

1. 1. 再パルプ化

再パルプ化は、常に処理の第一段階である。パルプ化の過程において繊維が分離し、印刷や加工の段階で紙に添加された薬剤が繊維から分離される。

各種の装置が使用される：低濃度から中濃度、高濃度のパルパーやドラム・パルパーが機械メーカーから提案されている。

パルパーの選択は、繊維の離解の効率やエネルギー消費を含む様々な要素を基に検討されなければならないが、以下の点を主に重視するべきである。

- 脱墨を行う際のインキの効率的な剥離。パルプ化段階で、繊維からのインキの分離を促進するための化学薬品（苛性ソーダ、ケイ酸ナトリウム、洗剤など）が使用される。漂白薬品（過酸化水素など）も、この段階で使用される；
- 異物の除去効率を低下させる、異物の粉碎を最小限にとどめる。

1. 2. 異物の除去

異物の除去は、その物理化学的性質に基づいて行われるものであり、その性質はセルロース・ファイバーのそれとは異なる：

- 粒度差：繊維よりも小さな粒子は洗浄によって除去することができる。また、繊維よりも大きな汚染物質は、スクリーン掛けで除去できる（図1および3）；
- 密度差：密度1以上の粒子はセントリ・クリーナーで除去できる。クリーナーの中には、高密度（ > 1 ）な混入物の除去が可能のように作られたもの；軽量の混入物（密度 < 1 ）を除去するよう作られたものがある（図2）；
- 界面特性の違い：フローテーションにより、疎水性粒子を除去できる。フローテーションの効率を改善するために、一般的には添加剤（捕集剤）が使用される（図4）。

クリーニングの効率を高めるためには、粒度、形状、密度を考慮する必要がある。フローテーションの効率は主に、界面特性に依存する。

図 1： スクリーン掛けの原理

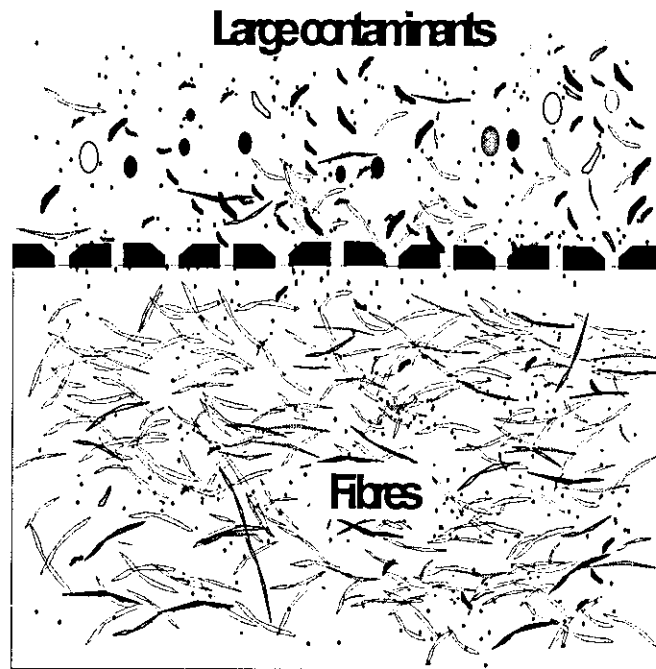
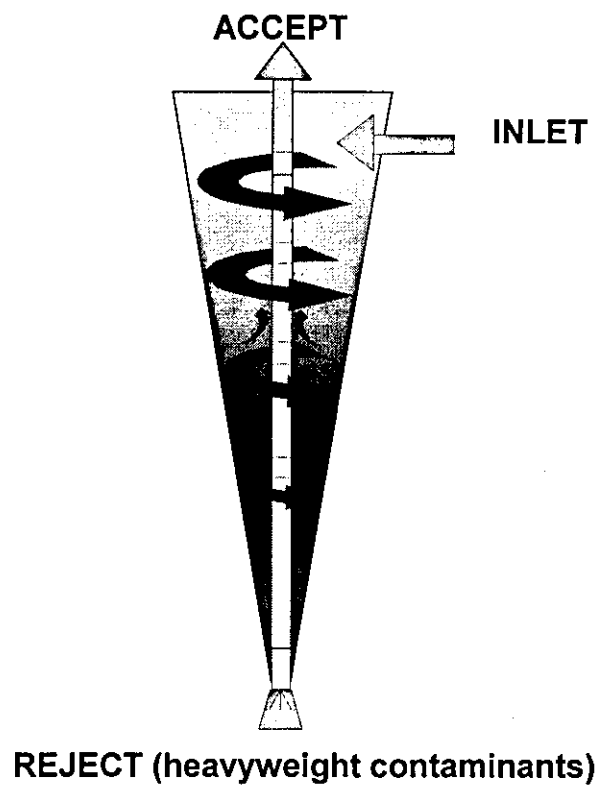
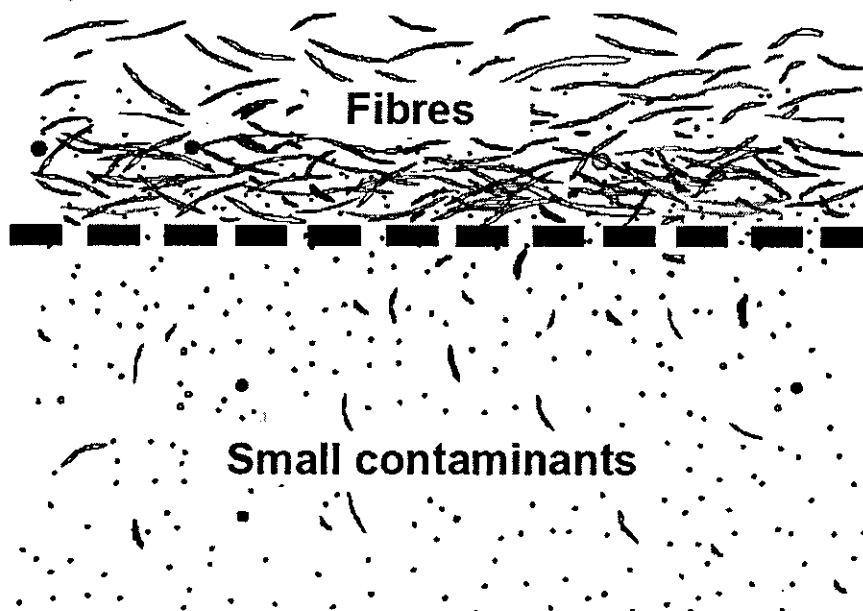


図 2： クリーナーの原理



洗浄により、填料や細かく分離したインキ粒子、水中に分散したコロイド状物質を除去できる。非常に効率的な洗浄が可能である。洗浄における欠点は、適切な処理を施した大量の水が必要なこと、繊維および繊維以外の物質が大量に損失することである。損失分は、水処理の際にスラッジとして排出される。

図 3： 洗浄の原理



フローテーションはインキ(疎水的特性をもつ油性インキ)、ニス、および様々な接着剤粒子を除去できる。フローテーションの効率は同様に粒径に依存するので、パルピングの段階で厳しく制御しなければならない。

