

Impressum

Gebrauchssicherheit von Edelstahl Rostfrei
Reihe Mensch und Umwelt, Band 1
Zweite Auflage, 2002
© Euro Inox

Herausgeber

Euro Inox
Sitz: 241, route d'Arlon, 1150 Luxemburg, Luxemburg
Tel. +352 26 10 30 50, Fax +352 26 10 30 51
Büro Brüssel: Diamant Building, Bd. A. Reyers 80
1030 Brüssel, Belgien
Tel. +32 2 706 82 67, Fax +32 2 706 82 69
E-mail info@euro-inox.org, Internet www.euro-inox.org

Author

Pierre-Jean Cunat, Brüssel
Die Veröffentlichung basiert auf dem Vortrag
"Safe Stainless Steel" anlässlich der Tagung
"Stainless Steel '99 – Science and Market",
– Chia Laguna, Italien, 6. – 9. Juni 1999

Inhalt

1	Einleitung	2
2	Der Werkstoff Edelstahl Rostfrei	2
3	Der Begriff der Gebrauchssicherheit	2
4	Metalle als Spurenelemente	3
4.1	Chrom	3
4.2	Nickel	4
5	Der Risikobegriff	4
5.1	Edelstahl Rostfrei bei Hautkontakt	5
5.2	Edelstahl Rostfrei in Lebensmittelanwendungen	7
5.3	Verhalten nichtrostender Stähle im Kontakt mit Trinkwasser	8
6	Schlußfolgerung	9
	Literatur	10

Die in dieser Broschüre enthaltenen Informationen vermitteln Orientierungshilfen. Gewährleistungs- und Schadenersatzansprüche können hieraus nicht abgeleitet werden. Nachdrucke, auch auszugsweise, sind nur mit Genehmigung des Herausgebers gestattet.

Bildnachweis:

Christian Carleer

1 Einleitung

Nichtrostende Stähle werden in einer großen Bandbreite von Anwendungen eingesetzt, z.B. bei Küchengeräten, Spülen, in der Lebensmittelindustrie, in Krankenhausausrüstungen und medizinischen Geräten, Implantaten usw.. Maßgeblich hierfür ist die Erkenntnis, daß die hierfür eingesetzten Sorten gesundheitlich unbedenklich sind.

2 Der Werkstoff Edelstahl Rostfrei

Nichtrostende Stähle, auch bezeichnet als rost-, säure- und hitzebeständige (RSH)-Stähle, Edelstahl Rostfrei oder Inox-Stähle, sind als Eisenlegierungen mit mindestens 10,5 % Chrom und max. 1,2 % Kohlenstoff definiert.

Zu den wichtigsten Eigenschaften der nichtrostenden Stähle gehört ihre Korrosionsbeständigkeit. Ursächlich hierfür ist eine Passivschicht, die als Barriere zwischen der Legierung und den sie umgebenden Medien fungiert. Die Passivschicht ist undurchlässig und unlöslich. Bei Beschädigung stellt sie sich unter dem Einfluss von Sauerstoff selbständig wieder her.

Für die Bildung und Aufrechterhaltung der Passivschicht spielt Chrom eine entscheidende Rolle. Weitere Elemente können die Passivschichtbildung unterstützen, allerdings kann kein anderes Element alleine die besonderen Eigenschaften nichtrostender Stähle erzeugen.

Wird der Chromgehalt von 10,5 % auf 18 % erhöht, wie es üblicherweise bei den austenitischen nichtrostenden Stählen der Fall ist, erhöht sich die Beständigkeit des Passivfilms erheblich. Nickel ist an der Bildung der Passivschicht nicht unmittelbar beteiligt, fördert jedoch die Repassivierung, insbesondere in reduzierender Umgebung.

Molybdän stabilisiert in Verbindung mit Chrom die Passivschicht gegenüber Chloriden. Es verbessert die Beständigkeit gegenüber Lokalkorrosion (Loch- und Spaltkorrosion) in neutralen und sauren Chloridlösungen.

3 Der Begriff der Gebrauchssicherheit

Alle Stoffe, die im Übermaß in den Körper aufgenommen werden oder auf ihn einwirken, haben negative Auswirkungen. Dies gilt für die gesamte Nahrungsmenge, einzelne Nahrungsbestandteile, Medikamente, metallische Spurenelemente und sogar Vitamine. Zu erinnern ist an die Aussage von Paracelsus (1493 – 1541), die auch heute unverändert gilt: "Was ist ungiftig? – Alles ist giftig. Nur die Dosis macht etwas ungiftig."

Dieser Definition folgend, ist keine Substanz a priori toxisch. Ferner ist zu beachten, daß die toxikologische Bewertung im Falle metallischer Legierungen stark von der Wertigkeit des Metalls abhängt.

