

ПРЕПОРЪКА

Насоки за математическа оценка на миграцията на отделни вещества от органични материали в питейната вода (Насока за моделиране)^{1,2}

Последна актуализация: 1. юли 2024 г.

ПРОЕКТНА

¹ Нотифицирана в съответствие с Директива (ЕС) 2015/1535 на Европейския парламент и на Съвета от 9 септември 2015 г. установяваща процедура за предоставянето на информация в сферата на техническите регламенти и правила относно услугите на информационното общество (ОВ L 241, 17.9.2015 г., стр. 1).

² Нотифицирана под номер 2009/040/D

Съдържание

Препоръка.....	1
Насоки за математическа оценка на миграцията на отделни вещества от органични материали в питейната вода (Насока за моделиране).....	1
Последна актуализация: 1. юли 2024 г.....	1
Списък на променливите.....	3
1 Въведение (регулаторна рамка).....	3
2 Прилагане на моделиране.....	4
3 Допускания за моделирането.....	6
4 Решение на диференциалното уравнение.....	9
4.1 Валидиране на използвания софтуер.....	9
5 Входящи параметри.....	10
5.1 Оценка на константите на веществото (методи за оценка).....	11
5.2 Добавяне на допълнителни методи за оценка за някои полимери.....	11
5.3 Прилагане на числения метод (цифров алгоритъм).....	12
5.3.1 Избор на подходящ алгоритъм (равнинен или цилиндричен)....	12
5.3.2 Прилагане на горепосочените методи за оценка от приложения 2 и 3.....	12
5.3.3 Използване на методи за оценка, различни от изброените в приложения 2 и 3.....	13
6 Резултати от моделирането.....	13
7 Препратки към решението на 2-рия закон на Фик.....	14
Приложение 1 Графика за интегриране на моделирането за проверка на специфичните за формулите изисквания за отделните вещества на базата за оценка на KTW.....	14
Методи за оценка на коефициентите за дифузия.....	17
Приложение 3.....	19
Методи за оценка на коефициенти на разпределение.....	19

Списък на променливите

D_W	Коефициент на дифузия на вещество във вода в m^2/s
D_{Pk}	Коефициент на дифузия на вещество в полимерния слой P_k в m^2/s , където k е индексът на полимерния слой с $1 \leq k \leq n$, а n е общият брой полимерни слоеве
C_W	Концентрация на дадено вещество във вода в $\mu g/l$
C_{Pk}	Местна концентрация на вещество в полимерните слоеве P_k в $\mu g/kg$
t	Време в d
C_{eq}	Концентрация в равновесие на разпределението
$C_{Pk,0}$	Средна първоначална концентрация на вещество в полимерния слой P_k в $\mu g/kg$ <i>Бележка: Определено като c_0 в основата за оценка на KTW.</i>
$MTC_{\text{кран}}$	Максимална допустима концентрация на вещество при крана в $\mu g/l$
$C_{\text{кран}}$	максимална очаквана концентрация при крана в $\mu g/l$
$C_{\text{изчислена}}$	изчислена концентрация на вещество във вода за миграция по време на миграционен период (аналогична на измерената концентрация $C_{\text{измерена}}$)
F_c	Коефициент на преобразуване в d/dm (вж. основата за оценка на KTW)
$K_{P/P}$ или $K_{P/W}$	Коефициент на разпределение между два полимерни слоя или между полимер и воден слой
P_k	Полимерен слой
O/V	Съотношение между обема на влажната повърхност и водата в dm^{-1}

1 Въведение (регулаторна рамка)

Математическата оценка на миграцията (моделиране) може да се използва за проверка на изискванията на основата за оценка на KTW за миграцията на отделни вещества вместо експериментални доказателства (специфични за формулите изисквания за отделните вещества).

Трябва да се спазват следните изисквания:

- ▶ прилагане само с научно признати модели
- ▶ систематично по-високи нива на миграция през съответния за оценката миграционен период (надценяване)
- ▶ проследимост
- ▶ използване на числови методи.

2 Прилагане на моделиране

Оценката на материалите в контакт с питейната вода изисква високо ниво на хигиенна безопасност. Поради тази причина е необходим модел за симулацията, който при пряко сравнение с експериментално

определените нива на миграция осигурява поне сравними или систематично по-високи нива на миграция (надценяване).

Органични материали, например пластмаси, които са в контакт с питейна вода, могат да отделят вещества в питейната вода (масов пренос или миграция). Концентрацията на веществата намалява в органичния материал и се увеличава в питейната вода (масов пренос). Стъпката за определяне на степента на масовия пренос, определяща скоростта, е дифузията на веществата в органичния материал. Прехвърлянето на вещества от органични материали в питейната вода може да бъде измерено при стандартизирани условия (съотношение повърхност/обем, количество на циклите на изменение, време, температура) в лабораторията (извършване на изпитване на миграцията и анализ на водата за изпитване върху специфични за формулите отделни вещества с ограничение на миграцията в съответствие с DIN EN 12873-1/-2) или изчислено чрез симулация въз основа на модели за дифузия (моделиране). В допълнение 1 е показано включването на симулация при оценката на органични материали в контакт с питейна вода.