洗浄(重い混入物)は金属、砂、ガラス、およびニスの粒子を除去できる。この技術は同様に適当な化学薬品で凝集した後、トナーインクを取り除くことにも使われる。

洗浄(軽量の混入物)はホットメルト接着剤やプラスチック粒子を除去できる。

P 4 5

スクリーン掛けにより、プラスチック・フィルム、結束繊維、湿潤強力紙など、大きな混入物を除去することができる。ニスの粒子のような薄片状の異物には、ホール・スクリーンが効果的である。ホール・スクリーンに続いてスロット・スクリーンが設置され、粒状の物質が除去される。スロット幅は通常 150 μ m。現在、80 μ m幅のスロットを装備したスクリーンが開発中である。

工程水処理は、洗浄水から填料やインキを除去するために行われる。脱水した水からコロイド状物質の除去するために行われる場合もある。もっとも一般的に採用されている技術は、マイクロフローテーションである。さらに、処理水の循環経路における微生物の増殖を防ぐために殺生剤で処理を行う場合もある。殺生剤による水処理は、抄紙機においても行うことができる。

1. 3. フローテーションによる脱墨

脱墨系列は、複数の技術の組み合わせである。この工程における処理段数は、紙料の品質等級と製造する脱墨パルプの品質要件に依存する。

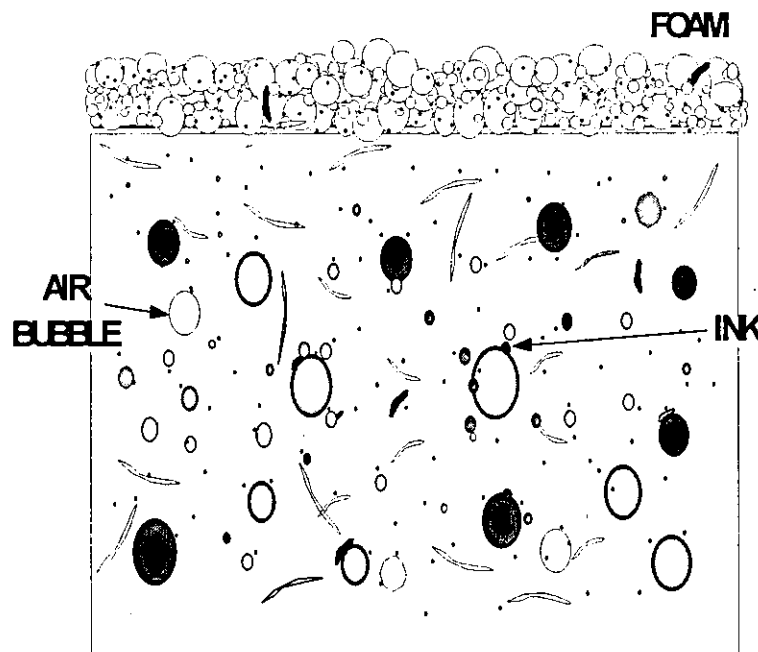
古紙は中濃度のパルパーまたはドラム・パルパー（濃度 15～18%）で離解される。希釈後、粗選機でプラスチック・フィルムや湿潤強力紙などの大きな異物を除去する。高濃度クリーナーで、ホチキス針や砂などの重い異物を除去する。

ホール・スクリーン掛けやスロット・スクリーン掛けは中濃度（4%以下）で行う。その後、パルプを1～1.4%の濃度に希釈し、フローテーションを行う。フローテーションの後で、一般的には、追加希釈（0.7%まで）された後、洗浄段（重量および軽量）に入る。精選スロット・スクリーン段は通常、洗浄後に使用される。その後、ディスク・フィルターでパルプを脱水濃縮する。白水は処理後、処理工程の各段階で行う希釈に再利用される。ろ過後、パルプは貯蔵されるか、あるいは抄紙機からの水で希釈される。

フィルターによる脱水濃縮後、スクリー・プレスで濃度を30%にまで上昇させる。パルプは高温分散および過酸化漂白工程に送られる。

一部の工場では、白色度と清浄度を効率的に改善するために、高温分散と漂白の後で後段の脱墨工程（第1段と同じ技術を用いた第2脱墨段）を実施し

図4： フローテーションによる脱墨の原理



1. 4. 高温分散

高温分散は異物の除去とは関連しない技術であるが、回収繊維の処理系に使用される。ホットメルト接着剤や、ニス粒子による斑点のような残留汚染物質やトナー・インキを分散するために、低速ニーダーまたは高速ディスペンサーを使用した高温分散が行われる。ラベルやテープから由来する粘着性粒子のような混入物は、ほとんど分散されない。

処理工程に複数回の脱墨工程が含まれる場合、残留しているインキ粒子の剥離には、高温分散が効果的である⁽¹⁾。

1. 5. 漂白

脱墨処理を行ったパルプに対して、また、これを行わないパルプに対しても、いわゆる品質向上のための処理を行うことができる。白色度はしばしば重要な関心事なので、加工されたパルプは漂白処理される。過酸化水素（酸化）漂白および亜ニチオン酸ナトリウム（またはFAS）（還元性）漂白が、古紙の漂白に際してもっとも一般的に採用されている処理方法である⁽²⁾。漂白によって発色団が破壊され、セルロース繊維元来の白色度が回復する⁽³⁾。また、この化学作用が望ましくない化学物質や微生物を除去することもある。脱色あるいは蛍光増白剤の破壊を漂白の目的とする場合もある⁽⁴⁾。パルプの視覚的一様性（いわゆる清浄度）もまた、重要な品質である。前述のとおり、これは高温分散によって改善することが可能である。

1. 6. その他の品質向上処理

1. 6. 1. 酸素処理

酸素処理は、酸素気体雰囲気中で行う。これは高温・加圧下で、金属キレート剤を使用して行う。

1. 6. 2. オゾン処理

高圧電極間に純酸素ガスを循環させることによって、オゾンが発生させる。オゾンは非常に反応性の高いガスで、発色団や微生物を破壊する。一定の状況下においては、着色剤（染料）や蛍光増白剤を除去することもできる⁽⁵⁾。

1. 7. 再循環水の清澄化

工程水は、一定の限度まで常に再使用される。益々クローズドシステムに進む傾向がある。これにおける欠点は、望ましくない物質の濃度上昇をもたらすことである：溶解した有機物質および無機物質（澱粉やヘミセルロース、塩、コロイドなどの炭水化物）、浮遊物（微細繊維、繊維、填料、インキ粒子など）。化学的酸素要求量（COD）や生物学的酸素要求量（BOD）、浮遊物質、微生物数の値の増加が記録される。

浮遊物の除去には、溶存空気フローテーション・システムが採用されている。このシステムは、コロイド（古紙由来の接着剤あるいは高分子添加物）の除去には効果的でない。強い陽性の陽イオン高分子電解質を使用して化学的不安定化にすることにより、コロイドの凝集が生じ、その一部はマイクロ・フローテーション・セルで除去することができる⁽⁶⁾。

