (700 °C), △: 有彩有鉛釉 (700 °C), □: 有彩無鉛釉 (700 °C)
 ●: " (750 °C), ▲: " (750 °C), ■: " (750 °C)

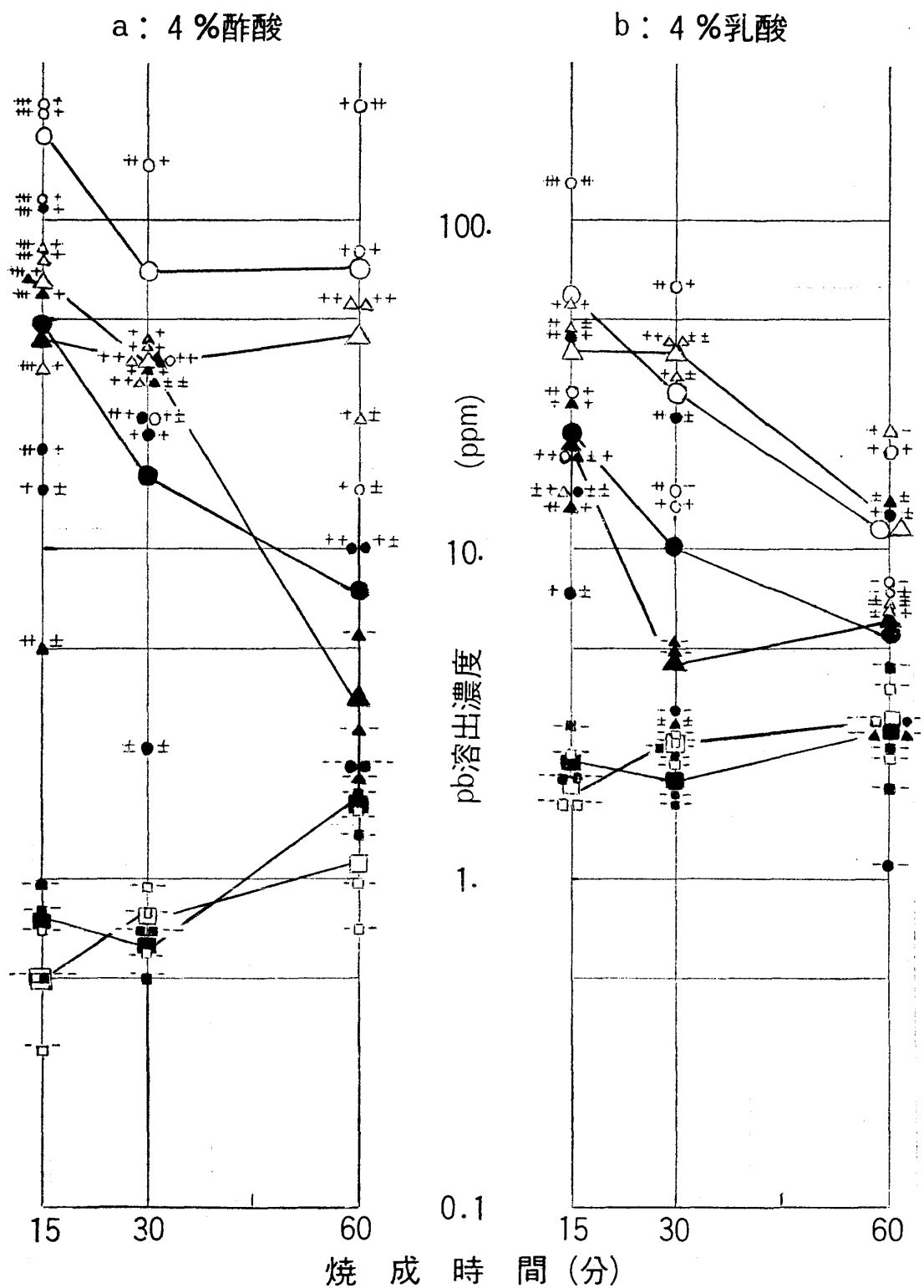
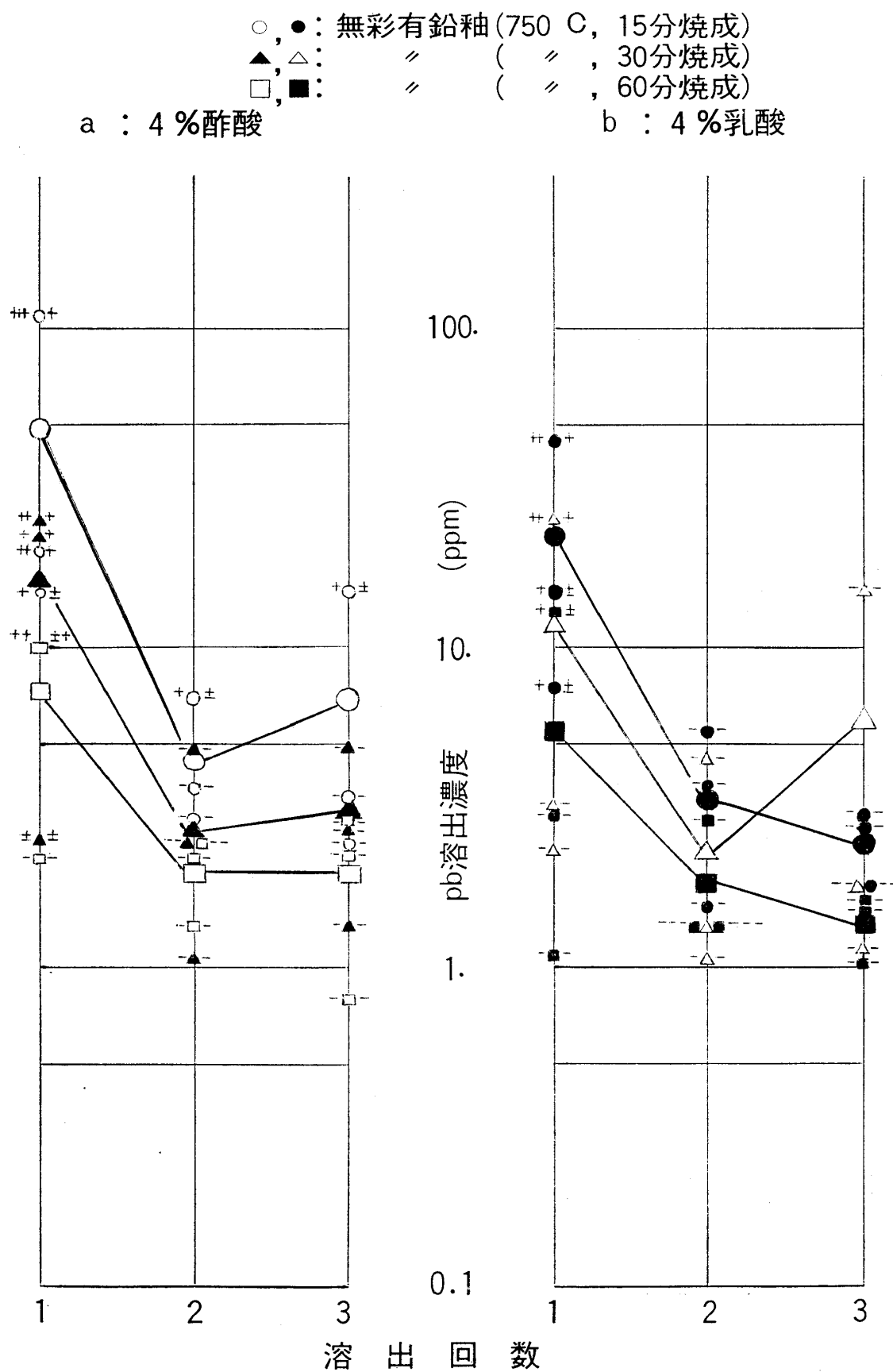


