

耐酸性を向上した萬古焼釉薬の開発

林 茂雄*, 山本 佳嗣**, 西川 孝**

Improvement of Acid Resistance in Ceramics Glazes Suitable for Banko-ware

Shigeo HAYASHI, Yoshitsugu YAMAMOTO and Takashi NISHIKAWA

Acid resistance of ceramic foodware and cookingware in contact with food is one of the very important properties as the safety of apparatus and container/package. The novel ceramics glazes that improved acid resistance were synthesized by replacing harmful elements, such as barium and zinc with harmless ones, such as magnesium and strontium. There is no release of lead, cadmium and barium from developed glazes. The amount of zinc release from developed suitable glaze for heat resistance ceramic cookingware was 5ppm or less.

Key words: Acid Resistance, Ceramics Glaze, Banko-Ware

1. はじめに

重金属である鉛とカドミウムは人体に悪影響を及ぼすことが知られており、陶磁器製食器（器具・容器包装）については、食品衛生法によりそれらの溶出基準（4%酢酸を浸出用液として常温で24時間溶出を行った時の濃度）が定められている。1999年には、国際的な規格（ISO 6486：食品と接触する陶磁器製品、ガラスセラミックス製品及びガラス製食器—鉛及びカドミウムの溶出）の溶出基準の改正により規制値の強化が行われ、国内的にも2008年7月に食品衛生法の改正がなされている。ISO 6486の鉛とカドミウム溶出基準は、2006年3月に改正された食品衛生法とくらべて、1/2から1/10以下であるが、2008年7月に改正された食品衛生法ではISO 6486と同様の規制強化がなされている。

萬古焼の食器は、原料に鉛とカドミウムを用いておらず改正食品衛生法の溶出基準に適合するが、高耐熱土鍋（リチア質素地）用のつや消し釉薬（マット釉薬）は、食器（半磁器・磁器素地）用の透明釉薬と比べると耐酸性に劣る。それゆえ4%酢酸によ

る浸出においては、釉薬を構成するバリウムや亜鉛の一部が溶出する。現在のところこれら重金属類の溶出基準はなく、特に亜鉛は釉薬に必要不可欠な組成であり、除くと釉薬の外観や性状に欠点が発生して釉薬としての機能を果たすことができない。しかし、これら重金属類を必要最小限にできれば、食品と接触する陶磁器の安全性向上となり、食の安全・安心を求める消費者のニーズに応えることになる。さらに、釉薬原料の重金属類を減量化することで、製造時の排水による環境負荷を低減することが可能となる。これら食の安全・安心と低環境負荷に適合した製品作りは社会情勢からも急務となっている。そこで、改正予定の食品衛生法の溶出基準を満たし、鉛とカドミウムが全く溶出せず、かつそれら以外の重金属（バリウムと亜鉛）の溶出も低減化した耐酸性を向上した萬古焼に適した半磁器食器用透明釉薬と高耐熱土鍋用釉薬を開発したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 半磁器用透明釉薬

平成18年度までに開発を行った亜鉛、バリウムとホウ素の含有量を現業釉薬と比べて半減化した低

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

環境負荷型中火度用釉薬¹⁾を基本として、亜鉛とバリウムの酸に対する溶出を低減化する釉薬組成(表1)の検討を行った。開発した釉薬は、乾燥状態で約2kgを調合し、磁製ポットミルにて8時間湿式粉碎を行い調製した。調製した釉薬を半磁器素地のグラタン皿(焼成後の直径は約15cm)に施釉し、1160℃で1時間保持と1180℃で1時間保持にてそれぞれ酸化焼成を行った。焼成後のグラタン皿は、深さ2.5cm以上で容量は500mLであった(図1)。耐酸性の評価は、食品衛生法で定められている溶出試験で行い、試験溶液中のカドミウムと鉛濃度は原子吸光分光光度法にて、また、亜鉛、バリウムとホウ素濃度は誘導結合プラズマ発光強度法にて測定を行った。