1. 8. 工程水処理

微生物の増殖は、選定された殺生剤によって抑制される。いわゆるスライム防止処理の目的は、スケール（微生物コロニーの凝集体）の生成、あるいはカタラーゼの生成を避けることである。この酵素は好気性微生物が過酸化物質やフリーラジカル代謝物に抗する際に生産されるのである。

カタラーゼの存在は過酸化水素の分解をもたらし、漂白段での白色度の低下につながる⁽⁷⁾。微生物の有無からみた、処理水の「絶対的」な清浄さは必要とされていない。“重要管理点” 取組み手法によると、工程水中に存在する大半の細菌はその後の処理段階において死滅することが判明している。

参考文献

(1) ガランド・G、“Overview of de-inking technology”（脱墨技術の概観）、Centre Technique du Papier、文書 No. 1706、1995 年

(2) カレ・B、ガランド・G、ヴェルナック・H、ステイ・H、“The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment during pulping and kneading”（パルプ化およびニーダーによる混練段階における過酸化水素漂白の脱墨効果）、TAPPI リサイクリング・シンポジウム、ニューオリンズ（1995 年 2 月 20 日～30 日）

(3) ガランド・G、ヴェルナック・デュブレユ・Y、M、ブルソン・L、“Progress in Bleaching Recovered Paper Pulps”（古紙パルプの漂白における進展）、Progress in Paper Recycling（紙リサイクルの進歩）2(1):p20-p30(1992 年 11 月)

(4) ラシュナル・D “Bleaching of secondary fibers - basic principles”（古紙繊維の漂白— 基本原理）、Progress in Paper Recycling（紙リサイクルの進歩）Vol. 4 No. 1 p37-p43(1994 年 11 月)

(5) コガン・J、ミュゲ・G “Ozone bleaching of de-inked pulp”（脱墨パルプのオゾン漂白）、TAPPI リサイクリング・シンポジウム、ボストン、シンポジウム討議内容 p 237-p 244（1994 年 5 月 15 日～18 日）

(6) カレ・B、ブラン・J、ガランド・G “The incidence of the destabilization of the pulp on the deposition of secondary stickies”（二次的粘着物質の堆積によるパルプの不安定化の発生）、3rd Research Forum on Recycling（第 3 回リサイクルに関する研究フォーラム）、（1995 年 11 月 20 日～22 日）

(7) ガランド・G、ベルナル・E、ヴェルナック・Y（1989 年）、“Recent progress in de-inked pulp bleaching”（脱墨パルプの漂白に関する最近の進展）、Pira、Paper & Board Division Conference（Pira 紙・板紙部門会議）、ガトウィック、Recent developments in wastepaper progressing and use（廃棄された紙の処理と使用に関する最近の動向）：論文番号 19(1989 年 2 月 28 日～3 月 2 日)、Paper Technology 30（製紙技術 30）(12): p28-p33（1989 年 12 月）

ガラス、陶磁器及びホウロウ引き製品の規格基準に関する研究

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

食品衛生法の陶磁器、ガラス、ホウロウ引きの器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格は1986年に制定された。これらの規格は国際標準化機構 (ISO) の当時の規格をもとに検討されたものである。しかし、陶磁器、ガラス、ホウロウ引き製品にかかわる ISO規格は1998～2000年に相次いで改正されたり新規に設定された。そのため、食品衛生法におけるガラス、陶磁器及びホウロウ引き製品の規格について検討を行う必要があると考えられた。そこで、今年度は下記の3種類のISO規格を取り寄せ、その詳細について調査を行った。なおISOの各規格は、Part 1に試料の採取法、試験方法、定量法、バリデーション、試験報告書の記載法などの試験法が、Part 2に各製品区分毎の鉛及びカドミウムの溶出限度値と判定法が記載されている。

ISO 4531「ホウロウ—食品と接触するホウロウ製品からの鉛及びカドミウムの溶出」(1998年)は、飲食物の調理、配膳、貯蔵などに使用するまたはその可能性のあるホウロウ製器具に適用される。これらの製品の鉛及びカドミウムの溶出限度値は、非煮沸浅型(25 mm以下)でそれぞれ 0.8 mg/dm²及び 0.07 mg/dm²、深型(25 mm以上、3 L未満)で0.8 mg/L及び0.07 mg/L、煮沸浅型(25 mm以下)で 0.1 mg/dm²及び0.05 mg/dm²、深型(25 mm以上、3 L未満)で 0.4 mg/L及び 0.07 mg/L、タンク及び容器(3 L以上)で0.1 mg/dm²及び0.05 mg/dm²である。また、飲み口については製品あたり鉛 2.0 mg及びカドミウム 0.20 mgを別途定めている。

ISO 6486「食品と接触する陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器—鉛及びカドミウムの溶出」(1999年)は、飲食物の調理、配膳、貯蔵などに使用される陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器に適用される。これらの製品の鉛及びカドミウムの溶出限度値は、浅型容器(25 mm以下)で 0.8 mg/dm²及び0.07 mg/dm²、深型容器(1.1 L未満)で 2 mg/L及び0.5 mg/L、1.1 L以上で 1 mg/L及び0.25 mg/L、深型貯蔵容器で 0.5 mg/L及び0.25 mg/L、カップ及びマグで 0.5 mg/L及び 0.25 mg/L、調理用具で 0.5 mg/L及び0.05 mg/Lである。

ISO 7086「食品と接触するガラス製中空容器—鉛及びカドミウムの溶出」(2000年)は、飲食物の準備、調理、配膳、貯蔵のために使用されるガラス製中空容器(深さ25 mm以上)に適用される。これらの製品の鉛及びカドミウムの溶出限度値は、小容器(600 ml未満)1.5 mg/L及び0.5 mg/L、大容器(600 ml以上 3 L 未満)で0.75 mg/L 及び0.25

mg/L、貯蔵容器(3 L 以上)で0.5 mg/L及び0.25 mg/Lである。

このように、鉛及びカドミウムの溶出限度値は以前に比べて引き下げられたが、なかでもホウロウ引き製品は低い限度値が設定されている。一方、陶磁器とガラス製品は比較的近似しており、材質による差がみられた。また、製品の区分方法、試験法、測定値の判定法などにおいても、規格毎に相違がみられた。

今後、これらのISO規格の設定根拠について調査を行うとともに、我が国のガラス、陶磁器及びホウロウ引き製品の実態についても調査を行い、これらの製品の安全性を確保するために適当な規格値と試験法について検討を行う必要がある。

研究協力者

小川晋永 社)日本硝子製品工業会
山田守之 日本硝子食器工業会
荻野剛弘 日本陶磁器連盟
松島安男 日本陶磁器工業協同組合連合会
安井享二 日本陶磁器産業振興協会
佐藤軍司 日本陶磁器卸商業協同組合連合会
大野登美蔵 社)日本瑛瑯工業会
六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

