

平成16年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安全性高度化推進研究事業

食品用器具・容器包装及び
乳幼児用玩具の
安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成17(2005)年4月

| | | |
|-------|-------|---------------|
| 主任研究者 | 河村 葉子 | 国立医薬品食品衛生研究所 |
| 分担研究者 | 高谷 幸 | (社)日本乳業協会 |
| 分担研究者 | 伊藤 弘一 | 東京都健康安全研究センター |
| 分担研究者 | 六鹿 元雄 | 国立医薬品食品衛生研究所 |
| 分担研究者 | 高野 忠夫 | (財)化学技術戦略推進機構 |

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
萩野剛弘 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)日本瑠璃工業会

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 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 | 1.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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°C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、多種類のものが混合している場合には、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たとしても超過が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-celamic 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：大野登美蔵 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。

ISO 4531-1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。少なくとも一辺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。試料を清潔なる紙で拭いて乾かす。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^①の試験溶液 (5.2) が加えられ

るようにする。シリコン密封剤を硬化させるため一晩放置し、9.2.2.2b) の規定に従い試験を行う。

8.5 Drinking rim—飲み口

平滑な水平面に製品を逆さにして置き、飲み口の境界 (3.8) に相当する高さにフェルトペンを固定し、製品を回転させながら飲み口の境界線に印をつける。

試験しない製品の外面部は融解パラフィン (5.5) で注意深く覆う。飲み口部分に存在するフタや取っ手も同様方法で試験する。飲み口部分を切り離して、別に試験してもよい。

9 Procedure—実験操作

9.1 General—概略

鉛のみを測定する場合は、通常の実験室照明条件下で抽出を行う。カドミウムを測定する場合は、単独もしくは鉛と共に測定する場合でも暗所で抽出を行う。

9.2 Extraction—抽出

9.2.1 Test temperature—試験温度

9.2.2 に進む前に試料もしくは試験片と試験溶液 (5.2) を $22 \pm 2^\circ\text{C}$ に調節すること。

9.2.2 Contact between the samples and the test solution—試料と試験溶液との関係

9.2.2.1 Fillable samples—液体を満たすことができる試料

試料を平坦で水平な場所に置き、目盛り付きメスシリンダー (6.7) を用いて溢れ出す点の 1mm 以内まで試験溶液を充填する。平坦または傾斜したふちを有する試料の場合、液面と溢れ出す点と傾斜したふちからの距離が 6mm を超えないようにすること。浅型容器の場合、抽出後 2%以下の精度で試験溶液の容積 V (充填容積) を測定する。カドミウムを測定する際は試料を覆って暗所で静置すること。

9.2.2.2 Non-fillable samples—溶液を満たすことができない試料

a) 8.4a) に従い試料の調製を行った場合

—適当な容器に試料を入れ (例: 適当な大きさのホウケイ酸ガラス製の容器)、目盛り付きメスシリンダー (6.7) を用いて、試料が完全に浸漬するまで試験溶液 (5.2) を注ぎ入れる。

—2%以下の精度で使用した試験溶液の容量 V (試料と接触した容量) を記録する。適当なカバー (6.6) で容器を覆う。カドミウムを測定する場合は暗所に静置する。

b) 8.4b) に従い試料の調製を行った場合

—シーリング処理をした製品を平坦で水平な場所に置き、目盛り付きメスシリンダー (6.7) で試験溶液 (5.2) を注ぐ。

—2%以下の精度で使用した試験溶液の容量 V (試料と接触した容量) を記録する。適当なカバー (6.6) で容器を覆う。カドミウムを測定する場合は暗所に静置する。

注: 標準的な試料はシリコンゴムの枠にはめ込んで試験溶液 (5.2) と接触させることができる。シリコンゴムの枠は、水漏れせず、製品のふちから 6mm とし 7mm

以上になってはいけない。

9.2.2.3 Lids of receptacles—容器のフタ

製品がフタ付きの場合、フタの内面も別に試験すること。

9.2.2.4 Drinking rim—飲み口

処理された試料 (8.5) の飲み口を下向きにして平底容器に入れる。飲み口を試験溶液 (5.2) に完全に浸す。

飲み口を切り離して試験する場合、切り離した飲み口を、深さ 25 mm 以上の平底容器 (シャーレやビーカー) に入れ、試験溶液に完全に浸す。

試料を入れる容器の大きさや注ぎ入れた試験溶液の高さを確認し、試験溶液量は最小限となるようにする。使用した試験溶液量を 2% 以下の精度で計測する。

9.2.3 Duration of extraction—抽出時

揮発による試験溶液の減少が起こらない条件下で、試料への充填もしくは試料の浸漬が $22 \pm 2^\circ\text{C}$ で 24 時間 ± 30 分間維持されること。

注：蒸発による試験溶液の減少を防ぐためには、しっかりフタのできるプラスチック製トレイが適している。試験溶液 (5.2) の蒸発による減少を最小限にするために、特に配慮を払うこと。必要であればその減少量は重さにより計量し確認すること。

9.3 Sampling the extract solution for analysis (sample measuring solution)—分析用抽出液の採取 (試料測定溶液)

溶液を減少させたり試験した表面を磨損しないよう注意しながら、抽出液をかくはんするなどして均一化させる。

注：抽出液を均一化させるのに適した方法は、作業中の希釈や揮発による溶液の減少を避けながら、ピペットで抽出液を一定量吸い上げ、それを試料の中もしくは表面に吐き出しながら戻すという作業を何回か繰り返すことである。

抽出液全てもしくはその一部を他の容器に移す。この溶液を試料測定溶液とし、測定はできる限り迅速に分析を行う。

9.4 Calibration and determination—検量と測定

9.4.1 Calibration—検量

フレイム原子吸光分光計は製造元の取扱説明書に従い、適当なバックグラウンド補正を行い、鉛を測定する場合は 217.0 nm、カドミウムを測定する場合は 228.8 nm の波長に設定し行う。

備考：適切な条件下であれば、鉛を 283.3 nm の波長で分析してもよい。

検量線溶液群のゼロ点も導入する。(例：試験溶液でゼロ点調整を行い、試験溶液 (5.2) で標準溶液 (5.4) を段階希釈した検量線溶液を導入する。)

推奨する測定範囲：

—Pb : 0.2 mg/L から 10.0 mg/L

—Cd : 0.02 mg/L から 0.5 mg/L

各検量線溶液測定後に試験溶液 (5.2) を導入し、得られた吸光度を記録する。

9.4.2 Determination—測定

前記の条件で分光計を設定する。蒸留水、試験溶液の順で導入し、吸光度がゼロであることを確認する。試験溶液を導入後、試料測定溶液 (9.3) を導入する。試料測定溶液の吸光度を測定する。

試料測定溶液中の鉛濃度が 10 mg/L、あるいはカドミウム濃度が 0.5 mg/L を超える場合には、適当量の試験溶液で抽出液を希釈し、鉛濃度を 10 mg/L 以下、カドミウム濃度を 0.5 mg/L 以下とし、シグナルが最適測定範囲内になるように調製すること。各試料測定溶液は少なくとも 3 回測定し、その平均値を計算する。

精度を向上させるため、特に検量線溶液を繰り返し測定した際、金属濃度の平均にわずかなドリフトが見られる場合は、内挿法を使用する。この手法では、前もって検量線溶液中の鉛及びカドミウムの濃度を測定しておき、試料測定溶液の金属イオン濃度のできるだけ近くの前後の検量線溶液を使用する。

10 Expression of results—結果の計算式

10.1 Bracketing technique—内挿法

下の式から抽出液中の鉛及びカドミウム濃度 (C_0) (mg/L) を算出する。

$$C_0 = \left[\left(\frac{A_0 - A_1}{A_2 - A_1} \right) (C_2 - C_1) + C_1 \right] d$$

A_0 : 試料測定溶液中の鉛及びカドミウムの吸光度

A_1 : 低濃度の検量線溶液中の鉛及びカドミウムの吸光度

A_2 : 高濃度の検量線溶液中の鉛及びカドミウムの吸光度

C_1 : 低濃度の検量線溶液中の鉛及びカドミウムの濃度 (mg/L)

C_2 : 高濃度の検量線溶液中の鉛及びカドミウムの濃度 (mg/L)

d : 試料抽出液の希釈率

10.2 Calibration curve technique—検量線法

検量線から試料測定溶液中の鉛とカドミウム濃度 (mg/L) を直接算出する。

10.3 Calculation of release of lead and cadmium for flat ware, non-fillable articles and test specimens—浅型容器、液体を満たすことができない製品、試験片からの鉛及びカドミウム溶出量の算出

