

## RECOMANDARE

### **Orientare pentru estimarea matematică a migrării substanțelor individuale din materiile organice în apa potabilă (Orientare privind modelarea)<sup>1,2</sup>**

Ultima actualizare: 1 iulie 2024

PROIECT

---

<sup>1</sup> Notificată în conformitate cu Directiva (UE) 2015/1535 a Parlamentului European și a Consiliului din 9 septembrie 2015 referitoare la procedura de furnizare de informații în domeniul reglementărilor tehnice și al normelor privind serviciile societății informaționale (JO L 241, 17.9.2015, p. 1).

<sup>2</sup> Notificată cu numărul 2009/040/D

## Cuprins

Recomandare.....	1
Orientare pentru estimarea matematică a migrării substanțelor individuale din materiile organice în apa potabilă (Orientare privind modelarea).....	1
Ultima actualizare: 1 iulie 2024.....	1
Lista variabilelor.....	3
1 Introducere (cadrul de reglementare).....	3
2 Aplicarea modelării.....	3
3 Ipoteze de modelare.....	5
4 Soluția ecuației diferențiale.....	9
4.1 Validarea software-ului utilizat.....	9
5 Parametri de intrare.....	10
5.1 Evaluarea constantelor de substanță (metode de evaluare).....	11
5.2 Adăugarea unor metode de evaluare suplimentare pentru anumiți polimeri.....	11
5.3 Aplicarea metodei numerice (algoritm numeric).....	11
5.3.1 Selectarea algoritmului adecvat (planar sau cilindric).....	12
5.3.2 Aplicarea metodelor de evaluare menționate mai sus din anexele 2 și 3	12
5.3.3 Utilizarea altor metode de evaluare decât cele enumerate în anexele 2 și 3	13
6 Rezultatele modelării.....	13
7 Referințe pentru soluția celei de-a doua legi a lui Fick.....	13
Anexa 1 Diagrama de flux pentru integrarea modelării în vederea verificării cerințelor privind substanțele individuale specifice fiecărei formule din baza de evaluare KTW.....	14
Metode de evaluare a coeficienților de difuzie.....	16
Anexa 3.....	18
Metode de evaluare a coeficienților de partiție.....	18

# Lista variabilelor

$D_W$	Coeficientul de difuzie al unei substanțe în apă în $m^2/s$
$D_{PK}$	Coeficientul de difuzie al unei substanțe în stratul de polimer $P_k$ în $m^2/s$ , unde $k$ este indicele stratului de polimer cu $1 \leq k \leq n$ și $n$ este numărul total de straturi de polimeri
$C_W$	Concentrația unei substanțe în apă în $\mu g/l$
$C_{PK}$	Concentrația locală a unei substanțe în straturile de polimeri $P_k$ în $\mu g/kg$
$t$	Timpul în d
$C_{eq}$	Concentrația în echilibrul de partiție
$C_{Pk,0}$	Concentrația inițială medie a unei substanțe în stratul de polimer $P_k$ în $\mu g/kg$ <i>Notă: Desemnată ca <math>c_0</math> în baza de evaluare KTW.</i>
$MTC_{\text{robinet}}$	Concentrația maximă tolerabilă a unei substanțe la robinet, în $\mu g/l$
$C_{\text{robinet}}$	concentrația maximă preconizată la robinet în $\mu g/l$
$C_{\text{calculată}}$	concentrația calculată a unei substanțe în apa de migrare pe parcursul unei perioade de migrare (similară cu concentrația măsurată $C_{\text{măsurată}}$ )
$F_c$	Factorul de conversie în $d/dm$ (a se vedea baza de evaluare KTW)
$K_{P/P}$ sau $K_{P/W}$	Coeficientul de partiție între două straturi de polimeri sau între un polimer și stratul de apă
$P_k$	Stratul de polimer
$O/V$	Raportul dintre volumul de suprafață udată și volumul apei în $dm^{-1}$

## 1 Introducere (cadrul de reglementare)

Estimarea matematică a migrării (modelare) poate fi utilizată pentru a verifica cerințele bazei de evaluare KTW pentru migrarea substanțelor individuale în locul dovezilor experimentale (cerințe privind substanțele individuale specifice formulei).

Trebuie îndeplinite următoarele cerințe:

- ▶ punere în aplicare numai cu modele recunoscute științific;
- ▶ niveluri de migrare sistematic mai ridicate în perioada de migrare relevantă pentru evaluare (supraestimare);
- ▶ trasabilitate;
- ▶ utilizarea metodelor numerice.

## 2 Aplicarea modelării

Evaluarea materialelor care intră în contact cu apa potabilă necesită un nivel ridicat de siguranță igienică. Din acest motiv, este necesar un model pentru simularea care, în comparație directă cu nivelurile de migrare determinate

experimental, oferă cel puțin niveluri de migrare comparabile sau sistematic mai ridicate (supraestimare).

Materialele organice, de exemplu materialele plastice, care intră în contact cu apa potabilă pot elibera substanțe în apa potabilă (transfer în masă sau migrare). Concentrația substanțelor scade în materia organică și crește apa potabilă (transfer masic). Etapa de determinare a vitezei transferului de masă este difuzia substanțelor în materialul organic. Transferul substanțelor din materialele organice în apa potabilă poate fi măsurat în condiții standardizate (raport suprafață/volum, număr de cicluri de schimbare, timp, temperatură) în laborator (efectuarea testului de migrare și analiza apei de testare privind substanțele individuale specifice formulării cu restricție de migrare în conformitate cu DIN EN 12873-1/-2) sau calculat prin simulare pe baza modelelor de difuzie (modelare). În apendicele 1, este ilustrată implicarea simulării în evaluarea materialelor organice care intră în contact cu apa potabilă.

