

## **RACCOMANDAZIONE:**

### **Orientamenti per la stima matematica della migrazione di singole sostanze dalla materia organica nell'acqua potabile (orientamenti per la modellazione)<sup>1,2</sup>**

Ultimo aggiornamento: 1. luglio 2024

PROGETTO

---

<sup>1</sup> Notificato ai sensi della direttiva (UE) 2015/1535 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 9 settembre 2015, che prevede una procedura d'informazione nel settore dei regolamenti tecnici e delle regole relative ai servizi della società dell'informazione (GU L 241 del 17.9.2015, pag. 1).

<sup>2</sup> Notificato con il numero 2009/040/D

## Indice

Raccomandazione:.....	1
Orientamenti per la stima matematica della migrazione di singole sostanze dalla materia organica nell'acqua potabile (orientamenti per la modellazione).....	1
Ultimo aggiornamento: 1. luglio 2024.....	1
Elenco delle variabili.....	3
1 Introduzione (quadro normativo).....	3
2 Applicazione della modellizzazione.....	3
3 Ipotesi di modellizzazione.....	5
4 Soluzione dell'equazione differenziale.....	9
4.1 Convalida del software utilizzato.....	9
5 Parametri di input.....	10
5.1 Valutazione delle costanti delle sostanze (metodi di valutazione).....	11
5.2 Aggiunta di ulteriori metodi di valutazione per alcuni polimeri.....	11
5.3 Applicazione del metodo numerico (algoritmo numerico).....	11
5.3.1 Selezione dell'algoritmo appropriato (planare o cilindrico).....	12
5.3.2 Applicazione dei suddetti metodi di valutazione degli allegati 2 e 3.	12
5.3.3 Uso di metodi di valutazione diversi da quelli elencati negli allegati 2 e 3	13
6 Risultati della modellizzazione.....	13
7 Riferimenti per la soluzione della seconda legge di Fick.....	13
Allegato 1 Grafico di flusso per l'integrazione della modellizzazione per la verifica dei requisiti specifici delle singole sostanze della base di valutazione KTW.....	14
Allegato 2 Metodi di valutazione dei coefficienti di diffusione.....	16
Allegato 3 Metodi di valutazione dei coefficienti di ripartizione.....	18

## Elenco delle variabili

$D_w$	Coefficiente di diffusione di una sostanza in acqua in $m^2/s$
$D_{Pk}$	Coefficiente di diffusione di una sostanza nello strato polimerico $P_k$ in $m^2/s$ , dove $k$ è l'indice dello strato polimerico con $1 \leq k \leq n$ e $n$ è il numero totale di strati polimerici
$C_w$	Concentrazione di una sostanza nell'acqua in $\mu g/l$
$C_{Pk}$	Concentrazione locale di una sostanza negli strati polimerici $P_k$ in $\mu g/kg$
$t$	Tempo in d
$C_{eq}$	Concentrazione nell'equilibrio di ripartizione
$C_{Pk,0}$	Concentrazione iniziale media di una sostanza nello strato polimerico $P_k$ in $\mu g/kg$ <i>Nota: designata con <math>c_0</math> nella base di valutazione KTW.</i>
$MTC_{rubinetto}$	Concentrazione massima tollerabile di una sostanza al rubinetto in $\mu g/l$
$C_{rubinetto}$	concentrazione massima prevista al rubinetto in $\mu g/l$
$C_{calcolata}$	concentrazione calcolata di una sostanza nell'acqua di migrazione durante un periodo di migrazione (analoga alla concentrazione misurata $c_{misurata}$ )
$F_c$	Fattore di conversione in $d/dm$ (cfr. base di valutazione KTW)
$K_{P/P}$ oppure $K_{P/W}$	Coefficiente di ripartizione tra due strati polimerici o tra un polimero e lo strato d'acqua
$P_k$	Strato polimerico
$O/V$	Rapporto tra superficie bagnata e volume d'acqua in $dm^{-1}$

## 1 Introduzione (quadro normativo)

La stima matematica della migrazione (modellizzazione) può essere usata per verificare i requisiti della base di valutazione KTW per la migrazione di singole sostanze al posto delle prove sperimentali (requisiti specifici per le singole sostanze).

Devono essere soddisfatti i seguenti requisiti:

- ▶ attuazione solo con modelli scientificamente riconosciuti;
- ▶ livelli di migrazione sistematicamente più elevati nel periodo migratorio rilevante ai fini della valutazione (sovrastima);
- ▶ tracciabilità;
- ▶ uso di metodi numerici.

## 2 Applicazione della modellizzazione

La valutazione dei materiali a contatto con l'acqua potabile richiede un elevato livello di sicurezza igienica. Per questo motivo è necessario un modello di

simulazione che, se confrontato direttamente con i livelli di migrazione determinati per via sperimentale, fornisca almeno livelli di migrazione comparabili o sistematicamente più elevati (sovrastima).