浅型容器、液体を満たすことができない製品、または試験片からの単位表面積あたりの鉛及びカドミウムの溶出量 (鉛 : R_{Pb} 、カドミウム : R_{Cd}) (mg/dm²) はそれぞれ次の式から求める。

$$R_{Pb} = \frac{C_0 \times V}{S_R}$$

$$R_{Cd} = \frac{C_0 \times V}{S_R}$$

C_0 : 10.1 及び 10.2 に規定された式より算出した抽出液中の鉛及びカドミウムの濃度 (mg/L)

V : 抽出に使用した試験溶液量 (L) (それぞれ 9.2.2 及び 9.2.3 参照)

S_R : 容器の参照表面積 (dm²) (8.2 参照)

10.4 Calculation of release of lead and cadmium from the drinking rim—飲み口からの鉛及びカドミウム溶出量の計算

ふちからの鉛及びカドミウムの溶出量 ($A_{0,T}$) (mg/製品) は下の式から求める。

$$A_{0,T} = C_0 \times V$$

C_0 : 9.2.2.4 に規定された式より算出した抽出液中の鉛及びカドミウムの濃度 (mg/L)

V : 抽出に使用した試験溶液量 (L)

10.5 Calculation of release of lead and cadmium for receptacles with lids—フタ付き容器の鉛及びカドミウム溶出量の計算

容器とフタの内面からの鉛及びカドミウム溶出量は、別々に mg/容器と mg/フタで算出する。両方の値を合計し、合計値は製品に応じて容器の表面積 mg/dm² もしくは、容器のみの容量 mg/L で表す。

10.6 Reporting—報告様式

深型容器では鉛は 0.1 mg/L、カドミウムは 0.01 mg/L まで近似した正確さで計算する。

浅型容器 (液体を満たすことができない製品や試験片) では、鉛は 0.1 mg/dm²、カドミウムは 0.01 mg/dm² まで近似した正確さで計算する。

飲み口では鉛は 0.1 mg/製品、カドミウムは 0.01 mg/製品まで近似した正確さで報告する。

フタ付きの容器を試験する場合は、2つの抽出値の合計を鉛は 0.1 mg/L と 0.1 mg/dm²、カドミウムで 0.01 mg/L と 0.01 mg/dm² までそれぞれ近似した正確さで報告する。

10.7 Comparison with permissible limits—限度値との比較

ISO 4531-1 に規定された方法で得られた鉛及びカドミウム溶出量が限度値を超えない場合、製品は規定された限度値に適合すると見なされる。

フタ付き容器の場合、算出された溶出量の値が mg/dm² 単位もしくは mg/L 単位のどちらかで表されたとしても、鉛とカドミウムの限度値は容器のみに適用される。

ある製品の結果が限度値を超えた場合、その量が限度値の150%を超えない場合は、少なくとも3検体の同じ容器についてISO 4531-1に記載された方法に従って、鉛及びカドミウムの溶出量を測定し、その平均値が限度値を超えず、さらに全ての検体で限度値の150%を超えるものがない場合は適合すると見なされる。

11 Test report—試験報告

試験報告は以下の情報を含むこととする。

- a) ISO 4531-1 に準拠していること
- b) 試験する製品の型式、生産国及び名称を含む試験された製品の識別
- c) 試料採取場所と日付
- d) 試料の受領日付と試験日付
- e) 表面積と参照表面積、充填容量または液体を満たすことができない製品では接触容積
- f) 試験した試料数
- g) 10.6 に準じる各製品または試験片の個別の結果、及び浅型容器では mg/dm^2 、液体を満たすことができる容器では mg/L の鉛及びカドミウムの平均値
- h) フタ付き容器では別に試験した容器とフタからの抽出値の合計
- i) 飲み口では製品あたりの鉛及びカドミウムの溶出量 ($\text{mg}/\text{製品}$)
- j) ISO 4531-1 に含まれないオプションと見なされる操作の有無
- k) 試験された製品が ISO 4531-2 に規定される溶出限度値を満たすかどうか。

注：測定中に見られた異常に関しても全て報告する必要がある。

Bibliography—参考文献

- [1] ISO 385: 1984, Laboratory glassware - Burettes - Part 1: General requirements.
- [2] ISO 6486: 1986, Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass flatware in contact with food - Release of lead and cadmium - Part 1: Method of test.
- [3] ISO 6955: 1982, Analytical spectroscopic methods - Flame emission, atomic absorption and atomic fluorescence - Vocabulary.
- [4] ISO 7086-1: 1982, Glass hollow ware in contact with food - Release of lead and cadmium - Part 1: Test method.
- [5] EN 1388-2: 1995, Materials and articles in contact with foodstuff - Silicate surfaces - Part 2: Determination of the release of lead and cadmium from silicate surfaces and other than ceramic ware.
- [6] WHO/Food Additives 77.44, Ceramic Foodware Safety, Sampling, Analysis, and Limits for release (Report of a WTO Meeting, Geneva 8-10 June 1976).
- [7] WHO/Food Additives HCS/79.7, Ceramic Foodware Safety, Critical Review of Sampling, Analysis, and Limits for Lead and Cadmium Release (Report of a WTO Meeting, Geneva

12-14 November 1979).

- [8] FREY, E., and SCHOLZE, H., Lead and cadmium release from fused colours, glazes and enamels in contact with acetic acid and foodstuffs and under the influence of light, Bericht Deutsche Keramische Gesellschaft, 1976 (vol. 56), pp. 293-297.

Part2 ; Permissive limits—限度値

1 Scope—適用範囲

[ISO 4531-1 1 とほぼ同文であるため省略]

2 Normative Reference—参照規正文書

[ISO 4531-1 2 とほぼ同文であるため省略]

3 Definitions—本試験法における語句の定義

ISO 4531-1 3 を参照

4 Permissible limits—限度値

4.1 General—概要

ISO 4531-1 に規定された方法で鉛及びカドミウム量を測定した時、4.2 から 4.4 にある限度値を超えない場合には、そのホウロウ引き製品は ISO 4531-2 の要求を満たすものとしてすることができる。

しかし、測定値が 4.2 から 4.4 の限度値を超える検体であっても、超過が 50%を超えない場合については、材質、形状、寸法、装飾が同一である他の 3 検体を ISO 4531-1 に規定された方法で測定し、その鉛及びカドミウムの溶出量の平均値が限度値を超えず、さらに全ての検体で超過が 50%を超えるものがない場合には、そのホウロウ引き製品は ISO 4531-2 の要求を満たすものとしてすることができる。

4.2 Enamelled ware—ホウロウ引き製品

表 1—食品と接触するホウロウ引き製品からの鉛及びカドミウム限度値

| 製品区分 | | 鉛 | | カドミウム | |
|------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|
| | | mg/dm ² | mg/L | mg/dm ² | mg/L |
| 非煮沸 | 浅型容器 | 0.8 | | 0.07 | |
| | 深型容器 | | 0.8 | | 0.07 |
| 煮沸 | 浅型容器 | 0.1 | | 0.05 | |
| | 深型容器 | | 0.4 | | 0.07 |
| タンク及び容器 (3 L 以上) | | 0.1 | | 0.05 | |

注：表 1 の値の単位は浅型容器では mg/dm²、深型容器では mg/L

4.3 Drinking rim—飲み口

ISO 4531-1 の規定により飲料容器の飲み口を試験した場合、表 2 に示す物質がホウロウ引き製品から試験溶液中へ限度値を超えて溶出してはならない。

表 2 飲み口からの溶出限度値

| 鉛 (mg/製品) | カドミウム (mg/製品) |
|-----------|---------------|
| 2.0 | 0.20 |

4.4 receptacles with lid—フタ付き容器

フタ付き容器を試験する場合は、容器とフタの内面をそれぞれ別で ISO 4531-1 に従って試験する。2つの鉛とカドミウムの溶出量の合計は mg 単位で算出し、合計値は状況に応じて、容器の表面積または容器のみの容量に適用させる。鉛とカドミウム溶出量の限度値は mg/dm²、mg/L のどちらかの単位で算出された場合も容器にのみ適用される。

Bibliography—参考文献

- [1] ISO 6486-2: 1986, Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass flatware in contact with food - Release of lead and cadmium - Part 2: Permissible limits.
- [2] ISO 7086-2: 1982, Glass hollow ware in contact with food - Release of lead and cadmium—Part 2: Permissible limits.
- [3] WHO/Food Additives 77.44. Ceramic Foodware Safety, Sampling, Analysis, and Limits for release (Report of a WTO Meeting, Geneva 8-10 June 1976).
- [4] WHO/Food Additives HCS/79.7. Ceramic Foodware Safety, Critical Review of Sampling, Analysis, and Limits for Lead and Cadmium Release (Report of a WTO Meeting, Geneva 12-14 November 1979).
- [5] FREY, E., and SCHOLZE, H., Lead and cadmium release from fused colours, glazes and enamels in contact with acetic acid and foodstuffs and under the influence of light, Bericht Deutsche Keramische Gesellschaft, 1976 (vol. 56), pp. 293-297.