Pentru testarea materialelor organice care intră în contact cu apa potabilă în conformitate cu DIN EN 12873-1/2, trebuie determinate mai multe cicluri de migrare. Acest lucru este menit să ia în considerare schimbul de apă potabilă în conducte sau instalații. În simulare, toate perioadele de migrare până la perioada de migrare relevantă trebuie calculate pentru substanța care migrează de interes (a se vedea tabelul 1 și tabelul 2). În timpul tratamentului preliminar în conformitate cu DIN EN 12873-1/-2, numai stagnarea de 24 de ore este luată în considerare în simulare. Clătirea înainte și după stagnare poate fi neglijată.

În baza de evaluare KTW, a treia perioadă de testare pentru testul cu apă rece și a șaptea perioadă de testare pentru testul cu apă caldă și călduță sau, în cazul prelungirii duratei de testare, a noua perioadă de testare pentru testul cu apă rece și a 22-a perioadă de testare pentru testul cu apă caldă și călduță trebuie utilizate pentru evaluare.

Precum concentrația măsurată, concentrația calculată trebuie convertită în concentrația standardizată la robinet  $c_{\text{robinet}}$  (a se vedea baza de evaluare KTW).  $C_{\text{robinet}}$  a perioadei de migrare relevante pentru evaluare nu trebuie să depășească concentrația maximă tolerabilă ( $MTC_{\text{robinet}}$ ).

În caz de neconformitate după 10 de zile de timp de contact, testul poate fi prelungit la 31 de zile. Apele de migrare care trebuie luate în considerare în cadrul testului cu apă caldă/rece și caldă sunt evidențiate în tabelul 1 (testul cu apă rece) și în tabelul 2 (testul cu apă caldă și fierbinte). Prelungirea testului poate fi, de asemenea, modelată.

Pentru evaluarea produselor multistratificate, ar trebui puse în aplicare cerințele bazei de evaluare KTW (a se vedea capitolul 5.7 din baza de evaluare a KTW).

**Tabelul 1: Cicluri de migrare pentru încercarea extinsă la apă rece**

Săptămâna	Ciclul de migrare	Timpul total de contact în zile	Timpul de contact per migrare în zile
1	0 (tratament preliminar)	1	1
1	1	4	3

Săptămâna	Ciclul de migrare	Timpul total de contact în zile	Timpul de contact per migrare în zile
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>

**Tabelul 1: Ciclurile de migrare ale încercării extinse cu apă caldă sau fierbinte**

Săptămâna	Ciclul de migrare	Timpul total de contact în zile	Timpul de contact per migrare în zile
1	0 (tratament preliminar)	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>

Punerea în aplicare a modelării materialelor și produselor organice care intră în contact cu apa potabilă și evaluarea concentrațiilor estimate de substanțe care migrează sunt explicate utilizând exemple din anexă (document separat).

### 3 Ipoteze de modelare

Transferul masic de la materiile organice la apa potabilă este limitat de transportul în masă al substanțelor (difuzie) și de solubilitatea în materia organică și de solubilitatea în apa potabilă.

Transferul masic al unei substanțe dintr-un mediu în altul (straturi diferite de polimeri sau din material organic în apa potabilă) se determină prin difuzia în straturi și prin transfer la straturile limitrofe. În cele ce urmează, straturile de polimeri sunt desemnate cu indicii  $P_k$ , unde valoarea lui  $k$  poate varia de la 1 la numărul total de straturi de polimeri. Stratul de polimer atins cu apă este desemnat întotdeauna ca  $P_1$ . Indicele  $W$  reprezintă faza apoasă. O structură exemplară a straturilor polimerice este prezentată în figura 1.

Ecuția care poate fi utilizată pentru a cuantifica difuzia dependentă de timp și de locație a unei substanțe într-un mediu ( $P$  sau  $W$ ) în spațiu (a doua lege a lui Fick) este următoarea:

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

unde: operatorii diferențiali  $\text{div}$  sunt divergența și  $\text{grad}$  este gradientul,  $t$  este timpul de migrare,  $c$  este concentrația locală și  $D$  este coeficientul de difuzie locală a substanței în apă sau într-un strat de polimer. Coeficientul de difuzie  $D$  caracterizează mobilitatea moleculelor substanței în apă sau în polimer. Coeficienții de difuzie  $D$  sunt dependenți de temperatură și pot fi dependenți de timp și loc. Pentru modelarea transferului de masă al unei substanțe se presupune un coeficient de difuzie uniform în mediul respectiv (stratul de material) care diferă numai prin temperatura care trebuie luată în considerare [testul la rece (23 °C), la cald (60 °C) și la apă fierbinte (85 °C)]. Coeficientul de difuzie diferă, de asemenea, pentru substanța în cauză. În coordonatele carteziene cu coordonatele  $x$ ,  $y$  și  $z$ , ecuația (1) are următorul conținut:

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

fie în coordonate cilindrice cu coordonatele  $r$ ,  $\varphi$ ,  $z$ :

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

Din punct de vedere fizic, conform ecuației (1), viteza  $\frac{\partial c}{\partial t}$  cu care se modifică concentrația  $c$  a substanței într-un punct ( $x, y, z$ ) al sistemului este egală cu divergența ( $\text{div}$ ) a produsului dintre un coeficient local de difuzie  $D_{P_k/W}$  ( $D_P$  în stratul de polimer  $k$  sau  $D_W$  în apă) și modificarea spațială ( $\text{grad}$ ) a concentrației locale  $c$ .<sup>3</sup> Direcția difuziei este de-a lungul gradientului de concentrație (polimer → apă). Pentru a simplifica ecuația și a facilita rezolvarea ei matematică, se presupune un coeficient de difuzie independent de locație (excluzând dependența de materialul diferitelor straturi) și un gradient de concentrație unidimensional și se ia în considerare difuzia în direcția acestui gradient