За изпитване на органични материали, които влизат в контакт с питейна вода в съответствие с DIN EN 12873-1/2, трябва да се определят няколко цикъла на миграция. Целта е да се вземе предвид обменът на питейна вода в тръби или инсталации. При симулацията всички периоди на миграция до съответния миграционен период трябва да бъдат изчислени за представляващия интерес мигрант (вж. таблица 1 и таблица 2). По време на предварителната обработка съгласно DIN EN 12873-1/-2 при симулацията се взема предвид само 24-часовата стагнация. Изплакването преди и след стагнация може да бъде пренебрегнато.

В основата за оценка на KTW за оценката се използват 3-тият изпитвателен период за изпитването със студена вода и 7-ият изпитвателен период за изпитването за топла и гореща вода или, в случай на удължена продължителност на изпитването, 9-ият изпитвателен период за изпитването със студена вода и 22-рия изпитвателен период за изпитването за топла и гореща вода.

Подобно на измерената концентрация, изчислената концентрация се преобразува в стандартизирана концентрация на крана $c_{\text{кран}}$ (вж. основата за оценяване на KTW). Стойността $c_{\text{кран}}$ от съответния за оценката миграционен период не трябва да надвишава максимално допустимата концентрация ($MTC_{\text{кран}}$).

В случай на несъответствие след 10 дни от времето за контакт изпитването може да бъде удължено до 31 дни. Миграционните води, които трябва да се вземат предвид при изпитването със студена/топла и гореща вода, са посочени в таблица 1 (изпитване със студена вода) и таблица 2 (изпитване с топла и гореща вода). Разширяването на изпитването също може да бъде моделирано.

За оценката на многопластови продукти следва да се приложат изискванията на основата на оценката на KTW (вж. глава 5.7 от основата на оценката на KTW).

Таблица 1: Миграционни цикли за разширеното изпитване със студена вода

Седмица	Миграционен цикъл	Общо време на контакт в дни	Време на контакт за миграция в дни
1	0 (предварителна обработка)	1	1
1	1	4	3
2	2	7	3
2	3	10	3
3	4	14	4
3	5	17	3
4	6	21	4
4	7	24	3
5	8	28	4
5	9	31	3

Таблица 1: Миграционни цикли за разширеното изпитване с топла или гореща вода

Седмица	Миграционен цикъл	Общо време на контакт в дни	Време на контакт за миграция в дни
1	0 (предварителна обработка)	1	1
1	1	2	1
1	2	3	1
1	3	4	1
2	4	7	3
2	5	8	1
2	6	9	1
2	7	10	1
2	8	11	1
3	9	14	3
3	10	15	1
3	11	16	1
3	12	17	1
3	13	18	1
4	14	21	3
4	15	22	1
4	16	23	1
4	17	24	1
4	18	25	1
5	19	28	3
5	20	29	1
5	21	30	1
5	22	31	1

Прилагането на моделирането на органични материали и продукти в контакт с питейна вода и оценката на прогнозните концентрации на мигрантите са обяснени с примери в приложението (отделен документ).

3 Допускания за моделирането

Масовият пренос от органични материали към питейна вода е ограничен от масовия пренос на вещества (дифузия), разтворимостта в органичен материал и разтворимостта в питейната вода.

Масовият пренос на вещество от една среда в друга (различни полимерни слоеве или от органичен материал в питейната вода) се определя чрез дифузия в слоевете и чрез пренос в граничните слоеве. По-долу полимерните слоеве се обозначават с индекс P_k , като стойността на k може да варира от 1 до общия брой полимерни слоеве. Полимерният слой, който е в допир с вода, винаги се обозначава като P_1 . Индексът W обозначава водната фаза. Примерна структура на полимерните слоеве е показана на фигура 1.

Уравнението, което може да се използва за количествено определяне на дифузията в зависимост от времето и местоположението на дадено вещество в среда (P или W) в пространството (2-рия закон на Фик), е следното:

$$\text{Уравнение 1} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad} c)$$

където: диференциалните оператори „div“ са отклонението, а „grad“ е градиентът, „t“ е времето на миграция, „c“ е локалната концентрация, а „D“ е локалният коефициент на дифузия на веществото във водата или в полимерен слой. Коефициентът на дифузия D характеризира подвижността на молекулите на веществото във водата или в полимера. Коефициентите на дифузия D зависят от температурата и могат да зависят от времето и местоположението. За моделирането на масовия пренос на дадено вещество се приема еднакъв коефициент на дифузия в съответната среда (слой от материал), който се различава само по температурата, която трябва да се вземе предвид (студена (23°C), топла (60°C) и гореща вода (85°C)). Коефициентът на дифузия също се различава за разглежданото вещество. Следователно в картезианските координатни системи с координатите x , y и z уравнение (1) гласи следното:

$$\text{Уравнение 2} \quad \frac{\partial c_{P/W}}{\partial t} = D_{P/W} \left(\frac{\partial^2 c_{P/W}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{P/W}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{P/W}}{\partial z^2} \right)$$

или в цилиндрични координатни системи с координатите r , φ , z :

$$\text{Уравнение 3} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

От физическа гледна точка, съгласно уравнение (1) степента $\frac{\partial c}{\partial t}$, при която концентрацията на веществото „c“ се променя в точка (x, y, z) в системата, е равна на отклонението (div) на произведението на

