

ステンレス鋼の合金元素浸出評価試験報告書

平成13年9月号「ステンレス」誌抜刷

ステンレス協会

ステンレス鋼の合金元素浸出評価試験報告書

……浸出値はいずれも水質基準を大幅にクリア……

ステンレス協会

市場開発技術企画専門委員会

はしがき

ステンレス協会はステンレス鋼からのニッケル、クロム等の浸出値が水質基準値に比べ、どの程度の水準にあるかを調査するため第三者機関に委託して、合金元素の浸出試験を行った結果、いずれの元素も厚生省の定めた資機材基準値および水質監視項目指針値を十分にクリアしていることを確認した。

合金元素の浸出評価を行った背景と浸出試験方法、試験結果について報告する。

1. 背景

ステンレス鋼は優れた耐食性を有するため、容器、食器類や給水装置に幅広く使用されている。近年、環境問題への意識の高まりから、金属類の疫学上の毒性調査に基づく環境基準の見直しの動きが活発に進められており、ステンレス鋼より食品や飲料水への溶出金属の移行の可能性および溶出金属の安全性が議論されているが、ステンレス鋼の浸出性能等の調査報告は国内外とも極めて事例が少ないのが実情である。

また平成 9 年度に厚生省が実施した給水装置関係技術実態調査¹⁾では、ステンレス配管から水質基準を上回る添加金属（ニッケル）が検出されたとの新聞報道²⁾もあった。

一方諸外国では、ニッケルおよびクロムの皮膚障害や発ガン性問題に強い関心が集められており、特にニッケルに関してはOECDを中心に金属ニッケル、ニッケル合金の化合物の分類

平成 13 (2001) -9

問題とステンレス鋼の取り扱いが活発に議論されている。

以上の背景より、ステンレス協会はステンレス鋼からの浸出性能を適正な条件のもとに調査し、ステンレス鋼の安全性を立証する知見を国内はもとより、国際的に発信していくべきと思慮し評価試験を実施した。

2. ステンレス鋼の合金元素をとりまく環境問題

2-1. ステンレス鋼に係わる金属の水質環境基準

ステンレス鋼に係わる金属に関する水質基準を表 1 に示す。

日本における水質に係る環境基準は、水質汚濁防止法のもと、「人の健康の保護に関する基準」と「生活環境の保全に関する基準」の二つから成り立っている。前者の環境基準項目としてカドミウム、シアン、鉛等の 23 物質が定められており、厚生省が定める水道水質基準（飲料水基準）も同じ値をとっている。六価クロムは、この 23 物質に該当し、環境基準値 0.05mg/l が定められている。

平成 5 年、環境庁は、「水質汚濁に係わる人の健康の保護に関する環境基準項目の追加および基準値の見直し」に合わせ、人の健康の保護に関する物質であるが、直ちに環境基準とはせず、継続して水質測定を行う要監視項目 25 物質を設定した。この 25 物質中、ステンレス鋼に関連す

(1)

表1 ステンレス鋼に係わる金属の水質基準

| 金属区分 | 機関 | 対象 | 基準値 (mg/l) | 区分 |
|-------|-----|------|---------------|-----------|
| ニッケル | WHO | 飲料水 | 0.02 | ガイドライン値 |
| | 環境庁 | 水質基準 | 未設定 | 要監視項目 |
| | 厚生省 | 飲料水 | 0.01 | 要監視項目指針値 |
| 六価クロム | WHO | 飲料水 | 0.05 | 暫定ガイドライン値 |
| | 環境庁 | 水質基準 | 0.05 | 基準値 |
| | 厚生省 | 飲料水 | 0.05 | 基準値 |
| モリブデン | WHO | 飲料水 | 0.07 | ガイドライン値 |
| | 環境庁 | 水質基準 | 0.07 | 要監視項目 |
| マンガン | WHO | 飲料水 | 0.5 | ガイドライン値 |
| | 厚生省 | 飲料水 | 0.05 | 基準値 |
| 鉄 | 厚生省 | 飲料水 | 0.3 | 基準値 |

る金属は、ニッケルおよびモリブデンがあった。その後、公共水域での実態調査とモニタリングを実施し、平成11年2月に、環境庁は、「水質に関する環境基準の改正（環境庁告示第14号平成11年2月22日）」を告示した。ニッケルは毒性について定量的評価を確率するには十分な試験結果がなく、不適切な評価を誘導する可能性があるため監視項目指針値され、毒性評価が固まった時点で環境基準を設定することとなった。またモリブデンも同様に指針値をWHOと同じ0.07mg/l以下とし、引き続き監視を継続することになった。