図1 開発した半磁器用透明釉薬(グラタン皿)

2.2 高耐熱土鍋用釉薬

現業で用いられている高耐熱土鍋用の釉薬を基本として、酸に対する亜鉛とバリウムの溶出を低減化する釉薬組成(表2,表3)を検討した。開発した釉薬は、前節と同様にポットミルにて8時間湿式粉碎を行い調製した。調製した釉薬はリチア質素地の6号土鍋(焼成後の直径は約20cm)に施釉し、前節と同様に酸化焼成を行った。焼成後の土鍋は、深さ2.5cm以上で容量は1Lであった(図2)。



図2 開発した高耐熱土鍋釉薬(6号土鍋)

耐酸性の評価は、前節と同様としたが、ホウ素は釉薬原料に含まれないことから、濃度測定は行わなかった。

3. 結果と考察

3.1 半磁器用透明釉薬

実験を行った透明釉薬の調合と4%酢酸による溶出試験の結果を表1に示す。

開発した釉薬は、低環境負荷型釉薬と同じく、現業釉薬における炭酸バリウムと亜鉛華(酸化亜鉛)をそれぞれ炭酸ストロンチウムと炭酸マグネシウム(マグネサイト)で全量または一部置換し、かつホウ素を含むフリット(低融点ガラスでありホウ素が主成分)をペタライト($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)で一部置換することで、重金属類の低減を行った。開発した透明釉薬は劇物である炭酸バリウムを全く使用せず、亜鉛華を半減したうえで、焼成後の外観等の釉薬性状は現業釉薬と比べて遜色のないものとなった。

現業の半磁器用透明釉薬であっても、釉薬のガラス構造が強固であり耐酸性に優れることから、4%酢酸による重金属類の溶出は亜鉛濃度が0.1ppmとごく僅かであった。開発した透明釉薬では、さらに溶出量は減少し、亜鉛濃度は0.05ppm以下と1/2になり、バリウムとホウ素の溶出は検出されなかった。

3.2 高耐熱土鍋用釉薬

現業における平均的な高耐熱土鍋(リチア質素地)の釉薬組成は、ペタライト65,長石12,亜鉛華10,炭酸マグネシウム3,炭酸バリウム4,石灰石1,蛙目粘土5(単位%)である。この中で、炭酸バリウムは焼成温度をやや低下させ、釉薬の表面状態をきめ細かくする目的で広く用いられている。しかし炭酸バリウムは劇物であり、その取扱には十分注意が必要なことから、炭酸ストロンチウムで全量置換することとした。

高耐熱土鍋用釉薬は β スポジューメン- β 石英固溶体の結晶相の生成により熱膨張を下げているマット釉であり、酸に対する耐久性が透明釉薬に比べると低い。それゆえ、耐酸性を向上させるには、マット釉から透明釉の方向へ釉薬組成を変えることになる。そこで、(1)長石の添加効果(No.1-1~1-3)と(2)石灰石の添加効果(No.2-1~2-5)を検討した。その結果をまとめて表2に示す。

基本である現業釉薬は、亜鉛華が10%と多いことから、焼成後の釉にウイレマイト(Zn_2SiO_4)結晶

表 1 半磁器用透明釉薬の調合と 4%酢酸による溶出試験結果

原料名	試料名	現業の平均的な透明釉薬	低環境負荷型透明釉薬	開発した透明釉薬	(単位%)
ベタライト		0	4	4.2	
釜戸長石		60	52	52.2	
福島珪石		10	13	13.2	
亜鉛華		4	2	2	
炭酸マグネシウム		0	2	2	
炭酸バリウム		6	3	0	
炭酸ストロンチウム		0	2	4.3	
石灰石		14	14	14	
蛙目粘土		6	8	8.1	
フリット12-3614(外割)		10	3	3	
4%酢酸溶出量 Pb(1160°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Pb(1180°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Cd(1160°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Cd(1180°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Zn(1160°C焼成)		0.02	0.04	0.04	(単位ppm)
4%酢酸溶出量 Zn(1180°C焼成)		0.04	0.04	0.03	
4%酢酸溶出量 Ba(1160°C焼成)		0.002	0.003	検出せず	
4%酢酸溶出量 Ba(1180°C焼成)		0.003	0.003	検出せず	
4%酢酸溶出量 B(1160°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 B(1180°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	

