

# PRIPOROČILO

## Smernice za matematično oceno migracije posameznih snovi iz organskih materialov v pitno vodo (smernice za modeliranje)<sup>1,2</sup>

Zadnja posodobitev: 1. julij 2024

OSNUTEK

---

<sup>1</sup> Priglašeno v skladu z Direktivo (EU) 2015/1535 Evropskega parlamenta in Sveta z dne 9. septembra 2015 o določitvi postopka za zbiranje informacij na področju tehničnih predpisov in pravil za storitve informacijske družbe (UL L 241, 17.9.2015, str. 1).

<sup>2</sup> Priglašeno pod št. 2009/040/D

## Kazalo

Priporočilo.....	1
Smernice za matematično oceno migracije posameznih snovi iz organskih materialov v pitno vodo (smernice za modeliranje).....	1
Zadnja posodobitev: 1. julij 2024.....	1
Seznam spremenljivk.....	3
1 Uvod (regulativni okvir).....	3
2 Uporaba modeliranja.....	3
3 Predpostavke za modeliranje.....	5
4 Reševanje diferencialne enačbe.....	8
4.1 Potrjevanje uporabljene programske opreme.....	8
5 Vhodni parametri.....	9
5.1 Ocenjevanje konstant snovi (metode ocenjevanja).....	10
5.2 Uporaba nadaljnjih metod ocenjevanja za nekatere polimere.....	10
5.3 Uporaba numerične metode (numerični algoritem).....	10
5.3.1 Izbira ustreznega algoritma (ploskovni ali cilindrični).....	10
5.3.2 Uporaba zgoraj navedenih metod ocenjevanja iz prilog 2 in 3.....	10
5.3.3 Uporaba metod ocenjevanja, ki niso navedene v prilogah 2 in 3.....	11
6 Rezultati modeliranja.....	11
7 Literatura za reševanje drugega Fickovega zakona.....	12
Priloga 1 Diagram poteka za integracijo modeliranja za preverjanje zahtev za posamezne snovi, specifične za formulacijo, iz meril za ocenjevanje KTW.....	12
Metode ocenjevanja za difuzijske koeficiente.....	15
Priloga 3.....	17
Metode ocenjevanja za porazdelitvene koeficiente.....	17

# Seznam spremenljivk

$D_W$	difuzijski koeficient snovi v vodi v $m^2/s$
$D_{Pk}$	difuzijski koeficient snovi v polimernem sloju $P_k$ v $m^2/s$ , pri čemer je $k$ indeks polimernega sloja s $1 \leq k \leq n$ in $n$ skupno število polimernih slojev
$C_W$	koncentracija snovi v vodi v $\mu g/l$
$C_{Pk}$	lokalna koncentracija snovi v polimernih slojih $P_k$ v $\mu g/kg$
$t$	čas v d
$C_{eq}$	koncentracija v porazdelitvenem ravnovesju
$C_{Pk,0}$	povprečna začetna koncentracija snovi v polimernem sloju $P_k$ v $\mu g/kg$ <i>Opomba: označeno kot <math>c_0</math> v merilih za ocenjevanje KTW.</i>
$MTC_{tap}$	najvišja dovoljena koncentracija snovi na pipi v $\mu g/l$
$C_{tap}$	najvišja pričakovana koncentracija na pipi v $\mu g/l$
$C_{izračunano}$	izračunana koncentracija snovi v migracijski vodi v obdobju migracije (analogna izmerjeni koncentraciji $C_{izmerjeno}$ )
$F_c$	faktor pretvorbe v d/dm (glej merila za ocenjevanje KTW)
$K_{P/P}$ ali $K_{P/W}$	porazdelitveni koeficient med dvema polimernima slojema ali med polimernim slojem in vodnim slojem
$P_k$	polimerni sloj
$O/V$	razmerje med namočeno površino in prostornino vode v $dm^{-1}$

## 1 Uvod (regulativni okvir)

Matematična ocena migracije (modeliranje) se lahko uporablja za preverjanje zahtev iz meril za ocenjevanje KTW za migracijo posameznih snovi namesto eksperimentalnih dokazov (zahteve glede posameznih snovi, specifičnih za formulacijo).

Izpolnjene morajo biti naslednje zahteve:

- ▶ izvajanje samo z znanstveno priznanimi modeli,
- ▶ sistematično višje migracijske vrednosti v obdobju migracije, pomembnem za oceno (precenitev),
- ▶ sledljivost,
- ▶ uporaba numeričnih metod.

## 2 Uporaba modeliranja

Za ocenjevanje materialov, ki so v stiku s pitno vodo, je potrebna visoka raven higienske varnosti. Zato je potreben model za simulacijo, ki v neposredni primerjavi z eksperimentalno določenimi migracijskimi vrednostmi zagotavlja vsaj primerljive ali sistematično višje migracijske vrednosti (precenitev).