マンガンについては、WHOでは一日の摂取量が20mgになるまでは、明らかな健康影響が表れないことから、暫定的なガイドラインとして0.5mg/lを定めているが、日本における飲料水基準は、0.05mg/lとしている。

水道施設を含む給水装置については、平成9年の水道法の改正を受け、厚生省生活環境審議会水質管理等専門委員会で、様々な化学物質等への対応という観点から、水質基準の見直し（2）

進められてきた。その結果、水道施設の技術的基準を定める省令（厚生省令第15号平成12年2月23日）により、浄水または浄水処理過程における水に接する資機材等からの有害物質の浸出は、極力少なくすべきであるとし、滞留状態での浸出量が水道水質基準値の10%を超えてはならないとの、基準が設けられた。ステンレス鋼に係わる金属に関しては、六価クロム0.005mg/l、マンガン0.005mg/l、鉄0.03mg/lの基準が規定されている。

2-2. 合金分類 (Alloy classification) に関する動き

EU（欧州共同体）では10年程前より、危険物質による健康影響や環境問題に取り組み、法制化等を実施してきたが、これらの動きに、ステンレス鋼のマーケットに深刻な脅威となることが懸念される。

EUにおける危険物指針(DSD: Dangerous Substance Directive)に関連した危険物調合指針(DPD: Dangerous Preparations Directive)

では、ニッケル金属は、発ガン物質の疑い(ドイツ政府提案では発ガン物質)に分類、ニッケル金属は肌疾患誘起物質に分類、ニッケルを含む重金属は環境に対して毒性もしくは有害である等、ステンレス鋼に関して脅威となる定義がされている。これらは、学術的に裏付けされた証拠無しに、NGO等の圧力により決められているものが多く、ドイツ金属工業界では、金属ニッケルの発ガン性定義に反論するため、動物実験を計画し、EUROFER(欧州鉄鋼連盟)およびISSF(国際ステンレススチールフォーラム)も資金援助することになった。欧米の工業界では、この危険物指針に対して、危険物分類に関係した委員会(BIAC)を作り、現行法令の改正係争を援助する科学的根拠を集め、立法者と議論する戦略を推進している。代表的な委員会には以下のものがある。

SSPG Stainless Steel Producers Group
(EUROFER のステンレス製造会社グループ)

EIMAC European Industry Metals & Alloys Classification Group(Eurometax,
Eurofer 等参画)

BIAC Business&Industry Advisory Committee to the OECD(OECD に対するアドバイザリーコミッティー)

OECDでは、混合物の危険性分類に関して世界的調和システム(Global Harmonization of Classification of Mixtures)を作成すべく活動を展開している。前述したBIACは世界的調和システムにおける危険物分類の作成に影響を持っている。この活動に対して、各工業界からの働きかけにより、いくつかの前向きな結論を得ている。その内容の主なものは、

合金は複合混合物として特別な特性を有するものである。

新しい危険物指針(新DPD)には、合金に関して新たな分類法が必要である。

EU委員会に合金分類の取り扱いに関するコンサルタントを任命し、工業界の提案した4段階の分類法を評価する。

4段階の分類法とは、以下の4つのステップを踏んで評価するものである。

金属成分、物理的・冶金学的性質、有害性データ等の現有するデータを用いて判定

汗(擬似的に製造したもの)や水による腐食、溶出テストなどによる追加的テストによる評価・判定

合金に特定した腐食テストもしくは動物を模擬したテストによる判定

人体への影響を評価できない場合に、例外的に、的確な条件による動物実験による判定

欧州ステンレス工業界(SSPG)では、EUの危険物分類に対し、ニッケルアレルギーを誘発する鋼種は硫黄を含有し、汗による溶出速度の早いSUS303のみであること、他のステンレス鋼ではアレルギーは起きないこと、ステンレス鋼の溶接時におけるヒュームも問題ないこと、ドイツにおける動物実験ではステンレス鋼によるガン発生は見られないこと、と言った種々の反論データを蓄積している。

今後、合金分類の定義を含む新たな危険物指針(新DPD)の設定は2002年まで、合金分類に必要な研究は2005年まで継続して検討されると思われ、ステンレス製造企業が、この問題を全世界レベルで共有化することが重要であると考ええる。