食品衛生法の陶磁器、ガラス、ホウロウ引きの器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格は1986年に制定された。これらの規格は当時の国際標準化機構(ISO)の規格に準拠して制定された。しかし、これらの製品にかかわるISO規格が1998~2000年に相次いで改正され、または新規に設定された。そこで、食品衛生法におけるこれらの規格のあり方について検討を行うために、まず、新しい3種類のISO規格について検討することとした。

B. 研究方法

現行の食品衛生法のガラス製、陶磁器製またはホウロウ引きの器具若しくは容器包装又

はこれらの原材料の材質別規格について、その制定の経緯等を調べるとともに、ISO 4531 ホウロウ引き製品からの鉛及びカドミウムの溶出、ISO 6486 陶磁器製品及びガラス製食器からの鉛及びカドミウムの溶出、ISO 7086 ガラス製中空食器からの鉛及びカドミウムの溶出の3種類の規格を入手し、全訳を行い、その内容をまとめた。

C. 研究結果及び考察

1. 食品衛生法における規格基準制定の経緯

我が国の陶磁器製又はホウロウ引きの器具又は容器包装に関する衛生規制は、明治33年12月7日内務省令第50号により制定された「飲食物用器具取締規則」におけるヒ素と鉛の溶出規制に始まる。その後、昭和11年に試験法が定められ、また数度にわたり若干の修正が行われたが、基本的には同じ内容で昭和61年まで続いた。規格の内容は、4%酢酸を用いて、非煮沸用は室温10分間、煮沸用は煮沸10分間の溶出を行い、鉛はクロム酸鉛の生成、ヒ素は塩化スズによる呈色により判定した。

一方、ガラス製器具又は容器包装に関する規格は、昭和48年6月22日厚生省告示第178号により、溶出する鉛、ヒ素及びアルカリについて制定された。鉛及びヒ素は4%酢酸、ア

表 1. 食品衛生法におけるガラス、陶磁器またはホウロウ引き製器具及び容器包装の規格

区 分		鉛	カドミウム
深さ 2.5 cm 以上	容量 1.1 L 未満	5 ppm 以下	0.5 ppm 以下
	容量 1.1 L 以上	2.5 ppm 以下	0.25 ppm 以下
深さ2.5 cm未満又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

ルカリは水を用い、60°C30分間または95°C30分間で溶出試験を行った。

その後、1976年に世界保健機関(WHO)でセラミック製食器の安全性に関する専門家会議が開かれ、それを受けてISOでは1981年にISO 6486で陶磁器に関する規格を制定した。1982年にはガラス製容器についてもほぼ同じ内容の規格が制定され、ホウロウ引き製品についても同様の規格案が審議された。

そこで、厚生省は国際規格の動向及び内容を踏まえて検討を行い、昭和61年(1986年)4月1日厚生省告示第84号によりISO規格と整合させた現行の規格基準に改正した。

2. 食品衛生法の現行の規格基準

食品衛生法のガラス製、陶磁器製またはホウロウ引き製器具若しくは容器包装又はこれらの原材料製材質別規格は、食品、添加物等の規格基準(昭和37年厚生省告示370号)に記載されている。

この規格では、これらの製品の区分、溶出試験法、並びに鉛及びカドミウムの溶出量の規格値を定めている(表1)。

規格値はガラス製、陶磁器製またはホウロウ引き製の3つの材質による区別はなく、形状により、深さ2.5 cm以上で容量1.1 L未満及び1.1 L以上、深さ2.5 cm未満または液体を満たせないものの3つに区分され、それぞれについて鉛及びカドミウムの溶出量の規格

が定められている。

深さ2.5 cm以上の試料では4%酢酸を満たして試験を行い、それ以外の試料では4%酢酸に浸して、常温で24時間の溶出を行い、溶出液を灰化後、鉛及びカドミウムを原子吸光度法により測定する。

そのため、深さ2.5 cm以上の試料では試験溶液あたりの濃度として、それ以外の試料では試料表面積あたりの濃度として規格が設定されている。

また、同じ材質の試料であっても、高さや半径が大きいほど溶出液に対する材質の影響は小さくなることから、1.1 Lより大きい試料の方がそれ未満の容量の試料よりも低い規格値が定められている。

3. ISO規格

前述のように、1976年に世界保健機関(WHO)からセラミック製食器の規格について付託を受けたISOでは、1981年にISO 6486で陶磁器及びガラス製食器からの鉛及びカドミウムの溶出に関する規格を制定し、1982年にはISO 7086でガラス製中空容器についてもほぼ同じ内容の規格を制定した。また、1986年にはISO 8391によりセラミック製調理器具の規格が制定された。

その後、十数年を経て1998年にISO 4531において、ホウロウ引き製品からの鉛及びカドミウムの溶出に関する規格が制定された。こ

の規格はホウロウ引き製品に対して新たに設定されたものであるが、これまでの規格と比較して鉛及びカドミウムの溶出限度値が低い値となっている。この規格に続いて、1999年にはISO 6486が、2000年にはISO 7086が改正され、いずれも鉛及びカドミウムの溶出限度値が引き下げられた。

これらの溶出限度値の引き下げは、WHOが定める鉛の暫定耐容一週間摂取量（PTWI）が、0.05 mg/kg体重/week(1972年)から0.025 mg/kg体重/week(1986年)に引き下げられたことが一因と推定される。なお、カドミウムについては0.0067-0.0083 mg/kg体重/week(1972年)から0.007 mg/kg体重/week(1988年)に変更されているが、引き下げられてはいない。

ISOは、これらの製品における鉛及びカドミウムの溶出限界値の設定の意図は、暴露量の安全性の目安ではなく、関係業界における優良な製造工程に対応し、世界の主要市場における規制基準に整合させたものであり、かつ、これらの暴露量を全般的に減らすことを目的としており、鉛及びカドミウムに対する各国のそれぞれに異なった規制が、国際貿易における非関税障壁となることを考慮したものであるとしている。

以下に1998～2000年に設定された新しい3つの規格について概要を述べる。いずれの規格もPart 1では試験法を、Part 2で溶出限度値を記載している。

4. ISO 4531 ホウロウ引き製品

(付属文書1に本規格の和訳を添付)

ISO 4531(1998) ホウロウー食品と接触するホウロウ製品からの鉛及びカドミウムの溶出は、専門委員会ISO/TC107 金属質及びその他の無機コーティングの小委員会SC6 ホウロウにより作成された。

この規格は、食品の調理、供与、貯蔵に使

用するタンク及び容器を含めたホウロウ器物に適用される。飲み口からの鉛及びカドミウムの溶出に対する許容限度値も規定している。セラミック、ガラス及びガラスセラミック製品には適用しない。

試験法は、ケイ酸塩表面を4%(V/V)酢酸に接触させ、22℃で24時間放置する。溶出液中の鉛及びカドミウムの含有量をフレイム原子吸光法で測定する。

試料の採取にあたっては、多種類の場合には、容積あたりの表面積の比率が高いものを優先し、食品との接触面に広く着色や絵柄が施されているものを特に優先する。いかなる場合においても、大きさ、形状、色、絵柄が同一の試料を用い、4検体未満であってはならない。