коэффициента на локална дифузия $D_{PK/W}$ (D_P в полимерния слой „k“ или D_W във водата) и на пространствената промяна (grad) на локалната концентрация c .³ Посоката на дифузия е по протежение на градиента на концентрацията (полимер) □ вода). За да се опрости уравнението и да се улесни математическото решаване, се приема коефициент на дифузия, независим от местоположението (с изключение на зависимостта от материала на различните слоеве) и едноизмерен градиент на концентрацията, като се взема предвид дифузията в посоката на този едноизмерен градиент: $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ или $\frac{\partial c}{\partial r}$. Посоката е без ограничение от общ характер в посока „x“, ако е избрана ортогонално на границите на слоя или в r-посоката с цилиндрична структура на слоевете. Другите пространствени посоки могат да бъдат пренебрегнати. Следователно уравненията, които трябва да бъдат решени, са в картезиански координатни системи:

Уравнение 4
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

или в цилиндрични координатни системи:

Уравнение 5
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} D \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} D \frac{\partial c}{\partial r} + D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}.$$

Пренасянето в граничния слой се определя от коефициента на разпределение. Коефициентът на разпределение K е балансираното разпределение на веществото между две различни среди, например коефициента на разпределение $K_{P1/P2}$ за вещество между 1-вия и 2-рия полимерен слой или коефициента на разпределение $K_{P1/W}$ между полимерния слой P1 и вода W.

Фигура 1: Примерна структура на полимерните слоеве



За модела са направени следните допускания:

³ За тръби с $DN \leq 80$ mm уравнението трябва да се реши с цилиндрични координатни системи.

- ▶ Не се наблюдава конвекция (поток) по време на водната фаза.
- ▶ Средите (слоеве материал или водна фаза) са успоредни един на друг (едноизмерен проблем)
- ▶ Масовият пренос се ограничава от масовия транспорт (дифузия) в слоевете органични материали:
 - Независимо от това се взема предвид масовият транспорт във водната фаза. Използва се равномерен коефициент дифузия 10^{-4} cm^2/s за симулиране на бързо смесване.
- ▶ Граничното съпротивление между средите се пренебрегва: На граничните повърхности на различните слоеве или на граничния слой вода/полимер спонтанно се задава равновесното състояние, описано чрез коефициента на разпределение.
- ▶ Разглежданата система от полимер и водна е затворена система.
 - Количеството вещество в цялостната система остава постоянно по всяко време (запазване на масата).
 - Няма масов пренос отвън по краищата на двете крайни среди (водна фаза и краен слой материал).
 - Разпределението на мигранта се извършва върху контактната повърхност между полимер-вода. Коефициентът на разпределение K_{PW} има еднаква стойност във всички точки на повърхността при постоянна температура.
 - Не се извършват химични реакции (няма хидролиза на мигранта, няма образуване или реакция на мигранта в твърдото вещество).
- ▶ Коефициентите на дифузия и разпределение са еднородни в рамките на средата и постоянни във времето (например частичното подуване на полимера не се взема предвид), но зависят от температурата.
- ▶ Ако има промяна в температурата (горещо/студено изплакване), винаги се приема хомогенно разпределение на температурата в разглежданите среди. Възможните температурни градиенти не следва да се вземат предвид.
 - Плътността на водата зависи от температурата. Точната плътност може да бъде намерена в съответните таблици. Като алтернатива, от практически съображения, може да се използва плътност от 1 g/cm^3 .

- Обичайният софтуер за моделиране на миграцията дава концентрациите като свързани с масата концентрации [mg/kg] и изисква въвеждане на плътността на водата.

Необходимите константи за материала и характерните стойности за валидирани методи за оценка на константите за материала са включени в библиографските справки в приложения 2 и 3.

Изходното условие за еднослойни материали и продукти е, както следва: Преди началото на първия миграционен цикъл мигриращото вещество се разпределя хомогенно в полимера (първоначална концентрация $c_{p,0}$).

Бележка: За вещества, мигриращи на повърхността или развиващи се самостоятелно, като антистатични агенти или смазочни материали, това условие не е изпълнено и миграцията би била подценена. В резултат на това изходното условие не е изпълнено.

За многопластови материали и продукти се приемат следните изходни условия (вж. точка 5.7 от основата за оценка на KTW):

- ▶ Непосредствено след производството мигриращото вещество се разпределя хомогенно в слоевете, в които е било добавено (първоначална концентрация $c_{p,0}$).
- ▶ Преди изпитването за миграция се моделира съхранение при стайна температура (23 °C) от 30 дни. Получените концентрации за мигриращото вещество се изчисляват за всички слоеве и се използват като изходно условие за контакт с вода.

Или

- ▶ Възможна е отделна оценка на отделните слоеве. Трябва да се гарантира, че добавянето на резултатите от миграцията на отделните слоеве съответства на многослойния продукт. За да се оцени $MTC_{\text{кран}}$, трябва да се добавят едни и същи мигранти от всички слоеве, които трябва да бъдат оценени.

Посочените по-горе допускания, както и прилаганите изходни и гранични условия опростяват описаното по-горе диференциално уравнение, като по този начин улесняват решаването му.

4 Решение на диференциалното уравнение

Диференциалното уравнение, описващо дифузията, може да бъде определено числово в картезиански или цилиндрични координатни системи, като се вземат предвид началните и граничните условия, при което разтворът описва времевата промяна в местната концентрация на разглежданото вещество в съответните слоеве материал и в питейната вода при условията на изпитване, съответстващи на приложението, в зависимост от различните променливи (входящи параметри).