<sup>3</sup> Pentru tuburile cu  $DN \leq 80$  mm, ecuația se rezolvă cu coordonate cilindrice.

unidimensional:  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$  sau  $\frac{\partial c}{\partial r}$ . Direcția este, fără restricție de generalitate, în direcția x dacă este aleasă ortogonal față de limitele straturilor sau în direcția r cu o structură cilindrică a straturilor. Celelalte direcții spațiale pot fi neglijate. Ecuațiile care trebuie soluționate sunt, prin urmare, în coordonate carteziene:

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

sau în coordonate cilindrice:

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

Transferul la stratul-limită este determinat de coeficientul de partiție. Coeficientul de partiție K este distribuția echilibrată a unei substanțe între două medii diferite, de exemplu coeficientul de partiție  $K_{P1/P2}$  pentru o substanță cuprinsă între primul și al doilea strat polimeric sau coeficientul de partiție  $K_{P1/W}$  între stratul polimeric P1 și apa W.

**Figura 1 Structura exemplară a straturilor polimerice**



Pentru model sunt formulate următoarele ipoteze:

- ▶ Nu are loc nicio convecție (debit) în faza apoasă.
- ▶ Mediile (straturile de material sau faza apoasă) sunt paralele între ele (problemă unidimensională)
- ▶ Transferul în masă este limitat de transportul în masă (difuzie) în straturile de material organic:
  - Cu toate acestea, se ia în considerare transportul în masă în faza apoasă. Un coeficient de difuzie uniform de  $10^{-4}$  pentru simularea amestecării rapide se utilizează  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

- ▶ Rezistența liniei de demarcație dintre mass-media este neglijată:  
Pe suprafețele-limită ale diferitelor straturi sau pe stratul-limită apă/polimer, starea de echilibru descrisă de coeficientul de partiție se reglează spontan.
- ▶ Sistemul polimeric și sistemul de apă în cauză este un sistem închis.
  - Cantitatea de substanță din sistemul global rămâne constantă în orice moment (conservarea în masă).
  - Nu există transfer de masă în exterior la marginile celor două medii extreme (faza apoasă și stratul de material extrem).
  - O distribuție a substanței care migrează are loc pe suprafața de contact polimer-apă. Coeficientul de partiție  $K_{PW}$  are aceeași valoare în toate punctele suprafeței la o temperatură constantă.
  - Nu au loc reacții chimice (nicio hidroliză a substanței care migrează, nicio formare sau reacție a substanței care migrează în substanță solidă).
- ▶ Coeficienții de difuzie și distribuție sunt omogeni într-un mediu și constanți în timp (de exemplu, umflarea parțială a polimerului nu este luată în considerare), dar sunt dependenți de temperatură.
- ▶ În cazul în care are loc o schimbare de temperatură (clătire la cald/rece), se presupune întotdeauna o distribuție omogenă a temperaturii în mediul avut în vedere. Gradientii de temperatură posibili nu ar trebui să fie luați în considerare.
  - Densitatea apei depinde de temperatură. Densitatea exactă poate fi găsită în tabelele corespunzătoare. Alternativ, din motive practice, se poate utiliza o densitate de  $1 \text{ g/cm}^3$ .
  - Software-ul obișnuit pentru modelarea migrării produce concentrații sub formă de concentrații de masă  $[\text{mg/kg}]$  și necesită introducerea densității pentru apă.

Constantele materiale necesare și valorile caracteristice pentru metodele validate de evaluare a constantelor materialelor sunt incluse în referințele bibliografice din anexele 2 și 3.

Condiția de pornire pentru materialele și produsele cu un singur strat este următoarea:

Înainte de începerea primului ciclu de migrare, substanța migratoare este distribuită omogen în polimer (concentrația inițială  $c_{p, 0}$ ).

*Notă: în cazul substanțelor care migrează la suprafață sau care înfloresc singure, cum ar fi agenții antistatici sau lubrifianții, această condiție nu este îndeplinită și migrarea ar fi subestimată. Prin urmare, condiția de început nu este îndeplinită.*



Pentru materialele și produsele pe mai multe niveluri se iau în considerare următoarele condiții de pornire (a se vedea punctul 5.7 din baza de evaluare KTW):

- ▶ Imediat după fabricare, substanța migratoare este distribuită omogen în straturile în care a fost adăugată (concentrația inițială  $c_{p,0}$ ).
- ▶ Înainte de testul de migrare, se modelează depozitarea la temperatura camerei (23 °C) de 30 zile. Concentrațiile rezultate pentru substanța migratoare se calculează pentru toate straturile și se utilizează ca primă condiție pentru contactul cu apa.

sau

- ▶ Este posibilă o evaluare separată a nivelurilor individuale. Trebuie să se asigure că adăugarea rezultatelor migrării straturilor individuale corespunde produsului multistratificat. Se adaugă aceleași substanțe care migrează de la toate nivelurile care urmează să fie evaluați pentru evaluarea  $MTC_{\text{robinet}}$ .

Ipotezele prezentate mai sus, precum și condițiile de început și condițiile-limită aplicate simplifică ecuația diferențială descrisă mai sus, facilitând astfel soluționarea acesteia.

## 4 Soluția ecuației diferențiale

Ecuația diferențială care descrie difuzia poate fi rezolvată numeric în coordonate carteziane sau cilindrice, luând în considerare condițiile inițiale și la limită, soluția descriind modificarea în timp a concentrației locale a substanței în cauză în straturile respective de material și în apa potabilă în condițiile de testare corespunzătoare aplicației, în funcție de diferite variabile (parametri de intrare).