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—**

**Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass dinnerware in contact with food—
Release of lead and cadmium—**

研究協力者：安井享二 日本陶磁器産業振興協会

Foreword—前書き

国際標準化機構 (ISO) は各国規格機構 (ISO メンバー) の世界的な連合体である。国際規格を作成する作業は通常 ISO 専門委員会によって行われる。委員会が設立された主旨に関心のある各国メンバーは、その委員会に代表を送る権利を持つ。ISO と連携している国際機関もまた、政府組織か非政府組織かを問わず、この作業に参加している。ISO は国際電気技術の標準化に関するすべてのことについて、国際電気標準会議 (IEC) と緊密に共同作業をしている。

国際規格は ISO/IEC 指針 PART 3 の規定に基づいて案が作成される。専門委員会によって採択された国際規格案は、投票のために各国メンバーに回付される。国際規格として公表するには、投票を行うメンバーの 75%以上の賛成を得ることが必要である。

ISO 6486 を構成する内容の一部は、特許権の問題に係ってくるかも知れないことについて注意すべきである。ISO はそのような全ての特許権について検証する責任を負わない。

ISO 6486 は専門委員会 ISO/TC166 (食品と接する陶磁器製品、ガラスセラミック製品、ガラス製食器) において作成された。

この第2版は、第1版 (ISO 6486 : 1981年) を破棄し、これに取って代わるものであり、技術的な改訂が行われている。

今回の改訂は技術的処理方法を現状にあったものにする事及び主要市場における現行規制値との調和及び地域や国で実施している多数の規格との調和を考慮して、溶出される金属の許容量を改めたものである。

ISO 6486 は「食品と接触するセラミック製品、ガラスセラミック製品、ガラス製食器—鉛及びカドミウムの溶出—」という表題の下で、以下の Part から構成されている。

—Part 1 (ISO 6486-1) : 試験法

—Part 2 (ISO 6486-2) : 限度値

Introduction—緒言

陶磁器、ガラスの表面からの鉛及びカドミウム溶出によって生ずる問題は、食品の調理、配膳及び貯蔵用に使用される陶磁器製品、ガラスセラミック製品、ガラス製食器が、不適切な配合、加工により製造された場合に、その使用によって引き起こされる可能性のある危険から人々を確実に守る効果的な方法が必要であるということである。

第二の考慮すべき問題として、陶磁器の表面から溶出する有毒物質のコントロールに対する各国のそれぞれ異なった規制は、これらの商品の国際貿易における非関税障壁になることである。従って、鉛及びカドミウムの溶出に関する国際的に承認された試験方法を維持し、有害な重金属溶出の許容量を定義する必要がある。

ISO 6486 の中で規定されている鉛及びカドミウム溶出の許容限度値は、金属の暴露 (摂取) 量の安全性の目安としての許容限度値とすることを意図したものではなく、関係業界における優良製造工程に対応し、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、これらの金属の暴露量を全般的に減らそうとする目的を考慮したものである。

Part 1 : Method of test—試験法

1. Scope—適用範囲

ISO 6486-1 では、食品と接して使用される陶磁器、ガラスセラミック製品、ガラス製食器 (ハウロウ製品を除く) からの鉛及びカドミウムの溶出に関する試験法を規定している。

ISO 6486-1 は食品の調理、配膳及び貯蔵に使用される陶磁器、ガラスセラミック製品、ガラス製食器に適用する。ただし、食品加工業界で使用される容器や食品販売に使用される容器については適用を除外する。

2. Normative references—参照規格文書

以下の規格文書は参照事項を通して、ISO 6486 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 6486 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 3585 : Borosilicate glass 3.3 - Properties.

3. Terms and definitions—用語及び定義

ISO 6486-1 では以下の定義が適用される。

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

自由原子の吸光度を測定することによって、定性的判定及び元素濃度の定量的測定を行う分光分析法。

3.2 atomic absorption—原子吸光

ガス相に存在する自由原子による電磁放射線の吸光であり、ガス相において吸光する原子に固有の線スペクトルが現れる。

3.3 bracketing technique—内挿法

最適分析範囲内で、濃度の近い2つの検量専用標準液の濃度を測定し、2つの測定値の中間に、試料の吸光度の測定値あるいは測定装置の指示値を挿入することによって濃度を求める分析法。

3.4 calibration function—検量関数

原子吸光光度計の示す試料の吸光度またはその他の装置の指示値と、鉛及びカドミウムの濃度との関数。

3.5 ceramic ware—陶磁器製品

食品と接触して使用される陶磁器製品。例えば (一般) 磁器、ポーセレン磁器、陶器などの飲食器で無釉、施釉は問わない。

3.6 cooking ware—料理用品

飲食器であり、特に飲食物の調理の過程で一般の加熱方法や電子レンジで加熱されることを用途とするもの。

3.7 dinnerware—食器類

食卓上に食物を出すために使われるもので、皿、小皿、サラダボウル等。ただし、ゴブレットやデキャンタなど飲み物専用の容積測定に使われる容器を除く。

3.8 direct method of determination—直接測定法

吸光度または装置の指示値を検量関数に代入して、試料溶液の濃度を算出する方法。

3.9 drinking rim—飲み口

飲み物用容器の縁の最上部から容器の縁に沿った 20 mm 幅の外表面部分。

3.10 extraction 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 flame atomic absorption spectrometry—フレイム原子吸光光度法 (FAAS)

ガス相の中で自由原子を励起させるのにフレイムを用いる原子吸光光度法。

3.12 flatware—浅型容器

陶磁器またはガラス製品で、最深部から溢れ出す点を通る水平面までの垂直の高さが

25 mm 以下の製品。

3.13 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。

3.14 glass ceramic—ガラスセラミック

原料を高温で完全に溶解し均質化したのちに、冷却・固化して作られた無機物。この冷却は、通常の微細結晶体を製造する方法に適用されているコンディションと温度で行われる。

3.15 glass—ガラス

原料を高温で完全に溶解し均質化したのちに、冷却・固化して作られた無機物で、本質的に結晶化していないもの。

注：ガラス材は使用される着色剤、乳濁材の量に応じて、透明のもの、有色のもの、不透明なものがある。

3.16 hollowware—深型容器

陶磁器製品で最深部から溢れ出す点を通る水平面までの高さが 25 mm を超えるもの。さらに、深型容器は容積に基づき 3 つの区分に分けられる。

—小容器：容量が 1.1 L 未満

—大容器：容量が 1.1 L 以上

—貯蔵容器：容量が 3 L 以上

—コップ及びマグ：小さな陶磁器製深型容器で、通常飲み物に使用されるもの。

例えば温いコーヒーや紅茶を飲む場合に用いられるもの。

注：コップ及びマグカップは取っ手付きの約 240 mL 程度の器である。一般的に側面が湾曲しているものをカップ、側面が円筒状であるものをマグという。

3.17 optimum working range—最適分析範囲

濃度と吸光度が実質的に直線関係にある分析用標準液の範囲。

3.18 reference surface area—参照表面積

通常の使用状態で食物が接する範囲。

3.19 test solution—試験溶液

製品から鉛及びカドミウムを抽出するために使用される溶媒 (4% (V/V) 酢酸溶液)。

3.20 vitreous enameled ware—ホウロウ引き製品

ガラス質の無機質コーティング剤を 500°C 以上の温度で焼き付けてコーティングした金属製品。

4. Principle—原理

試験対象となる試料表面を 4% (V/V) 酢酸に接触させ、 $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ で、24 時間放置する。試料に鉛及びカドミウムが含まれる場合は、試料表面からそれらが抽出される。抽出された鉛及びカドミウムの量はフレイム原子吸光光度法 (FAAS) で測定する。日常的な試

験では他の同等な分析方法を使用してもよい。

5. Reagents and materials—試薬及び実験材料

5.1 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。

5.1.1 Acetic acid—酢酸

氷酢酸、密度 $\rho=1.05$ g/mL

5.1.2 Acetic acid test solution—酢酸試験溶液：4% (V/V) 溶液

蒸留水に 40 mL の氷酢酸 (5.1.1) を加え、1 L に希釈する。この溶液は使用ごとに新しく作る。この比率で多量 (1 L 以上) の溶液を作ってもよい。

5.1.3 Lead stock solution—鉛標準原液

試験溶液 (5.1.2) 1 L 当たり 1000 ± 1 mg の鉛を含む分析用標準原液を調製する。または、市販されている原子吸光分析用 (AAS) 鉛溶液を使用してもよい。

5.1.4 Cadmium stock solution—カドミウム標準原液

試験溶液 (5.1.2) 1 L 当たり 1000 ± 1 mg のカドミウムを含む分析用標準原液を調製する。または、市販されている原子吸光分析用 (AAS) カドミウム溶液を使用してもよい。

5.1.5 Lead standard solution—鉛標準溶液

鉛分析用標準原液を試験溶液 (5.1.2) で 10 倍に希釈して、鉛 100 mg/L、言い換えると 1 L 中に鉛 0.1 g を含有する鉛標準液を調製する。

