

## ステンレス製器具及び食器からの金属の溶出

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
巻/号	383
掲載ページ	p. 170-177
発行年月	1997年6月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## ノート

## ステンレス製器具及び食器からの金属の溶出

(平成8年10月21日受理)

河村 葉子\* 辻 郁子\*  
杉田たき子\* 山田 隆\*

## Migration of Metals from Stainless Steel Kitchenware and Tableware

Yoko KAWAMURA, Ikuko TSUJI, Takiko SUGITA and Takashi YAMADA

(National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga,  
Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan)

The migration of iron (Fe), chromium (Cr), nickel (Ni), lead (Pb) and cadmium (Cd) from stainless steel kitchenware and tableware was investigated. The migration was affected by conditions such as solvent, temperature, etc. It generally increased in the order water < 4% acetic acid < 0.5% citric acid, and at room temperature, 24 hr < 60°C, 30 min < 95°C, 30 min < boiling, 2 hr. The migration test of new and used stainless steel utensils (16 and 19 samples, respectively) was carried out with 4% acetic acid for 30 min at 60°C when the utensils were usually used at a relatively low temperature, and at 95°C when they were used at about 100°C. Fe migration was found in all new utensils (50~1,110 ppb) and in 5 used ones (90~340 ppb), and Cr migration was found in 10 new ones (5~28 ppb) and 3 used ones (5~7 ppb). Migration might decrease with repeated use. Pb migration was found in one used utensil (25 ppb), whereas Ni and Cd migration was not found in any sample. Evaporation residue was less than 11 ppm in all samples. As the migration of metals from stainless steel kitchenware and tableware was very small, it poses no problem as regards food sanitation.

(Received October 21, 1996)

**Key words:** ステンレス stainless steel; 器具 kitchenware; 食器 tableware; 溶出 migration; 金属 metal; 鉄 iron; クロム chromium; ニッケル nickel; 鉛 lead; カドミウム cadmium

## 結 言

ステンレス鋼とは、鉄鋼にクロムを約 12% 以上加えた合金を言う。鉄にクロムを加えると、酸素共存下では合金表面が不動態化しやすくなり、酸化皮膜が安定緻密になる。そのため、ステンレス鋼は耐食性に優れ錆びにくい。

ステンレス鋼には、クロムだけを主な合金元素とする「クロム系ステンレス鋼」と、それに更にニッケルを添加し、非酸化性の酸に対する耐食性を向上させた「クロム-ニッケル系ステンレス鋼」とがある。非常に多種類のステンレス鋼が存在するが、食品と接触して使用される食器、調理器具などには、クロム 12~14% で強磁性

のマルテンサイト系、クロム 15% 以上で強磁性のフェライト系、及びクロム 17~19%、ニッケル 8~10% で常磁性のオーステナイト系の 3 種類がよく用いられる<sup>1)</sup>。

ステンレス製器具及び食器は、このように鉄、クロム及びニッケルを材質としているため、使用に際してこれらの金属が溶出して食品に移行する可能性がある。更に、これらの材質の不純物として、鉛及びカドミウムがステンレスに混入する可能性も否定できない。

鉄及びクロムは必須金属であり、六価のクロムは強い毒性を持つが、金属やその他のイオンの経口摂取による毒性は低い<sup>2),3)</sup>。しかし、それらの過剰摂取は望ましいことではない。一方、ニッケルは日常経口的に摂取される程度の量では、体内に蓄積せず毒性も認められない

\* 国立衛生試験所: 〒158 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

Table 1. Analytical Conditions for Graphite Furnace Atomic Absorption

	Lead		Cadmium		Chromium		Nickel	
Wavelength	217.0 nm		228.8 nm		357.9 nm		232.1 nm	
Heating program								
Dry	150°C	30 sec	150°C	30 sec	150°C	30 sec	150°C	30 sec
Ash	300°C	20 sec	300°C	20 sec	500°C	20 sec	500°C	20 sec
Atomize	1,400°C	3 sec	1,100°C	3 sec	2,500°C	4 sec	2,400°C	4 sec

が、連続大量投与による生長阻害やアレルギー性皮膚炎を引き起こすことが知られている<sup>3),4)</sup>。また、鉛及びカドミウムも有害金属である。

食品衛生法では、ステンレス製品の材質別規格基準は定めていない<sup>5)</sup>。しかし、ステンレス製品から食品や食品擬似溶媒への金属の溶出に関しては、微量の鉄、クロム及びニッケルが溶出するという報告がある<sup>6)~10)</sup>。しかし、溶出試験法についての検討はほとんど行われておらず、我が国におけるステンレス製品からの金属の溶出に関する報告も極めて少ない。

