

## ANBEFALING

### Vejledning om matematisk estimering af migrationen af særskilte stoffer fra organisk materiale til drikkevandet (modelleringsvejledning)<sup>1,2</sup>

Sidst opdateret: 1. juli 2024

UDKAST

---

<sup>1</sup> Meddelt i overensstemmelse med Europa-Parlamentets og Rådets direktiv (EU) 2015/1535 af 9. september 2015 om en informationsprocedure med hensyn til tekniske forskrifter samt forskrifter for informationssamfundets tjenester (EUT L 241 af 17.9.2015, s. 1).

<sup>2</sup> Notificeret under 2009/040/D

## Indhold

Anbefaling.....	1
Vejledning om matematisk estimering af migrationen af særskilte stoffer fra organisk materiale til drikkevandet (modelleringsvejledning).....	1
Sidst opdateret: 1. juli 2024.....	1
Liste over variabler.....	3
1 Indledning (lovgivningsmæssige rammer).....	3
2 Anvendelse af modellering.....	3
3 Modelleringshypoteser.....	5
4 Løsning af differentialligningen.....	9
4.1 Validering af den anvendte software.....	9
5 Inputparametre.....	10
5.1 Vurdering af stofkonstanter (vurderingsmetoder).....	11
5.2 Tilføjelse af yderligere vurderingsmetoder for visse polymerer.....	11
5.3 Anvendelse af den numeriske metode (numerisk algoritme).....	11
5.3.1 Valg af passende algoritme (planær eller cylindrisk).....	11
5.3.2 Anvendelse af ovennævnte vurderingsmetoder i bilag 2 og 3.....	12
5.3.3 Anvendelse af andre vurderingsmetoder end dem, der er anført i bilag 2 og 3.....	12
6 Modelleringsresultater.....	13
7 Henvisninger til løsningen af Ficks 2. lov.....	13
Bilag 1 Flowdiagram for integration af modellering til verifikation af formuleringsspecifikke individuelle stofkrav i KTW- vurderingsgrundlaget.....	13
Metoder til vurdering af diffusionskoefficienter.....	16
Bilag 3.....	18
Metoder til vurdering af fordelingskoefficienter.....	18

## Liste over variable

$D_w$	Et stofs diffusionskoefficient i vand i $m^2/s$
$D_{Pk}$	Et stofs diffusionskoefficient i polymerlaget $P_k$ i $m^2/s$ , hvor $k$ er indekset for polymerlaget med $1 \leq k \leq n$ , og $n$ er det samlede antal polymerlag
$C_w$	Koncentration af et stof i vand i $\mu g/l$
$C_{Pk}$	Lokal koncentration af et stof i polymerlagene $P_k$ i $\mu g/kg$
$t$	Tidspunkt i $d$
$C_{eq}$	Koncentration i ligevægtsfordeling
$C_{Pk,0}$	Gennemsnitlig startkoncentration af et stof i polymerlaget $P_k$ i $\mu g/kg$ <i>Bemærk: Udpeget som <math>c_0</math> i KTW-vurderingsgrundlaget.</i>
$MTC_{tap}$	Maksimal acceptabel koncentration af et stof ved hanen i $\mu g/l$
$C_{tap}$	Maksimal forventet koncentration ved hanen i $\mu g/l$
$C_{beregnet}$	Beregnet koncentration af et stof i migrationsvand i en migrationsperiode (svarende til den målte koncentration $c_{målt}$ )
$F_c$	Omregningsfaktor i $d/dm$ (se KTW-vurderingsgrundlaget)
$K_{P/P}$ eller $K_{P/W}$	Fordelingskoefficient mellem to polymerlag eller mellem en polymer og vandlaget
$P_k$	Polymerlag
$O/V$	Forholdet mellem vædede overflader og vandvolumen i $dm^{-1}$

## 1 Indledning (lovgivningsmæssige rammer)

Det matematiske skøn over migrationen (modellering) kan anvendes til at verificere kravene i KTW-vurderingsgrundlaget for migration af individuelle stoffer i stedet for eksperimentel dokumentation (formuleringsspecifikke individuelle stofkrav).

Følgende krav skal være overholdt:

- ▶ gennemførelse udelukkende med videnskabeligt anerkendte modeller
- ▶ systematisk højere migrationsniveauer i den vurderingsrelevante migrationsperiode (overvurdering)
- ▶ sporbarhed
- ▶ anvendelse af numeriske metoder.

## 2 Anvendelse af modellering

Vurderingen af materialer i kontakt med drikkevand kræver et højt hygiejnisk sikkerhedsniveau. Derfor er der behov for en model til simuleringen, som ved direkte sammenligning med eksperimentelt bestemte migrationsniveauer som

minimum giver sammenlignelige eller systematisk højere migrationsniveauer (overvurdering).

Organiske materialer, f.eks. plast, der er i kontakt med drikkevand, kan frigive stoffer til drikkevand (masseoverførsel eller migration). Koncentrationen af stofferne falder i organisk materiale og stiger i drikkevandet (masseoverførsel). Det hastighedsbestemmende trin for masseoverførslen er spredningen af stofferne i det organiske materiale. Overførsel af stoffer fra organiske materialer til drikkevand kan måles under standardiserede betingelser (forholdet mellem overfladeareal og volumen, antal ændringscykluser, tid, temperatur) i laboratoriet (udførelse af migrationstest og analyse af testvandet på formuleringsspecifikke individuelle stoffer med migrationsbegrænsning i overensstemmelse med DIN EN 12873-1/-2) eller beregnet ved simulering baseret på diffusionsmodeller (modellering). I bilag 1 illustreres inddragelsen af simulering i vurderingen af organiske materialer i kontakt med drikkevand.