5.1.6 Cadmium standard solution—カドミウム標準溶液

鉛分析用標準原液を試験溶液 (5.1.2) で 100 倍に希釈して、カドミウム 10 mg/L、言い換えると 1 L 中にカドミウム 0.01 g を含有するカドミウム標準液を調製する。

注 1：標準溶液は使い慣らした、かつ堅く密閉できる適当な容器 (例えばポリエチレン容器) で、品質を損なうことなく 4 週間保存することが可能である。新しい容器は標準溶液を満たし、24 時間放置すれば、使用可能な使い慣らしたものになる。使い慣らしに使用した溶液は捨てる。

注 2：ホールピペットまたは精度の良いピストンピペット (500 μ L 及び 1000 μ L)、並びに 500 mL~2000 mL 容メスフラスコを用いて標準原液を試験溶液 (5.1.2) で希釈し (5.1.5 及び 5.1.6)、正確な測定溶液を調製する。この溶液は使い慣らした適当な容器に保存する。これらの溶液は 4 週間ごとに再調製する。

5.2 Materials and supplies—実験材料及び消耗品

5.2.1 Paraffin wax—パラフィンワックス

高溶融点のもの。

5.2.2 Washing agent—洗剤

市販されている非酸性の手洗い用食器洗剤。メーカーの指示に従って希釈したもの。

5.2.3 Silicone sealant—シリコーン密封剤

直径 6 mm 程度のひも状になるもの。この密封剤は試験溶液 (5.1.2) へ酢酸、鉛及びカドミウムが溶出するものであってはならない。

6 Apparatus—機器

6.1 Atomic absorption spectrometer—原子吸光光度計

原子吸光光度計は、鉛、カドミウム専用の光源 (ホローカソードランプや無電極放電ランプ)、バックグランド補正装置、及びシングルスロット (約 100 mm) またはボイリング・バーナーヘッドがついているもの。デジタル濃度読取装置がついたものでもよい。エア・アセチレンフレームを使用し、装置メーカーの指示する条件に従って操作する。これらの操作条件に従った場合、濃度特性 (吸光度を 0.0044 にしたときの濃度) は、鉛について波長 217 nm で測定したとき約 0.2 mg/L ($\pm 20\%$) になる。カドミウムについて波長 228.8 nm で測定したとき、濃度特性は約 0.02 mg/L ($\pm 20\%$) になる。

備考; 適当と認められる場合には、鉛の分析に 283.3 nm の波長を用いてもよい。

6.2 Accessories—付属品

6.2.1 Assorted glassware—ガラス器具

必要な場合は、ISO 3585 に指定されたホウ珪酸ガラス製のものを使用する。

6.2.2 Burette—ビュレット

0.05 mL 毎にメモリがついている 25 mL の容量のもので、ISO 385-2 規定の class B の条件を満たすもの、またはそれ以上のもの。

6.2.3 Covers—カバー

テスト中の試料にかぶせるフタで、例えば種々の大きさのプレート、時計皿、ペトリ皿など。暗室が無い場合には不透明のものを使用する。

6.2.4 One-mark pipettes—ホールピペット

10 mL 及び 100 mL 容量のピペットで、ISO 648 規定の class B の条件を満たすもの、またはそれ以上のもの。必要な場合はこれ以外の容量のものでもよい。

6.2.5 One-mark volumetric flasks—メスフラスコ

100 mL 及び 1000 mL 容量のメスフラスコで、ISO 1042 規定の class B の条件を満たすもの、またはそれ以上のもの。必要な場合はこれ以外の容量のものでもよい。

6.2.6 Precision piston pipettes—精密測定用ピストンピペット

ストロークが固定式のもの。一般的なものでは容量 500 μ L 及び 1000 μ L。

6.2.7 Straight edge and depth gauge—直定規及び水深計

ミリメートルまで測定できるもの。

7 Sampling—試料の採取

7.1 Priority—優先順位

多種にわたる食器が混合されているロットの中から試料を採取する際は、それぞれの品種の中で表面積/容積の比率が最も高い容器を優先する。また食品と接触する面に広く着色や絵柄が施されているものは、特に優先するよう配慮すべきである。

7.2 Sample size—試料数

実状に適した試料のサンプリング方式を開発することが望まれる。いかなる場合においても測定される数が4個未満であってはならない。それらの試料は、大きさ、形状、色、絵柄が同一でなければならない。

7.3 Preparation and preservation of test samples—試験試料の調製と保管

試料は試験に影響を与えるような油分やその他の物質を除去し清潔であること。試料は非酸性の洗剤が入った40°C程度の溶液で手早く洗う。水道水ですすいだ後、蒸留水または同等の純度の水ですすぐ。乾燥機にかけるか、新しいろ紙でふき取ることで、水気を切り乾燥させる。汚れの残っている試料は使用しない。洗浄後は試験される面に手を触れてはならない。フタの内側は別として、通常の使用状態で試料表面の一部が食品と接触しない場合には、最初の洗浄・乾燥後にその部分をパラフィンやシリコンのような保護コーティングで覆う。これは鉛及びカドミウムの試験溶液へ溶出ししないようにし、試験溶液への影響を排除するためである。

8 Procedure—操作

8.1 Determination of reference surface area for flatware—浅型容器の参照表面積の測定

試料を平滑な紙の上に置き、縁に沿って輪郭を描く。その面積を適切な方法で測定する。推奨される方法としては囲まれた部分を切り取り秤量する。既に面積の判っている長方形の紙の重量と比較して面積を算出する。この面積を S_R とし小数点以下2桁まで平方デシメートルの単位で記録する。円形の試料の場合には、見かけ表面積を直径から算出しても良い。

8.2 Preparation of articles which cannot be filled—液体を満たすことができない容器の調製

通常の容器は、浅型であれば縁の溢れ出す点から傾斜に沿って6 mm、深型容器であればふちから垂直に1 mmの深さまで液を満たす。この方法で酸性液を満たしたとき最深部で5 mmに達しないものは、液を満たすことができない容器と定義する。このような容器は下記の中のいずれか一つの方法で試験する。

標準的な試料については、それにフィットするシリコンゴムを、水が漏れない様にふちに密着させてつけてもよい。ただし、ゴムはふちから6 mm以上にならないこと。また、液の深さは5 mm以上、25 mm以下であること。このように処理されたものは、液を満たすことのできる浅型容器として扱う。

シリコンシーラントを用いてふちの周りを盛り上げ5 mm以上、25 mm以下まで液を満たすことのできるようにしてもよい。ただし、盛り上げた部分はふちから6 mm以上にならないこと。このように処理されたものは、液を満たすことのできる浅型容器として扱

う。

試料の食品と接する面を除くすべての面を溶融パラフィンワックスでコーティングし、試験溶液に浸漬して測定する。このように処理されたものは、液を満たすことができない浅型容器として扱う。

8.3 Extraction—抽出

8.3.1 Extraction temperature—抽出温度

抽出は $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ で行う。カドミウムの測定を行う際には暗所で抽出を行う。

8.3.2 Leaching—溶出

8.3.2.1 Fillable articles—液を満たすことができる製品

深型容器については、垂直に測って 1 mm のところまで、浅型容器については液の溢れ出すところから表面に沿って縁から 6 mm のところまで試験溶液 (5.1.2) を満たす。浅型容器の場合には満たした 4%酢酸溶液を量り記録する。カバーをして 24 時間 \pm 30 分溶出させる。

8.3.2.2 Non-fillable articles—液体を満たすことができない製品

これらの品目は 8.2c) に従い、パラフィンワックスで覆い、適当な大きさのホウケイ酸ガラスのような容器の中で、試料が完全に覆われるように試験溶液 (5.1.2) を加える。加えられた酢酸溶液の量を精度 2% で量り記録する。24 時間 \pm 30 分溶出させる。

8.3.3 Sampling of the extraction solution for analysis—分析用抽出液の採取

採取する前に攪拌その他の方法により溶液を混合する。ただし、抽出液をこぼしたり、試料の表面を傷つけたりしないような方法を使用する。十分な量の抽出溶液をピペットで適当な保存容器に移す。

鉛及びカドミウムが保存容器の壁面に吸着する恐れがあるのでできる限り速やかに分析する。特に鉛及びカドミウムとも低濃度の場合には注意すること。

8.4 Drinking rim and other special tests—飲み口及びその他の特殊な試験

カップは 4 個の試料でのみ口の外側の下、20 mm のところにマークして試験を行う。各々のカップをその直径の 1.25 から 2.00 倍の直径を有する適当な実験室用のガラス容器に伏せて置く。4%の酢酸溶液を 20 mm マークのところまで満たす。 $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ で 24 時間放置し (カドミウム測定は暗所で)、過度な蒸発をしないようにする。必要であれば、20 mm のレベルを保つために、抽出液を採取する前に 4%の酢酸を加える。原子吸光光度法で鉛及びカドミウムの測定を行い、その結果は 1 製品あたりの mg 単位で報告する。