Soluționarea ecuației diferențiale a celei de-a doua legi a lui Fick (a se vedea capitolul 3) pentru contactul repetat în conformitate cu DIN EN 12783-1/2 este posibilă numai cu ajutorul algoritmilor numerici. Sunt necesari diferiți algoritmi pentru estimarea matematică a migrării de la geometriile planare sau cilindrice ale specimenelor de încercare. Algoritmii ar trebui să se aplice materialelor și produselor organice monostratificate sau multistratificate care intră în contact cu apa potabilă. Soluțiile software sunt necesare pentru aplicarea acestor algoritmi.

*Notă: inexactitatea calculului numeric propriu-zis ar trebui să aibă doar o contribuție neglijabilă la inexactitatea generală a metodei de evaluare, care este determinată în principal de inexactitatea parametrilor de intrare (bilanțul masic al calculului cu o abatere < 1 %, a se vedea punctul 4.1). Inexactitatea relativă și absolută a unui astfel de algoritm ar fi atunci cu cel puțin un ordin de mărime sub inexactitatea metodelor analitice utilizate pentru determinarea experimentală a migrării (CEN TR 16364:2012).*

### 4.1 Validarea software-ului utilizat

Presupunând că un material organic constă într-un monostrat, că apa potabilă are un volum limitat și că migrarea urmează a doua lege a lui Fick, există soluții matematice pentru ecuația diferențială pentru a calcula migrarea în funcție de timp de la materialul organic la apa potabilă.

Pentru contactul multiplu în conformitate cu standardul de migrare DIN EN 12873-1/-2, această simulare și condițiile-limită ale acesteia nu sunt suficient de precise. Ca o condiție inițială, aceasta se poate baza doar pe o distribuție omogenă în materialul substanței care migrează care urmează să fie luată în considerare. Contactul cu apa potabilă generează gradienti de concentrație în material, care trebuie folosiți drept condiție de pornire pentru următorul ciclu de migrare. Acest lucru se poate realiza numai prin metode numerice. Software-ul trebuie să poată cartografia specificațiile de încercare ale standardului de migrare DIN EN 12873-1/-2.

Soluțiile software disponibile pe piață se prezintă ca un algoritm „închis” în care calculele nu pot fi urmărite de utilizatorul software-ului.

Pentru a se asigura că simulările dau rezultate corecte, trebuie luate în considerare următoarele criterii:

1. Precizia simulării se testează utilizând exemplele din anexă. Soluțiile software care pot calcula numai epruvete plane trebuie să fie capabile să reproducă exemplele 1-3, iar soluțiile software pentru epruvete cilindrice trebuie să fie capabile să reproducă exemplele 4-8. Abaterile concentrațiilor calculate față de soluțiile din exemplele menționate mai sus nu pot depăși 5 %.
2. Pentru fiecare calcul, ipotezele formulate trebuie să fie plauzibile și ușor de înțeles (sursă sau justificare).
3. Rezultatele obținute trebuie verificate din punctul de vedere al plauzibilității (a se vedea punctul 5.3).
4. Bilanțul masic al cantității de substanță înainte și după calculul modelării trebuie calculat și, după calcularea cu ajutorul unei metode numerice, nu se poate abate de la cantitatea de materie primă cu mai puțin de 1 %. Bilanțul masic compară suma cantității de substanță a substanței care migrează în toate straturile polimerice la momentul  $t = 0$  (adică înainte de modelare) cu suma cantității de substanță din toate straturile polimerice la ultimul contact de migrare plus suma cantităților de substanță din apele de migrare din toate ciclurile, inclusiv tratamentul preliminar.

## 5 Parametri de intrare

Soluția bilanțului masic diferențial conține variabile care trebuie specificate pentru calcularea migrării substanței în cauză în apă:

- ▶ **Dimensiuni geometrice** (grosimea stratului, suprafața de contact, volumul), precum și timpul și temperatura sunt alese în conformitate cu metoda testului de migrare experimentală în conformitate cu baza de evaluare KTW. Acest lucru permite o comparație directă între valorile de migrare calculate și cele testate. Dimensiunile geometrice ale epruvetelor de testare și condițiile de testare a migrării sunt cunoscute.
- ▶ În cazul **conductelor**, trebuie utilizate coordonate cilindrice pentru diametrele conductelor mai mici de 80 mm, deoarece în caz contrar modelarea poate duce la o subestimare intolerabilă a concentrațiilor calculate în apa de migrare.

- ▶ **Geometriile complexe** pot fi descompuse în geometrii unice. Rezultatul diferitelor geometrii este apoi adunat, cu condiția să nu apară nicio subestimare ca urmare a dezasamblării și a simulărilor individuale. În mod alternativ, o grosime medie poate fi calculată din raportul dintre volumul componentelor și suprafața în contact cu apa potabilă și poate fi utilizată pentru simulare.
- ▶ **Concentrația inițială a substanței  $C_{P,0}$  individuale** în materialele respective, straturile trebuie să fie cunoscute (de exemplu, în cazul polimerilor, conținutul rezidual de monomeri, conținutul de aditivi etc.) sau determinate analitic prin metode de testare validate (inclusiv interne). În unele cazuri, sunt disponibile, de asemenea, standarde (de exemplu, seria DIN EN 13130, colecția oficială de proceduri de analiză în conformitate cu articolul 64 din LFBG, articolul 38 din TabakerzG, articolul 28b din GenTG). Conținutul rezidual real se poate modifica în cursul procesului de fabricație și de prelucrare (de exemplu, monomeri în POM sau poliamidă, produși de reacție și degradare ai traverselor sau stabilizatorilor). Prin urmare, este important ca intervalul real de fluctuație al  $C_{P,0}$  să fie cunoscut sau determinat pentru fiecare lot.  
Cu condiția ca concentrația substanței care migrează să nu se modifice în timpul procedurilor de fabricație și prelucrare, se poate utiliza și cantitatea utilizată în formulă, de exemplu în cazul unui aditiv.
- ▶ **Coeficienții de difuzie și distribuție** nu sunt, în general, cunoscuți pentru mediile respective și trebuie evaluați utilizând metode recunoscute științific (a se vedea referințele bibliografice din anexa 2 și anexa 3). Dacă sunt disponibile valori măsurate cu metode validate pentru parametri, acestea pot fi utilizate.
- ▶ În timpul preînmagazinării unui material multistrat și în timpul fiecărei perioade individuale de migrare sau stagnare pentru materialele cu un singur strat sau multistrat, se formează **profile de concentrație** în fiecare strat. Acestea trebuie utilizate pentru următoarea perioadă de testare. În schimb, nu este permisă utilizarea concentrației medii pe strat.

