

DIN EN ISO 4531

ICS 25.220.50; 67.250; 97.040.60

Einsprüche bis 2017-05-17
Vorgesehen als Ersatz für
DIN ISO 4531-2:2015-07

Entwurf**Emails –****Migration aus emaillierten Gegenständen für den Kontakt mit Lebensmitteln –****Prüfverfahren und zulässige Grenzwerte (ISO/DIS 4531:2017); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 4531:2017**

Vitreous and porcelain enamels –

Migration from enamelled ware in contact with food –

Method of test and permissible limits (ISO/DIS 4531:2017);

German and English version prEN ISO 4531:2017

Émaux vitrifiés –

Migration dans les articles émaillés en contact avec les aliments –

Méthode d'essai et limites admissibles (ISO/DIS 4531:2017);

Version allemande et anglaise prEN ISO 4531:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-03-17 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 41 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 4531:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 107 „Metallic and other inorganic coatings“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee, CEN/TC 262 „Metallische und andere anorganische Überzüge, einschließlich Korrosionsprüfung von Metallen und Legierungen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-01-63 AA „Prüfung von Emails und Emaillierungen“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 4531 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

ISO 648	siehe DIN EN ISO 648
ISO 1042	siehe DIN EN ISO 1042
ISO 3585	siehe DIN ISO 3585
ISO 4788	siehe DIN EN ISO 4788
ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 28764	siehe DIN EN ISO 28764

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 4531-2:2015-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Zusammenführung von ISO 4531-1 und ISO 4531-2;
- b) Umbenennung der Norm;
- c) Aufnahme um 12 weiteren Elemente, die neben Cadmium und Blei zu prüfen sind und 4 weitere Elemente, die nicht enthalten sein dürfen;
- d) Einführung einer Heißprüfung für Koch- und Bratgeschirr;
- e) neues Prüfverfahren für die Migrationsprüfung inklusive neuem Prüfgerät;
- f) Aufnahme eines Anhangs mit Erläuterung der zulässigen Grenzwerte.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 648, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten*

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Meßkolben*

DIN EN ISO 4788, *Laborgeräte aus Glas — Messzylinder und Mischzylinder*

DIN EN ISO 28764, *Emails und Emaillierungen — Herstellung von Proben zur Prüfung von Stahlblech-Emails, Aluminium-Emails und Gusseisen-Emails*

DIN ISO 3585, *Borosilicatglas 3.3 — Eigenschaften*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen*

— Leerseite —

**Emails — Migration aus emaillierten Gegenständen für den Kontakt mit
Lebensmitteln — Prüfverfahren und zulässige Grenzwerte
(ISO/DIS 4531:2017)**

*Emaux vitrifiés — Migration dans les articles émaillés en contact avec les aliments — Méthode d'essai et limites
admissibles (ISO/DIS 4531:2017)*

*Vitreous and porcelain enamels — Migration from enamelled ware in contact with food — Method of test and
permissible limits (ISO/DIS 4531:2017)*

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Kurzbeschreibung	6
4 Reagenzien	6
5 Gerät	7
6 Proben	8
7 Probenvorbereitung	9
8 Prüfbedingungen	9
9 Durchführung	9
9.1 Extraktion	9
9.1.1 Laborgerät für die Migration	9
9.1.2 Migration bei emaillierten Gegenständen	10
9.2 Probenahme des Extrakts zur Analyse (Probenlösung)	11
10 Darstellung der Prüfergebnisse	11
10.1 Dokumentation	11
10.2 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Erläuterungen zu den zulässigen Grenzwerten	14
A.1 Aluminium	14
A.2 Barium	14
A.3 Cadmium	15
A.4 Kobalt	15
A.5 Chrom	15
A.6 Kupfer	16
A.7 Eisen	16
A.8 Lithium	16
A.9 Mangan	16
A.10 Molybdän	17
A.11 Nickel	17
A.12 Blei	17
A.13 Antimon	18
A.14 Selen	18
A.15 Zinn	18
A.16 Zink	18
A.17 Silber	19
A.18 Vanadium	19
Literaturhinweise	20

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 4531:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 107 „Metallic and other inorganic coatings“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 262 „Metallische und andere anorganische Überzüge, einschließlich des Korrosionsschutzes und der Korrosionsprüfung von Metallen und Legierungen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 4531:2017 wurde vom CEN als prEN ISO 4531:2017 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 107.