I materiali organici, come la plastica, che sono a contatto con l'acqua potabile, possono rilasciare sostanze nell'acqua potabile (trasferimento di massa o migrazione). La concentrazione delle sostanze diminuisce nel materiale organico e aumenta nell'acqua potabile (trasferimento di massa). La fase di determinazione del tasso di trasferimento di massa è la diffusione delle sostanze nel materiale organico. Il trasferimento di sostanze dai materiali organici all'acqua potabile può essere misurato in condizioni standardizzate (rapporto superficie/volume, quantità di cicli di variazione, tempo, temperatura) in laboratorio (esecuzione del test di migrazione e analisi dell'acqua di prova su singole sostanze specifiche per la formulazione con restrizione di migrazione in conformità alla norma DIN EN 12873-1/-2) o calcolato mediante simulazione basata su modelli di diffusione (modellazione). Nell'appendice 1 è illustrato il coinvolgimento della simulazione nella valutazione dei materiali organici a contatto con l'acqua potabile.

Per testare i materiali organici che entrano in contatto con l'acqua potabile conformemente alla norma DIN EN 12873-1/2 è necessario determinare diversi cicli di migrazione. L'obiettivo è tenere conto dello scambio di acqua potabile nelle tubazioni o negli impianti. Nella simulazione, tutti i periodi di migrazione fino al periodo di migrazione pertinente devono essere calcolati per il migrante di interesse (cfr. tabella 1 e tabella 2). Durante il trattamento preliminare conformemente alla norma DIN EN 12873-1/-2, nella simulazione si tiene conto solo della stagnazione di 24 ore. Il risciacquo prima e dopo la stagnazione può essere trascurato.

Nella base di valutazione KTW, per la valutazione devono essere utilizzati il 3° periodo di prova per il test dell'acqua fredda e il 7° periodo di prova per il test dell'acqua calda e tiepida o, in caso di durata prolungata del test, il 9° periodo di prova per il test dell'acqua fredda e il 22° periodo di prova per il test dell'acqua calda e tiepida.

Analogamente alla concentrazione misurata, la concentrazione calcolata deve essere convertita nella concentrazione di rubinetto normalizzata  $c_{\text{rubinetto}}$  (cfr. base di valutazione KTW). Il valore  $c_{\text{rubinetto}}$  del periodo di migrazione rilevante ai fini della valutazione non deve superare la concentrazione massima tollerabile ( $MTC_{\text{rubinetto}}$ ).

In caso di non conformità dopo 10 giorni di tempo di contatto, il test può essere esteso a 31 giorni. Le acque di migrazione da considerare nel test con acqua fredda/calda e calda sono evidenziate nella tabella 1 (test con acqua fredda) e nella tabella 2 (test con acqua calda e bollente). Anche l'estensione del test può essere modellizzata.

Per la valutazione dei prodotti a più strati, dovrebbero essere applicati i requisiti della base di valutazione KTW (cfr. capitolo 5.7 della base di valutazione KTW).

**Tabella 1: Cicli di migrazione del test esteso in acqua fredda**

Settimana	Ciclo di migrazione	Tempo totale di contatto in giorni	Tempo di contatto per migrazione in giorni
1	0 (trattamento preliminare)	1	1
1	1	4	3
2	2	7	3
<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>

**Tabella 1: Cicli di migrazione del test esteso in acqua calda o bollente**

Settimana	Ciclo di migrazione	Tempo totale di contatto in giorni	Tempo di contatto per migrazione in giorni
1	0 (trattamento preliminare)	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>

L'attuazione della modellizzazione dei materiali e dei prodotti organici a contatto con l'acqua potabile e la valutazione delle concentrazioni stimate di migranti sono spiegate utilizzando gli esempi nell'allegato (documento separato).

### 3 Ipotesi di modellizzazione

Il trasferimento di massa dai materiali organici all'acqua potabile è limitato dal trasporto di massa delle sostanze (diffusione) e dalla solubilità nei materiali organici e nell'acqua potabile.

Il trasferimento di massa di una sostanza da un mezzo in un altro (diversi strati polimerici o da materiale organico nell'acqua potabile) è determinato mediante diffusione negli strati e trasferimento agli strati limite. Di seguito, gli strati polimerici sono designati con l'indice Pk, dove il valore k può variare da 1 al numero totale di strati polimerici. Lo strato polimerico toccato con acqua deve sempre essere designato con P1. L'indice W sta per fase acquosa. La figura 1 mostra una struttura esemplare degli strati polimerici.

L'equazione che può essere usata per quantificare la diffusione di una sostanza dipendente dal tempo e dall'ubicazione in un mezzo (P o W) nello spazio (2<sup>a</sup> legge di Fick) è la seguente:

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

dove: gli operatori differenziali div sono la divergenza e grad è il gradiente, t è il tempo di migrazione, c è la concentrazione locale e D è il coefficiente di diffusione locale della sostanza nell'acqua o in uno strato polimerico. Il coefficiente di diffusione D caratterizza la mobilità delle molecole della sostanza nell'acqua o nel polimero. I coefficienti di diffusione D dipendono dalla temperatura e possono dipendere dal tempo e dal luogo. Per modellare il trasferimento di massa di una sostanza si assume un coefficiente di diffusione uniforme nel rispettivo mezzo (strato di un materiale) che differisce solo per la temperatura da considerare [acqua fredda (23 °C), calda (60 °C) e bollente (85 °C)]. Il coefficiente di diffusione differisce anche per la sostanza in esame. Nelle coordinate cartesiane con le coordinate x, y e z, l'equazione (1) recita come segue:

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

o nelle coordinate cilindriche con le coordinate r, φ, z:

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

Da un punto di vista fisico, secondo l'equazione (1), il tasso  $\frac{\partial c}{\partial t}$ , in cui la concentrazione della sostanza c cambia in un punto (x, y, z) del sistema è uguale alla divergenza (div) del prodotto di un coefficiente di diffusione locale  $D_{P/W}$  ( $D_P$  nello strato polimerico k o  $D_W$  in acqua) e del cambiamento spaziale (grad) della concentrazione locale c.<sup>3</sup> La direzione di diffusione è lungo il gradiente di concentrazione (acqua □ polimerica). Al fine di semplificare l'equazione e facilitare la risoluzione matematica, si ipotizza un coefficiente di diffusione indipendente dal luogo (esclusa la dipendenza dal materiale dei diversi strati) e un gradiente di concentrazione unidimensionale e la diffusione

<sup>3</sup> Per le tubazioni con  $DN \leq 80$  mm, l'equazione deve essere risolta con coordinate cilindriche.

nella direzione di tale gradiente unidimensionale deve essere considerata:  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$

oppure  $\frac{\partial c}{\partial r}$ . La direzione è, senza limitazioni di generalità, nella direzione x se è scelta ortogonale ai confini degli strati o nella direzione r con una struttura cilindrica degli strati. Le altre direzioni spaziali possono essere trascurate. Le equazioni da risolvere sono pertanto nelle coordinate cartesiane:

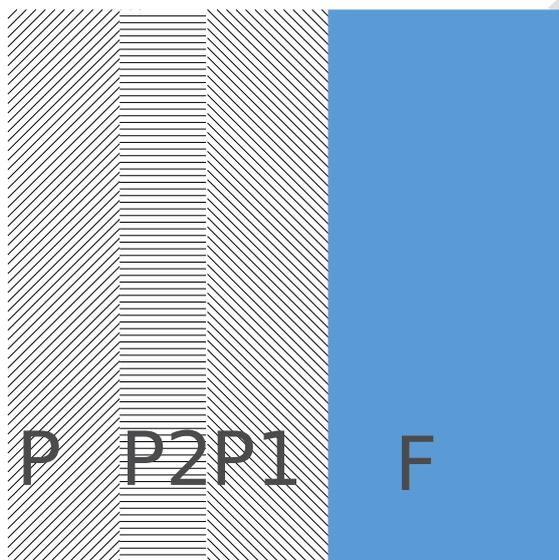
$$\text{Equazione 4 } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

o in coordinate cilindriche:

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

Il trasferimento allo strato limite è determinato dal coefficiente di ripartizione. Il coefficiente di ripartizione K è la distribuzione all'equilibrio di una sostanza tra due diversi mezzi, ad esempio il coefficiente di ripartizione  $K_{P1/P2}$  per una sostanza compresa tra il 1° e il 2° strato polimerico o il coefficiente di ripartizione  $K_{P1/W}$  tra lo strato polimerico P1 e l'acqua W.

**Figura 1** Struttura esemplare degli strati polimerici



Per il modello sono formulate le seguenti ipotesi.

- ▶ Durante la fase acquosa non avviene alcuna convezione (flusso).
- ▶ I fluidi (strati di materiale o fase acquosa) sono paralleli tra loro (problema monodimensionale)
- ▶ Il trasferimento di massa è limitato dal trasporto di massa (diffusione) negli strati di materiale organico:

- tuttavia, occorre tenere conto del trasporto di massa nella fase acquosa. È necessario usare un coefficiente di diffusione uniforme di  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s per simulare una miscelazione rapida.
- ▶ La resistenza di confine tra i mezzi è trascurata: sulle superfici limite dei diversi strati o sullo strato limite dell'acqua/polimero, lo stato di equilibrio descritto dal coefficiente di ripartizione è fissato spontaneamente.
- ▶ Il sistema polimero-acqua in esame è un sistema chiuso.
  - La quantità di sostanza nel sistema complessivo rimane costante in ogni momento (conservazione di massa).
  - Non vi è alcun trasferimento di massa verso l'esterno ai bordi dei due mezzi estremi (fase acquosa e strato di materiale estremo).
  - La distribuzione del migrante avviene sulla superficie di contatto acqua-polimero. Il coefficiente di ripartizione  $K_{pw}$  ha lo stesso valore in tutti i punti della superficie a temperatura costante.
  - Non avvengono reazioni chimiche (nessuna idrolisi del migrante, nessuna formazione o reazione del migrante nel solido).
- ▶ I coefficienti di diffusione e distribuzione sono omogenei all'interno di un mezzo e costanti nel tempo (ad esempio, il rigonfiamento parziale del polimero non è preso in considerazione), ma dipendono dalla temperatura.
- ▶ Se si verifica un cambiamento di temperatura (risciacquo a caldo/freddo), si presume sempre una distribuzione omogenea della temperatura nel mezzo considerato. I possibili gradienti di temperatura non dovrebbero essere presi in considerazione.
  - La densità dell'acqua dipende dalla temperatura. La densità esatta è riportata nelle tabelle corrispondenti. In alternativa, per motivi pratici, può essere utilizzata una densità di 1 g/cm<sup>3</sup>.
  - Il software abituale per la modellazione della migrazione produce le concentrazioni come concentrazioni legate alla massa [mg/kg] e richiede l'inserimento della densità dell'acqua.