## 5.1 Evaluarea constantelor de substanță (metode de evaluare)

Coeficienții relevanți de difuzie și partiție sunt determinați, de obicei, în conformitate cu metodele de evaluare. Anexa 2 conține posibile metode de evaluare pentru coeficienții de difuzie, iar anexa 3 conține posibile metode de evaluare pentru coeficienții de partiție. Sunt enumerate referințele bibliografice ale metodelor de evaluare. Nu este furnizată o descriere detaliată a metodelor de evaluare.

Parametrii metodelor de evaluare a coeficienților de difuzie și de partiție se calculează prin interpolarea constantelor de substanță determinate experimental.

Parametrii validați ai metodelor de evaluare pentru determinarea coeficienților de difuzie și de partiție pot fi găsiți în referințele bibliografice.

## **5.2 Adăugarea unor metode de evaluare suplimentare pentru anumiți polimeri**

Pentru a completa alte metode de evaluare sau parametri pentru alți polimeri, trebuie demonstrat că metoda de evaluare este capabilă să reproducă coeficienții de difuzie sau de distribuție reali, determinați experimental, cu suficientă precizie. Validarea este specifică materialelor. Trebuie să fie disponibile cel puțin 15 determinări experimentale ale coeficientului de difuzie/distribuție pentru polimerul în cauză. Rezultatele trebuie să fie disponibile pentru cel puțin cinci substanțe care migrează cu proprietăți fizico-chimice diferite și trei temperaturi diferite în intervalul de temperatură cuprins între 20 °C și 85 °C pentru polimerul în cauză.

Pentru validare, coeficienții experimentali de difuzie sau de partiție logaritmați la baza 10 sunt trasați pe axa x față de coeficienții de difuzie sau de partiție logaritmați la baza 10 care rezultă din metoda de evaluare respectivă. Reprezentarea grafică se efectuează pentru fiecare set de parametri, astfel cum urmează să fie enumerați în anexa respectivă.

Metoda de evaluare respectivă ar trebui publicată într-o revistă științifică, de preferință cu acces liber.

## **5.3 Aplicarea metodei numerice (algoritm numeric)**

Migrarea este calculată utilizând un algoritm numeric pentru a rezolva ecuația diferențială a celei de-a doua legi a lui Fick (a se vedea capitolele 3 și 4). Referințele pentru rezolvarea celei de-a doua legi a lui Fick sunt enumerate în capitolul 8.

### **5.3.1 Selectarea algoritmului adecvat (planar sau cilindric)**

În funcție de geometria epruvetei, o metodă numerică (algoritm; a se vedea 4) poate fi utilizată pentru estimarea matematică a migrării din materiale și produse organice planare sau cilindrice monocelulare sau multistrat în contact cu apa potabilă. Ambii algoritmi pot fi integrați într-un singur software. Pentru selectarea algoritmului (planar sau cilindric) și a parametrilor de intrare necesari, se respectă capitolele 5 și 5.1. Trebuie respectate limitele metodelor de evaluare pentru constantele necesare ale substanțelor.

### **5.3.2 Aplicarea metodelor de evaluare menționate mai sus din anexele 2 și 3**

În cazul în care metodele de evaluare din anexa 2 sau 3 sunt utilizate pentru calcularea migrării, la calcularea migrării se iau în considerare următoarele condiții:

- ▶ Estimarea matematică a migrării trebuie să se bazeze pe o metodă științifică recunoscută (referințele bibliografice din anexele 2 și 3 sau metoda/parametrii recent publicați în acces liber).
- ▶ Concentrațiile estimate ale perioadei de migrare evaluate trebuie supraestimate în mod sistematic.

*Notă: În cazul în care concentrațiile calculate sunt în mod continuu supraestimate semnificativ, rezultatul final conduce la o subestimare a migrării.*

*Abordarea soluției pentru parametri puternic supraestimați: În scopuri de evaluare, în baza de evaluare a KTW, se utilizează a 3-a sau a 9-a perioadă de testare pentru testul în apă rece și a 7-a sau a 22-a perioadă de testare pentru testul cu apă caldă și fierbinte. O supraestimare a calculului pentru prima perioadă de testare poate duce la o subestimare a calculului pentru ultima perioadă de testare atunci când se compară direct cu comportamentul real de migrare. La o examinare mai atentă, această subestimare poate apărea numai dacă este supraestimată matematic și dacă mai mult de 20 % la 23 °C sau mai mult de 10 % la 60 °C și 85 °C din substanța totală prezentă în materialul organic este transferată în apa potabilă în timpul primei perioade de stagnare de 24 de ore (pretratarea epruvetelor în testul de migrare). Aceste scenarii sunt ușor de identificat din simulare. Prima perioadă de testare simulată trebuie apoi utilizată ca fiind relevantă pentru evaluarea transferului de masă.*

Rezultatele calculului migrării și parametri lor de intrare utilizați trebuie verificați din punctul de vedere al plauzibilității, descriind următoarele informații în raportul de modelare:

- ▶ Documentele utilizate, mai ales atunci când se utilizează metode de evaluare în conformitate cu punctul 5.3.3.
- ▶ Pentru fiecare calcul, ipotezele formulate trebuie să fie plauzibile și ușor de înțeles (sursă sau justificare).
- ▶ Bilanțul masic (a se vedea punctul 4.1), calculat prin metoda numerică, trebuie să fie mai mic de 1 % din cantitatea inițială de substanță (suma cantității de substanță migratoare în toate straturile de polimeri înainte de modelare și în toate straturile, inclusiv în straturile de apă ale tuturor ciclurilor de migrare după modelare).
- ▶ În cazul în care există îndoieli, se recomandă o măsurare experimentală adecvată pentru verificarea plauzibilității în sprijinul evaluării efectuate.