Diese Internationale Norm ersetzt ISO 4531-1:1998 und ISO 4531-2:1998, welche zusammengefasst und technisch überarbeitet wurden.

Einleitung

Die Migration von Metallionen aus emaillierten Gegenständen erfordert wirksame Kontrollmaßnahmen um den Schutz der Bevölkerung vor möglichen Gefahren sicherzustellen, die durch Emaillierungen, deren Rezeptur ungeeignet ist und die unsachgemäß auftragen und gebrannt wurden, und/oder durch anorganische Dekorierungen auf der mit Lebensmitteln in Kontakt kommenden Oberfläche von emaillierten Gegenständen, welche für das Zubereiten, Kochen, Servieren und Aufbewahren von Lebensmitteln verwendet werden.

Die von Land zu Land unterschiedlichen Anforderungen an die Prüfung der Abgabe von giftigen Stoffen aus emaillierten Oberflächen stellen außerdem keine Zollschränken für den internationalen Handel dieser Waren dar. Dementsprechend ist es notwendig, international anerkannte Prüfverfahren für die Freisetzung von Metallionen durch Emaillierungen zu erstellen.

Der nach diesem in dieser Norm festgelegten Prüfverfahren bestimmte Gehalt von Metallionen, übersteigt nicht die Menge an Metallionen, die in Speisen und Getränken ohnehin enthalten sind.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Simulationsprüfverfahren zur Bestimmung der Freisetzung von Metallionen aus emaillierten Gegenständen fest, die für den Kontakt mit Lebensmitteln (einschließlich Getränken) bestimmt sind.

Darüber hinaus legt diese Norm auch die Grenzwerte für die Freisetzung von Metallionen aus emaillierten Gegenständen fest, die für den Kontakt mit Lebensmitteln (einschließlich Getränken) bestimmt sind.

Diese Norm ist für emaillierte Gegenstände anwendbar, einschließlich für Behältnisse und Gefäße, die zum Zubereiten, Kochen, Servieren und Aufbewahren von Lebensmitteln bestimmt sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 648, *Laboratory glassware — Single-volume 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*

ISO 4788, *Laboratory glassware — Graduated measuring cylinders*

ISO 28764, *Vitreous and porcelain enamels — Production of specimens for testing enamels on sheet steel, sheet aluminium and cast iron*

3 Kurzbeschreibung

Für die Extraktion von gegebenenfalls vorhandenen Metallionen aus der Gegenstands- oder Probenoberfläche ist eine Essiglösung von 3 % (V/V) zu verwenden. Drei nacheinander erfolgende Migrationen müssen unter Verwendung derselben Probe und einer jeweils frischen Prüflösung je Migration durchgeführt werden. Die ersten beiden Migrationslösungen (M1, M2) werden entsorgt, nur die dritte Migrationslösung (M3) ist für die Analyse heranzuziehen. Je Migration ist eine Blindprüfung (B1, B2 und B3) erforderlich, von der nur die dritte Migrationslösung (B3) für die Analyse heranzuziehen ist.

4 Reagenzien

Zur Bestimmung sind nur Reagenzien anerkannten Reinheitsgrades und auch nur destilliertes Wasser oder Wasser gleichwertiger Reinheit zu verwenden (Wasser der Qualität 3 entsprechend den Anforderungen nach ISO 3696). Die elektrische Leitfähigkeit des Wassers muss zwischen 1 µS/cm und 5 µS/cm betragen.

Die Verwendung von Reinstwasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von <1 µS/cm ist nicht zulässig, da dies die Auflösung der Emailbeschichtung durch Osmose hervorruft, was eine Verfälschung der Prüfergebnisse zur Folge hat.

Es ist zulässig, eine zur Festlegung in 4.2 proportional größere Menge der Prüflösung und der Analyselösung herzustellen.