Organski materiali, npr. plastika, ki so v stiku s pitno vodo, lahko sproščajo snovi v pitno vodo (masni prenos ali migracija). Koncentracija snovi v organskem materialu se zmanjšuje in povečuje v pitni vodi (masni prenos). Korak, ki določa hitrost masnega prenosa, je difuzija snovi v organskem materialu. Prenos snovi iz organskih materialov v pitno vodo se lahko izmeri pod standardiziranimi pogoji (razmerje površina/prostornina, število menjalnih ciklov, čas, temperatura) v laboratoriju (izvedba migracijskega preskusa in analize preskusne vode za posamezne snovi, specifične za formulacijo, z omejitvijo migracije v skladu s standardom DIN EN 12873-1/-2) ali pa se izračuna s simulacijo na podlagi difuzijskih modelov (modeliranje). V Prilogi 1 je prikazana integracija simulacije pri ocenjevanju organskih materialov, ki so v stiku s pitno vodo.

Za preskušanje organskih materialov, ki pridejo v stik s pitno vodo v skladu s standardom DIN EN 12873-1/2, je treba določiti več migracijskih ciklov. To je namenjeno upoštevanju izmenjave pitne vode v ceveh ali napeljavi. Med simulacijo je treba za zadevnega migranta izračunati vsa obdobja migracije do ustreznega obdobja migracije (glej preglednici 1 in 2). Pri predobdelavi v skladu s standardom DIN EN 12873-1/-2 se pri simulaciji upošteva le 24-urna stagnacija. Izpiranje pred stagnacijo in po njej se lahko zanemari.

V merilih za ocenjevanje KTW je treba za oceno uporabiti 3. preskusno obdobje za preskus s hladno vodo in 7. preskusno obdobje za preskus s toplo in vročo vodo ali, v primeru podaljšanega trajanja preskusa, 9. preskusno obdobje za preskus s hladno vodo in 22. preskusno obdobje za preskus s toplo in vročo vodo.

Izračunano koncentracijo je treba, tako kot izmerjeno koncentracijo, pretvoriti v standardizirano koncentracijo na pipi  $c_{tap}$  (glej merila za ocenjevanje KTW).  $c_{tap}$  obdobja migracije, ki je pomembno za oceno, ne sme presegati najvišje dovoljene koncentracije ( $MTC_{tap}$ ).

V primeru neizpolnjevanja zahtev po 10 dneh stika se preskus lahko podaljša na 31 dni. Migracijske vode, ki jih je treba upoštevati pri preskusu s hladno/toplo in vročo vodo, so označene v preglednici 1 (preskus s hladno vodo) in preglednici 2 (preskus s toplo in vročo vodo). Modelira se lahko tudi podaljšanje trajanja preskusa.

Pri ocenjevanju večslojnih proizvodov je treba upoštevati zahteve iz meril za ocenjevanje KTW (glej poglavje 5.7 meril za ocenjevanje KTW).

### **Preglednica 1: Migracijski cikli podaljšanega trajanja preskusa s hladno vodo**

<b>Teden</b>	<b>Migracijski cikel</b>	<b>Skupni čas stika v dneh</b>	<b>Čas stika na migracijo v dneh</b>
1	0 (predobdelava)	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

Teden	Migracijski cikel	Skupni čas stika v dneh	Čas stika na migracijo v dneh
4	6	21	4
4	7	24	3
5	8	28	4
<b>5</b>	<b>9</b>	<b>31</b>	<b>3</b>

**Preglednica 1: Migracijski cikli podaljšanega trajanja preskusa s toplo ali vročo vodo**

Teden	Migracijski cikel	Skupni čas stika v dneh	Čas stika na migracijo v dneh
1	0 (predobdelava)	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>

Izvajanje modeliranja organskih materialov in proizvodov, ki so v stiku s pitno vodo, ter ocena ocenjenih koncentracij migrantov sta pojasnjena s primeri v prilogi (ločen dokument).

### 3 Predpostavke za modeliranje

Masni prenos iz organskih materialov v pitno vodo je omejen z masnim prenosom snovi (difuzija) ter topnostjo v organskem materialu in topnostjo v pitni vodi.

Masni prenos snovi iz enega medija v drugega (različni polimerni sloji ali iz organskega materiala v pitno vodo) se določi z difuzijo v slojih in s prenosom na mejnih slojih. V nadaljevanju so polimerni sloji označeni z indeksom Pk, pri čemer lahko k zavzame vrednosti od 1 do skupnega števila polimernih slojev.

Polimerni sloj, ki se dotika vode, se vedno označi s P1. Indeks W pomeni vodno fazo. Primer strukture polimernih slojev je prikazan na sliki 1.