試験操作は、試料の形状等により、液体を満たすことができる試料、満たすことができない試料、口縁部などについて詳細に規定している。また、鉛及びカドミウムの測定は原子吸光光度計を用い、試験溶液の濃度は10 mg/Lより低くなるように希釈する。試験溶液中の鉛及びカドミウム濃度は内挿法または検量線法で求める。さらにバリデーションの方法や試験報告書の記載事項についても示している。

ホウロウ製品からの溶出量の許容限度値は以下の通りである(表2)。

非煮沸器物 浅型(25 mm以下) 鉛 0.8 mg/dm²及びカドミウム0.07 mg/dm²

非煮沸器物 深型(25 mm以上、3 L未満) 鉛 0.8 mg/L及びカドミウム 0.07 mg/L

煮沸器物 浅型(25 mm以下) 鉛 0.1 mg/dm²及びカドミウム0.05 mg/dm²

煮沸器物 深型(25 mm以上、3 L未満) 鉛 0.4 mg/L及びカドミウム 0.07 mg/L

タンク及び容器(3 L以上) 鉛 0.1 mg/dm²及びカドミウム0.05 mg/dm²

表2. ISO 4531におけるホウロウ引き製品の鉛及びカドミウム溶出限度値

製品区分	鉛	カドミウム
非煮沸 浅型 2.5 cm未満	0.8 mg/dm ² (8 μg/cm ²)	0.07 mg/dm ² (0.7 μg/cm ²)
深型 2.5 cm以上 3 L以下	0.8 mg/L (0.8 ppm)	0.07 mg/L (0.07 ppm)
煮沸 浅型 2.5 cm未満	0.1 mg/dm ² (1 μg/cm ²)	0.05 mg/dm ² (0.5 μg/cm ²)
深型 2.5 cm以上 3 L以下	0.4 mg/L (0.4 ppm)	0.07 mg/L (0.07 ppm)
タンク及び容器 3 L以上	0.1 mg/dm ² (1 μg/cm ²)	0.05 mg/dm ² (0.5 μg/cm ²)
飲み口 (外表面上端から2 cm)	2.0 mg/製品	0.20 mg/製品

()は単位を食品衛生法に合わせて換算したもの

飲み口 鉛 2.0 mg/製品 及びカドミウム
0.20 mg/製品

試料からの鉛及びカドミウムの溶出量が許容限度値を超えなければ規格に適合とする。ただし、限度値を超過するものがあっても超過が50%未満であり、しかも4個の平均値が限度値を超えなければ適合とみなす。

5. ISO 6486 陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器 (付属文書2に本規格の和訳を添付)

ISO 6486(1999) 食品と接触する陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器—鉛及びカドミウムの溶出は、専門委員会ISO/TC 166 により作成されたものであり、1981年に作成された第1版を破棄して、新たに改訂された第2版である。

この規格は飲食物の調理、摂食、保存などのために使用される陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器を対象としており、ホウロウ引き製品や食品の加工や販売で用いられるガラス製中空容器には適用されない。

試験法の概要は、ISO 4531と同様に、ケイ酸塩表面を4%(V/V)酢酸に接触させ、22℃で24時間放置し、その溶出液中の鉛及びカドミウムの含有量をフレイム原子吸光法で測定する。

試料の採取にあたっては、他種類のものが混合している場合には、表面積/容積の比率が高いものを優先し、食品との接触面に広く着色や絵柄が施されているものを特に優先する。いかなる場合においても、大きさ、形状、色、絵柄が同一の試料を用い、4検体未満であってはならない。

試験操作は、試料の形状等により、液体を満たすことができる試料、満たすことができない試料、口縁部などについて詳細に記載されている。また、鉛及びカドミウムの測定は原子吸光光度計を用い、試験溶液の濃度は10 mg/Lより低くなるように希釈する。試験溶液中の鉛及びカドミウム濃度は内挿法または検量線法で行う。さらにバリデーションの方法や試験報告書の記載事項についても示している。これらの製品の鉛及びカドミウムの溶出限度値は以下の通りである(表3)。

浅型容器(25 mm以下) 鉛 0.8 mg/dm²及びカドミウム0.07 mg/dm²

深型容器(1.1 L未満) 鉛

2 mg/L及びカドミウム 0.5 mg/L

深型容器(1.1 L以上) 鉛 1 mg/L及びカドミウム 0.25 mg/L

深型貯蔵容器 鉛 0.5 mg/L及びカドミウム 0.25 mg/L

カップ及びマグ 鉛 0.5 mg/L及びカドミウム 0.25 mg/L

表3. ISO 6486における陶磁器製品、ガラスセラミック製品及びガラス製食器の鉛及びカドミウム溶出限度値

製品区分	判定法	鉛	カドミウム
浅型容器 2.5 cm未満	4検体の平均	0.8 mg/dm ² (8 μg/cm ²)	0.07mg/dm ² (0.7 μg/cm ²)
深型容器 1.1 L 未満	4検体全て	2 mg/L (2 ppm)	0.5 mg/L (0.5 ppm)
	1.1 L 以上	4検体全て	0.25 mg/L (0.25 ppm)
貯蔵容器 3 L 以上	4検体全て	0.5 mg/L (0.5 ppm)	0.25 mg/L (0.25 ppm)
カップ、マグ	4検体全て	0.5 mg/L (0.5 ppm)	0.25 mg/L (0.25 ppm)
調理器具	4検体全て	0.5 mg/L (0.5 ppm)	0.05 mg/L (0.05 ppm)

()は単位を食品衛生法に合わせて換算したもの

調理器具 鉛 0.5 mg/L及びカドミウム0.05 mg/L

浅型容器(25 mm以下)では4個の検体の平均値が溶出限度値以下であれば規格に適合とし、それ以外の試料では4個全てが溶出限度値以下の場合に適合とする。

6. ISO 7086 ガラス製中空容器 (付属文書3に本規格の和訳を添付)

ISO 7086(2000) 食品と接触するガラス製中空容器—鉛及びカドミウムの溶出は、専門委員会ISO/TC 166により作成されたものであり、1981年に作成された第1版を破棄して、新たに改訂された第2版である。

この規格は食品の準備、調理、配膳、貯蔵のために使用される深さ25 mm以上のガラス製中空容器に適用される。しかし、ガラスセラミック製品、ガラス製食器、食品販売で用いられるガラス製容器には適用されない。

試験法の概要は、ISO 4531と同様に、ケイ酸塩表面を4% (V/V) 酢酸に接触させ、22°Cで24時間放置し、その溶出液中の鉛及びカドミウムの含有量をフレイム原子吸光法で測定する。

試料の採取にあたっては、他種類のものが

混合している場合には、表面積/容積の比率が高いものを優先し、食品との接触面の色彩がカラフルなものや装飾が豪華な試料は考慮する。大きさ、形状、色、装飾が同一の試料を用い、4検体未満にならないこと。非酸性の洗浄剤を含む40°Cの溶液中で簡単に洗浄し、水道水、次に蒸留水または同等の水ですすいでから使用する。