4.1 Essigsäure, (CH₃COOH), konzentriert, Dichte $r = 1,05$ g/ml.

4.2 Prüflösung, Essigsäure, 3 %ige Lösung (V/V).

Mithilfe eines Messzylinders (5.4) zu 500 ml Wasser (30 ±1) ml konzentrierte Essigsäure (4.1) hinzufügen und auf 1 l auffüllen. Die Prüflösung vor jedem Einsatz in ausreichender Menge frisch herstellen, um alle vorgesehenen Prüfungen und Analysen vollständig durchführen zu können.

4.3 Stammlösungen, es sind die Standard-Stammlösungen oder Multi-Element-Standard-Lösungen, für ICP-Spektroskopie (ICP, en: inductively coupled plasma) zu verwenden.

4.4 Spülmittel, handelsübliches, nicht saures Handspülmittel in der üblichen Verdünnung.

5 Gerät

Es sind nur Laborgeräte aus Glas zu verwenden, die die Anforderungen der entsprechenden Internationalen Normen, sofern vorliegend, erfüllen und die aus Borosilicatglas nach ISO 3585 bestehen.

5.1 ICP-Spektrometer, mit einer Nachweisgrenze kleiner oder gleich den Werten in Tabelle 1

Tabelle 1 — Mindestnachweisgrenzen für das ICP-Spektrometer

Element	Nachweisgrenze µg/l
Ag	1
Ba	0,15
Cd	0,5
Co	1,2
Cr	1
Cu	1,5
Li	1
Mn	0,15
Mo	2
Ni	2,1
Pb	8
Sb	3
V	2
Zn	0,8

Die Elemente Arsen, Thallium, Beryllium und Quecksilber dürfen nicht für die Emaillierung von Gegenständen verwendet werden, die für den Gebrauch mit Lebensmitteln bestimmt sind.

5.2 Messkolben, Volumen 100 ml und 1 000 ml, entsprechend den Anforderungen an Messkolben der Klasse B oder besser nach ISO 1042. Auch Messkolben anderer Größe dürfen gefordert werden.

5.3 Messpipetten, Volumen 10 ml und 100 ml, entsprechend den Anforderungen an Messpipetten der Klasse B oder besser nach ISO 648. Auch Messpipetten anderer Größe dürfen gefordert werden.

5.4 Messzylinder, Volumen 50 ml und 500 ml, entsprechend den Anforderungen nach ISO 4788. Auch Messzylinder anderer Größe dürfen gefordert werden.

5.5 Gefäße, Behälter, Stopfen und Anschlüsse müssen aus einem Werkstoff bestehen, der unter den festgelegten Prüfbedingungen inert ist, z. B. Glas, PTFE oder nichtrostender Stahl.

Der Werkstoff PTFE sollte nur eingesetzt werden, wenn der Kontaktbereich zum Prüfwasser klein ist. Aus diesem Grund eignet sich PTFE nicht für Behälter.

5.6 Gefäße aus Borosilicatglas, nach ISO 3585, Innendurchmesser 80 mm, Außendurchmesser 90 mm, Höhe 36 mm, Durchmesser des Fülllochs 10 mm

Die Berechnung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses (A/V -Verhältnis) wird nachstehend erklärt. Die Prüfplatte je Kammer hat einen Durchmesser von 80 mm. Die geprüfte Fläche a einer Prüfplatte beträgt somit $5\,025\text{ mm}^2$ ($a = \pi \cdot r^2$).

Das Volumen der Kammer V mit einer Höhe h von 36 mm und einer Dicke der Dichtung t von 2 mm wird nach Gleichung (1) ermittelt.

$$V = (h + 2 \cdot t) \cdot a \quad (1)$$

$$V = (36\text{ mm} + 2 \cdot 2\text{ mm}) \cdot 5\,025\text{ mm}^2 = 201\,000\text{ mm}^3$$

Das Oberflächen-Volumen-Verhältnis kann nach Gleichung (2) ermittelt werden.

$$r = \frac{a}{V} \quad (2)$$

$$r = \frac{5025\text{ mm}^2}{201\,000\text{ mm}^3} = 0,025\text{ mm}^{-1}$$

ANMERKUNG Dies ist das nach Abschnitt 3 geforderte A/V -Verhältnis: 1 l je $2,5\text{ dm}^2$.