Verificarea plauzibilității pentru estimarea matematică a migrării trebuie să facă parte din raportul de modelare.

### **5.3.3 Utilizarea altor metode de evaluare decât cele enumerate în anexele 2 și 3**

În cazul în care se utilizează metode de evaluare care nu sunt incluse în referințele bibliografice din anexa 2 și anexa 3, pe lângă criteriile de mai sus de la punctul 5.3.2, acestea trebuie verificate și documentate, mai ales în ceea ce privește plauzibilitatea parametrilor de intrare. Acest lucru se aplică, de asemenea, metodelor de evaluare pentru matrice, condiții sau substanțe pentru care nu există parametri aplicabili.

## 6 Rezultatele modelării

Mai multe soluții software sunt disponibile pe piață pentru aplicarea modelării.

În locul unui raport analitic care să conțină rezultatele testelor în conformitate cu DIN EN 12873-1/-2, trebuie întocmit un raport de modelare corespunzător care să conțină datele de intrare, parametrii de evaluare utilizați, software-ul utilizat și concentrațiile simulate în stratul de polimeri respectiv ( $c_{PC}$ ) și apa de migrare pentru fiecare perioadă de migrare ( $c_{calculată}$ ). În plus, sunt necesare informații (a se vedea raportul de încercare în conformitate cu DIN EN 12873-1/-2) cu privire la polimerii și eșantioanele care au făcut obiectul modelării.

Verificarea plauzibilității în conformitate cu punctul 5.3.2 sau 5.3.3 trebuie să facă parte din raportul de modelare.

Rezultatele concentrațiilor calculate în perioadele de migrare se raportează ca medie prin integrarea profilului de concentrație pentru fiecare strat.

Rezultatele migrării din perioada de migrare relevantă pentru evaluare trebuie să fie normalizate la concentrația la robinet  $c_{robinet}$ , ținând seama de condițiile de migrare (raportul suprafață/volum și timp) și de factorul de conversie pentru grupa de produse  $F_c$ .

$c_{robinet}$  se compară cu  $MTC_{robinet}$  din lista pozitivă pentru substanța în cauză.

Dacă  $c_{robinet}$  calculată este mai mare decât valoarea  $MTC_{robinet}$ , conformitatea cu restricția de migrare poate fi demonstrată prin determinarea experimentală. Concentrațiile apei de migrare calculate pentru toate perioadele sunt utilizate pentru a evalua cerința privind baza de evaluare KTW „nicio tendință crescătoare”. Evaluarea tendinței necrescătoare a concentrațiilor calculate pentru substanțe care migrează individuale se efectuează în conformitate cu dispozițiile KTW-BWGL din capitolul 5.5.2.

## 7 Referințe pentru soluția celei de-a doua legi a lui Fick

Roduit, B., Borgeat, C.H, Cavin, S., Fragniere, C. & Dudler, V. (2005). Aplicarea analizei elementelor finite (FEA) pentru simularea eliberării aditivilor din structuri de ambalare polimerice multistrat. Aditivi alimentari și contaminanți 22 (10): 945-955.

Tosa, V., Kovacs, K., Mercea, P & Piringer, O. (2008). O metodă a diferențelor finite pentru modelarea migrării impurităților în sistemele multistrat. Analiză numerică și matematică aplicată 1048: 802-805.

Reynier, A., Dole, P.& Feigenbaum, A. (2002). Abordarea integrată a predicției migrării utilizând modelarea numerică asociată cu determinarea experimentală a parametrilor-cheie. Aditivi alimentari și contaminanți 19 (supliment), 42-55.

Brandsch, R. & Schuster, D. (2020): Utilizarea repetată a materialelor care intră în contact cu alimentele: o abordare bazată pe clasificare în sprijinul evaluării riscurilor. Aditivi alimentari și contaminanți: Partea A. 37 (12): 2184-22-3. (DOI: 10.1080/19440049.2020.1798512).

Crank, I.: Matematica difuziei. (Clarendon Press, ediția a 2-a, 1979).

Tosa, V. & Kovács, K.: Model numeric pentru rezolvarea migrării impurităților în conductele de apă. (2009). Jurnal de fizică: Seria de conferințe 182. 012042 (pentru geometria cilindrică).

## Anexa 1 Diagrama de flux pentru integrarea modelării în vederea verificării cerințelor privind substanțele individuale specifice fiecărei formule din baza de evaluare KTW