3. 過去における新聞報道や調査実施例

ステンレス製品からのニッケルを含む金属の水への浸出に関しては、国内で4件^{1)、3)-5)}、海外では5件⁶⁾⁻¹⁰⁾の調査結果が報告されている。

日本国内では、ステンレス製器具および食器からの金属の浸出が、1983年および1996年に報告されている。これらは食品衛生上の懸念から国立衛生研究所⁵⁾および大学⁴⁾で調査されたものであり、食品衛生法に定める溶出溶媒(4%酢酸溶液)を用いたSUS304からの浸出金属は、いずれもICP発光分光分析装置では、検出感度以下の量であった。

しかしながら、飲料水関連に関しては、水道法の改正により、厚生省は、給水装置の構造・材質基準(平成9年厚生省令第14号)を制定し、人の健康に影響があることから、給水装置関係実態調査¹⁾(平成10年3月)を行った。この調査におけるSUS316鋼管を用いた試験結果では、厚生省水質基準値(0.01mg/l)を超える0.037mg/lのニッケルの浸出があったことが報告され、新聞²⁾にも報道された。但し、この調査では、サンプルに対する洗浄等の予備処理条件、コンディショニングを含めたテスト条件等、不明な点が多く、その後の追跡調査も不可能となっており、データの信憑性には、甚だ疑問がある。

[検討会の内容]

| 検討会 | 実施日 | 主要な討議事項 |
|-----|----------------|--------------------------|
| 第1回 | 平成12年 4月18日(火) | 分科会活動方法についての討議 |
| 第2回 | 平成12年 5月18日(木) | 情報交換及び分科会活動案の討議 |
| 第3回 | 平成12年 6月12日(月) | ニッケルの環境基準・規制動向等の情報交換 |
| 第4回 | 平成12年 7月12日(水) | 試験方案の検討 |
| 第5回 | 平成12年 8月23日(水) | 試験機関の絞り込み |
| 第6回 | 平成12年 9月20日(水) | 試験機関(千葉県薬剤師会検査センター)との打合せ |
| 第7回 | 平成12年10月25日(水) | 試験水準の最終検討 |
| 第8回 | 平成13年 2月 6日(火) | 試験結果の報告と今後の方針検討 |
| 第9回 | 平成13年 3月22日(木) | 配管に関する追加試験結果報告、最終まとめ討議 |

4. 合金元素浸出評価分科会の活動経緯

ステンレス協会 市場開発技術企画専門委員会では、前述したSUS316鋼管からのニッケルの浸出に関する新聞報道に対し、より正しい条件での調査が必要であると認識し、また、世界的なニッケルの有害性への関心の高まりを受けて、平成12年度の事業計画として、ステンレス鋼の合金元素

浸出評価分科会を平成12年4月に発足させ、平成13年3月まで、計9回の検討会で、試験水準の策定、試験機関の選定、試験結果の評価等を行った。

【合金元素浸出評価分科会の検討の歩み】

合金元素浸出評価分科会における、検討会の内容および参画メンバーは、下表の通り。

5. 浸出試験について

5.1 浸出試験に関する基準について

日本国内における水道施設の技術的基準を定める省令として、以下のものがある。

厚生省告示第45号 資機材等の材質に関する試験基準

(平成12年2月23日告示、同年4月1日施行)

【分科会参画メンバー】

| 役名 | 会社名 | 役職名 | 氏名 |
|-----|-----------|--------------------------------|-------|
| 主査 | NKK | 鉄鋼技術センター次長 | 国定 泰信 |
| 副主査 | 住友金属工業(株) | 参事 ステンレス・チタン技術部 担当次長 | 宇野 秀樹 |
| 委員 | 川崎製鉄(株) | ステンレス特殊鋼セクター室 主査 | 山本 準一 |
| " | 新日本製鐵(株) | ステンレス営業部 ステンレス商品技術グループマネジャー | 高畑 繁則 |
| " | " | 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 | 金子 道郎 |
| " | " | 環境部 地球環境対策グループマネジャー | 古山 輝夫 |
| " | 大同特殊鋼(株) | 研究開発本部特殊鋼研究所高合金研究室 | 清水 哲也 |
| " | 日新製鋼(株) | ステンレス総括部 ステンレス総括チーム 主任部員 | 宇都宮武志 |
| " | 日本金属工業(株) | 技術開発本部研究室 主任 | 浅野 昌樹 |
| " | 日本冶金工業(株) | 技術サービス部 次長 | 池田 克己 |
| " | " | 技術部 部長 | 栗栖 一之 |