5.7 Silicondichtungen, Innendurchmesser 80 mm, Außendurchmesser min. 90 mm, Dicke 2 mm.

5.8 Siliconstopfen, Durchmesser 10 mm, Länge 20 mm.

5.9 Wärmeisolierende Platte aus PTFE, Mindestabmessungen: $105\text{ mm} \times 105\text{ mm}$, Dicke 2 mm.

5.10 Blindprobenplatte aus Borosilicatglas, nach ISO 3585 mit Mindestabmessungen $105\text{ mm} \times 105\text{ mm}$, Dicke 2 mm

5.11 Flanschrahmen, korrosionsbeständiger Stahl.

5.12 Heizgerät, das geeignet ist, die Migrationstemperatur zu halten, z. B. $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$.

5.13 Becherglas aus Borosilicatglas zum Vorheizen der Prüflösung, Volumen von mindestens 600 ml. Der Becher dient auch als Behälter für Leerproben bei der Prüfung von Gegenständen.

5.14 Deckel aus Borosilicatglas, nach ISO 3585.

6 Proben

Die Laboratoriumsprobe muss aus zwei ähnlichen Einzelgegenständen bestehen, die in Werkstoff, Form, Maßen und Dekorierung identisch sind. Bei den Proben darf es sich um speziell hergestellte Prüfplatten oder um tatsächliche Fertigungsprodukte handeln.

Für die Prüfungen von emaillierten Behältnissen und Gefäßen müssen nach ISO 28764 vorbereitete Proben verwendet werden. Diese Proben müssen als Flachware geprüft werden.

7 Probenvorbereitung

Die Proben in einer wässrigen Lösung, die 1 ml/l Spülmittel (4.4) enthält, bei (40 ± 5) °C kurz waschen. Die Proben zunächst mit Leitungswasser, anschließend mit destilliertem Wasser abspülen und abtropfen lassen. Mit sauberem Filterpapier abtrocknen. Keine Proben verwenden, die Restverunreinigungen aufweisen.

Die gereinigte oder vorbereitete Oberfläche ist nicht mehr zu berühren.

8 Prüfbedingungen

Für emaillierte Oberflächen, die ausschließlich bei Raumtemperatur verwendet werden, müssen die Prüfbedingungen von 24 h bei (40 ± 2) °C erfüllen.

Für emaillierte Oberflächen, mit Füllungen mit heißen Medien verwendet werden, müssen die Prüfbedingungen von 2 h bei (70 ± 2) °C erfüllen.

Für emaillierte Oberflächen, die zum Grillen und Braten verwendet werden, müssen aufgrund der kurzen Expositionszeit die Prüfbedingungen von 30 min bei (95 ± 2) °C erfüllen.

Für emaillierte Oberflächen, die für hohe Temperaturen, einschließlich für das Kochen, verwendet werden, müssen die Prüfbedingungen von 2 h bei (95 ± 2) °C erfüllen.

Wenn Prüfungen unter der Bedingung 2 h bei 95 °C durchgeführt werden, gibt es keine weiteren Bedingungen zur Durchführung der Prüfungen, da 2 h bei 95 °C die strengste Prüfbedingung darstellt.

Dass als Prüfbedingung 95 °C anstelle von kochend festgelegt wird, dient dazu, Schwankungen vorzubeugen, die bei kochender Temperatur durch atmosphärische oder andere Einflussfaktoren hervorgerufen werden.

Das Oberflächen-Volumen-Verhältnis ist für alle Prüfbedingungen identisch und beträgt stets: 1 l je 2,5 dm². Dies entspricht einem Topf mit einem Durchmesser von 220 mm, gefüllt bis 140 mm. Es entspricht ebenfalls einem Stück Fleisch von 1 kg mit einem Kontaktbereich von 200 mm × 125 mm.

Der Anteil an extrahierten Metallionen wird mithilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaspektrometers (ICP) bestimmt.

ANMERKUNG Für Routineprüfungen können auch gleichwertige andere Analyseverfahren zum Einsatz kommen.

9 Durchführung

9.1 Extraktion

9.1.1 Laborgerät für die Migration

Das Prüfgerät für die Migration muss in senkrechter Lage so zusammengebaut werden, dass drei benachbarte Kammern entstehen, von denen die mittlere für die Blindprüfung und die beiden äußeren für die Prüfkammern vorgesehen sind (siehe Bild 1).