Za količinsko opredelitev od časa in lokacije odvisne difuzije snovi v mediju (P ali W) v prostoru (drugi Fickov zakon) se lahko uporabi naslednja enačba:

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

pri čemer velja naslednje: diferencialni operator div je divergenca in grad je gradient, t je migracijski čas, c je lokalna koncentracija in D je lokalni difuzijski koeficient snovi v vodi ali polimernem sloju. Difuzijski koeficient D označuje mobilnost molekul snovi v vodi ali polimeru. Difuzijski koeficienti D so odvisni od temperature in so lahko odvisni od časa in lokacije. Za modeliranje masnega prenosa snovi se v ustreznem mediju (sloju materiala), ki se razlikuje samo po temperaturi, ki jo je treba upoštevati (preskus s hladno vodo (23 °C), toplo vodo (60 °C) in vročo vodo (85 °C)), predpostavlja enoten difuzijski koeficient. Difuzijski koeficient se razlikuje tudi za obravnavano snov. V kartezičnih koordinatah s koordinatami x, y in z se enačba (1) tako glasi:

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

ali v cilindričnih koordinatah s koordinatami r, φ, z:

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

S fizikalnega vidika, v skladu z enačbo (1), je hitrost  $\frac{\partial c}{\partial t}$ , s katero se

koncentracija snovi c spremeni na točki (x,y,z) v sistemu, enaka divergenci (div) produkta lokalnega difuzijskega koeficienta  $D_{Pk/W}$  ( $D_P$  v polimernem sloju k ali  $D_W$  v vodi) in prostorske spremembe (grad) lokalne koncentracije c.<sup>3</sup> Smer difuzije je vzdolž koncentracijskega gradienta (polimer □ voda). Za poenostavitev in izboljšanje matematične rešljivosti enačbe se predpostavita od lokacije neodvisen difuzijski koeficient (z izjemo odvisnosti od materiala različnih slojev) in enodimenzionalni koncentracijski gradient ter upošteva se difuzija v smeri tega enodimenzionalnega gradienta:  $\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)$  ali  $\frac{\partial c}{\partial r}$ . Brez omejevanja splošnosti je smer v smeri x, če je ta izbrana pravokotno na meje sloja, ali v smeri r, če so sloji cilindrični. Druge prostorske usmeritve se lahko zanemarijo. Enačbe, ki jih je treba rešiti, so torej v kartezičnih koordinatah:

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

ali v cilindričnih koordinatah:

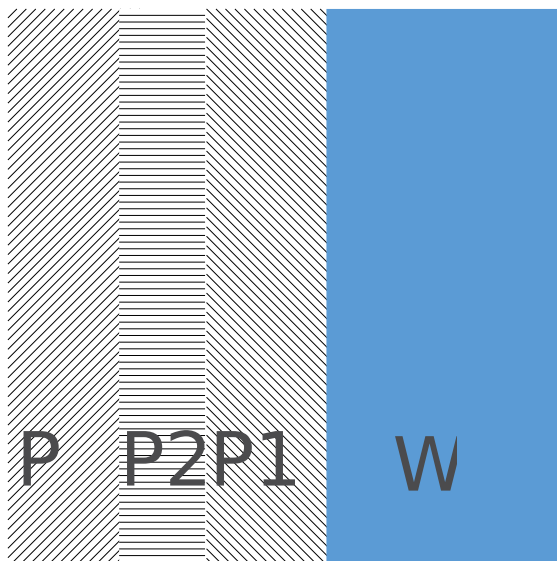
$$\text{Enačba 5} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} D \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} D \frac{\partial c}{\partial r} + D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}$$

Prenos na mejnem sloju se določi s porazdelitvenim koeficientom. Porazdelitveni koeficient K je ravnotežna porazdelitev snovi med dvema različnima medijema,

<sup>3</sup> V primeru cevi z  $DN \leq 80$  mm je treba enačbo rešiti z uporabo cilindričnih koordinat.

npr. porazdelitveni koeficient  $K_{P1/P2}$  za snov med 1. in 2. polimernim slojem ali porazdelitveni koeficient  $K_{P1/W}$  med polimernim slojem P1 in vodo W.

### Slika 1 Primer strukture polimernih slojev



Za model se uporabljajo naslednje predpostavke:

- ▶ Med vodno fazo ne pride do konvekcije (pretoka).
- ▶ Mediji (sloji materiala ali vodna faza) so med seboj vzporedni (enodimenzionalni problem).
- ▶ Masni prenos je omejen z masnim transportom (difuzijo) v slojih organskega materiala:
  - kljub temu se upošteva masni transport v vodni fazi. Za simulacijo hitrega mešanja se uporabi enoten difuzijski koeficient  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- ▶ Mejni upor med mediji je zanemarljiv:  
na mejnih površinah različnih slojev ali na mejnem sloju vode/polimera se spontano določi ravnotežno stanje, opisano s porazdelitvenim koeficientom.
- ▶ Zadevni sistem polimera in vode je zaprt sistem.
  - Količina snovi v celotnem sistemu ostaja ves čas konstantna (ohranjanje mase).
  - Na robovih dveh najbolj oddaljenih medijev (vodna faza in najbolj zunanji sloj materiala) ni masnega prenosa na zunanjo stran.
  - Porazdelitev migranta poteka na stični površini polimera in vode. Porazdelitveni koeficient  $K_{PW}$  ima enako vrednost na vseh točkah površine pri konstantni temperaturi.