4 Metalle als Spurenelemente

In der Umwelt kommen alle Metalle in geringen Mengen als natürliche Bestandteile vor. Die meisten von ihnen sind für das Gedeihen von Pflanzen und Tieren ebenso wie für die menschliche Gesundheit unentbehrlich. Für viele von ihnen wurde das Verhältnis von Dosis zu Reaktion entsprechend einem Kontinuum von Mangel über ausreichende Zufuhr bis hin zur Zufuhr im Überschuss mit Toxizitätsrisiko definiert (Abb. 1).

Von diesem Konzept ausgehend, wurden verschiedene metallische Bestandteile oder Spurenelemente als essentiell erkannt. Die Haupt-Kriterien für die Feststellung des essentiellen Charakters von Metallen und metallischen Bindungen lauten:

- Das Metall oder die metallische Verbindung muß in Boden oder Wasser vorhanden sein.
- Das Metall oder die metallische Verbindung muß in der normalen Ernährung anzutreffen sein.
- Das Metall oder die metallische Verbindung muß in Körpergewebe oder -flüssigkeiten enthalten sein.
- Die chemische Substanz muß mit einer biologischen oder metabolischen Aktivität in Zusammenhang stehen.

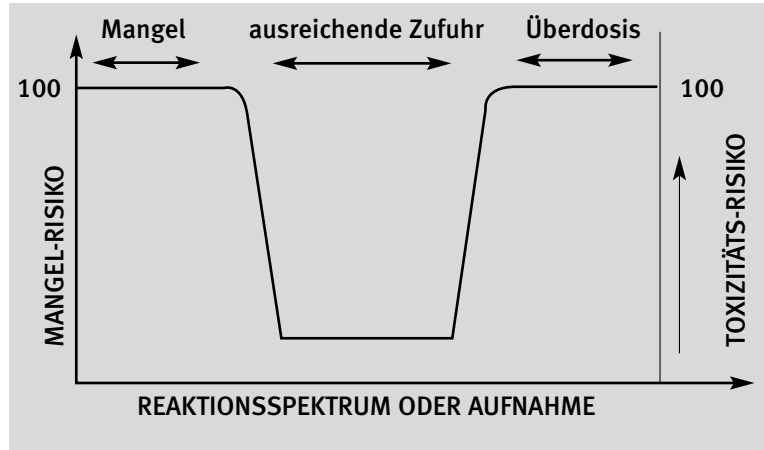


Abb.1: Typische Dosis -Reaktions-Kurve für ein essentielles Spurenelement.

4.1 Chrom

Chrom ist das 24. Element im Periodensystem. Es ist zwischen Vanadium und Mangan angesiedelt und hat ein Atomgewicht von 52. Mit einem Gehalt von 400 ppm in der Erdkruste steht Chrom in der Reihenfolge der mengenmäßig häufigsten Elemente an 13. Stelle.

Chrom kann in verschiedenen Wertigkeiten vorliegen:

- in metallischer Form (Wertigkeit 0),
- in dreiwertiger Form (Cr III) und,
- in sechswertiger Form (Cr VI)

Dreiwertiges Chrom (Cr III) kommt in der natürlichen Umgebung vor und ist ein essentielles Spurenelement. Es wird vom menschlichen Organismus benötigt, um die Wirkung von Insulin auf das Körpergewebe zu unterstützen, welche die Verwertung von Glucose, Protein und Fett ermöglicht (1,2,3,). In der Literatur sind Fälle von Chrommangel beschrieben,

die zu einer Beeinträchtigung der Glucoseverträglichkeit führten und die durch Zufuhr von Chrom mit der täglichen Nahrung ausgeglichen wurden. Da dreiwertiges Chrom (Cr III) ein essentieller Nahrungsbestandteil ist, wird für Erwachsene eine tägliche Aufnahme von 50-500µg von Cr III empfohlen. Selbst in sehr großen Mengen wird dreiwertiges Chrom (Cr III) nur äußerst schwach toxisch.

Chrom als reines Metall hat keine negativen Auswirkungen.

Akute und chronische Toxizität liegt bei Chrom im wesentlichen bei sechswertigen Verbindungen (Cr VI) vor. Bei oraler Aufnahme würde lösliches sechswertiges Chrom zu dreiwertigem Chrom reduziert, bevor es im Verdauungskanal aufgenommen wird.

In Gebrauchsgegenständen oder Ausrüstungen für die Nahrungsmittelverarbeitung liegt Chrom in dreiwertiger Form vor, so daß keinerlei Toxizität zu erwarten ist. Es ist nicht nur unbedenklich, sondern sogar gesundheitlich förderlich.