注：この方法は飲み口部分の評価を行うための、任意の試験方法である。

8.5 Calibration—検量

フレーム原子吸光光度計 (6.1) はメーカーの指示説明に従い、バックグラウンド効果を補正しながら、鉛を測定する場合は 217.0 nm、カドミウムを測定する場合は 228.8 nm の波長を適用して設定する。

備考；適切な場合には鉛の分析に 283.3 nm の波長を使用してもよい。

試験溶液中のゼロ表示のもの（ブランク液）を吸引させて、ゼロ値を調整する。試験溶液（5.1.2）で標準溶液を段階希釈した検量溶液のセットを吸い込ませ、直線範囲での検量線を作成する。

推奨する測定範囲：

—Pb：0.5 mg/L から 10.0 mg/L

—Cd：0.05 mg/L から 0.5 mg/L

8.6 Determination of lead and cadmium—鉛及びカドミウムの測定

前述のように光度計を設定する。蒸留水を吸い込ませ、次いで4%酢酸溶液を吸い込ませて、吸光度がゼロであることを確認する。試験溶液（5.1.2）を吸い込ませた後、分析用抽出液を吸い込ませ、吸光度を測定する。

抽出液の鉛濃度が10 mg/Lより高いことが判明した場合には、適当な整数で分割した量の溶液を取り分け、試験溶液（5.1.2）で希釈して、10 mg/Lより低い濃度に下げる。このような配慮はカドミウムの測定にも適用される。

9 Expression of results—結果の表示

9.1 Bracketing technique—内挿法

抽出溶液中の鉛及びカドミウム濃度（ ρ_0 ）はmg/Lで算出し、次式により求める。

$$\rho_0 = \left[\left(\frac{A_0 - A_1}{A_2 - A_1} \right) (\rho_2 - \rho_1) + \rho_1 \right] d$$

A_0 ：抽出溶液中の鉛またはカドミウムの吸光度

A_1 ：低濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの吸光度

A_2 ：高濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの吸光度

ρ_1 ：低濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの濃度（mg/L）

ρ_2 ：高濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの濃度（mg/L）

注：抽出液が希釈されている場合、前式において適切な希釈係数 d を使用する。

9.2 Calibration curve technique—検量線法

検量線または装置の直接読み出しから、抽出液中の鉛またはカドミウムの濃度（mg/L）を直接読み取る。

9.3 Calculation of release of lead and cadmium from flatware—浅型容器からの鉛及びカドミウム溶出量の算出

浅型容器から溶出した鉛及びカドミウムの単位面積当たりの量（ R_0 ）はmg/dm²で算出し、次式により求める。

$$R_0 = \frac{\rho_0 \times V}{S_R}$$

ρ_0 ：抽出溶液中の鉛またはカドミウムの濃度（mg/L）

V : 試料に注入した溶液量 (L)

S_R : 容器の計算対象表面積 (dm^2)

深型容器については、鉛は 0.1 mg/L 、カドミウムは 0.01 mg/L まで求める。

浅型容器については、鉛は 0.1 mg/dm^2 、カドミウムは 0.01 mg/dm^2 まで求める。

溶出溶液の鉛またはカドミウムの濃度については、鉛は 0.1 mg/L 、カドミウムは 0.01 mg/L まで求める。

10 Reproducibility and variability—再現性とばらつき

陶磁器製食器からの鉛及びカドミウム溶出量測定においては、分析を再現する時の誤差や試料採取時に生ずるばらつきが問題である。このセクションに挙げられている題材は科学的、技術的に興味を引くものではあるが、ISO 6486-1 の関連では標準を設定したり、規定を定めたりするような重要性はない。

10.1 Reproducibility—再現性

鉛及びカドミウム濃度の分析測定には、3種類の測定誤差が生じる。

次の表1に、それぞれおよその標準偏差^[4]を示した。

表1 PbとCdの測定におけるばらつきの原因

| 1 | ばらつき発生源 | Pb 測定時の標準偏差 (mg/L) | Cd 測定時の標準偏差 (mg/L) |
|---|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 2 | 同一試験室内の分析 | 0.04 | 0.004 |
| 3 | 別個の試験室内の分析 | 0.06 | 0.007 |
| 4 | 試験室と試料との相互作用 | 0.06 | 0.01 |
| 5 | 再現性 | 0.094 | 0.012 |

表1の4行目にある統計上の相互作用という項は、試験室間で差ができないはずの試料分析において差を生じたということを表している。詳細については、基本統計学のテキスト (ANOVA: 誤差分析法) に記載されている。再現性は、上記3種類のばらつきにおける標準偏差を2乗した値の合計の平方根である。

10.2 Variability—ばらつき

分析の再現性はガラスや陶磁器製品の表面の溶出反応における固有のばらつきと比較すれば遥かに良い。“サンプリングのばらつき”と名付けられるこのばらつきは、実験誤差を生じさせる最大の原因である。Moore^[5]は広範にわたるサンプルについて、鉛及びカドミウムの溶出のばらつき率は通常60%であることを示している。従って、母集団が大きい場合、10,000回に1回、4個の試料のうち1個が許容量 2 mg/L を上回るのを避けるためには、鉛溶出量の真の平均値は約 0.58 mg/L となる。表2は母集団の平均値と標準

偏差の算定結果ごとに、試料の4個に1個、または6個に1個が許容量2 mg/Lを上回る

表2 許容量2 mg/Lを超える確率

| 母集団の平均値 | 母集団の標準偏差 | 試料4個に1個が 2 mg/Lを超える確率 | 試料6個に1個が 2 mg/Lを超える確率 |
|---------|----------|--------------------------|--------------------------|
| 0.4 | 0.24 | <0.000 01 | <0.000 01 |
| 0.8 | 0.48 | 0.138 26 | 0.200 05 |
| 1.2 | 0.72 | 0.758 36 | 0.881 22 |
| 0.4 | 0.12 | <0.000 01 | <0.000 01 |
| 0.8 | 0.24 | 0.000 02 | 0.000 04 |
| 1.2 | 0.36 | 0.325 68 | 0.446 27 |

確率を明示している。

11 Test report—試験報告書

試験報告書には次の事項を記載する。

- a) ISO 規格 6486-1 との関連。
- b) 試料の識別 (型式、生産国、仕向地等)
- c) 試料の表面積または見かけ表面積及び満たした液量、または液体を満たすことのできない製品や試験品については抽出に使用した量
- d) 試料数
- e) 試験結果は個々の試料毎の値及び試料群毎の平均値を表示する。深型容器の測定値については、鉛は 0.1 mg/L、カドミウムは 0.01 mg/L まで求めて報告する。浅型容器の測定値は、鉛は 0.1 mg/dm²、カドミウムは 0.01 mg/dm² まで求めて報告する。
注：補足事項として、浅型容器の試験溶液の濃度も同様に 0.1 mg/L、カドミウムは 0.01 mg/L まで求めて報告する。
- f) 測定時に気付いた異常な現象
- g) 任意の試験方法 (ISO 6486-1 に含まれてない試験方法)

Bibliography—参考文献

- [1] ISO 4788: 1980, Laboratory Glassware - Graduated measuring cylinders.
- [2] ISO 8655-21, Piston and/or plunger operated volumetric apparatus (POVA) - Part2: Single-channel pipettors.
- [3] ISO 8655-41, Piston and/or plunger operated volumetric apparatus (POVA) - Part4: Burettes.
- [4] ASTM Standard Test Method for Lead and Cadmium Extraction from Glazed Ceramic Surfaces, C738-94. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1994.

- [5] MOOR F. Trans. J. Brit. Ceram. Soc. Vol. 76 (3) 1997, pp. 52-57.
- [6] BURKE Francis M. Leachability of lead from commercial glazes. Ceram. Eng. Sci. Proc., 6 [11-12] p. 1394 (1985).
- [7] McCAULEY Ronald A. Release of lead and cadmium from ceramic foodware decorations, Glass Technol., 23[N 2]pp. 101-105 (1982).
- [8] CARR Dodd S., Cole Jerome F. and McLaren Malcolm G. Ceramic foodware safety; III, Mechanisms of release of lead and cadmium Ceramica (Sao Paulo), 28[N148]pp. 151-155 (1982).
- [9] FREY Emmo and SCHOLZE Horst. Lead and Cadmium release from fused colors, glazes, and enamels in contact with acetic acid and food under the influence of light. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 56 (10) pp.239-297 (1979).
- [10] WHO/Food Additives HCS/79.7. Ceramic Foodware Safety, Critical Review of Sampling, Analysis, and Limits for Lead and Cadmium Release (Report of a WTO Meeting, Geneva 12-14 November 1979).
- [11] WHO/Food Additives 77.44. Ceramic Foodware Safety, Sampling, Analysis, and Limits for Lead and Cadmium Release (Report of a WTO Meeting, Geneva 8-10 June 1976).
- [12] Proceedings, International Conference on Ceramic Foodware Safety. pp. 8-17, 1975, Lead Industries Association Inc., 292 Madison Avenue, New York, NY 10017, USA.
- [13] WHO Food Additives Series No. 4, 1972.
- [14] WHO Technical Report Series No. 505, 1972.