そこで、まずステンレス製品からの鉄、クロム、ニッケル、鉛及びカドミウムの溶出について、溶出溶媒及び溶出条件の影響を検討した。次に、それらをもとに溶出試験法を設定し、市販及び使用中のステンレス製品からの金属の溶出について調査を行った。更に、表面の塗布物や大量の金属の溶出等のチェックのため、蒸発残留物の測定を行ったので、以上について報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

#### 1) 溶出条件の検討用試料

都内で購入したステンレス製フォーク（組成：Cr 18% 及び Ni 8%，表面積：18 cm<sup>2</sup>）及びステンレス製ミルクパン（組成：Cr 18% 及び Ni 8%，表面積：410 cm<sup>2</sup>，容量：0.66 L）。

#### 2) 市販ステンレス製品

都内で購入したボール、スプーン、ナイフ、フォーク、プリンカップ、なべ、ケトル、ティーポット、魔法瓶などのステンレス製品 16 検体。

#### 3) 使用中のステンレス製品

各家庭で半年～15年間使用した計量カップ、シェーカー、バット、ボール、密閉容器、ナイフ、フォーク、スプーン、なべ、電気ポット、魔法瓶などのステンレス製品 19 検体。

### 2. 試薬

酢酸：精密分析用、片山化学工業(株)製

クエン酸：試薬特級、和光純薬工業(株)製

鉄、ニッケル、クロム、鉛及びカドミウム標準液：原子吸光分析用 1,000 ppm 溶液（和光純薬工業(株)製）を、試験溶液と同じ溶出溶媒を用いて希釈し調製した。

水：MILLI-Q SP（Millipore 社製）により製造した

超純水。

### 3. 装置

フレームレス原子吸光測定装置：原子吸光光度計 AA-660，グラファイトファーネスアトマイザー GFA-4A，(株)島津製作所製

ICP 発光分光分析装置：ICAP-61，Thermo-Jarrell Ash 社製

小型恒温チャンバー：ST-120，タバイエスベック(株)製

ホットプレート：NHP-45，Iuchi 社製

### 4. 金属測定法

試験溶液中のクロム、ニッケル、鉛及びカドミウムの含量はフレームレス原子吸光光度法、鉄の含量は ICP 発光分光法により測定した。

#### 1) フレームレス原子吸光測定条件

測定条件を Table 1 に示した。

#### 2) ICP 測定条件

高周波出力：1.1 kW

反射波：5 kW 未満

プラズマ観測高：コイル上 16 mm

分析線波長：259.94 nm

### 5. 溶出条件の検討

溶出溶媒として、水、4% 酢酸及び 0.5% クエン酸の 3 種類を用いた。フォークの場合は、表面積当たり 2 mL の溶出溶媒 (36 mL) をネスラー管にとり、試験温度に加熱した後、洗浄したフォークを浸漬して密栓した。暗所室温 24 時間、60°C 30 分間及び 95°C 30 分間に放置して溶出を行った後、試料を取り出し、溶出液を試験溶液とした。

ミルクパンは洗浄した後、水、4% 酢酸、0.5% クエン酸の 3 種類の溶出溶媒を用い、95°C 30 分間及び煮沸 2 時間で溶出を行った。95°C の場合は、満杯となる溶出溶媒 (0.66 L) を 95°C に加熱して試料に満たし、ガラス板でふたをして 95°C の恒温チャンバー内に 30 分間放置した後、ビーカーに移し試験溶液とした。また、煮沸の場合には、国際標準規格 (ISO) 二次案に従い、満杯時の 2/3 にあたる 0.44 L の溶出溶媒を試料に注ぎ、ガラス板でふたをしてホットプレート上で加熱した。時々かくはんしながら、2 時間緩やかな沸騰を続けた後ビーカーに移し、冷後溶出溶媒を加えて 0.66 L に定容

Table 2. Effect of Test Conditions on Migration of Metals from Desert Fork

Solvent	Fe (ppb)			Cr (ppb)			Ni (ppb)			Pb (ppb)			Cd (ppb)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Water	50 ± 40	50 ± 30	nd	nd	6 ± 1	15 ± 1	nd	nd	15 ± 1	nd	15 ± 1	nd	nd	nd	nd
4% Acetic acid	520 ± 10	860 ± 10	860 ± 90	5 ± 0	8 ± 1	21 ± 8	nd	nd	15 ± 1	nd	15 ± 1	nd	nd	nd	nd
0.5% Citric acid	830 ± 270	840 ± 10	830 ± 10	20 ± 3	20 ± 3	39 ± 3	19 ± 1	19 ± 1	33 ± 1	nd	33 ± 1	nd	nd	nd	nd

Each value represents the mean ± SD ( $n=2\sim3$ ).