Beantragung Zertifikats nach der UBA Empfehlung zur Konformitäts be statigung durch produkhersteller	Solicitarea unui certificat în temeiul recomandării UBA privind conformitatea de către producătorii de produse
Überprüfung der Rezepturbestandteil mit der Positivliste	Verificarea componentelor formulei în raport cu lista pozitivă
Festlegung des Prufumfanges in Abhängigkeit der Rezeptur und Produktgruppe, Einsatzbereich KW,WW,HW)	Definirea domeniului de aplicare al testării în funcție de formulă și de grupa de produse, aplicația KW, WW, HW
Prufung (Migrations test)	Testarea (testul de migrare)
Grundanforderungen, Zusatzanforderungen	Cerințe de bază, cerințe suplimentare
Rezeptur spezifische Einzelstoff Anforderung MTC	Cerințe specifice formulei privind substanța individuală MTC
Andere anforderungen:Reinheitsanforderungen,QM,QMA	Alte cerințe: cerințe privind puritatea, QM, QMA
Experimentelle Überprüfung der MTC tap	Verificarea experimentală a robinetului MTC
Simulation der Migration	Simularea migrării



nein	nu
Anwendung der Modellierung möglich, <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kennwerte für polymere</li> <li>• Migration der Einzelstoffe diffusionsbasiert</li> </ul> ja	Posibila aplicare a modelării <ul style="list-style-type: none"> <li>• Parametri pentru polimeri</li> <li>• Migrarea substanțelor individuale pe baza difuzării</li> </ul> da
Cp,o vorhanden Ermittlung von Cp,o	Cp, o determinare disponibilă a Cp,o
Methode zur Bestimmung von CP,o	Metoda de determinare a Cp,o
Entwicklung einer geeigneten Analysenmethode	Elaborarea unei metode analitice adecvate
Berechnung der Migration des Einzelstoffs mit Hilfe eines anerkannten modellierungs programms	Calcularea migrării substanței individuale utilizând un program de modelare recunoscut
Überprüfung der Prüfergebnisse mit den einzu haltenden maximal tolerierbaren Konzentrationen	Verificarea rezultatelor încercării cu concentrațiile maxime tolerabile care trebuie menținute
Ausstellung eines Prüfberichtes und Beurteilung der Einhaltung der Anforderung	Emiterea unui raport de încercare și evaluarea conformității cu cerința
Prüfbericht mit der Beurteilung der Überschreitung der Anforderung	Raport de testare care evaluează dacă cerința a fost depășită



## Anexa 2

### Metode de evaluare a coeficienților de difuzie

Coeficientul de difuzie al unei substanțe într-un material plastic ( $D_p$ ) este o dimensiune care reflectă mobilitatea moleculelor substanței în materia organică. Cu cât coeficientul de difuzie este mai mare, cu atât substanța poate fi transportată mai rapid.

Coeficientul de difuzie  $D_p$  poate fi determinat experimental sau calculat folosind un model teoretic și un algoritm. Pentru evaluarea coeficientului de difuzie  $D_p$  sunt posibile abordări diferite.

Detaliile metodelor pot fi găsite în literatura de specialitate.

Nu au fost încă definite criteriile cantitative concrete de calitate pentru metodele de evaluare. Prin urmare, lista este provizorie.

*Notă: În calculul migrării multiple corespunzătoare perioadelor de stagnare în conformitate cu DIN EN 12873-1, -2, utilizarea unor parametri conservatori poate duce la o subestimare a rezultatului final. Prin urmare, ar trebui utilizați parametrii cei mai realiști.*

**Tabelul 3: Referințe bibliografice pentru metodele de evaluare a coeficienților de difuzie**

Metoda de evaluare a coeficienților de difuzie	Referințe bibliografice
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Influența materialelor asupra apei destinate consumului uman - Influența datorată migrării - Previzionarea migrării de la materiile organice utilizând modelarea matematică; Versiunea în limba germană a CEN TR 16364:2012
Metoda de evaluare Piringer	Mercea, P.V., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O.G., Tosa, V., Schuster, R. & Sejersen, P. (2018). Modelarea migrării substanțelor din polimeri în apa potabilă. Partea 1 - Estimări ale coeficientului de divizare. Testarea polimerului 65: 176-188 Mercea, P., Loshner, C., Benz, H., Petrasch, M., Costa, C., Stone, V. W. & Toșa, V. (2021). Migrarea substanțelor din policlorura de vinil neplastifiată în apa potabilă. Estimarea coeficienților de difuzie conservatori. Testarea polimerului 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). Evaluarea modelelor de migrare care ar putea fi utilizate în sprijinul reglementărilor privind materialele plastice care intră în contact cu alimentele. Aditivi alimentari și contaminanți 22 (1): 73-90.
Metoda de evaluare	Brandsch, R. (2017). Modelarea probabilistică a migrării s-a

Metoda de evaluare a coeficienților de difuzie	Referințe bibliografice
<p>Brandsch</p> <p>Metoda de evaluare Welle</p>	<p>axat pe eficiența barierelor funcționale și pe conceptele de migrare redusă în sprijinul evaluării riscurilor. Aditivi alimentari și contaminanți 34: 1743-1766.</p> <p>Welle, F. (2013). O nouă metodă de predicție a coeficienților de difuzie în poli(etilen tereftalat). Jurnalul de științe aplicate ale polimerilor 129 (4): 1845-1851.</p> <p>Ewender, J. &amp; Welle, F. (2013). Determinarea energiilor de activare a difuziei moleculelor organice în poli(etilen tereftalat). Jurnalul de științe aplicate ale polimerilor 128 (6): 3885-3892</p> <p>Welle, F. (2014). Energiile de activare ale difuzării substanțelor care migrează organice în polimerul cicloolefinic. Jurnalul internațional de farmaceutică 473 (1): 510-517.</p> <p>Ewender, J. &amp; Welle, F. (2019). Coeficienții de difuzie ai n-alkanilor și 1-alcoolilor în polietilen naftalat (PEN). Jurnalul Internațional de Știință a Polimerilor 2019: 9.</p> <p>Welle, F. (2021). Coeficienții de difuzie și energiile de activare ale difuziei moleculelor organice în polistiren sub și peste temperatura de tranziție vitrosă. Polimeri 13 (8): 1317</p> <p>Kaiser, K.M.A., Ewender, J. &amp; Welle, F. (2020). Ambalaje multistrat reciclabile prin intermediul adezivului cu reticulare termoreversibilă în contextul legislației alimentare. Polimeri (Basel) 12 (12).</p>
JRC	<p>Brandsch, R., Dequatre, C., Mercea, P., Milana, M., Stoermer, A., Trier, X., Vitrac, O., Schaefer, A. &amp; Simoneau, C. Orientări practice privind aplicarea modelării migrării pentru estimarea migrării specifice. 27 529 EUR. Luxemburg: Oficiul pentru Publicații al Uniunii Europene 2015 JRC98028 <a href="https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028">https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028</a></p>
Metoda de evaluare Huang	<p>Huang, L., Fantke, P., Ernststoff, A. &amp; Jolliet, O. O relație cantitativă proprietate-proprietate pentru coeficienții de difuzie internă a compușilor organici în materiale solide. Aer interior 2017; 27: 1128-1140.</p>