- Ne poteka nobena kemična reakcija (brez hidrolize migranta, tvorbe ali reakcije migranta v trdnem stanju).
- ▶ Difuzijski in porazdelitveni koeficient sta homogena v mediju in konstantna skozi čas (npr. delno nabrekanje polimera se ne upošteva), vendar sta odvisna od temperature.
- ▶ Če pride do temperaturne spremembe (toplo/hladno izpiranje), se vedno predpostavlja homogena porazdelitev temperature v zadevnem mediju. Morebitni temperaturni gradienti se ne upoštevajo.
- Gostota vode je odvisna od temperature. Natančna gostota je na voljo v ustreznih preglednicah. Iz praktičnih razlogov se lahko uporabi tudi gostota  $1 \text{ g/cm}^3$ .
- Običajna programska oprema za modeliranje migracij prikaže koncentracije kot koncentracije, povezane z maso [mg/kg], in zahteva vnos gostote za vodo.

Potrebne konstante materiala in značilne vrednosti za potrjene metode za ocenjevanje konstant materiala so vključene v navedbi literature v prilogah 2 in 3.

Za enoslojne materiale in proizvode velja naslednji začetni pogoj: pred začetkom prvega migracijskega cikla je migrirajoča snov homogeno porazdeljena v polimeru (začetna koncentracija  $c_{P,0}$ ).

*Opomba: za snovi, ki migrirajo na površje ali se samostojno razširijo, kot so antistatična sredstva ali maziva, ta pogoj ni izpolnjen, migracija pa bi bila podcenjena. Začetni pogoj torej ni izpolnjen.*



Za večslojne materiale in proizvode se predpostavljajo naslednji začetni pogoji (glej poglavje 5.7 meril za ocenjevanje KTW):

- ▶ takoj po proizvodnji se migrirajoča snov homogeno porazdeli po slojih, v katere je bila dodana (začetna koncentracija  $c_{P,0}$ ),
- ▶ Pred migracijskim preskusom se modelira 30-dnevna hramba pri sobni temperaturi (23 °C). Dobljene koncentracije za migrirajočo snov se izračunajo za vse sloje in se uporabijo kot začetni pogoj za stik z vodo.

ali

- ▶ Možna je ločena ocena posameznih slojev. Zagotoviti je treba, da dodajanje rezultatov migracije posameznih slojev ustreza večslojnemu proizvodu. Za oceno  $MTC_{tap}$  je treba sešteti iste migrante iz vseh slojev, ki jih je treba oceniti.

Zgoraj navedene predpostavke ter uporabljeni začetni in mejni pogoji poenostavljajo zgoraj opisano diferencialno enačbo, kar olajša njeno reševanje.

## 4 Reševanje diferencialne enačbe

Diferencialno enačbo, ki opisuje difuzijo, je mogoče rešiti numerično v kartezičnih ali cilindričnih koordinatah ob upoštevanju začetnih in mejnih pogojev, pri čemer rešitev predstavlja časovno spremembo lokalne koncentracije zadevne snovi v ustreznih slojih materiala in v pitni vodi pri preskusnih pogojih glede na uporabo v odvisnosti od različnih spremenljivk (vhodnih parametrov).

Diferencialno enačbo iz drugega Fickovega zakona (glej poglavje 3) za ponavljajoči se stik v skladu s standardom DIN EN 12783-1/2 je mogoče rešiti le z uporabo numeričnih algoritmov. Za matematično oceno migracije iz ploskovnih ali cilindričnih geometrij preskusnih vzorcev so potrebni različni algoritmi. Algoritme mora biti mogoče uporabiti za eno- ali večslojne organske materiale in proizvode, ki so v stiku s pitno vodo. Za uporabo teh algoritmov so potrebne programske rešitve.

*Opomba: Netočnost samega numeričnega izračuna bi morala le zanemarljivo prispevati k splošni netočnosti metode ocenjevanja, ki je v bistvu določena z netočnostjo vhodnih parametrov (masna bilanca izračuna < 1-odstotno odstopanje, glej točko 4.1). Relativna in absolutna netočnost takšnega algoritma bi bila potem vsaj en red velikosti nižja od netočnosti analitskih metod, uporabljenih za eksperimentalno določanje migracije (CEN TR 16364:2012).*

### 4.1 Potrjevanje uporabljene programske opreme

Ob predpostavki, da je organski material sestavljen iz enega sloja, da ima pitna voda omejeno prostornino in migracija sledi drugemu Fickovemu zakonu, obstajajo matematične rešitve za diferencialno enačbo, s katero se izračuna časovno odvisna migracija iz organskega materiala v pitno vodo.