Решението на диференциалното уравнение на 2-рия закон на Фик (вж. глава 3) за повтарящи се контакти в съответствие с DIN EN 12783-1/2 е възможно само с помощта на цифрови алгоритми. Необходими са различни алгоритми за математическата оценка на миграцията от равнинни или цилиндрични геометрии на образците за изпитване. Алгоритмите следва да се прилагат за еднослойни или многопластови органични материали и продукти в контакт с питейна вода. За прилагането на тези алгоритми са необходими софтуерни решения.

Бележка: Неточността на самото цифрово изчисление следва да има незначителен принос към цялостната неточност на метода за оценка, която по същество се определя от неточността на входящите параметри (масов баланс на изчислението — отклонение от < 1 %, вж. 4.1). Тогава относителната и абсолютната неточност на такъв алгоритъм би била поне с един порядък под неточността на аналитичните методи, използвани за експериментално определяне на миграцията (CEN TR 16364: 2012).

4.1 Валидиране на използвания софтуер

Ако приемем, че органичният материал се състои от единичен слой, питейната вода има ограничен обем и миграцията е в съответствие с 2-рия закон на Фик, съществуват математически решения за диференциалното уравнение за изчисляване на зависимата от времето миграция от органичния материал към питейната вода.

При многократен контакт в съответствие със стандарта за миграция DIN EN 12873-1/-2 тази симулация и нейните пределни условия не са достатъчно точни. Като изходно условие, то може да се основава единствено на хомогенно разпределение в материала на мигранта, който трябва да се вземе предвид. Контактът с питейна вода генерира градиенти на концентрация в материала, които трябва да се използват като изходно условие за следващия миграционен цикъл. Това може да се направи само с помощта на цифрови методи. Софтуерът трябва да може да картографира спецификацията за изпитване на стандарта за миграция DIN EN 12873-1/-2.

Наличните на пазара софтуерни решения се представят като „затворен“ алгоритъм, при който изчисленията не могат да бъдат проследени от потребителя на софтуера.

За да се гарантира, че симулациите дават правилни резултати, трябва да се вземат предвид следните критерии:

1. Точността на симулацията се изпитва, като се използват примерите, дадени в приложението. Софтуерните решения, които могат да изчисляват само плоски образци за изпитване, трябва да могат да възпроизвеждат примери 1—3, а софтуерните решения за цилиндрични образци за изпитване трябва да могат да възпроизвеждат примери 4—8. Отклоненията на изчислените концентрации от разтворите в горепосочените примери не могат да надвишават 5 %.
2. За всяко изчисление направените предположения трябва да бъдат правдоподобни и разбираеми (източник или обосновка).
3. Получените резултати трябва да бъдат проверени за правдоподобност (вж. 5.3).
4. Масовият баланс на количеството на веществото преди и след моделирането трябва да се изчисли и след изчисляване с помощта на цифров метод не може да се отклонява от количеството на изходния материал с по-малко от 1 %. Масовият баланс сравнява сумата от количеството вещество на мигриращото вещество във всички полимерни слоеве в момент $t = 0$ (т.е. преди моделирането) със сумата на количеството вещество във всички полимерни слоеве при последния контакт на миграцията плюс сумата на количествата вещество във водите на миграция за всички цикли, включително предварителната обработка.

5 Входящи параметри

Решението на диференциалния масов баланс съдържа променливи, които трябва да бъдат определени за изчисляване на миграцията на разглежданото вещество във водата:

- ▶ **Геометрични размери** (дебелина на слоя, контактна повърхност, обем), както и времето и температурата се избират в съответствие с експерименталния подход за изпитване на миграцията в съответствие с основата за оценка на KTW. Това позволява пряко сравнение на изчислените и изпитаните стойности на миграция. Известни са геометричните размери на образците за изпитване и условията на изпитването на миграция.
- ▶ В случай на **тръби** трябва да се използват цилиндрични координатни системи за диаметри на тръбите, по-малки от 80 mm, тъй като в противен случай моделирането може да доведе до недопустимо подценяване на изчислените концентрации в миграционната вода.
- ▶ **Сложни геометрични фигури** може да се разбиват на прости геометрични фигури. След това резултатът от различните геометрични фигури се сумира, при условие че не възниква подценяване в резултат на разбиването и отделните симулации. Като алтернатива може да се изчисли средна дебелина от съотношението на обема на компонента към повърхността, която е в контакт с питейната вода, и може да се използва за симулацията.
- ▶ **Първоначална концентрация на отделното вещество $C_{P,0}$** в съответните слоеве от материали трябва да са известни (например в случай на полимери, съдържание на остатъчни мономери, съдържание на добавки и т.н.) или аналитично определени с помощта на валидирани (включително вътрешни) методи за изпитване. В някои случаи съществуват и стандарти (напр. DIN EN 13130, официално събиране на аналитични процедури съгласно член 64 от LFBG, член 38 от TabakerzG, член 286 от GenTG). Действителното остатъчно съдържание може да се промени в процеса на производство и преработка (напр. мономери от POM или полиамид, продукти от реакция и разграждане на напречни слепващи вещества или стабилизатори). Поради това е важно действителният диапазон на колебание на $C_{P,0}$ да е известен или определен партида по партида. При условие че концентрацията на мигранта не се променя по време на процесите на производство и преработка, може да се използва и количеството, използвано във формулата, например в случай на добавка.
- ▶ **Коефициентите на дифузия и разпределение** обикновено не са известни за съответните среди и трябва да се оценяват с помощта на научно признати методи (вж. библиографските препратки в приложение 2 и приложение 3). Ако за параметрите са налични стойности, измерени с валидирани методи, те могат да бъдат използвани.