表 2 高耐熱土鍋用釉薬の調合と 4%酢酸溶出試験結果 (長石と石灰石添加効果)

原料名	試料名	基本釉薬	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	(単位%)
ベタライト		65	70	65	60	76.6	75.0	73.5	72.1	70.7	
釜戸長石		12	5	10	15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
亜鉛華		10	5	5	5	5.2	5.1	5.0	4.9	4.8	
炭酸マグネシウム		3	5	5	5	6.8	6.6	6.5	6.4	6.3	
炭酸バリウム		4	0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
炭酸ストロンチウム		0	5	5	5	5.2	5.1	5.0	4.9	4.8	
石灰石		1	5	5	5	1.0	3.1	5.0	6.9	8.7	
蛙目粘土		5	5	5	5	5.2	5.1	5.0	4.9	4.8	
4%酢酸溶出量 Pb(1160°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Pb(1180°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Cd(1160°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Cd(1180°C焼成)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Zn(1160°C焼成)		157.2	4.8	5.8	4.1	2.9	4.3	5.2	5.1	5.7	(単位ppm)
4%酢酸溶出量 Zn(1180°C焼成)		140.4	5.0	4.5	3.9	1.0	3.6	4.2	4.5	6.6	
4%酢酸溶出量 Ba(1160°C焼成)		0.442	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Ba(1180°C焼成)		0.938	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
水漏れ(1160°C)	なし	有り	有り	有り	なし	なし	僅か有り	やや有り	有り		
水漏れ(1180°C)	なし	やや有り	有り	有り	なし	なし	なし	なし	やや有り		

が多く生成する。ウイレマイトは熱膨張が比較的小さいので、その生成は好ましいが、4%酢酸による溶出ではウイレマイトが溶解することで亜鉛が約150ppmと大量に溶出した。亜鉛は人間に必要な元素であるが、大量(200~800mg/日)に摂取すると嘔吐や下痢などの食中毒症状を生じる。それゆえ、食品衛生法第11条に基づく「食品、添加物等の規格基準」においてミネラルウォーター類について、亜鉛の基準値は5ppmと定められている。また、水道法第4条に基づく水質基準では亜鉛の基準値は1ppmと定められている。

長石を5~15%添加した調合(No.1-1~1-3)では、亜鉛華を炭酸マグネシウムで一部置換することで基本釉薬の半分以下とし、炭酸バリウムを用いず、バリウムよりイオン半径が小さく静電結合力が大きな

ストロンチウムと置換することで耐酸性を向上した。その結果、長石5%添加(No.1-1)で4%酢酸による溶出試験において亜鉛は5ppmの溶出となり基本釉薬の1/20以下となった。なお、長石が増加するほど亜鉛の溶出はやや減少したが、貫入(素地と釉薬の熱膨張差により発生する釉薬層のひび割れ現象)が多く発生することによる水漏れが確認された。水漏れの程度が大きいと、煮えにくいとか臭いや汚れが付きやすいという欠点が発生しやすくなるので、注意が必要である。これらのことから長石の添加量は5%程度までが適切と考えられる。

次に、同じく亜鉛華を基本釉薬の半分以下とし、炭酸ストロンチウムを5%程度とし、石灰石を1~9%程度添加した調合(No.2-1~2-5)では、石灰石1%添加(No.2-1)で4%酢酸による亜鉛の溶出は3ppm