Til testning af organiske materialer, der kommer i kontakt med drikkevand i overensstemmelse med DIN EN 12873-1/2, skal der bestemmes flere migrationscykluser. Formålet hermed er at tage hensyn til udskiftning af drikkevand i rør eller anlæg. I simuleringen skal alle migrationsperioder frem til den relevante migrationsperiode beregnes for den berørte migrant (se tabel 1 og tabel 2). Under den indledende behandling i henhold til DIN EN 12873-1/-2 tages der kun hensyn til stagnationen på 24 timer i simuleringen. Skylning før og efter stagnation kan udelades.

I KTW-vurderingsgrundlaget anvendes den 3. testperiode for koldvandsprøvningen og den 7. testperiode for prøvningen med varmt og meget varmt vand eller, hvis der er tale om den forlængede testvarighed, den 9. testperiode for koldvandsprøvningen og den 22. testperiode for prøvning af varmt og meget varmt vand.

Ligesom den målte koncentration skal den beregnede koncentration konverteres til den standardiserede vandhanekoncentration  $c_{\text{hane}}$  (jf. KTW-vurderingsgrundlaget).  $c_{\text{hane}}$  for den vurderingsrelevante migrationsperiode må ikke overstige den maksimalt acceptable koncentration ( $MTC_{\text{hane}}$ ).

I tilfælde af manglende overensstemmelse efter 10 dages kontakttid kan prøvningen forlænges til 31 dage. Det migrationsvand, der skal tages i betragtning i testen med koldt/varmt og meget varmt vand, er fremhævet i tabel 1 (test med koldt vand) og tabel 2 (test med varmt og meget varmt vand). Udvidelsen af testen kan også modelleres.

Ved vurderingen af flerlagsprodukter bør kravene i KTW-vurderingsgrundlaget gennemføres (se kapitel 5.7 i KTW-vurderingsgrundlaget).

**Tabel 1: Migrationscykluser til den udvidede test med koldt vand**

Uge	Migrationscyklus	Samlet kontakttid i dage	Kontakttid pr. migration i dage
1	0 (indledende behandling)	1	1
1	1	4	3
2	2	7	3

Uge	Migrationscyklus	Samlet kontakttid i dage	Kontakttid pr. migration i dage
<b>2</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>3</b>
3	4	14	4
3	5	17	3
4	6	21	4
4	7	24	3
5	8	28	4
<b>5</b>	<b>9</b>	<b>31</b>	<b>3</b>

**Tabel 1: Migrationscykluser for den udvidede test med varmt eller meget varmt vand**

Uge	Migrationscyklus	Samlet kontakttid i dage	Kontakttid pr. migration i dage
1	0 (indledende behandling)	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
<b>2</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>1</b>
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
<b>5</b>	<b>22</b>	<b>31</b>	<b>1</b>

Gennemførelsen af modellering af organiske materialer og produkter i kontakt med drikkevand og vurderingen af de skønnede koncentrationer af migranter forklares ved hjælp af eksempler i bilaget (særskilt dokument).

### 3 Modelleringshypoteser

Masseoverførslen fra organiske materialer til drikkevand begrænses af massetransporten af stoffer (diffusion) og opløseligheden i organisk materiale og opløseligheden i drikkevand.

Masseoverførslen af et stof fra et medie til et andet (forskellige polymerlag eller fra organisk materiale til drikkevand) bestemmes ved diffusion i lagene og ved overførsel ved grænseklagene. I det følgende betegnes polymerlagene med indekset Pk, hvorved værdien af k kan variere fra 1 til det samlede antal polymerlag. Det polymerlag, der rører vand, betegnes altid som P1. Indeks W står for vandfasen. Figur 1 viser en eksemplarisk struktur af polymerlag.

Den ligning, der kan anvendes til at kvantificere tids- og lokationsafhængig diffusion af et stof i et medie (P eller W) i et rum (Fick's 2. lov), er som følger:

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

hvor: differentierede operatører div er afvigelsen, og grad er gradienten, t er migrationstiden, c er den lokale koncentration, og D er stoffets lokale diffusionskoefficient i vandet eller i et polymerlag. Diffusionskoefficienten D karakteriserer mobiliteten for stoffets molekyler i vandet eller i polymeren. Diffusionskoefficienterne D er temperaturafhængige og kan være tids- og lokationsafhængige. Ved modellering af masseoverførslen af et stof antages der en ensartet diffusionskoefficient i det pågældende medie (lag af et materiale), som kun afviger ved den pågældende temperatur (kold (23 °C), varm (60 °C) og meget varmt vand (85 °C)). Diffusionskoefficienten er også forskellig for det pågældende stof. I kartesiske koordinater med koordinaterne x, y og z lyder ligning (1) således:

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

eller i cylindriske koordinater med koordinaterne r,  $\Phi$ , z:

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

Ud fra et fysisk synspunkt er hastigheden i henhold til ligning (1)  $\frac{\partial c}{\partial t}$ , hvorved stofkoncentrationen c ændres i et punkt (x,y,z) i systemet lig med afvigelsen (div) for produktet af en lokal diffusionskoefficient  $D_{PK/W}$  ( $D_P$  i polymerlag k eller  $D_W$  i vand) og for den geografiske ændring (grad) af den lokale koncentration c.<sup>3</sup> Diffusionens retning er langs koncentrationsgradienten (polymer  $\square$  vand). For at forenkle ligningen og gøre det lettere at løse den matematisk skal der antages en lokaliseringuafhængig diffusionskoefficient (eksklusive afhængighed af materialet i de forskellige lag) og en endimensionel koncentrationsgradient, og diffusion i retning af denne endimensionale gradient skal tages i betragtning:

$\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)$  eller  $\frac{\partial c}{\partial r}$ . Retningen er uden generel begrænsning i x-retningen, hvis den

vælges orthogonal mod laggrænserne eller i r-retningen med en cylindrisk struktur af lagene. De øvrige rumlige retninger kan udelades. De ligninger, der skal løses, er derfor i kartesiske koordinater:

$$\text{Ligning 4} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

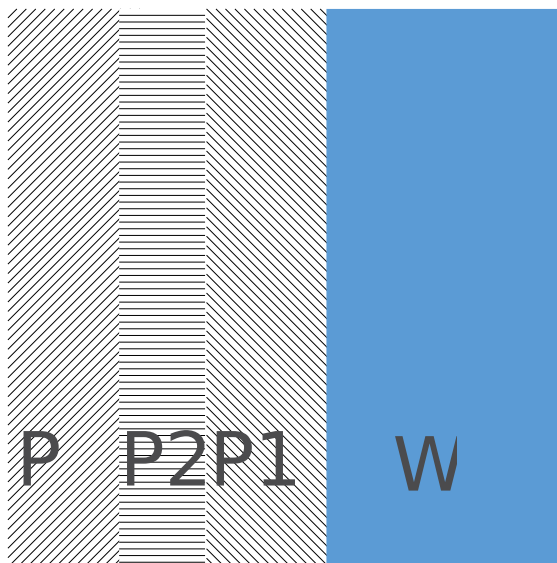
<sup>3</sup> For rør med DN  $\leq$  80 mm løses ligningen med cylindriske koordinater.

eller i cylindriske koordinater:

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

Overførslen ved grænselaget bestemmes af fordelingskoefficienten. Fordelingskoefficienten  $K$  er ligevægtsfordelingen af et stof mellem to forskellige medier, f.eks. fordelingskoefficienten  $K_{P1/P2}$  for et stof mellem 1. og 2. polymerlag eller fordelingskoefficienten  $K_{P1/W}$  mellem polymerlaget P1 og vand W.

**Figur 1 Polymerlagenes eksemplariske struktur**



Modellen bygger på følgende antagelser:

- ▶ Der forekommer ingen konvektion (gennemstrømning) i vandfasen.
- ▶ Medier (materialelag eller vandfase) er parallelle med hinanden (endimensionalt problem)
- ▶ Masseoverførslen begrænses af massetransporten (diffusion) i de organiske materialelag:
  - Ikke desto mindre tages der hensyn til massetransporten i vandfasen. En ensartet diffusionskoefficient på  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  anvendes til simulering af hurtig blanding.
- ▶ Grænseresistensen mellem medierne forsømmes:  
På grænseoverfladerne for de forskellige lag eller på vand-/polymergrænselaget indstilles den ligevægtstilstand, der beskrives ved fordelingskoefficienten, spontant.
- ▶ Det pågældende polymer- og vandsystem er et lukket system.
  - Mængden af stof i det samlede system forbliver konstant til enhver tid (massekonservering).

- Der er ingen masseoverførsel til ydersiden ved kanterne af de to ekstreme medier (vandfase og ekstreme materialelag).
- En fordeling af migranten finder sted på polymer-vandkontaktoverfladen. Fordelingskoefficienten  $K_{PW}$  har samme værdi i alle overfladens punkter ved en konstant temperatur.
- Der forekommer ingen kemiske reaktioner (ingen hydrolyse af migranten, ingen dannelse eller reaktion fra migranten i det faste stof).
- ▶ Diffusions- og fordelingskoefficienterne er homogene inden for et medium og konstant over tid (f.eks. tages der ikke hensyn til delvis hævelse af polymeren), men er temperaturafhængige.
- ▶ Hvis der sker en temperaturændring (varm/kold skylning), antages der altid en homogen temperaturfordeling i de pågældende medier. Eventuelle temperaturstigninger bør ikke tages i betragtning.
  - Massefylden for vand er temperaturafhængig. Den nøjagtige massefylde findes i de tilsvarende tabeller. Alternativt kan der af praktiske årsager anvendes en massefylde på  $1 \text{ g/cm}^3$ .
  - Den sædvanlige software til migrationsmodellering giver koncentrationer som masserelaterede koncentrationer [mg/kg] og kræver indtastning af massefylden for vand.

Nødvendige materialekonstanter og karakteristiske værdier for validerede metoder til vurdering af materialekonstanter er medtaget i de bibliografiske henvisninger i bilag 2 og 3.

Startvilkårene for enkeltlagsmaterialer og -produkter er som følger:

Inden begyndelsen af den første migrationscyklus fordeles det migrerende stof homogent i polymeren (startkoncentration  $c_{p,0}$ ).

*Bemærk: For stoffer, der migrerer til overfladen eller vokser alene, f.eks. antistatiske stoffer eller smøremidler, er denne betingelse ikke opfyldt, og migrationen vil blive undervurderet. Som følge heraf er startvilkårene ikke opfyldt.*



Følgende startvilkår antages for materialer og produkter i flere lag (jf. 5.7 i KTW-vurderingsgrundlaget):

- ▶ Umiddelbart efter fremstillingen fordeles det migrerende stof homogent i de lag, det er tilsat (startkoncentration  $c_{p,0}$ ).
- ▶ Forud for migrationstesten modelleres opbevaring ved stuetemperatur (23 °C) i 30 dage. De resulterende koncentrationer for det migrerende stof beregnes for alle lag og anvendes som den oprindelige betingelse for kontakt med vand.  
eller
- ▶ Det er muligt at foretage en særskilt vurdering af de enkelte lag. Det skal sikres, at tilføjelsen af migrationsresultaterne for de enkelte lag svarer til flerlagsproduktet. De samme migranter af alle lag, der skal vurderes, skal tilføjes for at vurdere  $MTC_{hane}$ .