4.2 Nickel

Nickel ist das 28. Element im Periodensystem. Es ist zwischen Kobalt und Kupfer angesiedelt. Als metallisches Element gehört es – ebenso wie Eisen und Kobalt – zu den “Übergangsmetallen” (Gruppe VIII) und hat ein Atomgewicht von 59. Mit einem Gehalt von 80 ppm an der Erdkruste steht es in der Reihenfolge der am häufigsten vorkommenden Metalle an 24. Stelle.

Der essentielle Charakter von Nickel bei der Ernährung von Tieren ist nachgewiesen (4,5). In der menschlichen Ernährung ist Nickel allgegenwärtig, was es schwierig macht, seinen essentiellen Charakter für den Menschen festzustellen. Nielsen (6) schlägt vor, den menschlichen Bedarf mit 50 µg/kg Nahrung anzusetzen.

Eine Sensibilisierung der Haut durch die Aufnahme von Nickelverbindungen mit der Nahrung ist ausgeschlossen, jedoch haben einige Forscher gezeigt, daß mit der Nahrung aufgenommenes Nickel bei bereits sensibilisierten Personen zur Verschlimmerung von Handekzemen führen kann. Obwohl nur eine kleine Minderheit der bereits nickelsensibilisierten Personen auf orale Dosen unterhalb von 1250 µg Nickel reagiert (7), ist gefolgert worden, daß eine Reduzierung der Aufnahme von Nickel mit der Nahrung für einige bereits nickelsensibilisierte Personen hilfreich sein kann (8).

Dagegen wurde beobachtet, daß die Häufigkeit von Überempfindlichkeit gegen Nickel sogar vermindert ist, wenn Personen vor ihrer Sensibilisierung einer oralen Nickelaufnahme ausgesetzt waren. Diese Beobachtung wurde aus einer Studie an Personen abgeleitet, die bereits in geringem Alter und vor dem Ohrlochstechen – einer häufigen Ursache von Nickelsensibilisierung – oralem Kontakt mit Nickel ausgesetzt waren (9). Die Wirksamkeit der Nickelaufnahme als Methode, die Sensibilisierungstoleranz zu erhöhen, wurde hierdurch nachgewiesen (10).

5 Der Risikobegriff

Begrifflich wird häufig nicht zwischen der “gefährlichen Eigenschaft” oder dem “Gefährdungspotential” (engl.: *hazard*) und der eigentlichen “Gefahr” oder dem “Risiko” (engl.: *risk*) unterschieden¹. Die Bestimmung des Gefährdungspotentials einer metallischen Legierung, d.h. ihrer Möglichkeit, unerwünschte Wirkungen auszuüben, muß von den physikalischen Eigenschaften und vom chemischen und toxikologischen Verhalten dieser Legierung ausgehen. Folglich sind bei der Bestimmung des Gefährdungspotentials die physikalische Form einer Legierung (massiv oder pulverförmig) sowie das chemische Verhalten in Betracht zu ziehen, insbesondere die Korrosionsbeständigkeit in verschiedenen Medien

Das von einer metallischen Verbindung ausgehende “Risiko” bezeichnet die Auftretenswahrscheinlichkeit eines Schadens und ist von der Exposition gegenüber der (potentell gefährlichen) Verbindung abhängig. Vereinfacht läßt sich die Beziehung folgendermaßen ausdrücken:

¹ So hat ein hinreichend tiefes Gewässer die gefährliche Eigenschaft, daß ein Mensch in ihm ertrinken kann. Eine Gefahr oder ein Risiko ist deshalb aber solange nicht gegeben, wie er vor dem Hineinfallen bewahrt ist. Eine Gefahr kann je nach den Umständen aber auch dann nicht gegeben sein, wenn der Mensch Schwimmen gelernt hat, d.h. wenn er gelernt hat, mit dieser gefährlichen Eigenschaft des Wassers erfolgreich umzugehen. In gleichem Sinn ist die gefährliche Eigenschaft oder das Gefährdungspotential eines Metalls zunächst einmal nur seine grundsätzliche Möglichkeit, schädliche Wirkungen auszuüben. Ob und inwieweit für den Menschen davon tatsächlich eine Gefahr oder ein Risiko ausgeht, ist davon abhängig, inwieweit er dieser gefährlichen Eigenschaft ausgesetzt ist, und gegebenenfalls wie er gelernt hat und fähig ist, mit dieser gefährlichen Eigenschaft umzugehen.