V primeru več stikov v skladu s standardom migracije DIN EN 12783-1/-2 ta simulacija in njeni mejni pogoji niso dovolj natančni. Kot začetni pogoj lahko temelji le na homogeni porazdelitvi v materialu migranta, ki ga je treba upoštevati. Pri stiku s pitno vodo se v materialu pojavijo koncentracijski gradienti, ki jih je treba uporabiti kot začetni pogoj za naslednji migracijski cikel. To je

mogoče le z uporabo numeričnih metod. Programska oprema mora biti zmožna kartirati preskusne specifikacije migracijskega standarda DIN EN 12873-1/-2.

Programske rešitve, ki so na voljo na trgu, se predstavljajo kot „zaprti“ algoritem, kjer uporabnik programske opreme ne more slediti izračunom.

Za zagotovitev, da simulacije dajejo pravilne rezultate, je treba upoštevati naslednja merila:

1. Natančnost simulacije se preskusi z uporabo primerov iz priloge. Programske rešitve, s katerimi je mogoče izračunati le ploskovne preskusne vzorce, morajo biti zmožne reproducirati primere 1 do 3, programske rešitve za cilindrične preskusne vzorce pa morajo biti zmožne reproducirati primere 4 do 8. Odstopanja izračunanih koncentracij od rešitev v zgoraj navedenih primerih ne smejo presežati 5 %.
2. Predpostavke za posamezne izračune morajo biti verjetne in razumljive (vir ali utemeljitev).
3. Preveriti je treba verodostojnost dobljenih rezultatov (glej točko 5.3).
4. Izračunati je treba masno bilanco količine snovi pred izračunom modeliranja in po njem, po izračunu z uporabo numerične metode pa lahko odstopa od količine vhodnega materiala samo za manj kot 1 %. Masna bilanca primerja vsoto količine snovi migirajoče snovi v vseh polimernih slojih v času  $t = 0$  (tj. pred modeliranjem) z vsoto količine snovi v vseh polimernih slojih pri zadnjem migracijskem stiku in vsoto količin snovi v migracijskih vodah vseh ciklov, vključno s predobdelavo.

## 5 Vhodni parametri

Rešitev diferencialne masne bilance vsebuje spremenljivke, ki jih je treba določiti za izračun migracije zadevne snovi v vodo:

- ▶ **geometrijski parametri** (debelina sloja, kontaktna površina, prostornina) ter čas in temperatura se izberejo glede na eksperimentalni pristop k migracijskemu preskusu v skladu z merili za ocenjevanje KTW. To omogoča neposredno primerjavo izračunanih in preskušanih migracijskih vrednosti. Geometrijski parametri preskusnih vzorcev in pogoji migracijskega preskusa so znani.
- ▶ V primeru **cevi** je treba za premere cevi, manjše od 80 mm, uporabiti cilindrične koordinate, saj lahko modeliranje sicer privede do nesprejemljive podcenitve izračunanih koncentracij v migracijski vodi.
- ▶ **Kompleksne geometrije** je mogoče razstaviti na posamezne geometrije. Rezultat različnih geometrij se nato sešteje, pod pogojem, da zaradi razstavljanja in posameznih simulacij ne pride do podcenitve. Druga možnost je, da se povprečna debelina izračuna iz razmerja med prostornino komponente in površino, ki je v stiku s pitno vodo, in se lahko uporabi za simulacijo.
- ▶ **Začetna koncentracija posamezne snovi  $C_{P,0}$**  v zadevnih slojih materiala mora biti znana (npr. za polimere vsebnost preostanka monomera, vsebnost aditivov itd.) ali analitsko določena z uporabo potrjenih preskusnih metod

(vključno z internimi). V nekaterih primerih so na voljo tudi standardi (npr. serija DIN EN 13130, uradna zbirka postopkov za analizo v skladu z oddelkom 64 zakonika o živilih in krmi (LFBG), oddelkom 38 zakona o tobačnih izdelkih (TabakerzG) in oddelkom 28b zakona o genskem inženirstvu (GenTG)). Dejanska vsebnost preostanka se lahko spremeni med proizvodnimi in predelovalnimi procesi (npr. monomeri v POM ali poliamidu, reakcijski in razgradni produkti premreževalcev ali stabilizatorjev). Zato je pomembno, da je dejanski razpon nihanja  $c_{p,0}$  znan ali določen po posameznih serijah. Uporabi se lahko tudi količina, uporabljena v formulaciji, npr. v primeru aditiva, pod pogojem, da se koncentracija migranta med proizvodnimi in predelovalnimi procesi ne spremeni.