Ovennævnte antagelser samt de anvendte start- og grænsebetingelser forenkler den ovenfor beskrevne differentialligning og gør den dermed lettere at løse.

## 4 Løsning af differentialligningen

Den differentialligning, der beskriver diffusionen, kan løses numerisk i kartesiske eller cylindriske koordinater under hensyntagen til start- og grænsebetingelserne, hvorved løsningen beskriver den tidsmæssige ændring i den lokale koncentration af det pågældende stof i de respektive materialelag og i drikkevandet under de testbetingelser, der svarer til applikationen, afhængigt af forskellige variabler (inputparametre).

Løsningen af differentialligningen i Fick's 2. lov (se kapitel 3) for gentagen kontakt i overensstemmelse med DIN EN 12783-1/2 er kun mulig ved hjælp af numeriske algoritmer. Der er behov for forskellige algoritmer til det matematiske skøn over migrationen fra geometrier for planære eller cylindriske prøveemner. Algoritmer bør kunne anvendes på organiske materialer og produkter i flere lag, der er i kontakt med drikkevand. Softwareløsninger er nødvendige for anvendelsen af disse algoritmer.

*Bemærk: Unøjagtigheden af selve den numeriske beregning bør kun i ubetydelig grad bidrage til vurderingsmetodens generelle unøjagtighed, som i det væsentlige bestemmes af input-parametrenes unøjagtighed (massebalancen for beregningen < afvigelse på 1 %, jf. 4.1). En sådan algoritmes relative og absolutte unøjagtighed vil så være mindst én størrelsesorden under unøjagtigheden af de analysemetoder, der anvendes til eksperimentel bestemmelse af migration (CEN TR 16364: 2012).*

### 4.1 Validering af den anvendte software

Hvis det antages, at et organisk materiale består af et monolag, drikkevandet har et begrænset volumen, og migrationen følger Fick's 2. lov, findes der matematiske løsninger til differentialligningen til beregning af den tidsbestemte migration fra det organiske materiale til drikkevandet.

Ved adskillige kontakter i overensstemmelse med migrationsstandarden DIN EN 12873-1/-2 er denne simulering og dens grænsebetingelser ikke præcis nok. Som en første betingelse kan den kun baseres på en homogen fordeling i materialet for den migrant, der tages i betragtning. Kontakt med drikkevand skaber koncentrationsgradienter i materialet, der skal anvendes som startbetingelse for den næste migrationscyklus. Dette kan kun gøres ved hjælp af numeriske metoder. Softwaren skal kunne kortlægge prøvningsspecifikationen for migrationsstandarden DIN EN 12873-1/-2.

De softwareløsninger, der findes på markedet, præsenterer sig selv som en "lukket" algoritme, hvor beregningerne ikke kan spores af brugeren af softwaren.

For at sikre, at simuleringerne giver korrekte resultater, skal følgende kriterier tages i betragtning:

1. Nøjagtigheden af simuleringen skal prøves ved hjælp af eksemplerne i bilaget. Softwareløsninger, der kun kan beregne planære prøveemner, skal kunne gengive eksempel 1-3, og softwareløsninger til cylindriske prøveemner skal kunne gengive eksempel 4-8. Afvigelserne af de beregnede koncentrationer fra løsningerne i ovennævnte eksempler må ikke overstige 5 %.
2. For hver beregning skal antagelserne være plausible og forståelige (kilde eller begrundelse).
3. De opnåede resultater skal kontrolleres for plausibilitet (se punkt 5.3).
4. Massebalancen for mængden af stoffet før og efter modelberegningen skal beregnes og må efter beregning ved hjælp af en numerisk metode ikke afvige mindre end 1 % fra udgangsmateriemængden. Massebalancen sammenligner summen af mængden af det migrerende stof i alle polymerlag på tidspunkt  $t = 0$  (dvs. før modellering) med summen af mængden af stoffet i alle polymerlag ved den sidste migrationskontakt plus summen af mængderne af stoffet i migrationsvandet i alle cyklusser, herunder indledende behandling.

## 5 Inputparametre

Løsningen til den differentierede massebalance indeholder variabler, der skal specificeres til beregning af migrationen af det pågældende stof til vandet:

- ▶ **Geometriske størrelser** (lagtykkelse, kontaktflade, volumen) samt tid og temperatur vælges i henhold til den eksperimentelle tilgang til migrationsprøvning i overensstemmelse med KTW-vurderingsgrundlaget. Dette gør det muligt at foretage en direkte sammenligning af de beregnede og testede migrationsværdier. Testprøvernes geometriske størrelse og betingelserne for migrationstesten kendes.
- ▶ I tilfælde af **rør** skal der anvendes cylindriske koordinater til rørdiameter på under 80 mm, da modelleringen ellers kan føre til en uacceptabel undervurdering af de beregnede koncentrationer i migrationsvandet.
- ▶ **Komplekse geometrier** kan opdeles i enkelte geometrier. Resultatet af de forskellige geometrier lægges derefter sammen, forudsat at der ikke sker undervurdering som følge af demontering og individuelle simuleringer. Alternativt kan en gennemsnitlig tykkelse beregnes ud fra forholdet mellem

komponentvolumen og den overflade, der er i kontakt med drikkevand, og den kan anvendes til simuleringen.