Le costanti dei materiali e i valori caratteristici necessari per i metodi convalidati di valutazione delle costanti dei materiali sono inclusi nei riferimenti bibliografici di cui agli allegati 2 e 3.

Le condizioni di partenza per i materiali e i prodotti monostrato sono le seguenti:

Prima dell'inizio del primo ciclo di migrazione, la sostanza migrante è distribuita in modo omogeneo nel polimero (concentrazione iniziale  $c_{p,0}$ ).

*Nota: per le sostanze che migrano in superficie o che emergono da sole, come gli agenti antistatici o i lubrificanti, questa condizione non è soddisfatta e la migrazione sarebbe sottostimata. Di conseguenza, la condizione iniziale non è soddisfatta.*

PROGETTO

Per i materiali e i prodotti a più strati si ipotizzano le seguenti condizioni di partenza (cfr. punto 5.7 della base di valutazione KTW):

- ▶ immediatamente dopo la fabbricazione, la sostanza migrante è distribuita in modo omogeneo negli strati in cui è stata aggiunta (concentrazione iniziale  $C_{P,0}$ ).
- ▶ Prima del test di migrazione, viene ipotizzato uno stoccaggio a temperatura ambiente (23 °C) di 30 giorni. Le concentrazioni risultanti per la sostanza migrante devono essere calcolate per tutti gli strati e usate come condizione iniziale per il contatto con l'acqua.

Oppure

- ▶ È possibile effettuare una valutazione separata dei singoli strati. Occorre garantire che l'aggiunta dei risultati di migrazione dei singoli strati corrisponda al prodotto multistrato. Per valutare l' $MTC_{\text{rubinetto}}$  occorre aggiungere gli stessi migranti di tutti i livelli da valutare.

Le ipotesi di cui sopra, nonché le condizioni di partenza e limite applicate, semplificano l'equazione differenziale sopra descritta, rendendola così più facile da risolvere.

## 4 Soluzione dell'equazione differenziale

L'equazione differenziale che descrive la diffusione può essere risolta numericamente nelle coordinate cartesiane o cilindriche, tenendo conto delle condizioni iniziali e limite, in cui la soluzione descrive la variazione temporale della concentrazione locale della sostanza in esame nei rispettivi strati di materiale e nell'acqua potabile nelle condizioni di prova corrispondenti all'applicazione a seconda delle diverse variabili (parametri di input).

La soluzione dell'equazione differenziale della 2<sup>a</sup> legge di Fick (cfr. capitolo 3) per il contatto ripetuto conformemente alla norma DIN EN 12783-1/2 è possibile solo mediante algoritmi numerici. Sono necessari algoritmi diversi per la stima matematica della migrazione dalle geometrie planari o cilindriche dei campioni di prova. Gli algoritmi dovrebbero essere applicabili ai materiali e ai prodotti organici monostrato o multistrato a contatto con l'acqua potabile. Per l'applicazione di questi algoritmi sono necessarie soluzioni software.

*Nota: l'imprecisione del calcolo numerico stesso dovrebbe contribuire solo in misura trascurabile all'inesattezza complessiva del metodo di valutazione, che è essenzialmente determinata dall'inesattezza dei parametri in ingresso (bilancio di massa della deviazione del calcolo <1 %, cfr. 4.1). L'imprecisione relativa e assoluta di tale algoritmo sarebbe quindi inferiore di almeno un ordine di grandezza all'imprecisione dei metodi analitici utilizzati per la determinazione sperimentale della migrazione (CEN TR 16364:2012).*

### 4.1 Convalida del software utilizzato

Supponendo che un materiale organico sia costituito da un monostrato, che l'acqua potabile abbia un volume limitato e che la migrazione segua la seconda legge di Fick, esistono soluzioni matematiche per l'equazione differenziale che

calcola la migrazione in funzione del tempo dal materiale organico all'acqua potabile.

Per i contatti multipli conformemente alla norma sulla migrazione DIN EN 12873-1/-2, questa simulazione e le sue condizioni limite non sono sufficientemente precise. Come condizione iniziale, può essere basata solo su una distribuzione omogenea del materiale del migrante da prendere in considerazione. Il contatto con l'acqua potabile genera gradienti di concentrazione nel materiale, che devono essere utilizzati come condizione iniziale per il ciclo di migrazione successivo. Ciò può avvenire solo utilizzando metodi numerici. Il software deve essere in grado di mappare le specifiche di prova della norma di migrazione DIN EN 12873-1/-2.

Le soluzioni software disponibili sul mercato si presentano come un algoritmo "chiuso" in cui i calcoli non possono essere tracciati dall'utente del software.

Al fine di garantire che le simulazioni producano risultati corretti, è necessario tenere conto dei seguenti criteri:

1. L'accuratezza della simulazione deve essere verificata mediante gli esempi riportati nell'allegato. Le soluzioni software che possono calcolare solo provette planari devono essere in grado di riprodurre gli esempi da 1 a 3 e le soluzioni software per provette cilindriche devono essere in grado di riprodurre gli esempi da 4 a 8. Le deviazioni delle concentrazioni calcolate dalle soluzioni di cui agli esempi di cui sopra non possono superare il 5 %.
2. Per ciascun calcolo, le ipotesi formulate devono essere plausibili e comprensibili (fonte o giustificazione).
3. Occorre controllare i risultati ottenuti per verificarne la plausibilità (cfr. 5.3).
4. Il bilancio di massa della quantità di sostanza prima e dopo il calcolo di modellizzazione deve essere calcolato e, dopo il calcolo con un metodo numerico, non può discostarsi dalla quantità del materiale di partenza di meno dell'1 %. Il bilancio di massa confronta la somma della quantità di sostanza migrante in tutti gli strati di polimeri al tempo  $t = 0$  (ossia prima della modellizzazione) con la somma della quantità di sostanza in tutti gli strati polimerici all'ultimo contatto di migrazione più la somma delle quantità di sostanza nelle acque di migrazione di tutti i cicli, compreso il trattamento preliminare.