Gefahr = gefährliche Eigenschaft x Exposition

Bei den meisten metallischen Legierungen in massiver Form (auf diese Form entfallen über 99 % der Erzeugung metallischer Legierungen in der Welt) ist davon auszugehen, daß

Werkstoff	AISI 303 1.4305	AISI 304 1.4301	AISI 316L 1.4404	AISI 430 1.4016	Nickel
C	0.064	0.036	0.021	0.037	
Si	0.54	0.49	0.61	0.33	0.01
Mn	1.79	0.81	1.67	0.43	
Ni	8.45	8.65	11.29	0.11	99.8
Cr	17.25	18.18	17.87	16.59	
Mo	0.26	0.26	2.15	0.11	
S	0.2753	0.0069	0.0018	0.0010	0.0020

sie bei ihrem Gebrauch kein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen, wie nachfolgend gezeigt wird.

5.1 Edelstahl Rostfrei in Hautkontakt

Bei vernickelten Gegenständen ist Nickelaustrag möglich, der zu einer allergischen Kontaktdermatitis führen kann. Nickelhaltige nichtrostende Stähle (d.h. austenitische nichtrostende Stähle) verhalten sich jedoch völlig anders. In jüngeren Untersuchungen (11,12,13) wurde das Verhalten der Werkstoffe 1.4301 (AISI 304), 1.4404 (316L) und 1.4016 (430) sowie der schwefellegierten Sorte 1.4305 (303) und vernickelten Stahls in bezug auf das Risiko einer Nickelkontaktallergie untersucht. Hierzu wurden Untersuchungen des Nickelaustrags in künstlichem Schweiß, elektrochemische Untersuchungen und klinische Untersuchungen an bereits sensibilisierten Personen durchgeführt. Tabelle 1 gibt die chemische Zusammensetzung der

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung (in Masseprozent) des in den Nickelallergie-Studien (11,12,13) verwendeten Nickels und der verwendeten nichtrostender Stähle

unterschiedlichen in der Studie berücksichtigten Werkstoffe mit europäischen und AISI-Werkstoffnummern an.

Die Versuche zur Freisetzung von Nickel wurden hauptsächlich in künstlichem Schweiß bei pH 4,5, Raumtemperatur und mit einer Woche Dauer ausgeführt. Die künstliche Schweißlösung setzte sich dabei wie folgt zusammen: 0,03 % NaCl, 0,1 % Na₂SO₄, 0,2% Harnstoff und 0,2 % Milchsäure. Die nichtrostenden Stähle wurden auch gemäß dem nun in der Europäischen Norm EN 1811 beschriebenen Verfahren geprüft, welches zum Nachweis der Vereinbarkeit der Erzeugnisse mit der Richtlinie 94/27/EG zur zwölften Änderung der Richtlinie 76/769/EWG für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe und Zubereitungen erarbeitet worden ist. In diesem Fall war die Zusammensetzung des künstlichen Schweißes folgendermaßen: 0,5 % NaCl, 0,1 % Harnstoff, 0,1 % Milchsäure sowie NH₃ zur Einstellung eines pH-Wertes von 6,6.

Elektrochemische Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Stabilität (Passivität/Aktivität) von Werkstoffen in unterschiedlichen Lösungen festzustellen, denn Korrosion (Aktivität) und Korrosionsbeständigkeit (Passivität) von Metallen und metallischen Verbindungen sind im wesentlichen elektrochemische Prozesse. Die elektrochemischen Tests wurden in künstlichem Schweiß bei pH-Werten von 4,5 und 6,6 durchgeführt. Die Proben wurden im Lieferzustand oder naß geschliffen getestet.

Die klinischen Tests wurden an 50 bereits nickelsensibilisierten Personen durchgeführt. Verwendet wurden kreisrunde Proben von 4 verschiedenen Werkstoffsorten sowie vernickelter Stahl im Lieferzustand. Die Proben wurden nach zweitägiger Exposition entfernt und 30 Minuten später ausgewertet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Freisetzung von Nickel in künstlichem Schweiß erlauben, die Werkstoffe in drei Gruppen einzuteilen, die durch jeweils unterschiedliche Nickelfreisetzung gekennzeichnet sind:

1. Sehr niedrige Nickelfreisetzungen (weniger als 0,05 µg/cm²/Woche bei pH 4,5 und 6,6) liegen im Bereich der Nachweisgrenze. Sie können gemäß der europäischen Richtlinie 94/27/EG als unbedenklich eingestuft werden. Diese Gruppe schließt die drei praktisch schwefelfreien Sorten 1.4016, 1.4301 und 1.4404 (AISI 430, 304 und 316L) ein.
2. Mittlerer Nickelaustrag im Bereich von 0,5 µg/cm²/Woche. Dieser Wert wird als Grenzwert für die positive Reaktion bereits nickelsensibilisierter Personen nach langanhaltendem Hautkontakt betrachtet. Er trifft für die schwefellegierte Sorte 1.4305 (AISI 303) zu.
3. Hoher Nickelaustrag (75 µg/cm²/Woche), der im Falle langanhaltenden Kontaktes des Materials mit der Haut schädlich sein dürfte. Solche Werte werden von vernickeltem Stahl erreicht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Freisetzung von Nickel korrelieren mit denen der elektrochemischen (Polarisations-)Tests. Diese zeigen in synthetischen Schweißlösungen unter den gewählten Versuchsbedingungen folgende Ergebnisse:

1. Die praktisch schwefelfreien Sorten 1.4301 und 1.4404 (AISI 304 und 316L), d.h. die gängigen austenitischen nichtrostenden Stähle, zeigen eine außerordentlich gute Korrosionsbeständigkeit, die durch das Vorhandensein des Passivzustandes charakterisiert wird.
2. Demgegenüber ist die Korrosionsbeständigkeit der schwefellegierten Sorte 1.4305 (AISI 303) und vernickelten Stahls gering. Sie weisen unter den gewählten Versuchsbedingungen in diesem Medium kein passives Verhalten auf.

Aus diesen Experimenten kann geschlossen werden, daß bei den Werkstoffen 1.4301 und 1.4404 keine Korrosion und nur eine vernachlässigbar geringe Kationen-Freisetzung stattfindet. Demgegenüber ist bei Werkstoff 1.4305 und in erhöhtem Maße bei vernickeltem Stahl die Stromstärke hoch (über 1mA/cm²), was auf einen aktiven Zustand und folglich nennenswerte Kationen-Freiset-

Werkstoff/Sorte	Passiver Zustand	Stromstärke	Gruppierung
AISI 304/1.4301 AISI 316L/1.4404	Ja	< 1mA/cm ²	1
AISI 303/1.4305	Nein	> 1mA/cm ²	2
Stahl vernickelt	Nein	>> 1mA/cm ²	3

zung hindeutet. Die Ergebnisse der elektrochemischen Tests sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der klinischen Tests zeigen eindeutig, daß die üblichen austenitischen nichtrostenden Stähle (1.4301 und 1.4401) sowie die lediglich mit 17% Chrom legierte ferritische Sorte 1.4016 unbedenklich sind, da bei den 50 bereits nickelsensibilisierten Personen keine allergische Reaktion stattfand. Demgegenüber verursachte die schwefellegierte austenitische Sorte 1.4305 bei einigen Personen (14% der Probanden) und der vernickelte Stahl bei nahezu allen Personen (96% der Probanden) allergische Reaktionen.

Die Korrelation zwischen den Austragungs-experimenten, den elektrochemischen Untersuchungen und den klinischen Tests stützen den Wert von 0,5µg/cm²/Woche als Grenzwert in künstlicher Schweißlösung. Tabelle 3 faßt die Sachlage zusammen:

Tabelle 2: Elektrochemisches Verhalten in synthetischen Schweißlösungen bei pH 4,5 und 23° C

Sorte	Korrosions-Beständigkeit in künstlichem Schweiß	Nickelaustrag in künstlichem Schweiß (µg/cm ² /Woche)	Allergische Reaktionen in klinischen Tests (%)	Gruppierung
AISI 430/1.4016 AISI 304/1.4301 AISI 316L/1.4404	Ja	< 0,05	0	1
AISI 303/1.4305	Schwach	≈ 0,5	14	2
Stahl vernickelt	Nein	> 70	96	3

Tabelle 3: Nichtrostender Stahl in anhaltendem Hautkontakt und Nickelkontaktdermatitis

5.2 Lebensmittelanwendungen

Nichtrostender Stahl spielt eine bedeutende Rolle bei der Herstellung und Verarbeitung von festen und flüssigen Nahrungsmitteln. Seit über 70 Jahren wird nichtrostender Stahl für Herstellung und Verteilung von Nahrungsmittelprodukten mit dem Ziel eingesetzt, einen hohen Qualitätsstandard einzuhalten. Der Werkstoff beeinträchtigt nicht den Geschmack von flüssigen und festen Lebensmitteln. Er verfügt über eine hohe Beständigkeit gegenüber Reinigungs-, Desinfektions- und Sterilisierungsmitteln sowie gegenüber Dampfstrahlbehandlungen.

Die Abgabe von Chrom und Nickel aus nichtrostendem Stahl an Nahrungsmittel während der Verarbeitung, Lagerung und Zubereitung ist in den meisten Fällen vernachlässigbar gering. Die meisten Untersuchungen der Aufnahme von Chrom und Nickel aus nichtrostenden Stählen wurden unter Verwendung stark säurehaltiger Früchte durchgeführt (14,15). Untersuchungen an Werkstoff 1.4510 (AISI 430Ti), der ferritischen Sorte 1.4521 (AISI 444) und der austenitischen Sorte 1.4301 (AISI 304) in kochender Säurelösung zeigte, daß die Abgabe von Chrom und Nickel äußerst gering ist. Die beobachteten Konzentrationen lagen im Bereich der Nachweisgrenze, d.h. bei 30µg/l für Chrom und 10µg/l für Nickel.