- ▶ **Den oprindelige koncentration af det enkelte stof  $C_{P,0}$**  i de respektive materialelag skal være kendt (f.eks. i tilfælde af polymerer, restmonomerindhold, indhold af tilsætningsstoffer osv.) eller bestemmes analytisk ved hjælp af validerede (herunder interne) testmetoder. I nogle tilfælde findes der også standarder (f.eks. DIN EN 13130-serien samt officiel indsamling af analyseprocedurer i henhold til § 64 i LFBG, § 38 i TabakerzG og § 28b i GenTG). Det faktiske restindhold kan ændre sig under fremstillings- og forarbejdningsprocedurerne (f.eks. monomerer i POM eller polyamid, reaktions- og nedbrydningsprodukter fra tværbindere eller stabilisatorer). Det er derfor vigtigt, at det faktiske udsvingsinterval for  $C_{P,0}$  er kendt eller bestemt for hvert parti.  
Forudsat at migrantens koncentration ikke ændres under fremstillings- og forarbejdningsprocedurerne, kan den mængde, der anvendes i formuleringen, f.eks. i tilfælde af et tilsætningsstof, også anvendes.
- ▶ **Diffusions- og fordelingskoefficienterne** er generelt ikke kendt for de pågældende medier og skal vurderes ved hjælp af videnskabeligt anerkendte metoder (se bibliografiske henvisninger i bilag 2 og 3). Hvis der foreligger værdier målt med validerede metoder for parametrene, kan disse anvendes.
- ▶ Under forlagringen af et flerlagsmateriale og i hver enkelt migrations- eller stagnationsperiode for enkelt- og flerlagsmaterialer dannes **koncentrationsprofiler** i hvert lag. Disse skal anvendes i den næste testperiode. Det er i stedet ikke tilladt at anvende gennemsnitskoncentrationen pr. lag.

## 5.1 Vurdering af stofkonstanter (vurderingsmetoder)

De relevante diffusions- og fordelingskoefficienter bestemmes normalt efter vurderingsmetoder. Bilag 2 indeholder mulige vurderingsmetoder for diffusionskoefficienter, og bilag 3 indeholder mulige vurderingsmetoder for fordelingskoefficienter. De bibliografiske referencer for vurderingsmetoderne er anført. Der gives ikke en detaljeret beskrivelse af vurderingsmetoderne.

Parametrene for vurderingsmetoderne for diffusions- og fordelingskoefficienterne beregnes ved interpolation af eksperimentelt bestemte stofkonstanter.

Validerede parametre for vurderingsmetoderne til bestemmelse af diffusions- og fordelingskoefficienterne findes i de bibliografiske referencer.

## 5.2 Tilføjelse af yderligere vurderingsmetoder for visse polymerer

For at supplere yderligere vurderingsmetoder eller parametre for yderligere polymerer skal det påvises, at vurderingsmetoden med tilstrækkelig præcision kan reproducere de reelle, eksperimentelt bestemte diffusions- eller fordelingskoefficienter. Valideringen er materialespecifik. Der skal foreligge mindst 15 eksperimentelle bestemmelser af diffusions-/fordelingskoefficienten for

den pågældende polymer. Der skal foreligge resultater for mindst fem migranter med forskellige fysisk-kemiske egenskaber og tre forskellige temperaturer i temperaturintervallet 20-85 °C for den pågældende polymer.

Til validering afbildes de eksperimentelle diffusions- eller fordelingskoefficienter logaritmisk som base 10 på x-aksen i forhold til diffusions- eller fordelingskoefficienterne logaritmisk som base 10, der følger af den respektive vurderingsmetode. Afbildningen udføres for hvert sæt parametre, da de skal opføres i det pågældende bilag.

Den respektive vurderingsmetode bør offentliggøres i et videnskabeligt tidsskrift, helst med fri adgang.

### **5.3 Anvendelse af den numeriske metode (numerisk algoritme)**

Migrationen beregnes ved hjælp af en numerisk algoritme til at løse differentialligningen for Ficks 2. lov (se kapitel 3 og 4). Henvisningerne til løsning af Ficks 2. lov er anført i kapitel 8.

#### **5.3.1 Valg af passende algoritme (planær eller cylindrisk)**

Afhængigt af prøveemnets geometri kan en numerisk metode (algoritme, se 4) anvendes til det matematiske skøn over migration fra planære eller cylindriske enkeltlags- eller flerlagsmaterialer og produkter i kontakt med drikkevand. Begge algoritmer kan integreres i én software. Ved valg af algoritmen (planær eller cylindrisk) og de nødvendige inputparametre skal kapitel 5 og 5.1 følges. Grænserne for vurderingsmetoderne for de nødvendige stofkonstanter skal overholdes.

#### **5.3.2 Anvendelse af ovennævnte vurderingsmetoder i bilag 2 og 3**

Hvis vurderingsmetoderne i bilag 2 eller 3 anvendes til at beregne migrationen, skal følgende betingelser tages i betragtning ved beregning af migrationen:

- ▶ Det matematiske skøn over migrationen skal baseres på en anerkendt videnskabelig metode (bibliografiske referencer i bilag 2 og 3 eller nyligt offentliggjorte metoder/parametre, som der er fri adgang til).
- ▶ De anslåede koncentrationer af den migrationsperiode, der vurderes, skal systematisk overvurderes.