## 5 Parametri di input

La soluzione del bilancio di massa differenziale contiene variabili da specificare per il calcolo della migrazione della sostanza in esame nell'acqua:

- **Dimensioni geometriche** (spessore dello strato, superficie di contatto, volume) nonché tempo e temperatura sono scelti in base all'approccio della prova di migrazione sperimentale secondo la base di valutazione KTW. Ciò consente un confronto diretto tra i valori di migrazione calcolati e quelli sottoposti a prova. Sono note le dimensioni geometriche dei campioni di prova e le condizioni della prova di migrazione.
- Nel caso di **tubazioni**, le coordinate cilindriche devono essere utilizzate per diametri delle tubazioni inferiori a 80 mm, in quanto la modellizzazione può

altrimenti portare a una sottostima intollerabile delle concentrazioni calcolate nell'acqua di migrazione.

- ▶ Le **geometrie complesse** possono essere scomposte in geometrie singole. Il risultato delle diverse geometrie viene quindi sommato, a condizione che non si verifichi alcuna sottostima a seguito della scomposizione e delle singole simulazioni. In alternativa, lo spessore medio può essere calcolato in base al rapporto tra il volume del componente e la superficie a contatto con l'acqua potabile e può essere impiegato per la simulazione.
- ▶ **La concentrazione iniziale della singola sostanza  $C_{P,0}$**  nei rispettivi strati di materiale deve essere nota (ad esempio, nel caso dei polimeri, il contenuto residuo di monomero, il contenuto di additivi, ecc.) oppure determinata analiticamente utilizzando metodi di prova convalidati (anche in-house). In alcuni casi sono disponibili anche delle norme (ad esempio, serie DIN EN 13130, raccolta ufficiale delle procedure di analisi ai sensi dell'articolo 64 della LFGB, articolo 38 TabakerzG, articolo 28 ter GenTG). I contenuti residui reali possono cambiare nel corso delle procedure di produzione e lavorazione (ad esempio, monomeri in POM o poliammide, prodotti di reazione e degradazione di reticolanti o stabilizzanti). È pertanto importante che l'intervallo di oscillazione effettivo di  $C_{P,0}$  sia noto o determinato in base al lotto.  
A condizione che la concentrazione del migrante non cambi durante le procedure di fabbricazione e di trasformazione, può essere utilizzata anche la quantità usata nella formulazione, ad esempio nel caso di un additivo.
- ▶ **I coefficienti di diffusione e distribuzione** generalmente non sono noti per i rispettivi supporti e devono essere valutati utilizzando metodi scientificamente riconosciuti (cfr. riferimenti bibliografici negli allegati 2 e 3). Se per i parametri sono disponibili valori misurati con metodi convalidati, questi possono essere utilizzati.
- ▶ Durante il pre-stoccaggio di un materiale multistrato e durante ogni singolo periodo di migrazione o stagnazione per materiali singoli e multistrato, si formano **profili di concentrazione** in ogni strato. Questi devono essere utilizzati per il periodo di prova successivo. Non è invece consentito l'uso della concentrazione media per strato.

## 5.1 Valutazione delle costanti delle sostanze (metodi di valutazione)

I coefficienti di diffusione e di ripartizione pertinenti sono generalmente determinati secondo metodi di valutazione. L'allegato 2 contiene possibili metodi di stima per i coefficienti di diffusione e l'allegato 3 contiene possibili metodi di stima per i coefficienti di ripartizione. Sono elencati i riferimenti bibliografici dei metodi di valutazione. Non è fornita alcuna descrizione dettagliata dei metodi di valutazione.

I parametri dei metodi di valutazione dei coefficienti di diffusione e di ripartizione sono calcolati per interpolazione delle costanti di sostanza determinate per via sperimentale.

I parametri convalidati dei metodi di valutazione per determinare i coefficienti di diffusione e di ripartizione sono reperibili nei riferimenti bibliografici.

## **5.2 Aggiunta di ulteriori metodi di valutazione per alcuni polimeri**

Al fine di integrare i metodi di valutazione supplementari o i parametri per i polimeri supplementari, occorre dimostrare che il metodo di valutazione è in grado di riprodurre con sufficiente precisione i coefficienti di diffusione o di distribuzione reali determinati in via sperimentale. La convalida è specifica in base al materiale. Devono essere disponibili almeno 15 determinazioni sperimentali del coefficiente di diffusione/distribuzione del polimero considerato. I risultati devono essere disponibili per almeno 5 migranti con proprietà fisico-chimiche diverse e 3 diverse temperature nella gamma di temperature da 20°C a 85°C per il polimero in esame.