- По време на предварителното съхранение на многослоен материал и по време на всеки отделен период на миграция или стагнация за единични и многослойни материали, във всеки слой се образуват **профили на концентрацията**. Те трябва да се използват за следващия период на изпитване. Вместо това не се разрешава използването на средната концентрация на слой.

5.1 Оценка на константите на веществото (методи за оценка)

Съответните коефициенти на дифузия и разпределение обикновено се определят съгласно методите за оценка. Приложение 2 съдържа възможни методи за оценка на коефициентите за дифузия, а приложение 3 съдържа възможни методи за оценка на коефициентите на разпределение. Изброени са библиографските препратки към методите за оценка. Не е предоставено подробно описание на методите за оценка.

Параметрите на методите за оценка на коефициентите на дифузия и разпределение се изчисляват чрез интерполация на експериментално определени константи на веществото.

Валидираните параметри на методите за оценка за определяне на коефициентите на дифузия и разпределение могат да бъдат намерени в библиографските препратки.

5.2 Добавяне на допълнителни методи за оценка за някои полимери

За да се допълнят още повече методите за оценка или параметрите на допълнителните полимери, трябва да се докаже, че методът за оценка е в състояние да възпроизведе с достатъчна точност действителните, експериментално определени коефициенти на дифузия или разпределение. Валидирането е специфично за материала. Трябва да са налични най-малко 15 експериментални определяния на коефициента на дифузия/разпределение за разглеждания полимер. Трябва да са налице резултати за най-малко 5 мигранти с различни физико-химични свойства и 3 различни температури в температурния диапазон от 20°C до 85°C за разглеждания полимер.

За валидиране коефициентите на експериментална дифузия или разпределение, логаритмизирани към база 10, се нанасят по оста x спрямо коефициентите на дифузия или разпределение, логаритмизирани към база 10, които са резултат от съответния метод за оценка. Графиката се изпълнява за всеки набор от параметри, които трябва да бъдат изброени в съответното приложение.

Съответният метод за оценка следва да бъде публикуван в научно списание, за предпочитане със свободен достъп.

5.3 Прилагане на числения метод (цифров алгоритъм)

Миграцията се изчислява с помощта на цифров алгоритъм за решаване на диференциалното уравнение на 2-рия закон на Фик (вж. глави 3 и 4). Позоваванията за решаване на 2-рия закон на Фик са изброени в глава 8.

5.3.1 Избор на подходящ алгоритъм (равнинен или цилиндричен)

В зависимост от геометрията на образца за изпитване — цифров метод (алгоритъм; вж. 4) може да се използва за математическа оценка на миграцията от равнинни или цилиндрични еднослойни или многослойни органични материали и продукти в контакт с питейна вода. И двата алгоритъма могат да бъдат интегрирани в един софтуер. За избора на алгоритъма (равнинен или цилиндричен) и необходимите входящи параметри се следват глави 5 и 5.1. Границите на методите за оценка за необходимите константи на веществата трябва да се спазват.

5.3.2 Прилагане на горепосочените методи за оценка от приложения 2 и 3

Ако за изчисляване на миграцията се използват методите за оценка от приложение 2 или 3, при изчисляването на миграцията се вземат предвид следните условия:

- ▶ Математическата оценка на миграцията трябва да се основава на признат научен метод (библиографски препратки в приложения 2 и 3 или новопубликуван метод/параметри със свободен достъп).
- ▶ Прогнозираните концентрации на оценявания период на миграция трябва систематично да бъдат надценявани.

Бележка: Ако изчислените концентрации непрекъснато се надценяват значително, крайният резултат води до подценяване на миграцията.

Подход на решение за силно надценени параметри: В базата за изчисляване на KTW 3-тият или 9-ият изпитвателен периоди се използват за изпитването със студена вода и 7-ия или 22-рия изпитвателни периоди за целите на изпитването. Надценяването на изчислението за първия изпитвателен период може да доведе до подценяване на изчислението за последния изпитвателен период, когато се сравнява пряко с действителното поведение на миграция. При по-задълбочено проучване това подценяване може да възникне само ако математически е надценено и повече от 20 % при 23°C или повече от 10 % при 60°C и 85°C от общото вещество, налично в органичния материал, се прехвърля в питейната вода през първия 24-часов период на утаяване (предварителна обработка на изпитваните образци при изпитването на миграция). Тези сценарии са лесни за идентифициране от симулацията. След това първият симулиран изпитвателен период следва да се използва като подходящ за оценката на масовия пренос.

Резултатите от изчислението на миграцията и използваните входящи параметри се проверяват за правдоподобност, като в доклада за моделирането се описва следната информация:

- ▶ Използвани документи, по-специално когато се използват методи за оценка в съответствие с точка 5.3.3.

- ▶ За всяко изчисление направените предположения трябва да бъдат правдоподобни и разбираеми (източник или обосновка).
- ▶ Масовият баланс (вж. 4.1), изчислен с помощта на цифров метод, трябва да бъде по-малък от 1 % от първоначалното количество на веществото (сбор от количеството на мигриращото вещество във всички полимерни слоеве преди моделирането и във всички слоеве, включително водните слоеве от всички цикли на миграция след моделирането).
- ▶ В случай на съмнение се препоръчва подходящо експериментално измерване за проверка на правдоподобността в подкрепа на извършената оценка.