- ▶ **Koeficienti difuzije in porazdelitve** na splošno niso znani za zadevne medije in jih je treba oceniti z znanstveno priznanimi metodami (glej navedbo literature v Prilogi 2 in Prilogi 3). Če so za parametre na voljo vrednosti, izmerjene s potrjenimi metodami, se lahko uporabijo.
- ▶ Med predhodnim skladiščenjem večslojnega materiala in v vsakem obdobju migracije ali stagnacije za eno- in večslojne materiale se v vsakem sloju oblikujejo **koncentracijski profili**. Te je treba uporabiti za naslednje preskusno obdobje. Namesto tega ni dovoljena uporaba povprečne koncentracije na sloj.

## 5.1 Ocenjevanje konstant snovi (metode ocenjevanja)

Ustrezni difuzijski in porazdelitveni koeficienti se običajno določijo v skladu z metodami ocenjevanja. Priloga 2 vsebuje možne metode ocenjevanja za difuzijske koeficiente, Priloga 3 pa vsebuje možne metode ocenjevanja za porazdelitvene koeficiente. Navedeni so literaturni viri v zvezi z metodami ocenjevanja. Podroben opis metod ocenjevanja ni naveden.

Parametri metod ocenjevanja difuzijskih in porazdelitvenih koeficientov se izračunajo z interpolacijo eksperimentalno določenih konstant snovi.

Potrjeni parametri metod ocenjevanja za določanje difuzijskih in porazdelitvenih koeficientov so na voljo v navedeni literaturi.

## 5.2 Uporaba nadaljnjih metod ocenjevanja za nekatere polimere

Za dopolnitev nadaljnjih metod ocenjevanja ali parametrov za dodatne polimere je treba dokazati, da lahko metoda ocenjevanja dovolj natančno reproducira dejanske, eksperimentalno določene difuzijske ali porazdelitvene koeficiente. Potrjevanje je odvisno od materiala. Na voljo mora biti najmanj 15 eksperimentalnih določitev difuzijskega/porazdelitvenega koeficienta za zadevni polimer. Na voljo morajo biti rezultati za najmanj pet migrantov z različnimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi in tremi različnimi temperaturami v temperaturnem območju od 20 °C do 85 °C za zadevni polimer.

Za namene potrjevanja se eksperimentalni difuzijski ali porazdelitveni koeficienti, logaritmirani na osnovo 10, izrišejo na osi x glede na difuzijske ali porazdelitvene koeficiente, logaritmirane na osnovo 10, ki izhajajo iz ustrezne metode

ocenjevanja. Graf se izvede za vsak sklop parametrov, saj morajo biti navedeni v ustrezni prilogi.

Zadevna metoda ocenjevanja mora biti objavljena v znanstveni reviji, po možnosti z odprtim dostopom.

### **5.3 Uporaba numerične metode (numerični algoritem)**

Migracija se izračuna z uporabo numeričnega algoritma za reševanje diferencialne enačbe iz drugega Fickovega zakona (glej poglavji 3 in 4). Sklicevanja za reševanje drugega Fickovega zakona so navedena v poglavju 8.

#### **5.3.1 Izbira ustreznega algoritma (ploskovni ali cilindrični)**

Glede na geometrijo preskusnega vzorca se lahko uporabi numerična metoda (algoritem; glej 4) za matematično oceno migracije iz ploskovnih ali cilindričnih enoslojnih ali večslojnih organskih materialov in proizvodov, ki so v stiku s pitno vodo. Oba algoritma se lahko vključita v eno programsko opremo. Za izbiro algoritma (ploskovni ali cilindrični) in potrebne vhodne parametre se upoštevata poglavji 5 in 5.1. Upoštevati je treba omejitve metod ocenjevanja za potrebne konstante snovi.

#### **5.3.2 Uporaba zgoraj navedenih metod ocenjevanja iz prilog 2 in 3**

Če se za izračun migracije uporabljajo metode ocenjevanja iz priloge 2 ali 3, se pri izračunu migracije upoštevajo naslednji pogoji:

- ▶ Matematična ocena migracije mora temeljiti na priznani znanstveni metodi (navedba literature v prilogah 2 in 3 ali novo objavljena metoda/parametri v odprtem dostopu).
- ▶ Ocenjene koncentracije obdobja migracije, ki se ocenjuje, morajo biti sistematično precenjene.

*Opomba:* če so izračunane koncentracije stalno znatno precenjene, končni rezultat privede do podcenitve migracije.

*Pristop k rešitvi za močno precenjene parametre:* V merilih za ocenjevanje KTW se za namene ocene za preskus s hladno vodo uporablja 3. ali 9. preskusno obdobje, za preskus s toplo in vročo vodo pa 7. ali 22. preskusno obdobje. Precenitev pri izračunu za prvo preskusno obdobje lahko privede do podcenitve izračuna za zadnje preskusno obdobje v neposredni primerjavi z dejanskim migracijskim vedenjem. Pri natančnejšem pregledu se lahko ta podcenitev pojavi le, če obstaja znatna matematična precenitev in se v prvem 24-urnem obdobju stagnacije (predobdelava preskusnih vzorcev v migracijskem preskusu) v pitno vodo prenese več kot 20 % celotne snovi v organskem materialu pri temperaturi 23 °C ali več kot 10 % celotne snovi v organskem materialu pri temperaturi 60 °C in 85 °C. Te primere je mogoče enostavno prepoznati med simulacijo. Za ocenjevanje masnega prenosa se nato prvo simulirano preskusno obdobje uporabi kot pomembno za oceno.