Test conditions: I room temp. for 24 hr, II 60°C for 30 min, III 95°C for 30 min

Determination limit: Fe 50 ppb, Cr 5 ppb, Ni 15 ppb, Pb 10 ppb, Cd 0.5 ppb

Table 3. Effect of Test Conditions on Migration of Metals from Milk Pan

Solvent	Fe (ppb)			Cr (ppb)			Ni (ppb)			Pb (ppb)			Cd (ppb)		
	III	IV	IV	III	IV	IV	III	IV	IV	III	IV	III	IV	IV	
Water	120 ± 20	810 ± 110	nd	nd	13 ± 4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
4% Acetic acid	1,110 ± 90	2,080 ± 190	24 ± 1	24 ± 1	78 ± 20	nd	25 ± 4	25 ± 4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
0.5% Citric acid	1,130 ± 10	2,180 ± 100	36 ± 3	36 ± 3	122 ± 31	22 ± 0	30 ± 11	30 ± 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	

Each value represents the mean ± SD ( $n=2\sim3$ ).

Test conditions: III 95°C for 30 min, IV boiling for 2 hr

Determination limit: Fe 50 ppb, Cr 5 ppb, Ni 15 ppb, Pb 10 ppb, Cd 0.5 ppb

し試験溶液とした。

## 6. 製品の溶出試験法

試料は表面積と容量を測定した後、洗浄した。溶出溶媒として4%酢酸を用い、比較的低温で使用される食器、バット、容器などは60℃ 30分間、100℃付近で使用されるプリンカップ、なべ、ケトルなどは95℃ 30分間の溶出条件で溶出を行った。溶液を満たすことができる試料の場合は、試験温度に加温した4%酢酸で満たし、専用のふた又はガラス板でふたをして溶出を行い、ガラスビーカーに移して試験溶液とした。また、溶液を満たすことができない試料の場合は、表面積1cm<sup>2</sup>当たり2mLの4%酢酸をネスラー管にとり、試験温度に加温した後試料を浸漬した。密栓をして溶出を行った後、試料を取り除き試験溶液とした。ただし、魔法瓶及び電気ポットは95℃の4%酢酸を注入し、密栓して30分間放置したものを試験溶液とした。それぞれの試験溶液について、金属含量を測定し、また食品衛生法の蒸発残留物試験法<sup>5)</sup>に従い蒸発残留物量を測定した。なお、測定結果は試験溶液中の濃度で示すとともに、計算により求めた表面積当たりの溶出量も併記した。

### 結果及び考察

#### 1. 試験溶液中の金属の測定

ステンレス製品から溶出する可能性がある金属として、鉄、クロム、ニッケル、鉛及びカドミウムの5種類を測定対象とした。これらの金属はフレイムレス原子吸光度法により測定したが、鉄については測定値のばらつきが大きいため、ICP発光分光法により測定した。

試験溶液中の各金属の定量限界は、鉄50ppb、クロム5ppb、ニッケル15ppb、鉛10ppb、カドミウム0.5ppbであった。

#### 2. 溶出条件の検討

ステンレス製品からの金属の溶出試験については、食品衛生法で材質別規格が定められておらず、溶出試験法も設定されていない。一方、他の材質については、ガラス、陶磁器及びホウロウ引き製品と合成樹脂、ゴム製品及び金属缶で異なる方法を採用している。溶出条件は、前者では常温で暗所に24時間静置であるが、後者では60℃ 30分間、ただし使用温度が100℃を超える場合には95℃ 30分間である。また、ISO二次案(1982年)<sup>11)</sup>では、煮沸して使用する試料については沸騰させながら100℃ 2時間としている。一方、溶出溶媒は、食品衛生法の金属類の溶出においては一般には4%酢酸が用いられるが、金属缶では0.5%クエン酸が用いられる。また、蒸発残留物については、器具は4%酢酸、容器包装では内容食品に応じて、油脂及び脂肪性食品では*n*-ヘプタン、酒類では20%エタノール、それ以外の食品でpH5を超えるものは水、pH5以下のものでは4%酢酸が用いられる。