Part 2 : Permissible limits—限度値

1 Scope—適用範囲

[ISO 6486-1 1 とほぼ同文であるため省略]

2 Normative references—参照基準文書

[ISO 6486-1 2 と同文であるため省略]

3 Terms and definitions—用語及び定義

ISO 6486-1 3 を参照

4 Permissible limits—限度値

鉛及びカドミウムの溶出限度値は表 1 の通りである。

表 1 鉛及びカドミウムの溶出限度量

| 製品区分 | n* | 判定法 | 単位 | 鉛 | カドミウム |
|------------------|----|-------------|--------------------|-----|-------|
| 浅型容器 (2.5 cm 未満) | 4 | 平均値 ≤ 基準値 | mg/dm ² | 0.8 | 0.07 |
| 深型容器 (1.1 L 未満) | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 2 | 0.5 |
| 深型容器 (1.1 L 以上) | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 1 | 0.25 |
| 貯蔵容器 | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 0.5 | 0.25 |
| カップ及びマグ | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 0.5 | 0.25 |
| 調理器具 | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 0.5 | 0.05 |

* : n は 1 試料について試験する個数

5 Reproducibility and variability—再現性とバラツキ

[ISO 6486-1 10 と同文であるため省略]

Bibliography—文献目録

[ISO 6486-1 Bibliography と同文であるため省略]

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—
Glass hollowware in contact with food—Release of lead and cadmium—

研究協力者：小川晋永 社)日本硝子製品工業会

Foreword—前書き

国際標準化機構 (ISO) は各国規格機構 (ISO メンバー) の世界的な連合体である。国際規格を作成する作業は通常 ISO 専門委員会によって行われる。委員会が設立された主旨に関心のある各国メンバーは、その委員会に代表を送る権利を持つ。ISO と連携している国際機関もまた、政府組織か非政府組織かを問わず、この作業に参加している。ISO は国際電気技術の標準化に関するすべてのことについて、国際電気標準会議 (IEC) と緊密に共同作業をしている。

国際規格は ISO/IEC 指針 PART 3 の規定に基づいて案が作成される。専門委員会によって採択された国際規格案は、投票のために各国メンバーに回付される。国際規格として公表するには、投票を行うメンバーの 75%以上の賛成を得ることが必要である。

ISO 7086 を構成する内容の一部は、特許権の問題に係ってくるかも知れないことについて注意すべきである。ISO はそのような全ての特許権について検証する責任を負わない。

ISO 7086 は専門委員会 ISO/TC166 (食品と接する陶磁器製品、ガラスセラミック、ガラス製食器) において作成された。

この第2版は、第1版 (ISO 7086 : 1982年) を破棄し、これに取って代わるものであり、技術的な改訂が行われている。

ISO 7086 は「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—」という表題の下で、以下の Part から構成されている。

—Part 1 (ISO 7086-1) : 試験法

—Part 2 (ISO 7086-2) : 限度値

Introduction—緒言

ガラスの表面からの鉛及びカドミウム溶出によって生ずる問題は、食品の調理、配膳及び貯蔵用に使用されるガラス製食器が、不適切な配合、加工により製造された場合に、その使用によって引き起こされる可能性のある危険から人々を確実に守る効果的な方法が必要であるということである。

第二の考慮すべき問題として、ガラス製食器の表面から溶出する有毒物質のコントロー

ルに対する各国のそれぞれ異なった規制は、これらの商品の国際貿易における非関税障壁になることである。従って、鉛及びカドミウムの溶出に関する国際的に承認された試験方法を維持し、有害な重金属溶出の許容量を定義する必要がある。

ISO 7086 の中で規定されている鉛及びカドミウム溶出の許容限度値は、金属の暴露 (摂取) 量の安全性の目安としての許容限度値とすることを意図したものではなく、関係業界における優良製造工程に対応し、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、これらの金属の暴露量を全般的に減らそうとする目的を考慮したものである。

Part 1 : Method of test—試験法

1. Scope—適用範囲

ISO 7086-1 は食品と接触する用途のガラス製中空容器からの鉛及びカドミウムの溶出試験法を規定する。

ISO 7086-1 は食品や飲料の調理、配膳及び貯蔵に使用可能な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、ガラス製の浅型容器や食品加工業界で使用される容器、容器内に納められた食品の販売のみに供される容器等については適用を除外する。

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 7086-1 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、その後で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 7086-1 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 3585 : Borosilicate glass 3.3 - Properties.

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

3. Terms and Definitions—用語及び定義

ISO 7086-1 では以下の定義が適用される。

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

自由原子の吸光度を測定することによって、定性的判定及び元素濃度の定量的測定を行う分光分析法。

3.2 atomic absorption—原子吸光

ガス相に存在する自由原子による電磁放射線の吸光であり、ガス相において吸光する原子に固有の線スペクトルが現れる。

3.3 bracketing technique—内挿法

最適分析範囲内で、濃度の近い2つの検量専用標準液の濃度を測定し、2つの測定値の中間に、試料の吸光度の測定値あるいは測定装置の指示値を挿入することによって濃度を求める分析法。

3.4 calibration function—検量関数

原子吸光光度計の示す試料の吸光度またはその他の装置の指示値と、鉛及びカドミウムの濃度との関数。

3.5 direct method of determination—直接測定法

吸光度または装置の指示値を検量関数に代入して試料溶液の濃度を算出する方法。

3.6 drinking rim—飲み口

飲み物用容器の縁の最上部から容器のふちに沿った20 mm幅の外表面部分。

3.7 extraction 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。

3.8 flame atomic absorption spectrometry (FAAS) フレーム原子吸光光度法

ガス相の中で自由原子を励起させるのにフレームを用いる原子吸光光度法。

3.9 flatware—浅型容器

ガラス製品で最深部から溢れ出す点を通る水平面までの垂直の高さが25 mm以下の製品。

3.10 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。

3.11 glass ceramic—ガラスセラミック

均質な溶液となる高温で原料を溶解した後、通常の微細結晶体を製造する方法に適用されているコンディションと温度で冷却・固化して作られた無機物。

3.12 glassware—ガラス製容器

食品と接触して使用されるガラス製容器。

3.13 glass—ガラス

原料を高温で完全に溶解し均質化したのちに、冷却・固化して作られた無機物で、本質的に結晶化していないもの。

注：ガラス材は使用される着色剤、乳濁材の量に応じて、透明のもの、有色のもの、不透明なものがある。

3.14 hollowware—中空容器

容器内部の深さが25 mm以上のガラス製容器。深さの測定は容器の最深点から溢れ出す点と垂直にぶつかる点の間で行う。中空の容器は容積に基づき3つの区分に分けられる。

- 小容器；容量が 600 mL 未満の中空容器
- 大容器；容量が 600 mL 以上 3 L 未満の中空容器
- 貯蔵容器；容量が 3 L 以上の中空容器

3.15 optimum working range—最適測定範囲

濃度と吸光度が実質的に直線関係にある分析用標準液の範囲。

3.16 reference surface area—対象表面

通常の使用状態で食物が接する範囲。

3.17 test solution—試験溶液

製品から鉛及びカドミウムを抽出するために使用される溶媒 (4% (V/V) 酢酸溶液)。

4. Principle—試験法概要

試験対象となる試料表面を 4% (V/V) 酢酸に接触させ、 $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ で 24 時間放置する。試料に鉛及びカドミウムが含まれる場合は、試料表面からそれらが抽出される。その溶出量はフレイム原子吸光光度法 (FAAS) で測定する。通常の試験では本試験と同等な他の分析方法を使用しても差し支えない。

5. Reagents and materials—試薬及び実験材料

5.1 Reagents—試薬

測定には分析用標準試薬を用いること。また、蒸留水もしくは ISO 3696 の grade 3 相当に精製された水のみを用いること。

5.1.1 Acetic acid—酢酸

氷酢酸、密度 $\rho=1.05\text{ g/mL}$ 。

5.1.2 Acetic acid test solution—酢酸試験溶液：4% (V/V) 溶液

蒸留水に 40 mL の氷酢酸 (5.1.1) を加え、1 L に希釈する。本試験溶液は試験の都度、新たに調製し、全ての試験が完了でき得る容量を準備する。

5.1.3 Lead stock solution—鉛標準原液

1 L の試験溶液 (5.1.2) に $1000\pm 1\text{ mg}$ の鉛を含む分析用標準原液を調製する。または、市販の原子吸光分析用 (AAS) 鉛溶液を使用してもよい。

5.1.4 Cadmium stock solution—カドミウム標準原液

1 L の試験溶液 (5.1.2) に $1000\pm 1\text{ mg}$ のカドミウムを含む分析用標準原液を調製する。または、市販の原子吸光分析用 (AAS) カドミウム溶液を使用してもよい。

5.1.5 Lead standard solution—鉛標準溶液

鉛分析用標準原液 (5.1.3) 1 mL をホールピペットで 100 mL 容メスフラスコに入れ、試験溶液 (5.1.2) で 100 mL に希釈し、よく混合する。