*Bemærk: Hvis de beregnede koncentrationer løbende væsentligt overvurderes, fører det endelige resultat til en undervurdering af migrationen.*

*Løsningsmetode for stærkt overvurderede parametre: I KTW-vurderingsgrundlaget anvendes den 3. eller 9. testperiode til testen af koldt vand og den 7. eller 22. testperiode til testen af varmt vand og meget varmt vand med henblik på vurderingen. En overvurdering af beregningen for den første testperiode kan resultere i en undervurdering af beregningen for den sidste testperiode ved direkte sammenligning med den reelle migrationsadfærd. Ved nærmere undersøgelse kan denne undervurdering kun forekomme, hvis den er matematisk overvurderet, og mere end 20 % ved*

*23 °C eller mere end 10 % ved 60 °C og 85 °C af det samlede stof i det organiske materiale overføres til drikkevand i den første stagnationsperiode på 24 timer (forbehandling af testprøverne i migrationstesten). Disse scenarier er lette at udpege ud fra simuleringen. Den første simulerede testperiode bør derefter anvendes som relevant for vurderingen af masseoverførslen.*

Resultaterne af migrationsberegningen og de anvendte inputparametre kontrolleres for plausibilitet og beskriver følgende oplysninger i modelleringsrapporten:

- ▶ anvendte dokumenter, navnlig når der anvendes vurderingsmetoder i overensstemmelse med 5.3.3.
- ▶ For hver beregning skal antagelserne være plausible og forståelige (kilde eller begrundelse).
- ▶ Massebalancen (se 4.1), der er beregnet ved hjælp af en numerisk metode, skal være mindre end 1 % af den oprindelige mængde af stoffet (summen af mængden af det migrerende stof i alle polymerlag før modellering og i alle lag, herunder vandlagene i alle migrationscykluser, efter modellering).
- ▶ I tvivlstilfælde anbefales en passende eksperimentel måling til sandsynlighedskontrol til støtte for den foretagne vurdering.

Sandsynlighedskontrollen af det matematiske skøn over migration skal indgå i modelrapporten.

### **5.3.3 Anvendelse af andre vurderingsmetoder end dem, der er anført i bilag 2 og 3**

Hvis der anvendes vurderingsmetoder, som ikke er medtaget i de bibliografiske referencer i bilag 2 og bilag 3, skal disse ud over ovennævnte kriterier i 5.3.2 kontrolleres og dokumenteres, navnlig for så vidt angår inputparametrenes plausibilitet. Dette gælder også vurderingsmetoder for matricer, betingelser eller stoffer, for hvilke der ikke findes relevante parametre.

## **6 Modelleringsresultater**

Der findes flere kommercielt tilgængelige softwareløsninger, der kan anvendes til modellering.

I stedet for en analyserapport, der indeholder testresultaterne i overensstemmelse med DIN EN 12873-1/-2, skal der udarbejdes en passende modelleringsrapport, der indeholder de anvendte data, de anvendte vurderingsparametre, den anvendte software og de simulerede koncentrationer i det pågældende polymerlag ( $C_{PC}$ ) og migrationsvandet for hver migrationsperiode ( $C_{\text{beregnet}}$ ). Desuden er der behov for oplysninger (jf. testrapporten i overensstemmelse med DIN EN 12873-1/-2) om, hvilke polymerer og analyseprøver der var omfattet af modelleringen.

Sandsynlighedskontrollen i henhold til 5.3.2 eller 5.3.3 skal være en del af modelleringsrapporten.

Resultaterne af de beregnede koncentrationer i migrationsperioderne indberettes som et gennemsnit ved at integrere koncentrationsprofilen for hvert lag.

Migrationsresultaterne for den migrationsperiode, der er relevant for vurderingen, skal normaliseres i forhold til vandhanekoncentrationen  $c_{\text{hane}}$  under hensyntagen til migrationsforholdene (tid og forholdet mellem areal og volumen) og omregningsfaktoren for produktgruppe  $F_c$ .

$c_{\text{hane}}$  sammenlignes med  $MTC_{\text{hane}}$  på positivlisten for det pågældende stof.

Hvis den beregnede  $c_{\text{hane}}$  ligger over  $MTC_{\text{hane}}$ -værdien, kan overholdelse af migrationsbegrænsningen påvises ved den eksperimentelle bestemmelse. De beregnede koncentrationer af migrationsvand for alle perioder anvendes til at vurdere kravet i KTW-vurderingsgrundlaget: "ingen stigende tendens".

Vurderingen af den ikke-stigende tendens i beregnede koncentrationer for individuelle migranter foretages i overensstemmelse med bestemmelserne i KTW-BWGL, kapitel 5.5.2.

## 7 Henvisninger til løsningen af Ficks 2. lov

Roduit, B., Borgeat, C.H, Cavin, S., Fragniere, C. og Dudler, V. (2005). Application of Finite Element Analysis (FEA) for the simulation of release of additives from multilayer polymeric packaging structures. Food Additives and Contaminants 22(10): 945-955.

Tosa, V., Kovacs, K. Mercea, P. og Piringner, O. (2008). A Finite Difference Method for Modelling Migration of Impurities in Multilayer systems. Numerical Analysis and Applied Mathematics 1048: 802-805.

Reynier, A., Dole, P. og Feigenbaum, A. (2002). Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters. Food Additives and Contaminants 19 (Supplement), 42-55.

Brandsch, R. Schuster, D. (2020): Repeated use food contact materials: A categorisation approach in support of risk assessment. Food Additives & Contaminants: Del A. 37 (12): 2184-22-3. (DOI: 10.1080/19440049.2020.1798512).

Crank, I.: The Mathematics of Diffusion. (Clarendon Press, 2. udgave 1979).

Tosa, V. Kovács, K.: Numerical model to solve impurities migration in water pipes. (2009). Journal Physics: Conference Series 182. 012042. (for cylindrisk geometri).