給水装置の構造及び材質の基準に関する省令 厚生省告示第 111 号
 (平成9年4月22日告示、同年10月1日施行)
 日本水道協会規格 Z108 水道用資機材 - 浸出試験方法
 (平成12年3月27日規格制定、同年4月1日施行)
 尚、日本水道協会規格Z108は、厚生省告示第45号を受けて規定されたものであり、内容は同じである。諸外国においては、
 英国規格 (British Standard) 7766
 (BS7766 : 1994)
 (平成6年10月15日施行)
 がある。

5.2 試験水準の絞り込み

浸出試験は、ステンレス協会が所持する腐食試験サンプルを使用し、鋼種 SUS304、および平 13 (2001) -9

び316について2種類の表面状態(2Bおよび600番研磨)を有するサンプルにて、厚生省が定めた水道施設の技術的基準を定める省令(厚生省令第15号)を受けた資機材等の材質に関する試験である厚生省告示第45号に準拠したテストを実施した。なお、一部のサンプルについては厚生省告示第111号に準拠した温度、時間でのテストも行った。

又、本試験結果の諸外国への有用性を考慮して、BS7766に準拠した試験も合わせて実施した。

試験水準は、合計25水準(含む空試験2水準)を選定した。さらに給水装置を考慮して、鋼管(材質 SUS316 20A)についても、厚生省告示第45号に準拠した試験を実施した。

なお、試験は第三者機関である(財)千葉県薬剤師会検査センターに委託した。

分析金属および計測手段は次表の通りである。

[分析金属および計測手段]

| | | | | | |
|------|------|---------|---------|------|---------|
| 分析金属 | 鉄 | ニッケル | T-クロム | マンガン | モリブデン |
| 分析方法 | ICP法 | ICP-MS法 | ICP-MS法 | ICP法 | ICP-MS法 |

: トータルクロム (6 価クロム + 3 価クロム)

表 2 浸出試験結果 【単位】 mg/l

| サンプル | 鋼種 | 液温度 | ニッケル | 鉄 | T-クロム | マンガン | モリブデン |
|------|-----|-----|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 鋼板 | 304 | 約23 | 0.0002 ~0.0003 | 0.003 ~0.007 | 0.0005 ~0.0016 | 不検出 | - |
| | | 90 | 不検出 | 0.004 | 0.0023 | 0.0021 | - |
| | 316 | 約23 | 0.0002 ~0.0018 | 0.003 | 0.0005 ~0.0015 | 0.0007 ~0.0009 | 0.0007 |
| | | 90 | 0.0002 ~0.0014 | 0.003 ~0.006 | 0.0016 ~0.0028 | 0.0007 ~0.0016 | 0.0013 ~0.0022 |
| 鋼管 | 316 | 23 | 0.0011 ~0.0029 | | | | |

| | | | | | |
|------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 水道施設の技術的基準を定める省令 | - | 0.03 | 0.005 | 0.005 | - |
| 水質基準および指針値 | 0.01 ^{a)} | 0.3 ^{b)} | 0.05 ^{b)} | 0.05 ^{b)} | 0.07 ^{c)} |

水道施設の技術的基準を定める省令 (水に接する資機材等の浸出液基準) : 厚生省告示
第 15 号 (平成 12 年 2 月 23 日)

^{a)} 厚生省飲料水 要監視項目指針値

^{b)} 厚生省飲料水 基準値

^{c)} 環境庁水質基準 要監視項目

5.3 試験片洗浄

本試験におけるステンレス鋼からの浸出金属イオン濃度は、極めて微量であることから、試験片表面に残存している付着物によって試験結果が影響されることが考えられる。したがって、試験片表面の洗浄は、まず、試験片を特級のアセトン溶液中に浸漬し、10 分間の超音波洗浄を行った (洗浄時間については、洗浄時間を変化させた試料表面の付着物の SEM 観察を行い、付着物が極めて少ないとの観点より、10 分間とした。) つづいて、特級のエタノール中で 1 分間の超音波洗浄を行った。さらに厚生省の告示第 45 号に準拠して、水道水で 1 時間洗い、その後、

(6)

精製水で 3 回洗った。

5.4 試験結果の概要

千葉県薬剤師会検査センターで実施した試験結果を、表 2 に示す。

これらの試験結果の概要は以下の通りである。

(1) 鋼板

厚生省告示 45 号に準拠した試験 (コンディショニング有り、23 、浸出時間 : 3 日間) において、SUS304 及び SUS316 はいずれも各金属元素の浸出イオン濃度が極めて低く