また、鉛及びカドミウムの測定は原子吸光度計を用い、推奨測定範囲は鉛 0.5-10 mg/L、カドミウム 0.05-0.5 mg/L。試験溶液中の鉛及びカドミウム濃度は内挿法または検量線法で行う。さらにバリデーションの方法や試験報告書の記載事項についても示している。これらの製品の鉛及びカドミウムの溶出限度値は以下の通りである(表4)。

小容器(600 ml 未満) 鉛 1.5 mg/L及びカドミウム0.5 mg/L

大容器(600 ml以上 3 L 未満) 鉛0.75 mg/L 及びカドミウム 0.25 mg/L

貯蔵容器(3 L 以上) 鉛 0.5 mg/L及びカドミウム 0.25 mg/L

4個の検体の測定値が全て溶出限度値以下であれば規格に適合とする。

表4. ISO 7086におけるガラス製中空容器の鉛及びカドミウム溶出限度値

製品区分	判定法	鉛	カドミウム
容器 600 ml 未満	4検体全て	1.5 mg/L (1.5 ppm)	0.5 mg/L (0.5 ppm)
～ 3 L 未満	4検体全て	0.75 mg/L (0.75 ppm)	0.25 mg/L (0.25 ppm)
3 L 以上	4検体全て	0.5 mg/L (0.5 ppm)	0.25 mg/L (0.25 ppm)

()は単位を食品衛生法に合わせて換算したもの

D. 結論

ガラス製、陶磁器製またはホウロウ引き製器具若しくは容器包装に関わるISO規格は、この数年で規格が改正されたり新規に制定され、その内容が大きく変更された。

我が国の食品衛生法のガラス製、陶磁器製またはホウロウ引き製器具若しくは容器包装の材質別規格は、改正前のISO規格をもとに設定されている。そこで、国際標準との整合化をはかるためには、現行の食品衛生法の規格にそれらを取り入れる必要がある。

しかし、新しい3種類のISO規格は製品の区分方法、測定値の判定法、規格値の設定の仕方などに様々な相違がみられる。また、鉛及びカドミウムの溶出限度値についても、ホウロウ引き製品は極めて低い溶出限度値が設定されているが、陶磁器とガラス製品は従前よりやや低い限度値であり、材質により大きな差がみられる。

そのため、たとえこれらのISO規格をもとに規格を設定するとしても、詳細については十分に検討する必要があることが示された。

今後、これらのISO規格の設定根拠について調査を行うとともに、我が国のガラス、陶磁器及びホウロウ引き製品の実態についても調査を行い、これらの製品の安全性を確保するために最適な規格値と試験法のあり方について、さらに検討を進める必要がある。

E. 参考文献

- 1) 成田昌稔：食品衛生研究，36(7)，7 (1986)
- 2) International Standard ISO 4531, Vitreous and porcelain enamels—Release of lead and cadmium from enamelled ware in contact with food— (1998)
- 3) International Standard ISO 6486, Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass dinnerware in contact with food—Release of lead and cadmium— (1999)
- 4) International Standard ISO 7086, Glass hollowware in contact with food—Release of lead and cadmium— (2000)

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

ISO 4531 (1998)

ホウロウ—食品と接触するホウロウ製品からの鉛及びカドミウムの溶出— Vitreous and porcelain enamels—Release of lead and cadmium from enameled ware in contact with food—

研究協力者：大野登美藏 社)日本珪瑯工業会

Foreword—前書き

国際標準機構 (ISO) は各国規格機構 (ISO メンバー) の世界的な連合体である。国際規格作成の業務は通常 ISO 技術委員会によって行われる。技術委員会が設立された主旨に関心を持つ各国メンバーは、その委員会に代表を送る権利を持つ。ISO に連携している国際機関もまた、政府組織や非政府組織かを問わず、その業務に参画している。ISO は電気技術の標準化に関する全ての業務に関し、国際電気標準会議 (IEC) と緊密に共同作業をしている。

国際標準規格は、ISO/IEC 指針 PART 3 の規定に基づいて立案される。

国際標準規格 ISO 4531 は技術委員会 ISO/TC 107 (金属及びその他の無機コーティング)、小委員会 SC6 (ホウロウ) により設立された。

ISO 4531 は、ホウロウ—食品と接触するホウロウ製品からの鉛及びカドミウムの溶出—という表題の下に、以下の章から構成されている。

—Part 1 (ISO 4531-1) : 試験法

—Part 2 (ISO 4531-2) : 限度値

Introduction—緒言

ホウロウ引き製品からの鉛とカドミウムの溶出に対する問題については、食品の調理、配膳及び貯蔵に使用されるホウロウ引き製品の食品との接触面への不適当な配合、加工、ホウロウの焼成または装飾によって、引き起こされる可能性のある危害から人々を確実に保護する効果的な管理手段が必要である。

注：食品接触面が極度に着色または装飾されているか、または表面積/容積比率が高い製品は他の製品よりも鉛及びカドミウムをより溶出しやすい。

第二の考慮すべき問題として、ホウロウ引き製品の表面から溶出する有害物質に対する各国の異なった規制は、これら商品の国際貿易における非関税障壁となっている。従って、ホウロウ引き製品からの鉛及びカドミウムの溶出に対する国際的に承認された試験法の確立が必要である。

世界保健機構 (WHO) によって召集された専門家が 1967 年 6 月にジュネーブで会合し、陶磁器からの有害物質の溶出に関する試料採取法、試験操作及びその限度値の採択を要請

した^[6]。更に 1979 年の 11 月にも WHO により議会在が召集された^[7]。

ISO 4531-1 に規定されている試験法は、WHO の勧告を基にしている。なぜなら“セラミック”という用語には陶磁器、ガラス、ホウロウ、ガラスセラミック器物が含まれるというのが、WHO 会議の意向であったからである。試験法の記述の大部分は、陶磁器を除くケイ酸塩表面からの鉛とカドミウムの溶出量測定を取り扱う EN 1388-2 に従っている。

ISO 4531 に規定されている試験法で測定された鉛及びカドミウム量は、一定期間にわたって酸性の食品や飲料に溶出される量より少なくなることはなく、むしろ大部分の場合はより多くなる。今後、WHO により加熱試験を加えることが勧告された場合、ISO 4531 のこの部分の改訂を考慮すべきである。

Part 1 : Method of test—試験法

1. Scope—適用範囲

ISO 4531-1 では食品 (飲料を含む) と接触して使用されるホウロウ引き製品からの鉛及びカドミウムの溶出についての擬似的な試験方法を規定している。

ISO4531-1 は食品の調理、配膳及び貯蔵に使用されるタンクや貯蔵容器のホウロウ引き製品にも適用される。

ISO 4531-1 は飲み口部分からの鉛及びカドミウムの溶出量の測定のための試験法についても規定している。

本規格は陶磁器、ガラス及びガラスセラミック器物には適用されない。

2. Normative References—参照規格文書

以下の規格文書は参照事項も含めて、ISO 4531-1 の構成要素となっている。日付の記載がある文書の参照について、その後に公布されたこれらの修正や改定は適用されない。ただし、ISO 4531-1 を規格とすることに合意した関係各者には下記の規格文書の最新版を利用することが可能かどうかについての調査を奨励する。日付の記載がない文書の参照においては、その最終版を適用する。ISO と IEC の会員は現在有効な国際規格を支持する。

ISO 385-2 : Laboratory glassware - Burettes - Part 2: Burettes for which no waiting time is specified.