Eine jüngere Untersuchung (16) tatsächlicher Kochvorgänge in Töpfen aus Glas, ferritischem nichtrostendem Stahl 1.4526 (AISI 436) und austenitischem nichtrostendem Stahl 1.4301 (AISI 304) zeigte, daß die beobachteten

Nickel- und Chromwerte entweder innerhalb oder nahe der in (15) angegebenen Literaturwerten lagen.

Statistische Tests zeigten, daß die Nickel- und Chromaufnahme aus Mahlzeiten, die in Kochgeschirren aus nichtrostenden Stählen zubereitet wurden (in austenitischem Stahl 1.4301 mit 18,2 % Chrom und 8,6 % Nickel sowie der niobstabilisierten Sorte 1.4526 mit 16,6 % Chrom und 1,0 % Molybdän) unbedeutend waren. Es ist deutlich, daß der Einsatz von Kochgeschirren aus nichtrostenden Stählen nicht in signifikanter Weise zur Aufnahme von Chrom bzw. Nickel mit der Nahrung beiträgt. Folglich besteht auch für bereits nickelsensibilisierte Personen, die an Kontaktallergien leiden, kein Vorteil darin, Kochgeschirre aus Edelstahl Rostfrei zu meiden.

5.3 Verhalten nichtrostender Stähle im Kontakt mit Trinkwasser

Verschiedene Untersuchungen der Beständigkeit nichtrostender Stähle gegenüber Trinkwässern wurden in den Jahren 1997 bis 99 durchgeführt. Für die den Testaufbau eines Wasserleitungssystems (17) in Kaltwassersystemen wurden drei Sorten eingesetzt: X5CrNi18-10 (1.4301) mit 18% Chrom und 10% Nickel, X5CrNiMo17-12-2 (1.4401) mit 17% Chrom, 12% Nickel und 2% Molybdän sowie X2CrMoTi18-2 (1.4521) mit 18% Chrom und 2% Molybdän.²

Elektrochemische Untersuchungen (18-19) wurden ebenfalls mit dem Ziel durchgeführt, die Beständigkeit der Legierungen in entlüftetem synthetischem Wasser bei pH 6.6 und

² Im dem allgemein üblichen, wenn auch keinerlei Normen entsprechenden volkstümlichen deutschen Sprachgebrauch ist 1.4301 ein V2A - und 1.4401 ein V4A - Stahl.

Umgebungstemperatur (23°C) zu untersuchen. Die synthetische Wasserlösung setzte sich zusammen wie folgt: $\text{Cl}^- = 200 \text{ mg/l}$, $\text{SO}_4^{2-} = 250 \text{ mg/l}$, $\text{Mg}^{3+} = 50 \text{ mg/l}$, $\text{Na}^+ = 150 \text{ mg/l}$ und $\text{K}^+ = 12 \text{ mg/l}$.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zeigen das Vorliegen eines großen passiven Bereichs, in dem die Stromstärke unter $0,5 \text{ mA/cm}^2$ liegt und innerhalb dessen folglich keine Korrosion auftritt. Dennoch können auch in solch einem Fall sehr geringe Mengen von Metallen aus der auf der Oberfläche der nichtrostenden Stähle liegenden Passivschicht vom Wasser herausgelöst oder gelaugt werden und damit in das Wasser gelangen. Ein solcher Vorgang wird in der Fachliteratur auch Migration genannt.

Das Leitungssystem im Testaufbau war dazu bestimmt, derartige Auslaugungen von Metallen aus der Oberfläche der nichtrostenden Stähle unmittelbar nach ihrem Einbau und über einen Zeitraum von mehreren Monaten unter definierten Bedingungen zu untersuchen. Entsprechende Messwerte wurden für Chrom, Molybdän, Eisen und Titan ermittelt.

- Chrom wurde in der Lösung in Form von dreiwertigem Chrom (Cr^{3+}) vorgefunden. Die Werte bewegen sich zwischen der bei $1 \mu\text{g/l}$ liegenden Nachweisgrenze und $2 \mu\text{g/l}$. Da dreiwertiges Chrom Bestandteil der Passivschicht ist, bestätigen diese Werte, daß die Legierungen sich in einem passiven Zustand befanden und folglich keine Korrosion stattgefunden hat.