Per la convalida, i coefficienti di diffusione o di partizione sperimentali logaritmati alla base 10 sono riportati sull'asse delle ascisse rispetto ai coefficienti di diffusione o di partizione logaritmati in base 10 che risultano dal rispettivo metodo di valutazione. Il grafico viene eseguito per ogni serie di parametri che devono essere elencati nel rispettivo allegato.

Il rispettivo metodo di valutazione deve essere pubblicato in una rivista scientifica, preferibilmente Open Access.

## **5.3 Applicazione del metodo numerico (algoritmo numerico)**

La migrazione è calcolata utilizzando un algoritmo numerico per risolvere l'equazione differenziale della seconda legge di Fick (cfr. capitoli 3 e 4). I riferimenti alla risoluzione della seconda legge di Fick sono elencati nel capitolo 8.

### **5.3.1 Selezione dell'algoritmo appropriato (planare o cilindrico)**

A seconda della geometria del campione di prova, è possibile usare un metodo numerico (algoritmo; vedere 4) per la stima matematica della migrazione da materiali e prodotti organici planari o cilindrici monostrato o multistrato a contatto con l'acqua potabile. Entrambi gli algoritmi possono essere integrati in un unico software. Per la selezione dell'algoritmo (planare o cilindrico) e dei parametri di input necessari, si applicano i capitoli 5 e 5.1. Occorre rispettare i limiti dei metodi di valutazione per le costanti necessarie delle sostanze.

### **5.3.2 Applicazione dei suddetti metodi di valutazione degli allegati 2 e 3**

Se per calcolare la migrazione si utilizzano i metodi di valutazione di cui all'allegato 2 o 3, nel calcolo della migrazione si tiene conto delle seguenti condizioni:

- ▶ La stima matematica della migrazione deve basarsi su un metodo scientifico riconosciuto (riferimenti bibliografici negli allegati 2 e 3 o metodo/parametri in Open Access di recente pubblicazione).
- ▶ Le concentrazioni stimate del periodo migratorio in esame devono essere sistematicamente sovrastimate.

*Nota: se le concentrazioni calcolate sono costantemente sovrastimate in misura significativa, il risultato finale comporta una sottostima della migrazione.*

*Approccio alla soluzione per parametri fortemente sovrastimati: nella base di valutazione KTW si utilizza il 3° o il 9° periodo di test per la prova in acqua fredda e il 7° o il 22° periodo di prova per la prova in acqua tiepida e calda ai fini della valutazione. Una sovrastima del calcolo per il primo periodo di prova può comportare una sottostima del calcolo dell'ultimo periodo di prova se si confronta direttamente con il comportamento di migrazione reale. A un esame più attento, questa sottostima può verificarsi solo se è sovrastimata matematicamente e più del 20 % a 23°C o più del 10 % a 60°C e 85°C della sostanza totale presente nel materiale organico viene trasferito nell'acqua potabile durante il primo periodo di stagnazione di 24 ore (pretrattamento dei campioni nella prova di migrazione). Questi scenari sono facilmente individuabili dalla simulazione. Il primo periodo di prova simulato deve quindi essere usato in quanto pertinente per la valutazione del trasferimento di massa.*

I risultati del calcolo della migrazione e i parametri di input usati devono essere controllati per verificarne la plausibilità, descrivendo le seguenti informazioni nella relazione sulla modellizzazione:

- ▶ documenti utilizzati, in particolare quando si utilizzano metodi di valutazione conformemente al punto 5.3.3.
- ▶ Per ciascun calcolo, le ipotesi formulate devono essere plausibili e comprensibili (fonte o giustificazione).
- ▶ Il bilancio di massa (cfr. 4.1), calcolato con un metodo numerico, deve essere inferiore all'1 % della quantità iniziale della sostanza (somma della quantità di sostanza migrante in tutti gli strati polimerici prima della modellizzazione e in tutti gli strati, compresi gli strati d'acqua di tutti i cicli di migrazione dopo la modellizzazione).
- ▶ In caso di dubbi, si raccomanda un'adeguata misurazione sperimentale per i controlli di plausibilità a sostegno della valutazione effettuata.

Il controllo di plausibilità per la stima matematica della migrazione deve far parte della relazione sulla modellizzazione.

### **5.3.3 Uso di metodi di valutazione diversi da quelli elencati negli allegati 2 e 3**

Se si utilizzano metodi di valutazione che non figurano nei riferimenti bibliografici degli allegati 2 e 3, oltre ai criteri di cui al punto 5.3.2, essi devono essere verificati e documentati, in particolare per quanto riguarda la plausibilità dei parametri di input. Ciò vale anche per i metodi di valutazione delle matrici, delle condizioni o delle sostanze per le quali non esistono parametri applicabili.

## **6 Risultati della modellizzazione**

Sono disponibili diverse soluzioni software commerciali per l'applicazione della modellizzazione.

Invece di un rapporto analitico contenente i risultati delle prove conformemente alla norma DIN EN 12873-1/-2, deve essere redatto un apposito rapporto sulla modellizzazione contenente i dati immessi, i parametri di valutazione utilizzati, il software usato e le concentrazioni simulate nel rispettivo strato polimerico ( $C_{PC}$ ) e l'acqua di migrazione per ciascun periodo di migrazione ( $C_{calcolato}$ ). Sono inoltre necessarie informazioni (cfr. relazione di prova conformemente alla norma DIN EN 12873-1/-2) in merito a quali polimeri e campioni di prova sono stati oggetto della modellizzazione.