そこで、溶出溶媒として4%酢酸、水及び0.5%クエン酸の3種類とし、溶出条件は比較的低温で使用される試料と100℃付近で使用される試料に分けて検討を行った。

##### 1) 比較的低温で使用される場合

試料としてフォークを用いた。溶出条件としては、室温24時間、60℃ 30分間、更に高温である95℃ 30分間の3種類とし、溶出溶媒と組み合わせた9条件における鉄、クロム、ニッケル、鉛及びカドミウムの溶出結果をTable 2に示した。

鉄は、水での溶出量は50ppb程度であるが、4%酢酸及び0.5%クエン酸では520~860ppbで水の10倍以上を示した。一方、溶出条件については、室温24時間で4%酢酸がやや低かったが、それ以外ではほとんど差はみられなかった。

クロムは、0.5%クエン酸での溶出量が20~39ppbと最も多く、4%酢酸では5~21ppb、水ではnd~15ppbであった。一方、溶出条件については、95℃ 30分間で最も溶出量が多く、次いで60℃ 30分間であり、室温24時間では最も低かった。

ニッケルも、0.5%クエン酸での溶出量が最も高く19~33ppbであり、水及び4%酢酸ではいずれも15ppb又はそれ以下と低かった。一方、溶出条件については、室温24時間と60℃ 30分間はほぼ等しく、95℃ 30分がやや高かった。

今回使用したフォークでは、鉛及びカドミウムはいずれの条件においても溶出しなかった。

##### 2) 100℃付近で使用される場合

試料としてミルクパンを用いた。溶出条件としては95℃ 30分間と煮沸2時間の2条件とし、溶出溶媒と組み合わせた6条件における溶出結果をTable 3に示した。

溶出溶媒の影響については、溶出温度にかかわらず、フォークの場合とほぼ同じ結果が得られた。

一方、溶出条件については、鉄は、煮沸2時間の方が95℃ 30分間よりも溶出量が多く、4%酢酸及び0.5%クエン酸では約2倍、水では約7倍であった。クロムは、煮沸2時間では95℃ 30分間の場合の3倍以上、ニッケルでも約1.5倍の溶出がみられた。

なお、今回使用したミルクパンにおいては、フォークと同様に、いずれの溶出条件でも鉛及びカドミウムの溶出は認められなかった。

#### 3. 溶出試験条件の設定

溶出溶媒としては、0.5%クエン酸の溶出力が高いが、鉄では4%酢酸とほぼ同等であり、ニッケル及びクロムでも数倍以内であった。一方、ステンレス製品は、クエン酸を含む果実類よりも食酢が使用される方が多く、溶出溶媒として4%酢酸を使用する方が使用実態に即していると考えられた。また、クエン酸は揮発

Table 4. Migration Test of Stainless Steel Tableware and Cooking Utencils on the Market

Sample	Contents		Surface area		Solvent vol. (L)	Test condition	Fe		Cr		Ni		Pb		Cd		Evap. residue	
	Cr (%)	Ni (%)	area (cm <sup>2</sup> )	area (cm <sup>2</sup> )			ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ b)	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ b)	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ b)	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ b)	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ b)	ppm <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ b)
Bowl 1	18	0	818	3.00	3.00	60°C 30 min	570	2.09	12	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	11
Bowl 2	18	0	464	1.30	1.30	60°C 30 min	730	2.05	13	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2	6
Bowl 3	18	0	308	0.75	0.75	60°C 30 min	50	0.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Table spoon	18	10	46	0.092	0.092	60°C 30 min	140	0.28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Table knife	13	0	72	0.144	0.144	60°C 30 min	70	0.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Table fork	18	0	42	0.084	0.084	60°C 30 min	120	0.24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dessert fork	18	8	18	0.036	0.036	60°C 30 min	860	1.72	8	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pudding cup	18	8	91	0.11	0.11	95°C 30 min	60	0.07	5	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bowl 4	18	0	656	2.40	2.40	95°C 30 min	700	2.56	15	0.05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Milk pan	18	8	410	0.66	0.66	95°C 30 min	1,110	1.79	24	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sauce pan	18	0	752	2.10	2.10	95°C 30 min	750	2.09	22	0.06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	8
Cook pot	18	8	1,018	3.00	3.00	95°C 30 min	680	2.00	18	0.05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6	18
Kettle 1	18	8	798	2.40	2.40	95°C 30 min	510	1.53	20	0.06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	9
Kettle 2	18	8	686	2.50	2.50	95°C 30 min	130	0.47	12	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4	15
Tea pot	18	8	371	0.58	0.58	95°C 30 min	170	0.27	15	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Thermos bottle	18	8	238	0.34	0.34	95°C 30 min	280	0.40	28	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4	6