Проверката за правдоподобност на математическата оценка на миграцията трябва да бъде част от доклада за моделиране.

5.3.3 Използване на методи за оценка, различни от изброените в приложения 2 и 3

Ако се използват методи за оценка, които не са включени в библиографските препратки в приложение 2 и приложение 3, в допълнение към горните критерии в точка 5.3.2, те трябва да бъдат проверени и документирани, по-специално по отношение на правдоподобността на входящите параметри. Това се отнася и за методите за оценка на матрици, условия или вещества, за които няма приложими параметри.

6 Резултати от моделирането

На пазара са налични няколко софтуерни решения за прилагане на моделиране.

Вместо аналитичен доклад, съдържащ резултатите от изпитването в съответствие с DIN EN 12873-1/-2, трябва да се изготви подходящ доклад за моделиране, съдържащ входящите данни, използваните параметри за оценка, използвания софтуер и симулираните концентрации в съответния полимерен слой (c_{PC}) и миграционната вода за всеки миграционен период ($c_{\text{изчислена}}$). Освен това е необходима информация (вж. протокола от изпитването в съответствие с DIN EN 12873-1/-2) за това кои полимери и образци за изпитване са били обхванати от моделирането.

Проверката за правдоподобност съгласно точка 5.3.2 или 5.3.3 е част от доклада за моделирането.

Резултатите от изчислените концентрации през периодите на миграция се докладват като средна стойност, като се интегрира профилът на концентрация за всеки слой.

Резултатите от миграцията от периода на миграция, който е от значение за оценката, трябва да се нормализират към концентрацията на крана $c_{\text{кран}}$, като се вземат предвид условията на миграция (съотношение повърхност/обем и време) и коефициента на преобразуване за продуктовата група F_c .

Стойността $c_{\text{кран}}$ е сравнена с $MTC_{\text{кран}}$ от положителния списък за разглежданото вещество.

Ако изчислената стойност $C_{\text{кран}}$ е над тази за $MTS_{\text{кран}}$, съответствието с ограничението на миграцията може да бъде доказано чрез експериментално определяне. Изчислените концентрации на мигриращи води за всички периоди се използват за оценка на изискването на основата за оценка на КТВ „без тенденция на нарастване“. Оценката на тенденцията за неповишаване на изчислените концентрации на отделни мигранти се извършва в съответствие с разпоредбите на KTW-BWGL в глава 5.5.2.

7 Препратки към решението на 2-рия закон на Фик

Roduit, B., Borgeat, C.H, Cavin, S., Fragniere, C. и Dudler, V. (2005 г.). Прилагане на анализ на крайните елементи (FEA) за симулация на освобождаването на добавки от многослойни полимерни опаковъчни структури. *Хранителни добавки и замърсители* 22 (10): 945-955.

Tosa, V., Kovacs, K., Mercea, P и Piringer, O. (2008 г.). Метод на крайните разлики за моделиране на миграция на примеси в многослойни системи. *Цифров анализ и приложна математика* 1048: 802 – 805.

Reynier, A., Dole, P. и Feigenbaum, A. (2002 г.). Интегриран подход за прогнозиране на миграцията, като се използва цифрово моделиране, свързано с експериментално определяне на ключови параметри. *Хранителни добавки и замърсители* 19 (допълнение), 42—55.

Brandsch, R. и Schuster, D. (2020 г.): Материали за многократна употреба, предназначени за контакт с храни: Подход на категоризация в подкрепа на оценката на риска. *Добавки и замърсители в храните: Част А*. 37 (12): 2184-22-3. (DOI: 10.1080/19440049.2020.1798512).

Crank, I.: *Математиката на дифузията*. (Clarendon Press, 2-ро издание, 1979 г.).

Tosa, V. и Kovács, K.: Цифров модел за решаване на проблема с миграцията на примеси във водните тръби. (2009 г.). *Списание „Физика“: Конферентна серия* 182. 012042. (за цилиндрична геометрия).

Приложение 1 Графика за интегриране на моделирането за проверка на специфичните за формулите изисквания за отделните вещества на базата за оценка на КТВ



Beantragung Zertifikats nach der UBA Empfehlung zur Konformitätsbestätigung durch den Hersteller	Заявление за сертификат съгласно препоръката на UBA за съответствие от производителите на продукти
Überprüfung der Rezepturbestandteile mit der Positivliste	Проверка на съставките на формулата спрямо положителния списък
Festlegung des Prüfumfanges in Abhängigkeit der Rezeptur und Produktgruppe, Einsatzbereich (KW, WW, HW)	Определяне на обхвата на изпитването в зависимост от формулата и продуктовата група, приложения KW, WW, HW
Prüfung (Migrations test)	Изпитване (изпитване на миграцията)
Grundanforderungen, Zusatzanforderungen	Основни изисквания, допълнителни изисквания
Rezeptur spezifische Einzelstoff Anforderung MTC	Специфично за рецептурата изискване за индивидуално вещество MTC
Andere Anforderungen: Reinheitsanforderungen, QM, QMA	Други изисквания: изисквания за чистота, QM, QMA
Experimentelle Überprüfung der MTC	Експериментална проверка при крана за MTC
Simulation der Migration	Симулация на миграцията
nein	не
Anwendung der Modellierung möglich, <ul style="list-style-type: none"> • Kennwerte für polymere • Migration der Einzelstoffe diffusionsbasiert ja	Евентуално прилагане на моделирането, <ul style="list-style-type: none"> • Параметри за полимерите • Миграция на отделни вещества въз основа на дифузия да
Cp,o vorhanden Ermittlung von Cp,o	Cp,o налично определяне на Cp,o
Methode zur Bestimmung von Cp,o	Метод за определяне на Cp,o
Entwicklung einer geeigneten Analysenmethode	Разработване на подходящ аналитичен метод
Berechnung der Migration des Einzelstoffs mit Hilfe eines anerkannten Modellierungsprogramms	Изчисляване на миграцията на отделното вещество с помощта на призната програма за моделиране
Überprüfung der Prüfergebnisse mit den einzuhaltenden maximalen Konzentrationen	Проверка на резултатите от изпитването с максималните допустими концентрации, които трябва да се поддържат
Ausstellung eines Prüfberichts und Beurteilung der Einhaltung	Издаване на протокол от изпитване и оценка на