Il controllo di plausibilità di cui ai punti 5.3.2 o 5.3.3 deve far parte della relazione sulla modellizzazione.

I risultati delle concentrazioni calcolate nei periodi di migrazione sono riportati come media integrando il profilo di concentrazione per ciascuno strato.

I risultati della migrazione del periodo di migrazione rilevante per la valutazione devono essere normalizzati alla concentrazione di rubinetto  $C_{rubinetto}$ , tenendo conto delle condizioni di migrazione (rapporto superficie/volume e tempo) e del fattore di conversione per il gruppo di prodotti  $F_c$ .

$C_{rubinetto}$  viene confrontato con il  $MTC_{rubinetto}$  dell'elenco positivo della sostanza in esame.

Se il  $C_{rubinetto}$  calcolato è al di sopra del valore  $MTC_{rubinetto}$ , la conformità alla restrizione della migrazione può essere dimostrata mediante determinazione sperimentale. Le concentrazioni di migrazione nell'acqua calcolate per tutti i periodi sono usate per valutare il requisito della base di valutazione KTW "nessuna tendenza all'aumento". La valutazione della tendenza non crescente delle concentrazioni calcolate per i singoli migranti è effettuata conformemente alle disposizioni del KTW-BWGL di cui al capitolo 5.5.2.

## **7 Riferimenti per la soluzione della seconda legge di Fick**

Roduit, B., Borgeat, C.H, Cavin, S., Fragniere, C. & 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 & Piringer, 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.& 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: Part A. 37 (12): 2184-22-3. (DOI: 10.1080/19440049.2020.1798512).

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

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

## **Allegato 1 Grafico di flusso per l'integrazione della modellizzazione per la verifica dei requisiti specifici delle singole sostanze della base di valutazione KTW**



Beantragung Zertifikats nach der UBA Empfehlung zur Konformitäts be statigung durch produkhersteller	Richiesta di un certificato ai sensi della raccomandazione UBA per la conformità da parte dei produttori di prodotti
Überprüfung der Rezepturbestandteil mit der Positivliste	Verifica dei componenti della formulazione rispetto all'elenco

	positivo
Festlegung des Prüfumfanges in Abhängigkeit der Rezeptur und Produktgruppe, Einsatzbereich KW,WW,HW)	Definizione dell'ambito delle prove a seconda della formulazione e del gruppo di prodotti, applicazione KW, WW, HW
Prüfung (Migrations test)	Prova (test di migrazione)
Grundanforderungen, Zusatzanforderungen	Requisiti di base, requisiti supplementari
Rezeptur spezifische Einzelstoff Anforderung MTC	Requisito individuale specifico per la formulazione MTC
Andere anforderungen:Reinheitsanforderungen,QM,QMA	Altri requisiti: requisiti di purezza, QM, QMA
Experimentelle Überprüfung der MTC tap	Verifica sperimentale del MTC <sub>rubinetto</sub>
Simulation der Migration	Simulazione della migrazione
nein	no
Anwendung der Modellierung möglich, <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kennwerte für polymere</li> <li>• Migration der Einzelstoffe diffusionsbasiert</li> </ul> ja	Possibile applicazione della modellizzazione, <ul style="list-style-type: none"> <li>• Parametri per i polimeri</li> <li>• Migrazione delle singole sostanze basata sulla diffusione</li> </ul> sì
C <sub>p,o</sub> vorhanden Ermittlung von C <sub>p,o</sub>	C <sub>p,o</sub> disponibile Determinazione di C <sub>p,o</sub>
Methode zur Bestimmung von C <sub>p,o</sub>	Metodo per la determinazione di C <sub>p,o</sub>
Entwicklung einer geeigneten Analysenmethode	Sviluppo di un metodo analitico adeguato
Berechnung der Migration des Einzelstoffs mit Hilfe eines anerkannten modellierungs programm	Calcolo della migrazione della singola sostanza utilizzando un programma di modellizzazione riconosciuto
Überprüfung der Prüfergebnisse mit den einzu haltenden maximal tolerierbaren Konzentrationen	Verifica dei risultati delle prove con le concentrazioni massime tollerabili da mantenere
Ausstellung eines Prüfberichtes und Beurteilung der Einhaltung der Anforderung	Rilascio di un verbale di prova e valutazione della conformità al requisito
Prüfbericht mit der Beurteilung der Überschreitung der Anforderung	Verbale di prova che valuta se il requisito è stato superato

## Allegato 2

### Metodi di valutazione dei coefficienti di diffusione

Il coefficiente di diffusione di una sostanza in plastica ( $D_p$ ) è una dimensione che riflette la mobilità delle molecole della sostanza nel materiale organico. Maggiore è il coefficiente di diffusione, più rapida è la possibilità di trasportare la sostanza.

Il coefficiente di diffusione  $D_p$  può essere determinato in via sperimentale o calcolato usando un modello teorico e un algoritmo. Per la valutazione del coefficiente di diffusione  $D_p$  sono possibili approcci diversi.

I dettagli dei metodi sono disponibili nella letteratura.

Non sono ancora stati definiti criteri quantitativi concreti di qualità per i metodi di valutazione. Pertanto, l'elenco è provvisorio.