Test solvent: 4% acetic acid

Determination limit in test solution: Fe 50 ppb, Cr 5 ppb, Ni 15 ppb, Pb 10 ppb, Cd 0.5 ppb, Evaporation residue 1 ppm

a): Concentration in test solution

b): Migration amount per surface area

性であるため、溶出液を蒸発残留物試験に用いることができない。そこで、溶出溶媒としては4%酢酸を用いることとした。

一方、溶出条件としては、比較的低温で使用する器具については、短時間で溶出量も多い60°C 30分間放置を用い、高温で使用する器具については、煮沸2時間の方が溶出量が多いが数倍以内の差であり、また実際の使用実態、操作のはん雑さ、再現性などを考慮し、95°C 30分間を用いることとした。

また、これらの溶出条件を適用する区分について、食品衛生法では使用温度が100°Cを超える場合と100°C以下で分けている。しかし、本報告では実際の使用温度に近い溶出条件を適用することとし、100°C付近で使用される製品には95°C 30分間の溶出試験を適用した。

#### 4. 市販品の溶出試験

市販ステンレス製品16検体を試料とした。4%酢酸を溶出溶媒として、比較的低温で使用される7検体については60°C 30分間、100°C付近で使用する9検体については95°C 30分間で溶出試験を行った。ただし、大きさは異なるが同じ製造元で、材質も同じと考えられるボール3個については、通常は比較的低温で使用されるが、熱湯を注いで使用されることもあることから、No. 1 (大) 及び2 (小) は60°C、No. 4 (中) は95°Cで溶出試験を行った。得られた試験溶液中の金属及び蒸発残留物を測定し、その結果をTable 4に示した。

鉄は、16検体すべてから溶出が認められ、60°C 30分間溶出の7検体では50~860 ppb (平均360 ppb)、95°C 30分間溶出の9検体では60~1,110 ppb (平均480 ppb)であった。後者の溶出の方がやや高いがほぼ同程度であり、また、ボールNo. 1, 2及び4は、溶出条件が異なるにもかかわらず、各々570, 730及び700 ppbと近い溶出量を示した。鉄の溶出においては、溶出条件の検討で示されたように、60°Cと95°Cという溶出温度の相違による影響はほとんどみられなかった。これらの鉄の溶出量は、Kuligowskiら<sup>9)</sup>の5%酢酸、煮沸5分で0.22~2.85 mg/kgという報告と近似した結果であった。

クロムは、60°C 30分間溶出の7検体のうち3検体から8~13 ppb (平均11 ppb)、一方、95°C 30分間溶出の9検体すべてから5~28 ppb (平均18 ppb)の溶出が認められた。後者の溶出頻度及び溶出量が高いのは、製品の材質上の相違よりも溶出温度が高いことによるものと推定された。これらのクロムの溶出量は、大久保ら<sup>8)</sup>の4%酢酸、煮沸10分間で12及び29 ppb、室温24時間で2.2及び4.9 ppb、室温10分間で0.04~3.6 ppb、Kumarら<sup>10)</sup>の5%酢酸、煮沸1時間で0.03及び0.07 µg/mLと、溶出条件の相違を考慮に入ればほぼ一致した結果であった。

ニッケルは、16検体のいずれからも溶出は認められ

なかった。Table 4に示すように、製品のニッケル含量は0~10%で、クロム含量13~18%のほぼ1/2以下であり、しかも検出限界が15 ppbとクロムより高いことから検出されなかったものと思われる。しかし、溶出条件の検討においても示されたように、更に厳しい溶出条件であれば、溶出が認められたであろう。Christensenら<sup>7)</sup>はpH 3.5塩酸、煮沸80分間で1.1~38.7 µg/L、Kumarら<sup>10)</sup>は5%酢酸、煮沸1時間で0.013~0.036 µg/mL溶出したことを報告している。