## Anexa 3

# Metode de evaluare a coeficienților de partiție

Coeficientul de partiție al unei substanțe între două medii nemiscibile (K) este o mărime care exprimă raportul dintre concentrațiile de echilibru  $c_{eq}$  ale substanței în aceste două medii.

Cu cât K se abate mai mult de la 1, cu atât diferența de solubilitate în cele două medii este mai mare. În timpul modelării migrării pentru materialele plastice care intră în contact cu apa potabilă, se poate face o distincție de bază între două tipuri de coeficienți K:

Pe de o parte, acesta este coeficientul de partiție  $K_{P-W}$  al substanței care migrează între plastic și apa potabilă.

Pe de altă parte, în cazul unui material plastic sau al unui alt produs organic care constă în mai multe straturi (diferite), există coeficienții de partiție  $K_{P-P}$  între straturile acestui produs. Ambele tipuri de coeficienți de partiție pot fi determinate experimental sau evaluate utilizând un model teoretic și un algoritm.

În tabelul următor, posibilele metode de evaluare sunt enumerate împreună cu referințele bibliografice.

Nu au fost încă definite criteriile cantitative concrete de calitate pentru metodele de evaluare. Prin urmare, lista este provizorie.

*Nota 1: În calculul migrării multiple care corespunde perioadelor de stagnare în conformitate cu DIN EN 12873-1, -2, utilizarea parametrilor prudenți poate conduce la o subestimare a rezultatului final. Prin urmare, ar trebui utilizați parametrii cei mai realiști.*

*Nota 2: În cazul în care se cunosc coeficienții de partiție, de exemplu, a doi polimeri comparativ cu aceeași matrice (de exemplu, apă sau aer), coeficientul de partiție între cei doi polimeri poate fi obținut prin împărțirea celor doi coeficienți de partiție la aceeași matrice.*

**Tabelul 4: Referințe bibliografice pentru metodele de evaluare a coeficienților de partiție**

Metode de evaluare a coeficienților de partiție	Referințe bibliografice
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Influența materialelor asupra apei destinate consumului uman - Influența datorată migrării - Previzionarea migrării de la materiile organice utilizând modelarea matematică; Versiunea în limba germană a CEN TR 16364:2012
Metoda de evaluare Fabes	Baner, A. & Piringer O., (2008). Coeficienți de partiție”, în „Interacțiunile ambalajelor din plastic cu produsele alimentare și farmaceutice”. Piringer O.G., Baner, A.L., Wiley-VCH, Weinheim. Mercea, P., Kalisch, A., Ulrich, M., Benz, H., Piringer, O.,

Metode de evaluare a coeficienților de partiție	Referințe bibliografice
	Tosa, V., Schuster, R. & Sejersen, P., (2019). „Modelarea migrării substanțelor din polimeri în apa potabilă. Partea 2 - Estimări ale coeficientului de partiție”, Testarea polimerului 76: 420-432.
Metoda „Floy-Huggins”	Vitrac, O. & Gillet, G., (2008). Predicția coeficienților de partiție între simulanzii alimentari și materialele de ambalare utilizând simularea moleculară și o abordare generalizată Flory-Huggins, al 18-lea simpozion european privind ingineria proceselor computerizate, Eds, Braunschweig, B., Xavier, J., Elsevier, Amsterdam.
Corelația dintre coeficientul de partiție și coeficientul logaritmic octanol/apă	Asako Ozaki, A., Gruner, A., Störmer, A., Brandsch, R., & Franz, R. (2010). Corelația dintre coeficienții de partiție polimer/simulant alimentar, KP,F, și octanol/apă, Log POW – o nouă abordare în sprijinul modelării migrării și testării conformității, DLR 106: 203-208 Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Gonzalez-Mazo, E. & Allan, I.J. (2016). Determinarea coeficienților de difuzie a cauciucului siliconic și a polietilenei cu densitate redusă și a coeficienților de partiție polimer/apă pentru contaminanții emergenți. Toxicologia și chimia mediului 35 (9): 2162-2172.
Relația liniară a energiei de solvatare de tip Abraham nave	Egert, T. & Langowski, H.-C. (2022). Relații lineare ale energiei de solvatare (LSER) pentru predicția robustă a coeficienților de partiție între polietilena de joasă densitate și apă – Partea I: Coeficienții de partiție experimentali și calibrarea modelelor. Jurnalul European al Științelor Farmaceutice 172: 106137 Egert, T. & Langowski, H.-C. (2022). „Relații liniare de energie de solvatare (LSER) pentru predicția robustă a coeficienților de partiție dintre polietilena de joasă densitate și apă. Partea II: Evaluarea modelului și analiza comparativă.” Jurnalul European al Științelor Farmaceutice 172: 106138
Relația cantitativă proprietate-proprietate (QPPR)	Huang, L & Jolliet, O. (2019). O relație de proprietate cantitativă combinată (QPPR) pentru estimarea coeficienților de partiție material-apă solizi ai compușilor organici. Science of The Total Environment 658: 493-500.