*Nota: nel calcolo della migrazione multipla corrispondente ai periodi di stagnazione secondo la norma DIN EN 12873-1, -2, l'uso di parametri conservativi può comportare una sottostima del risultato finale. È pertanto opportuno utilizzare i parametri più realistici.*

**Tabella 3: Riferimenti bibliografici per i metodi di valutazione dei coefficienti di diffusione**

Metodo di valutazione dei coefficienti di diffusione	Riferimenti bibliografici
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Influenza dei materiali sull'acqua destinata al consumo umano - Influenza dovuta alla migrazione - Previsione della migrazione da materiali organici usando modelli matematici; Versione tedesca della norma CEN TR 16364:2012
Metodo di valutazione Piringer	Mercea, P.V., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O.G., Tosa, V., Schuster, R. & Sejersen, P. (2018). Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 1 - Diffusion coefficient estimations. Polymer testing 65: 176-188 Mercea, P., Loshner, C., Benz, H., Petrasch, M., Costa, C., Stone, V. W. & 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. & 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.
Metodo di valutazione Brandsch	Brandsch, R. (2017). Probabilistic migration modelling focused on functional barrier efficiency and low migration concepts in support of risk assessment. Food Additives and Contaminants

Metodo di valutazione dei coefficienti di diffusione	Riferimenti bibliografici
Metodo di valutazione Welle	<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. &amp; 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. &amp; 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. &amp; 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. &amp; Simoneau, C. Practical guidelines on the application of migration modelling for the estimation of specific migration. EUR 27529. Lussemburgo (Lussemburgo): Ufficio delle pubblicazioni dell'Unione europea; 2015. JRC98028 <a href="https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028">https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028</a></p>
Metodo di valutazione Huang	<p>Huang, L., Fantke, P., Ernstoff, A. &amp; 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>

## Allegato 3

### Metodi di valutazione dei coefficienti di ripartizione

Il coefficiente di ripartizione di una sostanza tra due mezzi immiscibili ( $K$ ) è una dimensione che esprime il rapporto tra le concentrazioni di equilibrio  $c_{eq}$  della sostanza in questi due mezzi.

Più  $K$  si discosta da 1, tanto maggiore è la differenza di solubilità nei due mezzi. Durante la modellizzazione della migrazione per la plastica a contatto con l'acqua potabile, si può operare una distinzione di base tra due tipi di coefficienti  $K$ :

da un lato, si tratta del coefficiente di ripartizione  $K_{p-w}$  della sostanza migrante tra la plastica e l'acqua potabile.

Per contro, nel caso di una plastica o di un altro prodotto organico costituito da più strati (diversi), sono presenti i coefficienti di ripartizione  $K_{p-p}$  tra gli strati di questo prodotto. Entrambi i tipi di coefficienti di ripartizione possono essere determinati in via sperimentale o valutati utilizzando un modello teorico e un algoritmo.

Nella tabella seguente, i possibili metodi di valutazione sono elencati con i riferimenti bibliografici.

Non sono ancora stati definiti criteri quantitativi concreti di qualità per i metodi di valutazione. Pertanto, l'elenco è provvisorio.

*Nota 1: nel calcolo della migrazione multipla corrispondente ai periodi di stagnazione secondo la norma DIN EN 12873-1, -2, l'uso di parametri conservativi può comportare una sottostima del risultato finale. È pertanto opportuno utilizzare i parametri più realistici.*

*Nota 2: se sono noti coefficienti di ripartizione, ad esempio, di due polimeri rispetto alla stessa matrice (ad esempio acqua o aria), il coefficiente di ripartizione tra i due polimeri può essere ottenuto dividendo i due coefficienti di ripartizione per la stessa matrice.*

**Tabella 4: Riferimenti bibliografici per i metodi di valutazione dei coefficienti di ripartizione**

Metodi di valutazione dei coefficienti di ripartizione	Riferimenti bibliografici
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Influenza dei materiali sull'acqua destinata al consumo umano - Influenza dovuta alla migrazione - Previsione della migrazione da materiali organici usando modelli matematici; Versione tedesca della norma CEN TR 16364:2012
Metodo di valutazione di Fabes	Baner, A. & 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.,

Metodi di valutazione dei coefficienti di ripartizione	Riferimenti bibliografici
	Tosa, V., Schuster, R. & Sejersen, P., (2019). "Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 2 - Partition coefficient estimations", <i>Polymer Testing</i> 76: 420-432.
Metodo Floy-Huggins	Vitrac, O. & 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., & 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, <i>DLR</i> 106: 203-208 Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Gonzalez-Mazo, E. & Allan, I.J. (2016). Determination of silicone rubber and low-density polyethylene diffusion and polymer/water partition coefficients for emerging contaminants. <i>Environmental Toxicology and Chemistry</i> 35(9): 2162-2172.
Abraham-type linear solvation energy relationships	Egert, T. & 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. <i>European Journal of Pharmaceutical Sciences</i> 172: 106137. Egert, T. & 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.' <i>European Journal of Pharmaceutical Sciences</i> <b>172</b> : 106138.
Quantitative property-property relationship (QPPR)	Huang, L & Jolliet, O. (2019). A combined quantitative property-property relationship (QPPR) for estimating packaging-food and solid material-water partition coefficients of organic compounds. <i>Science of The Total Environment</i> <b>658</b> : 493-500.