5.1.6 Cadmium standard solution—カドミウム標準溶液

カドミウム分析用標準原液 (5.1.4) 1 mL をホールピペットで 100 mL 容メスフラスコに

入れ、試験溶液 (5.1.2) で 100 mL に希釈し、よく混合する。

注 1: 標準溶液は適当な大きさの使い慣らした密閉できる適当な容器 (例: ポリエチレン製等) により品質を損なうことなく 4 週間まで保存できる。新しい容器は標準溶液で満たし、24 時間静置したものであれば、使い慣らした容器として使用できる。この際、使用した標準溶液は廃棄すること。

注 2: ホールピペットまたは精度の良いピストンピペット (500 μ L 及び 1000 μ L)、並びに 500 mL~2000 mL 容メスフラスコを用いて、標準原液 (5.1.5 及び 5.1.6) を試験溶液 (5.1.2) で希釈し適当な校正用標準溶液を調製する。この校正用標準溶液は適当な大きさの使い慣らした密閉できる容器に保存する。これらの溶液は 4 週間ごとに再調製する。

5.2 Materials—実験材料

5.2.1 Paraffin wax—パラフィン

高溶融点のもの

5.2.2 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。メーカーの指示に従って希釈したもの。

5.2.3 Silicone sealant—シリコーン密封剤

直径 6 mm 程度のひも状になるもの。この密封剤は試験溶液 (5.1.2) へ酢酸、鉛及びカドミウムが溶出するものであってはならない。

6 Apparatus—機器

6.1 Atomic absorption spectrometer—原子吸光光度計

原子吸光光度計は、鉛、カドミウム専用の光源 (ホローカソードランプや無電極放電ランプ)、バックグラウンド補正装置、及びシングルスロット (約 100 mm) またはボイリング・バーナーヘッドがついているもの。デジタル濃度読取装置がついたものでもよい。エア・アセチレンフレームを使用し、装置メーカーの指示する条件に従って操作する。これらの操作条件に従った場合、濃度特性 (吸光度を 0.0044 にしたときの濃度) は、鉛について波長 217 nm で測定したとき約 0.2 mg/L ($\pm 20\%$) になる。カドミウムについて波長 228.8 nm で測定したとき、濃度特性は約 0.02 mg/L ($\pm 20\%$) になる。

備考; 適当と認められる場合には、鉛の分析に 283.3 nm の波長を用いてもよい。

6.2 Accessories—付属品

6.2.1 Assorted glassware—ガラス器具

必要な場合は ISO 3585 に指定されたホウケイ酸ガラス製のものを使用する。

6.2.2 Burette—ビュレット

0.05 mL 毎にメモリがついている 25 mL の容量のもので、ISO 385-2 規定の class B の条件を満たすもの、またはそれ以上のもの。

6.2.3 Covers—カバー

テスト中の試料にかぶせるフタで、例えば種々の大きさのプレート、時計皿、ペトリ

皿など。暗室が無い場合には不透明のものを使用する。

6.2.4 One-mark pipettes—ホールピペット

10 mL 及び 100 mL 容量のピペットで ISO 648 規定の class B の条件を満たすもの、またはそれ以上のもの。必要な場合はこれ以外の容量のものでもよい。

6.2.5 One-mark volumetric flasks—メスフラスコ

100 mL 及び 1000 mL 容量のメスフラスコで、ISO 1042 規定の class B の条件を満たすもの、またはそれ以上のもの。必要な場合はこれ以外の容量のものでもよい。

6.2.6 Precision piston pipettes—精密ピストンピペット

ストロークが固定式のもの。一般的なものでは容量 500 μ L 及び 1,000 μ L。

6.2.7 Straight edge and depth gauge—直定規及び深さゲージ

1 ミリ単位で校正されたもの。

7 Sampling—試料の採取

7.1 Priority—優先順位

数種類の食器が混じったロットの中から試料を採取する際は、それぞれの区分で面積／容積の比率が最も高い容器を優先すること。特に、食品と接触する表面が高度に着色あるいは印刷されているものを特に優先するよう考慮する。

7.2 Sample size—試料数

状況に応じた採取方法を設定することが望まれる。測定対象の試料数が 4 検体未満にならないようにすること。各検体は、寸法、形状、色、印刷が同一であること。

7.3 Preparation and preservation of test samples—試験試料の調製と保管

試料は試験に影響を与えるような油分やその他の物質を除去し清潔であること。試料は非酸性の洗剤が入った 40°C 程度の溶液で手早く洗う。水道水ですすいだ後、蒸留水または同等の純度の水ですすぐ。乾燥機にかけるか、新しいろ紙でふき取ることによって、水気を切り乾燥させる。汚れの残っている試料は使用しない。洗浄後は試験される面に手を触れてはならない。フタの内側は別として、通常の使用状態で試料表面の一部が食品と接触しない場合には、最初の洗浄・乾燥後にその部分をパラフィンやシリコンのような保護コーティングで覆う。これは鉛及びカドミウムの試験溶液へ溶出しないようにし、試験溶液への影響を排除するためである。

8 Procedure—操作

8.1 Extraction—抽出

8.1.1 Extraction temperature—抽出温度

抽出は 22±2°C で行うこと。カドミウムの測定を行う際には暗所で抽出を行うこと。

8.1.2 Leaching—溶出

それぞれの試料において、表面から溢れ出す点まで垂直に 1 mm まで試験溶液 (5.1.2)

で満たす。カバーをして24時間±30分溶出させる。

8.1.3 Sampling of the extraction solution for analysis—分析用抽出液の採取

抽出液を採取する前に、かき混ぜるか他の適した方法で抽出液を均一化させる。このとき、抽出液の減少や試験した表面に磨損を生じさせないように注意する。必要量の抽出液をピペットで他の適当な保存容器に移す。

鉛及びカドミウムが保存容器の壁面に吸着する恐れがあるのでできる限り速やかに分析する。特に鉛及びカドミウムとも低濃度の場合には注意すること。

8.2 Drinking rim and other special tests—飲み口及びその他の特殊な試験

ガラス製中空容器の飲み口部分は、それぞれの外面のふちから20 mm下の所に印をつけて試験を行う。それぞれのガラス製容器を逆さにして、試料容器の1.25から2倍の直径を持つ実験用ガラス容器に入れる。試料につけた20 mmの印のところまで、4%酢酸溶液を実験用ガラス容器に入れる。22±2°Cで24時間静置する(カドミウム測定は暗所で静置)。このとき過剰な蒸発から保護すること。浸出溶液をサンプリングする前に、必要であれば(液量が減少したとき等)20 mmの水位に戻すため、4%酢酸溶液をガラス容器に追加すること。鉛及びカドミウムを原子吸光法で測定し容器当たりの溶出量(mg per articles)として報告する。

8.3 Calibration—検量

原子吸光光度計をセットアップする際は、製造メーカーのマニュアルに従って、バックグラウンド効果を補正しながら、鉛を測定する場合は217.0 nm、カドミウムを測定する場合は228.8 nmの波長に設定すること。

ゼロ点校正用の校正溶液を使用してゼロ点調整を行う。試験溶液で希釈した標準溶液で作成した校正溶液セットを測定し、直線性のある範囲での検量線を作成する。

推奨する測定範囲：

—Pb : 0.5 mg/L から 10.0 mg/L

—Cd : 0.05 mg/L から 0.5 mg/L

8.4 Determination of lead and cadmium—鉛及びカドミウムの測定

前述のように光度計を設定する。蒸留水を吸い込ませ、次いで4%酢酸溶液を吸い込ませて、吸光度がゼロであることを確認する。試験溶液を吸い込ませた後、分析用抽出液を吸い込ませ、抽出液の吸光度を測定する。

抽出液の鉛濃度が10 mg/Lを超える場合には、適当量の抽出液を試験溶液で希釈し、濃度が10 mg/L以下になるよう試験測定溶液を調製すること。カドミウムを測定する際にも同様の配慮を払うこと。

9 Expression of results—結果の表示

9.1 Bracketing technique—内挿法

抽出溶液中の鉛及びカドミウム濃度(ρ_0)はmg/Lで算出し、次式により求める。

$$\rho_0 = \left[\left(\frac{A_0 - A_1}{A_2 - A_1} \right) (\rho_2 - \rho_1) + \rho_1 \right] d$$