der Anforderung	съответствието с изискването
Prufbericht mit de Beurteilung der Überschreitung der Anforderung	Протокол от изпитване, оценяващ дали изискването е надвишено

ПРОЕКТНА

Приложение 2

Методи за оценка на коефициентите за дифузия

Коефициент на дифузия на вещество в пластмаса (D_p) е размер, който отразява подвижността на молекулите на веществото в органичния материал. Колкото по-голям е коефициентът на дифузия, толкова по-бързо може да се пренася веществото.

Коефициентът на дифузия D_p може да се определи експериментално или да се изчисли с помощта на теоретичен модел и алгоритъм. За оценка на коефициента на дифузия D_p са възможни различни подходи.

Подробности за методите могат да бъдат намерени в литературата.

Все още не са определени конкретни количествени критерии за качество на методите за оценка. Поради това списъкът е временен.

Бележка: При изчисляването на множествената миграция, съответстващо на периодите на стагнация съгласно DIN EN 12873-1, -2, използването на консервативни параметри може да доведе до подценяване на крайния резултат. Поради това следва да се използват най-реалистичните параметри.

Таблица 3: Библиографски препратки за методите за оценка на коефициентите на дифузия

Метод за оценка на коефициентите на дифузия	Библиографски справки
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Влияние на материалите върху водите, предназначени за консумация от човека — Влияние, дължащо се на миграцията — Прогнозиране на миграцията от органични материали, като се използва математическо моделиране; Немска версия на CEN/TR 16364:2012
Метод за оценка на Piringер	Mercea, P.V., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringер, O.G., Tosa, V., Schuster, R. и Sejersen, P. (2018 г.). Моделиране на миграцията на вещества от полимери в питейната вода. Част 1 — Оценяване на коефициента на дифузия. Изпитване на полимери 65: 176-188 Mercea, P., Loshер, C., Benz, H., Petrasch, M., Costa, C., Stone, V. W. и Тоша, V. (2021 г.). Миграция на вещества от непластифициран поливинилхлорид в питейната вода. Оценка на консервативните коефициенти за дифузия. Изпитване на полимери 104: 107385. Begley, T., Castle, L., Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Lickly, T., Mercea, P., Milana, M., O'Brien, A., Rebre, S., Rijk, R. и Piringер, O. (2005 г.). Оценка на моделите на миграция, които биха могли да се използват в подкрепа на разпоредбите относно пластмасите, предназначени за контакт с храни. Хранителни добавки и замърсители 22 (1): 73-90.

Метод за оценка на коефициентите на дифузия	Библиографски справки
Метод за оценка на Brandsch	Brandsch, R. (2017 г.). Вероятностно моделиране на миграцията, съсредоточено върху ефективността на функционалните бариери и концепциите за ниска миграция в подкрепа на оценката на риска. Хранителни добавки и замърсители 34: 1743-1766.
Метод за оценка на Welle	<p>Welle, F. (2013 г.). Нов метод за прогнозиране на коефициентите на дифузия в поли(етилентерефталат). Журнал за приложна наука за полимерите 129 (4): 1845-1851.</p> <p>Ewender, J. и Welle, F. (2013 г.). Определяне на енергии на активиране на дифузия на органични молекули в поли(етилентерефталат). Журнал за приложна наука за полимерите 128 (6): 3885-3892</p> <p>Welle, F. (2014 г.). Енергия на активиране на дифузия на органични мигранти в циклолефинов полимер. Международен журнал по фармацевтика 473 (1): 510-517.</p> <p>Ewender, J. и Welle, F. (2019 г.). Коефициенти на дифузия на n-алкани и 1-алкохоли в полиетиленнафталят (PEN). Международен журнал за наука за полимерите от 2019 г.: 9.</p> <p>Welle, F. (2021 г.). Коефициенти на дифузия и енергия за активиране на дифузия на органични молекули в полистирен под и над температурата на преход към стъкло. Полимери 13 (8): 1317.</p> <p>Kaiser, K.M.A., Ewender, J. и Welle, F. (2020 г.). Рециклируеми многослойни опаковки посредством по-рационално кръстосано свързване на лепилата в контекста на Закона за храните. Полимери (Базел) 12(12).</p>
JRC	<p>Brandsch, R., Dequatre, C., Mercea, P., Milana, M., Stoermer, A., Trier, X., Vitrac, O., Schaefer, A. и Simoneau, C. Практически насоки за прилагане на моделиране на миграцията за оценка на специфичната миграция. EUR 27529. Люксембург (Люксембург): Служба за публикации на Европейския съюз 2015. JRC98028 https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028</p>
Метод за оценка на Huang	Huang, L., Fantke, P., Ernstoff, A. Jolliet, O. Количествено отношение между свойства и свойства за коефициентите на вътрешна дифузия на органични съединения в твърди материали. Въздух в помещения от 2017 г.; 27: 1128-1140.