Preveri se verodostojnost rezultatov izračuna migracije in uporabljenih vhodnih parametrov, pri čemer se v poročilu o modeliranju navedejo naslednje informacije:

- ▶ uporabljeni dokumenti, zlasti pri uporabi metod ocenjevanja v skladu s točko 5.3.3;
- ▶ predpostavke za posamezne izračune morajo biti verjetne in razumljive (vir ali utemeljitev);
- ▶ po izračunu z uporabo numerične metode lahko masna bilanca (glej točko 4.1) odstopa le za manj kot 1 % od začetne količine snovi (vsota količine migrirajoče snovi v vseh polimernih slojih pred modeliranjem in v vseh slojih, vključno z vodnimi sloji vseh migracijskih ciklov po modeliranju);
- ▶ v primeru dvoma se priporoča ustrezna eksperimentalna meritev, s katero se preveri verodostojnost za potrditev opravljene ocene.

Preverjanje verodostojnosti za matematično oceno migracije mora biti del poročila o modeliranju.

### **5.3.3 Uporaba metod ocenjevanja, ki niso navedene v prilogah 2 in 3**

Če se uporabljajo metode ocenjevanja, ki niso vključene v navedbo literature v Prilogi 2 in Prilogi 3, je treba poleg zgoraj navedenih meril iz točke 5.3.2 preveriti in dokumentirati zlasti verodostojnost vhodnih parametrov. To velja tudi za metode ocenjevanja matric, pogojev ali snovi, za katere ni veljavnih parametrov.

## **6 Rezultati modeliranja**

Za uporabo modeliranja je komercialno na voljo več programskih rešitev.

Namesto poročila o analizi z rezultati preskusa v skladu s standardom DIN EN 12873-1/-2 je treba pripraviti ustrezno poročilo o modeliranju, ki vsebuje vnesene podatke, uporabljene parametre ocenjevanja, uporabljeno programsko opremo in simulirane koncentracije v zadevnem polimernem sloju ( $c_{PC}$ ) in migracijski vodi za vsako obdobje migracije ( $c_{izračunano}$ ). Poleg tega so potrebne informacije (glej poročilo o preskusu v skladu s standardom DIN EN 12873-1/-2) o tem, kateri polimeri in preskusni vzorci so bili zajeti v modeliranju.

Preverjanje verodostojnosti v skladu s točko 5.3.2 ali 5.3.3 je del poročila o modeliranju.

Rezultati izračunanih koncentracij v obdobjih migracije se navedejo kot povprečje z integracijo profila koncentracije za vsak sloj.

Rezultate migracije za obdobje migracije, ki je pomembno za oceno, je treba normalizirati glede na koncentracijo pipe  $c_{tap}$  ob upoštevanju pogojev migracije (razmerje med površino in prostornino ter čas) in pretvorbene faktorja za skupino proizvodov  $F_c$ .

$C_{tap}$  se primerja z  $MTC_{tap}$  s pozitivnega seznama za zadevno snov.

Če je izračunana vrednost  $c_{tap}$  nad vrednostjo  $MTC_{tap}$ , je mogoče skladnost z omejitvijo migracije dokazati z eksperimentalno določitvijo. Izračunane

koncentracije migracijske vode za vsa obdobja se uporabljajo za oceno zahteve iz meril za ocenjevanje KTW „brez trenda povečevanja“. Ocena trenda nepovečevanja izračunanih koncentracij za posamezne migrante se izvede v skladu z določbami KTW-BWGL iz poglavja 5.5.2.

## **7 Literatura za reševanje drugega Fickovega zakona**

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. (za cilindrično geometrijo).

## **Priloga 1 Diagram poteka za integracijo modeliranja za preverjanje zahtev za posamezne snovi, specifične za formulacijo, iz meril za ocenjevanje KTW**