図4 焼成時間別にみた鉛の溶出量



釉品を比較的低温（700～750℃）で短時間（15～30分間）焼成した場合で、たとえばⅡ-750-15-(1)-①の条件下における溶出鉛濃度は max : 60.0 (単位 ppm, 以下同じ), min : 5.0, (Av : 43.3), Ⅱ-800-15-(1)-①の条件下では, max : 44.4, min : 2.6 (Av : 16.8) など, 溶出量に10倍以上の大差が見られた。この原因として筆者らの実験方法の粗雑さも責められるべきかもしれないが, 実際上焼成中における炉内の温度分布にどの程度の均一性が保たれているかを確かめる術もなく, しかもその影響が低温焼成の場合により大きく現われたのではないかと考えられる。このような個体偏差は 850℃ 以上の焼成の場合には左程大きく見られなかった。

しかし, 図3～5のように, 同一条件焼成試料数個についての平均値で鉛溶出量の変化をうかがえば, 精度は不満足ながら, 各種焼成条件と鉛溶出量との関係の概要は把握できたものと考えている。

すなわち, 図3-a, -bの両図で示されるように, 有鉛釉を用いた場合は有彩, 無彩に拘らず, 少なくとも 850℃ 以上の焼成温度が与えられなければ, 鉛溶出に関して安全であるとは言えず, 750 以下の焼成品は外観的には識別し難いものの, いずれの供試有機酸溶液によっても, 常に著量の溶出が観察されたのは注目すべきであろう。

これに対し無鉛釉（と言っても, 表1の結果によれば0.1%程度の鉛を含有しているが）を用いた場合は, 焼成温度の高低に拘らず鉛の溶出量は低水準で安定していることを知った。しかし, 次報で詳述する積りであるが, 実用上無鉛釉使用の場合, 低温焼成では仕上がりが不良で, 色沢や発色の著しく見劣りする場合が多かったので, 少なくとも 850℃ 以上での焼成が必要であると思われる。

次に有鉛施釉品の焼成に要する時間について考察すれば, 850℃ 以上の温度条件ならば, 図3の結果から見て15分間でもほぼ十分のように思われるが, それ以下の温度域では, 図4に示されたように, 二, 三の問題点が存在しているように思われる。すなわち, 鉛の溶出に関する限り, 750℃ 焼成の場合には焼成時間を延長することにより, 所与温度の不足が, 十分とはいえないまでも或る程度補償され得るのに対し (800℃ 焼成品についての実験は行わなかったが, 当然同様の傾向を示すと推察される), 700℃焼成ではこのような時間延長による補償効果は顕著に見られなかった。従

って, 焼成温度が一定限界以下であれば, いくら焼成時間を延ばしても鉛溶出防止の目的は達せられないと思われる。また, 製品の仕上がり状態を見ても焼成時間が長過ぎては, 余り良好な効果があるとはいえなかった。

無鉛釉使用の場合は, 有鉛釉とは逆に, 焼成時間を延長すれば却って鉛が幾分溶出し易くなる傾向がうかがわれたのは興味深い。従ってこの場合* 衛生化学的な見地のみで判断するならば, 必要最小限の時間で焼成する方が望ましい, と言えよう。

さらに図3, 4の結果を通じて知り得たのは, 有機酸溶液による鉛溶出量の多寡は, 楽焼の最表層をなす施釉部の性状いかんによってのみ左右され, 下塗りされた着彩顔料は全くこれに影響を及ぼさないように思われる点である。

反復溶出による鉛溶出量の変化は, 市販品について行った当研究室の実験結果²⁾ともよく一致を示した。すなわち, 有機酸に可溶の鉛は, 初回の浸出操作によりその過半量を溶出し得るが, 以後の浸出による溶出量は漸近線的に減少して行く傾向が見られる。従って, 既に指摘したように²⁾, 新たに購入した陶磁製食器類は, 楽焼製品に限らず, 最初の使用に先立って, 沸騰水および適当な酸液（食酢など）による長時間浸出処理を施しておくことが, 衛生学的見地よりすれば, 極めて重要であることを強調しておきたい。

図3～5の実験結果を通じてさらに得られた知見は, 有鉛施釉品に対する溶出剤としては酢酸の方が, はるかに低pHの乳酸よりもすぐれていたのに対し, 無鉛施釉品に対してはその逆の傾向が見られたことである。陶磁器表面よりの有機酸による鉛の溶出機構には諸因子がかなり複雑に関与しているらしく, 少なくとも溶出剤の酸性度の強弱だけで単純に判断を下せないといえる。