- Die Molybdänkonzentrationen im Wasser lagen unter $1 \mu\text{g/l}$. Dieses Element wird den nichtrostenden Stählen in vielen Fällen deshalb zulegiert, weil es diese Werkstoffe (martensitische, ferritische, austenitische und Duplex-Sorten) noch beständiger insbesondere gegenüber Lochkorrosion in chloridhaltiger Umgebung macht. Als Maß für die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion dient dabei die sogenannte Wirksumme, auf Englisch *pitting resistance equivalent*, PRE. Hierbei wird die Wirksamkeit von Chrom und Molybdän gemäß empirisch festgestellten Beziehungen beziffert. Es gilt erfahrungsgemäß:

- für ferritische nichtrostende Stähle
PRE = % Cr + 3,3 (% Mo)
- für austenitische und Duplex-Stähle
PRE = % Cr + 3,3 (% Mo) + X (% N)

wobei X bei Duplexstählen mit 16 und bei austenitischen Stählen mit 30 angesetzt wird. Der Molybdängehalt geht in diese mit dem Faktor 3,3, also sehr gewichtig ein³.

- Eisen in Form von Fe^{3+} ist – gemeinsam mit Chrom – ein Hauptbestandteil der Passivschicht. Es wurde hieraus an das Wasser in geringen Mengen (unter $50 \mu\text{g/l}$) abgegeben, wobei die Freisetzung mit der Zeit abnahm. Dieses Phänomen läßt sich durch die Tatsache erklären, daß die Passivschicht hauptsächlich aus Eisen- und Chromoxiden bzw. -hydroxiden besteht, die weniger beständig sind als die Chrombestandteile. Somit werden sie bevorzugt oxidiert. Eine Folge dieser Erscheinung ist eine Chromanreicherung der Passivschicht und damit eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs.

³ Daneben kann auch der Stickstoffgehalt von Einfluß sein, der sich allerdings bei den hier betrachteten Stählen vom Typ V2A und V4A nicht auswirkt, dessen Faktor jedoch für den Duplexstahl 1.4462 meist mit 16 angenommen wird und für die höchstlegierten Stähle mit 30 (siehe Art, N., Kiesheyer, H., „Korrosionsverhalten von nichtrostenden Stählen in wässrigen Medien“, in Gümpel, P. u.a.: Rostfreie Stähle, expert-Verlag, 1996, Reihe Kontakt und Studium, Band 493, S. 38 - 100)

- Titan wird der ferritischen Sorte X2CrMoTi18-2 hinzulegiert, um interkristalline Korrosion zu vermeiden, die ansonsten im Bereich der Schweißnähte auftreten kann. Außerdem verbessert Titan die Lochkorrosionsbeständigkeit des ferritischen Werkstoffs. Seine Konzentration im Wasser lag stets unter 5 µg/l.
- Die Nickelkonzentrationen im Wasser lagen in den meisten Fällen unter 2 µg/l. Der Nickelaustrag war also äußerst gering.

Gemäß diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß nichtrostende Stähle der drei Sorten

- X5CrNi18-10 (1.4301), ein Chrom-Nickel-Stahl mit austenitischem Gefüge⁴,
- X5CrNi17-12-2 (1.4404), ein Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl mit austenitischem Gefüge⁵, sowie
- X2CrTi18-2 (1.4521), eine Legierung mit ferritischem Gefüge

für den Umgang mit Trinkwasser verwendet werden können, denn die europäische Richtlinie 98/22/EG über die Qualität von Wässern für den menschlichen Verbrauch gibt als Grenzwerte vor:

- 50 µg/l für Chrom,
- 200 µg/l für Eisen und
- 20 µg/l für Nickel.

Die in den Untersuchungen gefundenen Werte für die Abgabe dieser drei Elemente aus nichtrostendem Stahl an das Trinkwasser lagen immer weit darunter.

6 Schlußfolgerung

Gebrauch und Verarbeitung nichtrostender Stähle führen zu unterschiedlichen Arten der Exposition. Die große Verbreitung der nichtrostenden Stähle führt dazu, daß eine große Anzahl von Verbrauchern durch Hautkontakt oder durch die Lebensmittelaufnahme ausgesetzt sind. Der Nickelaustrag aus den austenitischen nichtrostenden Stählen (Werkstoffnummern 1.4301 und 1.4404) bei langanhaltendem Hautkontakt ist vernachlässigbar gering. Eine Ausnahme bildet lediglich die schwefellegierte Sorte 1.4305. Auch bei bereits nickelsensibilisierten Personen wurde keine allergische Reaktion beobachtet.

Die Freisetzung von Chrom und Nickel aus Gebrauchsgegenständen ist in den meisten Fällen vernachlässigbar gering.