ISO 648 : Laboratory glassware - One-mark pipettes.

ISO 1042 : Laboratory glassware - One-mark volumetric flasks.

ISO 2723 : Vitreous and porcelain enamels for sheet steel - Production of specimens for testing.

ISO 2724 : Vitreous and porcelain enamels for cast iron - Production of specimens for testing.

ISO 3585 : Borosilicate glass 3.3 - Properties.

ISO 3696 : Water for analytical laboratory use - Specification and test methods.

ISO 4531-2 : Vitreous and porcelain enamels - Release of lead and cadmium from enamelledware in contact with food - Part 2 : Permissible limits.

ISO 4788 : Laboratory glassware - Graduated measuring cylinders.

3. Definitions—定義

ISO 4531-1 では以下の定義が適用される。

3.1 vitreous enamel (USA : porcelain enamel)—ホウロウ

無機化合物の熔融製錬またはフリット化による金属製素地への一層もしくは多層のガラス材質の融着または融着可能な材質 (フリット参照) の融着により成形したもの。

3.2 enamel ware—ホウロウ製品

ホウロウで被覆された金属製品。

3.3 foodware—飲食器

食品及び飲料の準備、調理、配膳及び貯蔵の使用を目的とする製品。タンクや貯蔵容器も含む。

3.4 flat ware—浅型容器

液体を満たすことができない製品及び、液体を満たすことができる製品の場合でも内部深さ (最深点から容器のふちまでを垂直に測定した長さ) が 25 mm 未満の製品。

注：ホウロウ引き器具、コンテナや給湯装置も浅型容器の試験対象に含まれる。

3.5 hollow ware—深型容器

液体を満たすことができ、内部深さが 25 mm 以上の製品。ただし、充填容量が 3 L を超えるものは、貯蔵容器とし除外する (ポット、鍋、やかん等の台所用品)。

3.6 cooking ware—調理器具

食品及び飲料の調理 (蒸す、ゆでる、蒸し煮、煮込む、焼く、または電子レンジなど) の際に加熱される食品用器具 (例：キャセロール、パン焼き器、ロースター、コーヒーメーカー、シチュー鍋等)。

3.7 storage vessel, tank—貯蔵容器、タンク

容量が 3 L 以上の容器。

3.8 drinking rim—飲み口

飲み口の最上端から容器の壁に沿って下向きに測定した 20 mm 幅の外表面部分。

3.9 test solution—試験溶液

ケイ酸塩表面から鉛とカドミウムの抽出に使用する溶液。

3.10 extract solution—抽出液

鉛及びカドミウムの測定に用いられる抽出操作を行った後の 4% (V/V) 酢酸。

3.11 sample measuring solution—試料測定溶液

分析対象物の濃度を測定に使用する溶液、抽出液もしくは適宜希釈した抽出液。

3.12 analyte—分析対象物

測定対象となる元素または成分。

3.13 stock solution—標準原液

適当な組成の分析対象物を既知の高濃度で含む溶液。

3.14 standard solution—標準溶液

検量線溶液の調製に適した既知濃度の分析対象物を含む溶液。

3.15 set of calibration solutions—検量線溶液一式

分析対象物単独または混合の異なる濃度の検量線溶液一式。「0」は原則的に分析対象物の濃度が0の溶液。

3.16 atomic absorption spectrometry—原子吸光光度法 (AAS)

蒸気層中の原子による特定の電磁放射の吸収測定に基づく化学元素測定法。

3.17 optimum working range—最適測定範囲

溶液中の分析対象物の吸光度と濃度の関係が直線状になるか、または直線に十分近似し、予め規定した限界濃度での逸脱が測定に影響を及ぼさない濃度範囲。

3.18 direct method of determination, analytical-curve technique—直接測定法、検量線法

分析関数式に得られた測定値を代入することで分析対象物の濃度を算出する方法。

3.19 analytical function, calibration function—分析関数、検量関数

検量線溶液一式から得られた特性値と濃度の値を関連付ける関数。

注：この関数の図が“検量線”と呼ばれる。

3.20 bracketing technique—内挿法

隣接する2つの濃度の検量線溶液の測定値間で試料溶液の吸光度値または強度を測定する内挿法による算出方法。

4. Principle—原理

ホウロウ引きされた面を4% (V/V) 酢酸に接触させ、22°Cで24時間静置する。試料に鉛及びカドミウムが存在する場合、試料表面からそれらが溶出される。その溶出量はフレイム原子吸光光度法で測定する。

注：日常の試験では、本試験法と同等な他の分析法を使用しても差し支えない。

5. Reagents—試薬

測定には分析グレードの試薬を用いること。また、蒸留水もしくはISO 3696の要求を満たすgrade 3相当に精製された水のみを用いること。

5.2、5.4及び5.5においては、規定された量に対して試験溶液と分析溶液を比例的に増量し調製しても差し支えない。

5.1 Acetic acid—酢酸

氷酢酸、密度 $\rho=1.05$ g/mL。

5.2 Test solution－試験溶液 (酢酸、4% (V/V) 溶液)

目盛り付きメスシリンダー (6.7) を用いて、500 mL の水に 40 ± 1 mL の氷酢酸 (5.1) を加えた後、更に水を追加し 1 L にする。試験溶液は全ての試験が完了でき得る十分な容量を試験の前に新たに調製すること。

5.3 Analytical stock solutions－分析用標準原液

5.3.1 Stock lead solution (1g of lead per litre)－鉛標準原液

試験溶液 (5.2) 1 L あたり 1000 ± 1 mg の鉛を含む分析用標準原液を調製する。

溶液の濃度について同等の精度を有しているならば適切な市販の鉛溶液を代わりに使用してもよい。(1 mL の鉛標準原液は 1 mg の鉛を含む)

5.3.2 Stock cadmium solution (1g of cadmium per litre)－カドミウム標準原液

試験溶液 (5.2) 1 L あたり 1000 ± 1 mg のカドミウムを含む分析用標準原液を調製する。

溶液の濃度について同等の精度を有しているならば適切な市販のカドミウム溶液を代わりに使用してもよい。(1 mL のカドミウム標準原液は 1 mg のカドミウムを含む)

5.4 Analytical standard solution－分析用標準溶液

5.4.1 Standard lead solution (0.1 g of lead per litre)－鉛標準溶液

ホールピペット (6.4) で鉛標準原液 (5.3.1) 10 mL を 100 mL 容メスフラスコ (6.3) に入れる。試験溶液 (5.2) で 100 mL に定容し、十分混合する。この溶液は 4 週間ごとに再調製すること。(1 mL の鉛標準溶液は 0.1 mg の鉛を含む)