鉛及びカドミウムについては、16検体のいずれからも溶出は認められなかった。

蒸発残留物は、16検体中7検体で検出され、2~7 ppm (平均4 ppm)と低い値を示し、ステンレス製品からの不揮発性物質の溶出はほとんどみられなかった。

#### 5. 使用中の製品の溶出試験

ステンレス製品の長期間の使用によって生ずる表面の損傷などが、金属や蒸発残留物の溶出に与える影響を調べるため、各家庭で使用中のステンレス製品19検体を試料として溶出試験を行った。溶出溶媒として4%酢酸を用い、比較的低温で用いる13検体については60°C 30分間、100°C付近で用いる6検体については95°C 30分間の溶出試験を行い、結果をTable 5に示した。

鉄は、19検体中5検体から90~340 ppb (平均210 ppb)の溶出が認められた。新品では全検体から検出されたのに対し、検出頻度、検出値ともに低かった。

クロムは、19検体中3検体から5~7 ppb (平均6 ppb)の溶出が認められた。クロムも鉄と同様に新品と比較して検出頻度、検出値ともに低かった。

Kumarら<sup>10)</sup>は同一製品の繰り返し溶出により、鉄、クロム及びニッケルの溶出量が減少することを報告している。使用中の製品では表面の損傷などによる増加よりも、繰り返し使用による溶出の減少の影響が大きく、溶出量が低下したものと推定された。

鉛は、電気ポット1検体のみから25 ppb検出された。由来は不明であるが、毎日水道水を入れて沸騰させて使用していたことから、水道水中の微量の鉛が水垢とともに蓄積していた可能性も考えられた。

ニッケル及びカドミウムは、新品の場合と同様に、使用中の製品19検体のいずれからも溶出は認められなかった。

蒸発残留物は、19検体中6検体で2~11 ppm (平均4 ppm)であった。蒸発残留物は新品とほぼ同様の検出率、検出値であった。ただし、シェイカーについては11 ppmと他の検体よりかなり高かった。これはシェイカーの使用時の付着物が洗浄後も残存し、酸により溶出したものと考えられた。

以上のように、使用中のステンレス製品の金属の溶出及び蒸発残留物は、新品と同様かそれ以下であり、使用

Table 5. Migration Test of Used Stainless Steel Tableware and Cooking Utensils

Sample	Period used (year)	Surface area (cm <sup>2</sup> )	Solvent vol. (L)	Migration condition	Fe		Cr		Ni		Pb		Cd		Evap. residue	
					ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ppb <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ppm <sup>a)</sup>	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Cup	3	135	0.20	60°C 30 min	90	0.13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Shaker	5	146	0.22	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11	17
Cooking tray 1	15	526	0.92	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2	3
Cooking tray 2	15	526	0.92	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bowl 1	8	383	0.98	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bowl 2	15	297	0.72	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Receptacle 1	10	289	0.60	60°C 30 min	150	0.31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Receptacle 2	10	187	0.16	60°C 30 min	160	0.14	7	0.006	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	3
Receptacle 3	15	273	0.35	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Receptacle 4	15	422	0.70	60°C 30 min	nd	nd	7	0.011	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Table knife	15	72	0.144	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Table fork	10	48	0.096	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Table spoon	15	32	0.064	60°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sauce pan 1	2	434	0.91	95°C 30 min	290	0.61	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2	6
Sauce pan 2	4	522	1.30	95°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sauce pan 3	6	554	1.40	95°C 30 min	nd	nd	5	0.013	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cook pot	4	804	2.50	95°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2	6
Electric pot	0.5	637	2.10	95°C 30 min	340	1.12	nd	nd	nd	nd	25	0.080	nd	nd	3	10
Thermos bottle	6	178	0.48	95°C 30 min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Test solvent: 4% acetic acid

Determination limit in test solution: Fe 50 ppb, Cr 5 ppb, Ni 15 ppb, Pb 10 ppb, Cd 0.5 ppb, Evaporation residue 1 ppm

a): Concentration in test solution

b): Migration amount per surface area



により生ずる金属表面の損傷による溶出の増加は認められなかった。

#### 6. 溶出量の表示について

製品からの溶出量は、試験溶液中の濃度 (ppb) で示すとともに、試料の表面積あたりに換算した値 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) でも示した (Table 4 及び 5)。