最後に論じたいのは, 原子吸光法による定量に併せて実施した, 個々の試験液についての鉛の検出反応についてである。すなわち, 採用した“クロム酸鉛法”と“硫酸鉛法”を比較すれば, 全般的に前者の方が高い感度を示したものの, 両法とも検出閾値は極めて不安定で, たとえば, I-750-30-(2)-③の場合には両反応とも 15 ppm の濃度で陰性であったのに対し, Ⅱ-800-15-(2)-①では 0.5 ppm でも両法とも陽性を示した。ことに, 硫酸鉛法の検出感度は不安定で, Ⅱ-700-60-(2)-①の条件下では測定濃度 23 ppm の試験液につい

表2 各地で入手した自作楽焼製品の鉛溶出量

記号	種 類	購入地	検 出 反 応		Pb溶出濃度 (ppm)	溶出剤70mlの 接触面積(cm ²)	1cm ² 当りのPb 溶出量(ppm)
			PbCrO ₄ 法	PbSO ₄ 法			
ア	湯 呑 (大)	京 都	卅	+	375.	89	4.2
イ	湯 呑 (小)	京 都	卅	+	1,500.	73	20.5
ウ	皿	京 都	卅	+	220.	105	2.1
エ	湯 呑 (大)	静 岡	卅	+	725.	85	8.5
オ	湯 呑 (小)	大 阪	—	—	Tr.	89	0.
対照	II-700-15-(1)-①	—	卅	+	64.	71	0.9

註 このうち、焼成条件が確認できたのは“イ”だけで、630℃、7分間であった。

でも陰性を示す事例があった。

いずれにしても、このような試験管反応による方法は、検出感度がppb域に達する原子吸光法よりも $10^{3\sim4}$ 倍ほど検出限界が高く、しかも安定性に乏しいので、その操作の簡便な利点はあるとしても、これらだけに依存して鉛溶出の有無を判定するのは、極めて危険であることも重ねて指摘しておくべきであろう。

陶磁製食器より鉛の溶出する主要な原因が、その焼成温度の不適正によることは以前から指摘されているところである^{3),6),7)}。ことに、他の陶磁器よりも焼成温度域が低い楽焼は、この問題に一層留意を要することが、筆者らの実験によってもほぼ明確になったといえよう。

無鉛釉は、楽焼のこのような欠点を解消する目的で開発されたものではあるが、鉛の溶出に関してはともかく、仕上がり状態の良好な製品を得るためには有鉛釉使用の場合よりも高度の技術を要し、適正な焼成温度域がかなり狭いので、その普及は大いに望ましいものの、今後一層の品質、性能の向上、改善が期待される。

現に楽焼はごく初心者でも簡易、手軽に製作できるところから、即席、自作の面白さを楽ませる趣味の“らくやきの店”は全国到る所の観光地に存在している。しかし、この種の営業は、ともすれば客の待ち時間の短縮や燃料費の節約をはかる意図から“低温・短時間焼成”の製品を提供し勝ちになることが懸念される。筆者らは果してこの種の製品が衛生的に安全であるか否かを確かめる目的で、各地の楽焼店で数種の製品を“自作”^{*}して実験室に持ち帰り、4%酢酸を溶出

剤として上述の実験と全く同様に試験液を調製し、鉛の検出と定量を試みた。その結果は表2のとおりで、極めて良好な成績を収めた1種を除けば、いずれも筆者らの実験に供した試料の最低水準品よりも、はるかに多量の鉛が溶出するのを確認した。

このような作品は必ずしも“飾り物”的存在ではなく、場合によっては酸性飲食物などを入れて“実用”に供せられることもあり得よう。そのような場合には衛生的な危害の起る可能性も十分考えられるので、この種業者に対する厳重な指導と監督が要望されることを、この補足的な実験を通じて痛感した次第である。

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に深甚な謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) “食品添加物等の規格基準”(昭和34年12月28日、厚生省告示第370号)。
- 2) 寺田公子、井野真理子、浅見益吉郎：本誌，**32**，14 (1977)。
- 3) 和田 裕ほか：食衛誌，**11**，295 (1970)。
- 4) 宮川愛太郎：“陶磁器釉薬”，共立出版社(1965)。
- 5) 高橋一翠：“楽焼のすべて”，主婦と生活社(1973)。
- 6) 増山忠俊：愛知県衛研所報，**8**，4 (1957)。
- 7) 増山忠俊：同上誌，**9**，4 (1958)。

^{*} 事実上自分でするのは絵付けだけで、施釉や焼成は一切業者任せのものばかりである。