表3 リチア質土鍋用釉薬の調合と4%酢酸溶出試験結果（ジルコン添加効果）

原料名	試料名	基本釉薬	3-1	3-2	3-3	
ペタライト		65	73.5	73.5	73.5	(単位%)
釜戸長石		12	0	0	0	
亜鉛華		10	5	5	5	
炭酸マグネシウム		3	8.7	8.7	8.7	
炭酸バリウム		4	0	0	0	
炭酸ストロンチウム		0	0	0	0	
石灰石		1	5	5	5	
蛙目粘土		5	7.8	7.8	7.8	
ジルコン(外割)			0	2	5	
4%酢酸溶出量 Pb(1160°C焼成)		検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	(単位ppm)
4%酢酸溶出量 Pb(1180°C焼成)		検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Cd(1160°C焼成)		検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Cd(1180°C焼成)		検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Zn(1160°C焼成)		157.2	8.6	4.5	5.8	
4%酢酸溶出量 Zn(1180°C焼成)		140.4	9.3	3.0	5.4	
4%酢酸溶出量 Ba(1160°C焼成)		0.442	検出せず	検出せず	検出せず	
4%酢酸溶出量 Ba(1180°C焼成)		0.938	検出せず	検出せず	検出せず	
水漏れ(1160°C)		なし	なし	なし	なし	
水漏れ(1180°C)		なし	なし	なし	なし	

となり基本釉薬の1/30以下となった。石灰石の添加量が増加すると亜鉛の溶出濃度もやや増加する傾向がある。これは、石灰石の添加量の増加に伴い、βスポジュメン-β石英固溶体の結晶相の生成が阻害されて釉の熱膨張が大きくなり、貫入の発生が増加し、釉薬の内部からの溶出が増加することによって考えられる。また、貫入の発生が増加することにより水漏れの程度が大きくなっており、欠点が発生しやすくなることから、石灰石の添加量は1~5%程度がよいと考えられる。

最後に、ガラスのシリカネットワーク構造を形成するイオンであるジルコニウムを添加することで、ガラスの構造を強化し耐酸性の向上²⁾を図った釉薬組成として、(3)ジルコンの添加効果(No.3-1~3-3)を検討した結果を表3に示す。ジルコンを添加しない場合(No.3-1)と比べてジルコンを2%添加(No.3-2)することで、亜鉛の溶出量は1/2程度の5ppm以下となった。しかし、ジルコンを5%添加(No.3-3)すると2%添加より溶出量が増加した。ネットワーク形成イオンは少量添加で耐酸性の向上に有効であるが、大量添加は逆効果となることを示している。ジルコンは釉薬を乳濁化するが、耐酸性を向上するには2%程度の添加が適切と考えられる。

以上の結果から、耐酸性を向上したリチア質土鍋の釉薬組成は、ペタライト70~75(その内、長石~

5)、亜鉛華5、炭酸マグネシウム5~8、炭酸ストロンチウム5、石灰石1~5、蛙目粘土5(単位%)であり、乳濁釉の場合は、ジルコンを2%添加するとよい。

4. まとめ

半磁器用透明釉薬と高耐熱土鍋(リチア質素地)用釉薬について、耐酸性を向上した萬古焼釉薬の開発を行った。これらの釉薬は、食品衛生法で定める4%酢酸による溶出試験にて鉛とカドミウムの溶出がないことはもちろんのこと、バリウムの溶出もなく、また、土鍋用釉薬における亜鉛の溶出量は5ppm以下と現業釉の1/20以下に抑えることができた。

今後、これらの釉薬を萬古焼業界に普及することで、より安全性の高い食器が製品化されることが期待される。

参考文献

- 1) 山本佳嗣ほか：“萬古焼に適した新規低環境負荷型陶磁器釉薬の開発”。三重県科技セ工研研究報告, No.30, p47-52(2006)
- 2) 渡村信治：“陶磁器の鉛溶出規制と鉛溶出対策研究の概要”。セラミックス, 32, p159-163(1997)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としていません)