Es ist deutlich, daß die Verwendung von Kochgeschirren aus nichtrostendem Stahl nicht nennenswert zur Aufnahme von Chrom und Nickel durch die Nahrung beiträgt und daß bereits nickelsensibilisierte Personen, die unter Kontaktallergien leiden, durch den Verzicht auf Geschirre aus nichtrostendem Stahl keinen Vorteil erzielen.

Bei Trinkwasser-Anwendungen kann als Ergebnis von Untersuchungen verschiedener Forschungsstellen festgestellt werden, daß nichtrostender Stahl ein Werkstoff ist, mit dem den Erfordernissen der Richtlinie 98/22/EG über die Qualität von Trinkwässern Rechnung getragen werden kann.

⁴ Gehört zu der umgangssprachlich auch als V2A-Stähle bezeichneten Werkstoffgruppe

⁵ Gehört zu der umgangssprachlich auch als V4A-Stähle bezeichneten Werkstoffgruppe

7. Literatur

- 1) Anderson RA. Chromium and parenteral nutrition 1995; 11, 83-86
- 2) O'Flaherty EJ. Chromium as an essential and toxic metal. Scand J. Work Environ Health 1993; 19, 124-125
- 3) Anderson RA. Chromium, glucose tolerance and diabetes. Biol Trace Elem Res 1992, 32, 19-24
- 4) Nielsen FH, Myron DM, Givand SH, Zimmerman TJ, and Ollerich DA. Nickel deficiency in rats. Journal of Nutrition 1975; 105, 1620-1630
- 5) Anke M, Grun M, and Kronemann H. Distribution in nickel deficient goats and their offspring. Nickel toxicology, edited by SS. Brown and FW Sunderman (London : Academic Press) 1980, 69-72
- 6) Nielsen FH. Possible future implications of nickel, arsenic, silicon, vanadium and other ultratrace elements in human nutrition. Clinical, Biochemical and Nutritional Aspects of Trace Elements (New York : Alan R. Liss Inc) 1982, 379-404
- 7) Menne T and Maibach HI. Systemic contact-type dermatitis. Dermatotoxicology, 4th Edition, edited by FN Mazulli and HI Maibach (New York : Hemisphere Publishing Corp) 1991, 453-472
- 8) Veien NK, Hattel T, and Lauerberg G. Low nickel diet : an open prospective trial. Journal of the American Academy of Dermatology, 1993; 29 (6), 1002-1007
- 9) Van Hoogstraten IMW, Andersen KE, von Blomberg BM, Boden D, Bruynzeel DP, Burrows D, Camarasa JG et al. Reduced frequency of nickel allergy upon oral nickel contact at an early age. Clinical and Experimental Immunology 1991; 85, 441-445
- 10) Van Hoogstraten IMW, Boss C, von Blomberg ME, Scheper RJ, and Kraal G. Oral induction of tolerance to nickel sensitisation in mice. Journal of Investigative Dermatology 1993; 101 (1), 26-31
- 11) Haudrechy P, Foussereau J, Mantout B, and Baroux B. Nickel release from 304 and 316 stainless steels in synthetic sweat. Comparison with nickel and nickel plated metals. Consequences on allergic contact dermatitis. Corrosion Science 1993; 35 (1-4), 329-336
- 12) Haudrechy P, Foussereau J, Mantout B and Baroux B. Nickel release from nickel-plated metals and stainless steels. Contact Dermatitis 1994; 31, 249-255
- 13) Haudrechy P, Mantout B, Frappaz A, Rousseau D, Chabeau G, Faure M, and Claudy A. Nickel release from stainless steels. Contact Dermatitis 1997; 37, 113-117
- 14) Flint GN and Packirisamy S. Purity of food cooked in stainless steel utensils. Food Additives and Contaminants 1997; 14 (2), 115-126

- 15) Büning-Pfaue H, Strompen C. Hinweise zur Gebrauchssicherheit von Edelstahlkochtöpfen, Untersuchungen zum möglichen Nickel-Übergang aus Edelstahl in Kochgut. Rückert J, Isecke B, Zietelmann C. Gebrauchssicherheit von Kochgerät aus Edelstahl, - Elektrochemische Messungen zur Nickelabgabe an Lebensmittel, Teil I und Teil II des Abschlussberichts zu Projekt P 246 der Studiengesellschaft Stahlanwendung e.V., Düsseldorf, 2000, zu beziehen von Verlag und Vertriebsgesellschaft mbH, Postfach 10 51 27, D - 40042 Düsseldorf
- 16) Accominotti M, Bost M, Haudrechy P, Mantout B, Cunat PJ, Comet F, Mouterde C, Plantard F, Chambon P, and Vallon JJ. Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils. Contact Dermatitis 1998; 38, 305-310