Приложение 3

Методи за оценка на коефициенти на разпределение

Коефициентът на разпределение на дадено вещество между две неподлежащи на смесване среди (K) е размер, който изразява съотношението между концентрациите на равновесие c_{eq} по същество в тези две среди.

Колкото повече K се отклонява от 1, толкова по-голяма е разликата в разтворимостта в двете среди. По време на моделирането на миграцията за пластмаси в контакт с питейна вода може да се направи основно разграничение между два вида коефициенти на K:

От една страна, това е коефициентът на разпределение K_{p-w} на мигриращото вещество между пластмасата и питейната вода.

От друга страна, в случай на пластмасов или друг органичен продукт, състоящ се от няколко (различни) слоя, има коефициенти на разпределение K_{p-p} между слоевете на този продукт. И двата вида коефициенти на разпределение могат да бъдат определени експериментално или оценени с помощта на теоретичен модел и алгоритъм.

В следващата таблица са изброени възможните методи за оценка с библиографските препратки.

Все още не са определени конкретни количествени критерии за качество на методите за оценка. Поради това списъкът е временен.

Бележка 1: При изчисляването на множествената миграция, съответстващо на периодите на стагнация съгласно DIN EN 12873-1, –2, използването на консервативни параметри може да доведе до подценяване на крайния резултат. Поради това следва да се използват най-реалистичните параметри.

Бележка 2: Ако са известни коефициенти на разпределение, например на два полимера в сравнение с една и съща матрица (напр. вода или въздух), коефициентът на разпределение между двата полимера може да се получи чрез разделяне на двата коефициента на разпределение на една и съща матрица.

Таблица 4: Библиографски препратки за методите за оценка на коефициентите на разпределение

Методи за оценка на коефициентите на разпределение	Библиографски справки
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Влияние на материалите върху водите, предназначени за консумация от човека — Влияние, дължащо се на миграцията — Прогнозиране на миграцията от органични материали, като се използва математическо моделиране;

Методи за оценка на коефициентите на разпределение	Библиографски справки
Метод за оценка на Fabes	<p>Немска версия на CEN/TR 16364:2012</p> <p>Baner, A. и Piringer O., (2008 г.). Коефициенти на разпределение“, В „Взаимодействие между пластмасовите опаковки и храните и фармацевтичните EDS“. Piringer O.G., Baner, A.L., Wiley-VCH, Weinheim.</p> <p>Mercea, P., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O., Tosa, V., Schuster, R. и Sejersen, P., (2019 г.). „Моделиране на миграцията на вещества от полимери в питейната вода. Част 2. Оценяване на коефициента на разделяне“, изпитване на полимери 76: 420-432.</p>
Метод на Floy-Huggins	<p>Vitrac, O. и Gillet, G., (2008 г.). Прогнозиране на коефициентите на разпределение между хранителни симуланти и опаковъчни материали с използване на молекулярна симулация и общ подход на Flory-Huggins, 18-ти европейски симпозиум за компютърно усъвършенстване на процеси, EDS, Braunschweig, B., Xavier, J., Elsevier, Амстердам.</p>
Корелация между коефициента на разпределение и логаритмичния коефициент октанол/вода	<p>Asako Ozaki, A., Gruner, A., Störmer, A., Brandsch, R. и Franz, R. (2010 г.). Корелация между коефициентите на разделяне на полимер/хранителен симулант, $K_{p, F}$ и октанол/вода, $\log P_{ow}$ — нов подход в подкрепа на моделирането и миграцията и изпитването за съответствие, DLR 106: 203-208</p> <p>Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Gonzalez-Mazo, E. и Allan, I.J. (2016 г.). Определяне на силиконовата гума и коефициента на дифузия на полиетилен с ниска плътност и коефициентите на разпределение полимер/вода за новопоявили се замърсители. Екологична токсикология и химия 35(9): 2162-2172.</p>
Линейни връзки между солватацията на енергията от типа Abraham	<p>Egert, T. и Langowski, H.-C. (2022 г.). Линейни връзки между солватацията на енергията (LSER) за прогнозиране на коефициентите на разделяне между полиетилен с ниска плътност и водата Част I: Експериментални коефициенти на разделяне и калибриране на модела. Европейски журнал на фармацевтичните науки 172: 106137.</p> <p>Egert, T. и Langowski, H.-C. (2022 г.). „Линейните връзки между солватацията на енергията (LSER) за надеждно прогнозиране на коефициентите на разпределение между полиетилен с ниска плътност и вода. Част II: Оценка на модела и сравнителен анализ.“ Европейски журнал на фармацевтичните науки 172: 106138.</p>
Количествено отношение свойство-свойство (QPPR)	<p>Huang, L и Jolliet, O. (2019 г.). Комбинирана количествена зависимост свойство/свойство (QPPR) за оценка на коефициентите на разпределение на органичните съединения — опаковка-храна и твърд материал-вода. Наука за общата околна среда 658: 493-500.</p>