- ステンレス -

厚生省令 15 号の資機材基準値 (Fe、T-Cr、Mn) 及び水質監視項目指針値 (Ni、Mo) をかなり下回る値を示した。比較としてコンディショニング無しの試験も実施したがほぼ同様に良好な結果が得られた。

ここで、コンディショニング無しの SUS316、2B 仕様サンプルのみ Ni の浸出イオン濃度がやや高めの値を示した。但し、その値は指針値の 1/5 程度であった。

B S 7766 に準拠した試験 (24 、浸出時間 : 14 日間 (分析は最終の 24h 浸出液で実施)) においても両鋼はいずれも各金属元素の浸出イオン濃度が極めて低く、浸出溶液を厚生省告示 45 号に変えても同様に良好な結果が得られた。但し、コンディショニング無しの SUS304、2B 仕様サンプルのみ T-Cr の浸出イオン濃度がやや高い値 (基準値の 1/3 程度) を示した。

厚生省告示 45 号に準拠した試験において試験温度と試験時間のみ厚生省告示第 111 号 (90 、16 時間) とした試験では、いずれの鋼種、条件においても T-Cr の浸出イオン濃度が高めの値 (基準値の 1/2 程度) を示した。また、コンディショニング無しの SUS316 では 2B 仕様において Ni の浸出イオン濃度がやや高めの値を示した。但し、その値は指針値の 1/7 程度であった。また、コンディショニング無しの SUS316 は表面仕様にかかわらず Mo の浸出イオン濃度がやや高めの値 (指針値の 1/50 程度) を示した。

以上の結果から、厚生省告示 45 号および B S 7766 に準拠した試験において SUS304 および SUS316 は、コンディショニングの有無にかかわらずいずれも良好な耐浸出性を有することが確認された。

(2) 鋼管

2 種類の SUS316 鋼管 (繰返し数 : 各 2) を用いて厚生省告示 45 号に準拠した試験 (コンディショニング有り、23 、浸出時間 : 16 時間) を実施し、Ni の浸出イオン濃度を測定した。

いずれの鋼管においても Ni の浸出イオン濃度は低く、指針値をかなり下回る値が得られた。また、繰返しによるばらつきも殆ど認められなかった。これまでに得られている試験結果との比較から、試験にあたっては試験前の試験片洗浄を丁寧に行うことが重要であることが示唆された。なお、鋼板の Ni 浸出イオン濃度は鋼管よりも低めの値を示しているが、これは鋼板試験と鋼管試験での比液量の違い (鋼板試験 / 鋼管試験 15) によるものであり、試験片単位面積当たりの浸出量で計算すると両者の値はほぼ同等となる。

6 . 結論

今回の試験結果から、厚生省告示 45 号及び B S 7766 に準拠した試験においては、SUS304 および SUS316 からの Ni、Fe、T-Cr、Mn および Mo (SUS316) の浸出イオン濃度は低く、いずれも資機材基準値、水質監視項目指針値を十分にクリアし得ることを確認した。

【参考資料】

- 1) 給水装置関係技術実態調査報告 平成 9 年度 厚生省受託
平成 10 年 3 月 (財)水道技術研究センター
- 2) 設備産業新聞 平成 10 年 4 月 27 日
- 3) ステンレス溶接鋼管の水質に及ぼす影響 ステンレス協会屋内配管開発小委員会
昭和 50 年 1 月 公害技術研究所
- 4) ガスクロ法によるステンレス製食器により溶出するクロムの挙動の検討 環境中の金属に関する研究 (第 4 報) 昭和 58 年 5 月 金沢大学薬学部
- 5) ステンレス製器具および食器からの金属溶出
平成 8 年 10 月 国立衛生試験所

- 6) Manufacture, Processing and Use of Stainless Steel : A review of the health effects Eurofer report
January 1999 University of Birmingham
- 7) Behavior of Ferritic, Austenitic and Duplex Stainless Steels with different surface finishes in tests for metal release into potable waters based upon the procedure BS7766 : 1994
British Steel plc. Avesta Sheffield
- 8) A study of potential for the migration of Metals from Stainless Steel systems into chloride and hypochlorite bearing waters British Steel plc.
Avesta Sheffield
- 9) Nickel Migration from Chromium-Nickel Stainless Steel exposed to potable water Mannesmannrohren-Werke AG,
- 10) Co-normative research on test methods for materials in contact with drinking water Metallic Materials final report
January 2000 CRECEP, Kiwa, LHRSP,
DVGW/TZW, WRc