## **Bilag 1 Flowdiagram for integration af modellering til verifikation af formuleringspecifikke individuelle stofkrav i KTW-vurderingsgrundlaget**



Beantragung Zertifikats nach der UBA Empfehlung zur Konformitätsbestätigung durch produktionshersteller	Ansøgning om et certifikat i henhold til UBA's anbefaling om produktfabrikantens overholdelse af kravene
Überprüfung der Rezepturbestandteile mit der Positivliste	Kontrol af formuleringskomponenterne i forhold til positivlisten
Festlegung des Prüfumfanges in Abhängigkeit der Rezeptur und Produktgruppe, Einsatzbereich KW, WW, HW)	Definition af testens omfang afhængigt af formuleringen og produktgruppen, applikation KW, WW, HW
Prüfung (Migrations test)	Testning (migrationstest)
Grundanforderungen, Zusatzanforderungen	Grundlæggende krav, yderligere krav
Rezeptur spezifische Einzelstoff Anforderung MTC	Formulerings-specifikt krav til individuelle stoffer, MTC
Andere anforderungen: Reinheitsanforderungen, QM, QMA	Andre krav: renhedskrav, QM, QMA
Experimentelle Überprüfung der MTC tap	Eksperimentel verifikation af MTC-hane
Simulation der Migration	Simulering af migrationen
nein	nej
Anwendung der Modellierung möglich, <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kennwerte für polymere</li> <li>• Migration der Einzelstoffe diffusionsbasiert</li> </ul> ja	Eventuel anvendelse af modelleringen <ul style="list-style-type: none"> <li>• Parametre for polymerer</li> <li>• Migration af individuelle stoffer baseret på diffusion</li> </ul> ja
Cp,o vorhanden Ermittlung von Cp,o	Cp,o tilgængelig bestemmelse af Cp,o
Methode zur Bestimmung von Cp,o	Metode til bestemmelse af Cp,o
Entwicklung einer geeigneten Analysenmethode	Udvikling af en passende analysemetode
Berechnung der Migration des Einzelstoffs mit Hilfe eines anerkannten modellierungsprogramms	Beregning af migrationen af det enkelte stof ved hjælp af et anerkendt modelleringsprogram
Überprüfung der Prüfergebnisse mit den einzuhaltenden maximalen tolerierbaren Konzentrationen	Verifikation af prøvningsresultaterne med de maksimale tolerable koncentrationer, der skal opretholdes
Ausstellung eines Prüfberichtes und Beurteilung der Einhaltung der Anforderung	Udstedelse af en prøvningsrapport og vurdering af overholdelsen af kravet
Prüfbericht mit der Beurteilung der Überschreitung der Anforderung	Prøvningsrapport, hvori det vurderes, om kravet er overskredet

UDKAST



## Bilag 2

### Metoder til vurdering af diffusionskoefficienter

Et stofs diffusionskoefficient i plast ( $D_p$ ) er en størrelse, der afspejler mobiliteten af stoffets molekyler i det organiske materiale. Jo større diffusionskoefficienten er, desto hurtigere kan stoffet transporteres.

Diffusionskoefficienten  $D_p$  kan bestemmes eksperimentelt eller beregnes ved hjælp af en teoretisk model og algoritme. Der er forskellige tilgange til vurdering af diffusionskoefficienten  $D_p$ .

Nærmere oplysninger om metoderne findes i litteraturen.

Der er endnu ikke fastlagt konkrete kvantitative kvalitetskriterier for vurderingsmetoderne. Listen er derfor foreløbig.

*Bemærk: I den flerdobbelte migrationsberegning svarende til stagnationsperioderne i henhold til DIN EN 12873-1, -2 kan anvendelsen af konservative parametre føre til en undervurdering af det endelige resultat. Derfor bør de mest realistiske parametre anvendes.*

**Tabel 3: Bibliografiske referencer for metoder til vurdering af diffusionskoefficienter**

Metode til vurdering af diffusionskoefficienterne	Bibliografiske henvisninger
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Influence of materials on water intended for human consumption – Influence due to migration – Prediction of migration from organic materials using mathematical modelling; Tysk version af CEN TR 16364:2012
Piringer assessment method	Mercea, P.V., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O.G., Tosa, V., Schuster, R. og Sejersen, P. (2018). Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 1 – Diffusion coefficient estimations. Polymer testing 65: 176-188 Mercea, P., Loshier, C., Benz, H., Petrasch, M., Costa, C., Stone, V. W. og Toşa, V. (2021). Migration of substances from unplasticised polyvinyl chloride into drinking water. Estimation of conservative diffusion coefficients. Polymer testing 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. og Piringer, O. (2005). Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. Food Additives and Contaminants 22(1): 73-90.
Brandschs vurderingsmetode	Brandsch, R. (2017). Probabilistic migration modelling focused on functional barrier efficiency and low migration concepts in support of risk assessment. Food Additives and Contaminants

Metode til vurdering af diffusionskoefficienterne	Bibliografiske henvisninger
Welles vurderingsmetode	<p>34: 1743-1766.</p> <p>Welle, F. (2013). A new method for the prediction of diffusion coefficients in Poly(ethylene terephthalate). <i>Journal of Applied Polymer Science</i> 129 (4): 1845-1851.</p> <p>Ewender, J. og Welle, F. (2013). Determination of the Activation Energies of Diffusion of Organic Molecules in Poly(ethylene terephthalate). <i>Journal of Applied Polymer Science</i> 128 (6): 3885-3892</p> <p>Welle, F. (2014). Activation energies of diffusion of organic migrants in cycloolefin polymer. <i>International Journal of Pharmaceutics</i> 473(1): 510-517.</p> <p>Ewender, J. og Welle, F. (2019). Diffusion Coefficients of n-Alkanes and 1-Alcohols in Polyethylene Naphthalate (PEN). <i>International Journal of Polymer Science</i> 2019: 9.</p> <p>Welle, F. (2021). Diffusion Coefficients and Activation Energies of Diffusion of Organic Molecules in Polystyrene below and above Glass Transition Temperature. <i>Polymers</i> 13(8): 1317.</p> <p>Kaiser, K.M.A., Ewender, J. og Welle, F. (2020). Recyclable Multilayer Packaging by Means of Thermoreversibly Crosslinking Adhesive in the Context of Food Law. <i>Polymers (Basel)</i> 12(12).</p>
JRC	<p>Brandsch, R., Dequatre, C., Mercea, P., Milana, M., Stoermer, A., Trier, X., Vitrac, O., Schaefer, A. og Simoneau, C. Practical guidelines on the application of migration modelling for the estimation of specific migration. EUR 27529. Luxembourg (Luxembourg): Den Europæiske Unions Publikationskontor 2015. JRC98028  <a href="https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028">https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028</a></p>
Huangs vurderingsmetode	<p>Huang, L., Fantke, P., Ernstoff, A. og Jolliet, O. A quantitative property-property relationship for the internal diffusion coefficients of organic compounds in solid materials. <i>Indoor Air</i> 2017; 27: 1128-1140.</p>