A_0 : 抽出溶液中の鉛またはカドミウムの吸光度

A_1 : 低濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの吸光度

A_2 : 高濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの吸光度

ρ_1 : 低濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの濃度 (mg/L)

ρ_2 : 高濃度側の検量線溶液中の鉛またはカドミウムの濃度 (mg/L)

注 : 抽出溶液が希釈されている場合、前式において適切な希釈係数 d を使用する。

9.2 Calibration curve technique—検量線法

検量線または装置の直接読み出しから、抽出溶液中の鉛またはカドミウムの濃度 (mg/L) を直接読み取る。

10 Reproducibility and variability—再現性とばらつき

陶磁器製食器からの鉛及びカドミウム溶出量測定は、分析再現性の誤差と試料採取時の不安定性が問題である。ここに挙げられている項目は科学的に、そして技術的に興味を引くものではあるが、ISO 7086の試験法及び限度値に関連し標準規格が定められたり、法令があるわけではない。

10.1 Reproducibility—再現性

鉛及びカドミウム濃度の分析測定には、3種類の測定誤差が生じる。

次の表1に、それぞれおよその標準偏差^[2]を示した。

表1 PbとCdの測定におけるばらつきの原因

| 1 | ばらつき発生源 | Pb 測定時の標準偏差 (mg/L) | Cd 測定時の標準偏差 (mg/L) |
|---|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 2 | 同一試験室内の分析 | 0.04 | 0.004 |
| 3 | 別個の試験室内の分析 | 0.06 | 0.007 |
| 4 | 試験室と試料との相互作用 | 0.06 | 0.01 |
| 5 | 再現性 | 0.094 | 0.012 |

表1の4行目にある統計上の相互作用という項は、試験室間で差ができないはずの試料分析において差を生じたということを表している。詳細については、基本統計学のテキスト (ANOVA : 誤差分析法) に記載されている。再現性は、上記3種類のばらつきにおける標準偏差を2乗した値の合計の平方根である。

10.2 Variability—ばらつき

ガラス表面からの抽出固有のばらつきと比較し、分析的な再現性は良好である。この“試料採取のばらつき”と称される抽出反応固有のばらつきは、実験誤差が生じる最も

大きな原因である。Moore^[3] は大容器における鉛及びカドミウムの溶出のばらつき係数は通常60%であることを報告した。そのため、4検体中1検体が2 mg/Lを上回る確率が10,000分の1に制限されるのを避けるためには、大集団での鉛溶出量の真の平均値は約0.58 mg/Lとなるだろう。表2は集団における平均値の衛協と1/4または1/6の検体が2 mg/Lの限度値を上回る確率の標準偏差を示している。

表2 限度量2 mg/Lを超える確率

| 母集団の平均値 | 母集団の標準偏差 | 試料4個に1個が2 mg/Lを超える確率 | 試料6個に1個が2 mg/Lを超える確率 |
|---------|----------|----------------------|----------------------|
| 0.4 | 0.24 | <0.00001 | <0.00001 |
| 0.8 | 0.48 | 0.13826 | 0.20005 |
| 1.2 | 0.72 | 0.75836 | 0.88122 |
| 0.4 | 0.12 | <0.00001 | <0.00001 |
| 0.8 | 0.24 | 0.00002 | 0.00004 |
| 1.2 | 0.36 | 0.32568 | 0.44627 |

11 Test report

試験報告書には次の事項を記載する。

- a) ISO規格7086-1との関連。
- b) 試料の識別(型式、生産国、仕向地等)
- c) 試料数
- d) 試験結果は個々の試料毎の値及び試料群毎の平均値を表示する。深型容器の測定値については、鉛は0.1 mg/L、カドミウムは0.01 mg/Lまで求めて報告する。浅型容器の測定値は、鉛は0.1 mg/dm²、カドミウムは0.01 mg/dm²まで求めて報告する。
注: 補足事項として、浅型容器の試験溶液の濃度も同様に0.1 mg/L、カドミウムは0.01 mg/Lまで求めて報告する。
- e) 測定時に気付いた異常な現象
- f) 任意の試験方法 (ISO 7086-1に含まれてない試験方法)

Bibliography—参考文献

- [1] ISO 4788: 1980, Laboratory glassware - Graduated measuring cylinders.
- [2] ASTM Standard Test Method for Lead and Cadmium Extraction from Glazed Ceramic Surfaces, C738-94.
- [3] MOORE F., Transaction Journal of British Ceramic Society, Vol. 76 (3) 1997, pp. 52-57.
- [4] McCAULEY R. A., Release of lead and cadmium from ceramic foodware decorations, Glass

- Technol., 23[N 2]pp. 101-105 (1982).
- [5] CARR D. S., Cole J. F. and McLaren M. G., Glass foodware safety; III, Mechanisms of release of lead and cadmium, *Glassa (Sao Paulo)*, 28[N148] pp. 151-155 (1982).
- [6] FREY Emmo and SCHOLZE Horst. Lead and Cadmium release from fused colors, glazes, and enamels in contact with acetic acid and food under the influence of light. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 56 (10) pp.293-297 (1979).
- [7] WHO/Food Additives HCS/79.7. Glass Foodware Safety, Critical Review of Sampling, Analysis, and Limits for Lead and Cadmium Release (Report of a WTO Meeting, Geneva 12-14 November 1979).
- [8] WHO/Food Additives 77.44. Glass Foodware Safety, Sampling, Analysis, and Limits for release (Report of a WTO Meeting, Geneva 8-10 June 1976).
- [9] Proceedings, International Conference on Glass Foodware Safety. pp. 8-17, 1975, Lead Industries Association Inc., 292 Madison Avenue, New York, NY 10017, USA.
- [10] WHO Food Additives Series No. 4, 1972.
- [11] WHO Technical Report Series No. 505, 1972.

Part2 ; Permissive limits—限度値

1 Scope—適用範囲

[ISO 7086-1 1 と同文であるため省略]

2 Terms and definitions—用語及び定義

[ISO 7086-1 3 と同文であるため省略]

3 Permissible limits—限度値

鉛及びカドミウムの溶出限度値は表 1 の通りである。

表 1 鉛及びカドミウムの溶出限度値

| 製品区分 | n* | 判定法 | 単位 | 鉛 | カドミウム |
|--------------------|----|-------------|------|------|-------|
| 小容量 (600 mL 未満) | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 1.5 | 0.5 |
| 大容量 (600 mL ~ 3 L) | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 0.75 | 0.25 |
| 貯蔵容器 (3 L 以上) | 4 | 4 個全て ≤ 基準値 | mg/L | 0.5 | 0.25 |

* : n は 1 試料について試験する個数

4 Reproducibility and variability—再現性とバラツキ

[ISO 7086-1 10 と同文であるため省略]

Bibliography—参考文献

- [1] ISO 385: 1984, Laboratory glassware – Burettes - Part 2: Burettes for which no waiting time is specified.
- [2] ISO 648: 1977, Laboratory glassware - One-mark pipettes.
- [3] ISO 1042: 1998, Laboratory glassware - One-mark volumetric flasks.
- [4] ISO 3585: 1998, Borosilicate glass - Properties.
- [5] ISO 3696: 1987, Water for analytical laboratory use - Specifications and test methods.
- [6] ASTM Standard Test Method for Lead and Cadmium Extraction from Glazed Ceramic Surfaces, C738-94.
- [7] MOORE F., Transaction Journal of British Ceramic Society, Vol. 76 (3) 1997, pp. 52-57.
- [8] McCAULEY R. A., Release of lead and cadmium from ceramic foodware decorations, Glass Technol., 23[N 2]pp. 101-105 (1982).
- [9] CARR D. S., Cole J. F. and McLaren M. G., Glass foodware safety; III, Mechanisms of release of lead and cadmium, Glassa (Sao Paulo), 28[N148] pp. 151-155 (1982).
- [10] FREY Emmo and SCHOLZE Horst. Lead and Cadmium release from fused colors, glazes, and enamels in contact with acetic acid and food under the influence of light. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 56 (10) pp.293-297 (1979).
- [11] WHO/Food Additives HCS/79.7. Glass Foodware Safety, Critical Review of Sampling, Analysis, and Limits for Lead and Cadmium Release (Report of a WTO Meeting, Geneva 12-14 November 1979).
- [12] WHO/Food Additives 77.44. Glass Foodware Safety, Sampling, Analysis, and Limits for release (Report of a WTO Meeting, Geneva 8-10 June 1976).
- [13] Proceedings, International Conference on Glass Foodware Safety. pp. 8-17, 1975, Lead Industries Association Inc., 292 Madison Avenue, New York, NY 10017, USA.
- [14] WHO Food Additives Series No. 4, 1972.
- [15] WHO Technical Report Series No. 505, 1972.