この標準溶液をビュレット (6.5) を用いて試験溶液 (5.2) で希釈し、適宜検量線溶液を調製する。これらの溶液は適した状態で保存し、4 週間ごとに再調製すること。また、鉛標準原液から直接、検量線溶液を調製しても差し支えない。その際、ホールピペットか精度の良いピストンピペットと 500 mL~2000 mL 容メスフラスコを用いること。

5.4.2 Standard cadmium solution (0.01 g of cadmium per litre)－カドミウム標準溶液

ホールピペット (6.4) でカドミウム標準原液 (5.3.2) 1 mL をホールピペットで 100 mL 容メスフラスコ (6.3) に入れる。試験溶液 (5.2) で 100 mL に定容し、十分に混合する。この溶液は、4 週間ごとに再調製すること。(1 mL のカドミウム標準溶液は 0.01 mg のカドミウムを含む)

この標準溶液をビュレット (6.5) を用いて試験溶液 (5.2) で希釈し、適宜検量線溶液を用意する。これらの溶液は適した状態で保存し、4 週間ごとに再調製すること。また、カドミウム標準原液から直接、検量線溶液を調製しても差し支えない。その際、ホールピペットか精度の良いピストンピペットと 500 mL~2000 mL 容メスフラスコを用いること。

5.5 Paraffin wax－パラフィン

高溶融点のもの。

注：ヨーロッパ薬局方で適したワックスが規定されている。

5.6 Washing agent－洗浄剤

市販されている非酸性の手洗い用食器洗浄剤を普通に希釈して使用する。

5.7 Silicone sealant—シリコーン密封剤

チューブまたはディスペンサー入りで、シリコーン密封剤が約 6 mm 幅の程度のひも状になるもの。

6 Apparatus—機器

国際規格を満たす実験用ガラス器具や、ISO 3585 に規定されたホウケイ酸塩ガラス製のガラス器具のみを用いること。

6.1 Flame atomic absorption spectrometer—フレイム原子吸光光度計

鉛の検出限界は 0.1 mg/L (4 %酢酸 (V/V) 溶液) 以下であること。また、カドミウムの検出限界は 0.01 mg/L (4 %酢酸 (V/V) 溶液) 以下であること。検出限界とは分析対象物の吸光度が使用機器のバックグラウンドノイズの標準偏差の 3 倍を示す濃度をいう。

注：使用機器のバックグラウンドノイズは、はっきりと検出できる濃度以上の鉛またはカドミウムを含む溶液を測定したことによりブランク溶液に近い濃度が検出されたためか、または適切なフレイム原子吸光分光計それ自体のブランクの吸収によるかのいずれかに由来するもの。

6.2 Line sources—線源

鉛及びカドミウム用。

6.3 One-mark volumetric flasks—メスフラスコ

100 mL 及び 1000 mL 容のもの。ISO 1042 規定の classB 相当あるいはそれ以上のメスフラスコ。必要な場合はこれ以外の容量のものでもよい。

6.4 One-mark pipettes—ホールピペット

10 mL 及び 100 mL 容のもの。ISO 648 規定の classB 相当あるいはそれ以上のホールピペット。必要な場合はこれ以外の容量のものでもよい。

6.5 Burette—ビュレット

25 mL 容のもの。0.05 mL 毎に目盛り付けされた ISO 385-2 規定の classB 相当あるいは以上のビュレット。

6.6 Covers—カバー

暗室が無い場合には不透明なプレート、時計皿、ペトリ皿等をカバーとして用いる。

6.7 Graduated measuring cylinder—目盛り付きメスシリンダー

50 mL 及び 500 mL 容のもの。ISO 4788 の規定相当。必要な場合はこれ以外の容量のものでもよい。

6.8 Straightedge—直定規

金属またはその他の材質の直状のもの。少なくとも一边は明確で真っ直ぐな切片を有し、1 m で 1 mm 以上のずれがないもの。切片に水準器を有するものでもよい。

6.9 Depth-gauge or rule—深さゲージまたは定規

ミリメートル刻みで真っ直ぐに接触させて使用する。

7 Samples－試料

試料は材質、形状、寸法、絵柄が同じ4つの製品を用意する。

ホウロウ引きタンクや貯蔵容器については、試験検体はISO 2723 及び 2724 に従って準備する。これらの試験検体は浅型容器として試験すること。

8 Preparation of samples－試料の調製

8.1 Distinction between flat ware and hollow ware－浅型容器と深型容器との区別

同一製品群から試料を一つ選び、平滑な水平面上に静置する。製品のふちに直定規をあてる。製品が注ぎ口を有する場合、注ぎ口の最低点から直定規を水平にあてる。製品内部の最深点から直定規までの間の長さを計測し、深さ h とする。 h が 25 mm を超えないものは、浅型容器とし、 h が 25 mm を超えるものは深型容器とする。浅型容器と深型容器の境界にある場合は浅型容器に分類される。

8.2 Determination of reference surface area for flat ware－浅型容器の参照表面積の測定

1 mm マスの方眼用紙に試料を逆さにして静置し、容器のふち周りの輪郭を用紙に描く。輪郭で囲まれた部分の面積を計算し、参照表面積 S_R として記録する。このとき、平方デシメートルの単位で、小数点以下2桁の位まで計算値を算出する。ふちが円形の容器の場合は、製品直径から参照表面積を算出する。液体を満たすことができない容器の場合は抽出される露出面の表面積のみを計測する (8.4a または 8.4b)。

注：この測定方法により製品の湾曲効果が補正される。

8.3 Cleaning of the samples－試料の洗浄

試料の洗浄は 1 mL/L の洗浄剤 (5.6) を含む $40\pm 5^\circ\text{C}$ の水溶液中で簡単に行う。その後、試料を水道水で十分にすすぎ、その後蒸留水で洗浄し、水気を切る。試料を清潔なろ紙で拭いて乾かす。汚れの残っている試料は試験に用いないこと。

通常の使用で食品と接触することが想定されない試料の表面部分、(ただしフタの内面を除く (8.4a) と (8.4b) を参照) は試料を洗浄、乾燥後にこの部分を覆うこと。その際、試験溶液への鉛やカドミウムの溶出が検出されず、試験溶液 (5.2) に耐えうる保護コーティング剤を用いること。

洗浄及び調製を終えた試験表面は手を触れないこと。

8.4 Preparation of articles which cannot be filled－液体を満たすことができない製品の調製

9.2.2.1 に規定するような、液体が流出するために 6 mm まで液体を満たせない場合は、液体を満たすことができない製品とする。

a) 参照表面積 (8.2) を除く全ての製品表面を融解パラフィン (5.5) で覆い、9.2.2.2a) の規定に従い試験を行う。もしくは、

b) ホウロウ掛け面の周囲全体を 6 mm 幅のひも状のシリコン密封剤 (5.7) で覆うこと。密封箇所異常が無いことを確認し、ホウロウ掛け面の周囲全体にしっかりと密着させる。密封剤の厚みが約 4 mm であることを確認し、適量の試験溶液 (5.2) が加えられ