## Bilag 3

### Metoder til vurdering af fordelingskoefficienter

Fordelingskoefficienten for et stof mellem to ublandbare medier ( $K$ ) er en størrelse, der udtrykker forholdet mellem ligevægtskoncentrationerne  $c_{eq}$  for stofferne i disse to medier.

Jo mere  $K$  afviger fra 1, desto større er forskellen i opløselighed i de to medier. I forbindelse med migrationsmodellering for plast i kontakt med drikkevand kan der foretages en grundlæggende sondring mellem to typer  $K$ -koefficienter:

På den ene side er dette fordelingskoefficienten  $K_{p-w}$  af det migrerende stof mellem plasten og drikkevandet.

For plastprodukter eller andre organiske produkter, der består af flere (forskellige) lag, er der på den anden side fordelingskoefficienterne  $K_{p-p}$  mellem lagene af dette produkt. Begge typer fordelingskoefficienter kan bestemmes eksperimentelt eller vurderes ved hjælp af en teoretisk model og algoritme.

I nedenstående tabel er mulige vurderingsmetoder anført med bibliografiske referencer.

Der er endnu ikke fastlagt konkrete kvantitative kvalitetskriterier for vurderingsmetoderne. Listen er derfor foreløbig.

*Bemærkning 1: I den flerdobbelte migrationsberegning svarende til stagnationsperioderne i henhold til DIN EN 12873-1, — 2 kan anvendelsen af konservative parametre føre til en undervurdering af det endelige resultat. Derfor bør de mest realistiske parametre anvendes.*

*Bemærkning 2: Hvis der kendes fordelingskoefficienter, f.eks. for to polymerer, sammenlignet med samme matrix (f.eks. vand eller luft), kan fordelingskoefficienten mellem de to polymerer fås ved at dividere de to fordelingskoefficienter ud fra samme matrix.*

**Tabel 4: Bibliografiske referencer for metoder til vurdering af fordelingskoefficienter**

Metoder til vurdering af fordelingskoefficienterne	Bibliografiske henvisninger
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Influence of materials on water intended for human consumption - Influence due to migration - Prediction of migration from organic materials using mathematical modelling; Tysk version af CEN TR 16364:2012
Fabes-vurderingsmetode	Baner, A. og Piringer O., (2008). Partition coefficients", In "Plastic Packaging-Interactions with Food and Pharmaceuticals Eds. Piringer O.G., Baner, A.L., Wiley-VCH, Weinheim. Mercea, P., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O., Tosa, V., Schuster, R. og Sejersen, P., (2019). "Modelling

Metoder til vurdering af fordelingskoefficienterne	Bibliografiske henvisninger
	migration of substances from polymers into drinking water. Part 2 - Partition coefficient estimations", Polymer Testing 76: 420-432.
Flory-Huggins-metoden	Vitrac, O. og Gillet, G., (2008). Prediction of partition coefficients between food simulants and packaging materials using molecular simulation and a generalised Flory-Huggins approach, 18th European Symposium on Computer Aided Process-Engineering, Eds, Braunschweig, B., Xavier, J., Elsevier, Amsterdam.
Correlation between the partition coefficient and the logarithmic octanol/water coefficient	Asako Ozaki, A., Gruner, A., Störmer, A., Brandsch, R., og Franz, R. (2010). Correlation between Partition Coefficients Polymer/Food Simulant, $K_{p,F}$ , and Octanol/Water, $\log P_{ow}$ - a New Approach in support of Migration Modelling and Compliance Testing, DLR 106: 203-208 Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Gonzalez-Mazo, E. og Allan, I.J. (2016). Determination of silicone rubber and low-density polyethylene diffusion and polymer/water partition coefficients for emerging contaminants. Environmental Toxicology and Chemistry 35(9): 2162-2172.
Abraham-type linear solvation energy relationships	Egert, T. og Langowski, H.-C. (2022). Linear Solvation Energy Relationships (LSERs) for Robust Prediction of Partition Coefficients between Low Density Polyethylene and Water Part I: Experimental Partition Coefficients and Model Calibration. European Journal of Pharmaceutical Sciences 172: 106137.
Quantitative property-property relationship (QPPR)	Egert, T. og Langowski, H.-C. (2022). 'Linear solvation energy relationships (LSERs) for robust prediction of partition coefficients between low-density polyethylene and water. Part II: Model evaluation and benchmarking.' European Journal of Pharmaceutical Sciences <b>172</b> : 106138. Huang, L og Jolliet, O. (2019). A combined quantitative property-property relationship (QPPR) for estimating packaging-food and solid material-water partition coefficients of organic compounds. Science of The Total Environment <b>658</b> : 493-500.