食品衛生法のガラス、陶磁器及びホウロウ引き製品では、深さが 2.5 cm 以上の場合は試料に満たした試験溶液中の濃度で示し、2.5 cm 未満又は液体を満たせないもの場合には表面積あたりの溶出量で示している。また、合成樹脂などでは、表面積  $1\text{ cm}^2$  当たり 2 mL の割合で調製した試験溶液中の濃度で示している。

液体を満たせる試料では、同じ表面積でも容器の形状により満たせる液量が異なるため、同一素材で同一表面積でも試験溶液中の濃度は異なることになる。実際の使用状況に基づいた試験溶液中の濃度で表示をするのか、試料の形状に依存しない表面積あたりの濃度で表示するのか、それぞれ一長一短があり選択は難しい。今回試験した試料については、得られた結果を比較しても、いずれかでなければならないという必然性は認められなかった。しかし、測定値の互換性を考えると、液体を満たせる試料の溶出試験においては、表面積及び容量が併記される必要があろう。

#### 結 論

ステンレス製品からの金属の溶出条件について検討を行ったところ、鉄、クロム及びニッケルの溶出が認められ、溶出溶媒は、ほぼ水 < 4% 酢酸 < 0.5% クエン酸、溶出条件は室温 24 時間 < 60°C 30 分間 < 95°C 30 分間 < 沸騰 2 時間の順に溶出量が高くなった。

製品の溶出試験では、溶出溶媒として 4% 酢酸を用い、比較的低温で使用するものは 60°C 30 分間、100°C 付近で使用するものは 95°C 30 分間で溶出を行った。

市販品及び使用中のステンレス製品について調査を行ったところ、市販品においては、鉄は 16 検体すべてから 50~1,110 ppb、クロムは 16 検体中 10 検体から 5~28 ppb 検出したが、ステンレス鋼の重要な構成成分であるにもかかわらず、溶出量は極めて低かった。

また、使用中のステンレス製品では、鉄は 19 検体中 5 検体から 90~340 ppb、クロムは 19 検体中 3 検体から 5~7 ppb であり、新品のステンレス製品より、検出頻度、検出値ともに更に低く、繰り返し使用による金属溶出の低下が示唆された。また、鉛は使用中の製品 1 検体から 25 ppb と微量検出されたのみであった。

一方、カドミウムとニッケルは市販品、使用中のステンレス製品のいずれからも検出されず、蒸発残留物は新品、使用中のステンレス製品ともに少なかった。

以上のように、ステンレス製品においては、有害性金属であるニッケル、鉛及びカドミウムの溶出はほとんど認められず、溶出が認められた鉄及びクロムについても溶出量が低く、しかも必須金属であることから、食品衛生上特に問題はないと考えられた。

#### 文 献

- 1) 佐多敏之, 田中良平, 西岡篤夫: “工業材料” p. 79~80 (1985) 森北出版。
- 2) 木村正己, 小野 哲, 和田 攻訳: “環境汚染物質の生体への影響 2 クロム・バナジウム” p. 42~43 (1977) 東京化学同人。
- 3) 千葉百子, 鈴木和夫編: “健康と元素—その基礎知識—” p. 40~43, p. 52~53 (1996) 南山堂。
- 4) 長橋 捷, 和田 攻訳: “環境汚染物質の生体への影響 3 ニッケル” p. 85~98 (1977) 東京化学同人。
- 5) 厚生省生活衛生局食品保健課・乳肉衛生課・食品化学課 監修: “食品衛生小六法” 平成 8 年版, p. 1,202 (1996) 新日本法規。
- 6) Titus, A. C., Elkins, H. B., Finn, H. G., Fairhall, L. T., Drinker, C. K.: J. Ind. Hyg. 12, 306~313 (1930) [Chem. Abstr. 25, 1,002 (1931)].
- 7) Christensen, O. B., Moller, H.: Contact Dermatitis 4, 343~346 (1978).
- 8) 大久保 登, 加藤 隆, 越田恭子, 宮崎元一: 衛生化学 29, 383~388 (1983).
- 9) Kuligowski, J., Halperin, K. M.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. 23, 211~215 (1992).
- 10) Kumar, R., Srivastava, P. K., Srivastava, S. P.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 53, 259~266 (1994).
- 11) International Organization for Standardization: ISO/TC 107/SC6N (1982).