Beantragung Zertifikats nach der UBA Empfehlung zur Konformitätsbestätigung durch den Produzenten	Vloga za certifikat v skladu s priporočilom UBA za potrditve skladnosti s strani proizvajalcev proizvodov
Überprüfung der Rezepturbestandteile mit der Positivliste	Preverjanje sestavin formulacije glede na pozitivni seznam
Festlegung des Prüfumfanges in Abhängigkeit der Rezeptur und Produktgruppe, Einsatzbereich (KW, WW, HW)	Opredelitev obsega preskušanja glede na formulacijo in skupino proizvodov, vloga KW, WW, HW
Prüfung (Migrations test)	Preskušanje (migracijski preskus)
Grundanforderungen, Zusatzanforderungen	Osnovne zahteve, dodatne zahteve
Rezeptur spezifische Einzelstoff Anforderung MTC	Zahteva za posamezno snov, specifično za formulacijo, MTC
Andere Anforderungen: Reinheitsanforderungen, QM, QMA	Druge zahteve: zahteve glede čistosti, QM, QMA
Experimentelle Überprüfung der MTC <sub>tap</sub>	Eksperimentalno preverjanje MTC <sub>tap</sub>
Simulation der Migration	Simulacija migracije
nein	ne
Anwendung der Modellierung möglich, <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kennwerte für polymere</li> <li>• Migration der Einzelstoffe diffusionsbasiert</li> </ul> ja	Možna uporaba modeliranja, <ul style="list-style-type: none"> <li>• Parametri za polimere</li> <li>• Migracija posameznih snovi na osnovi difuzije</li> </ul> da
C <sub>p,o</sub> vorhanden Ermittlung von C <sub>p,o</sub>	C <sub>p,o</sub> na voljo Določanje C <sub>p,o</sub>
Methode zur Bestimmung von C <sub>p,o</sub>	Metoda za določanje C <sub>p,o</sub>
Entwicklung einer geeigneten Analysenmethode	Razvoj ustrezne analitske metode
Berechnung der Migration des Einzelstoffs mit Hilfe eines anerkannten Modellierungsprogramms	Izračun migracije posamezne snovi z uporabo priznanega programa modeliranja
Überprüfung der Prüfergebnisse mit den einzuhaltenden maximalen Konzentrationen	Preverjanje rezultatov preskusa z najvišjimi dovoljenimi koncentracijami, ki jih je treba vzdrževati
Ausstellung eines Prüfberichtes und Beurteilung der Einhaltung der Anforderung	Izdaja poročila o preskusu in ocena skladnosti z zahtevo
Prüfbericht mit der Beurteilung der Überschreitung der Anforderung	Poročilo o preskusu, v katerem je ocenjeno, ali je bila zahteva presežena

OSNUTEK



## Priloga 2

### Metode ocenjevanja za difuzijske koeficiente

Difuzijski koeficient snovi v plastiki ( $D_p$ ) je količina, ki izraža, kako gibljive so molekule snovi v organskem materialu. Večji kot je difuzijski koeficient, hitrejši je transport snovi.

Difuzijski koeficient  $D_p$  se lahko določi s poskusom ali izračuna z uporabo teoretičnega modela in algoritma. Za oceno difuzijskega koeficienta  $D_p$  so možni različni pristopi.

Podrobnosti o metodah so na voljo v literaturi.

Za metode ocenjevanja še niso bila opredeljena posebna kvantitativna merila kakovosti. Seznam je zato začasen.

*Opomba: pri izračunu večkratne migracije glede na obdobja stagnacije v skladu s standardom DIN EN 12873-1, -2 lahko uporaba pretirano konzervativnih parametrov privede do podcenitve končnega rezultata. Zato je treba uporabiti čim bolj realistične parametre.*

#### Preglednica 3: Navedba literature za metode ocenjevanja difuzijskih koeficientov

Metoda ocenjevanja difuzijskih koeficientov	Navedba literature
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Vpliv materialov na pitno vodo - Vpliv zaradi migracije - Ocena migracije iz organskih materialov z uporabo matematičnega modeliranja; nemška različica standarda CEN/TR 16364:2012
Metoda ocenjevanja Piringera	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. <i>Polymer testing</i> 65: 176-188 Mercea, P., Losher, 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. <i>Polymer testing</i> 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. <i>Food Additives and Contaminants</i> 22(1): 73-90.
Metoda ocenjevanja Brandsch	Brandsch, R. (2017). Probabilistic migration modelling focused on functional barrier efficiency and low migration concepts in support of risk assessment. <i>Food Additives and Contaminants</i> 34: 1743-1766.

Metoda ocenjevanja difuzijskih koeficientov	Navedba literature
Metoda ocenjevanja Welle	<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. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union; 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 ocenjevanja 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>

## Priloga 3

# Metode ocenjevanja za porazdelitvene koeficiente

Porazdelitveni koeficient snovi med dvema medijema, ki se ne mešata ( $K$ ), je količina, ki izraža razmerje ravnotežnih koncentracij  $c_{eq}$  snovi v teh dveh medijih.

Večje kot je odstopanje  $K$  od 1, večja je razlika v topnosti v obeh medijih. Pri modeliranju migracije plastike, ki je v stiku s pitno vodo, je mogoče temeljno razlikovati med dvema vrstama koeficientov  $K$ :

po eni strani je to porazdelitveni koeficient  $K_{P-W}$  migrirajoče snovi med plastiko in pitno vodo,

po drugi strani pa pri plastičnih ali drugih organskih proizvodih, sestavljenih iz več (različnih) slojev, obstajajo porazdelitveni koeficienti  $K_{P-P}$  med sloji tega proizvoda. Obe vrsti porazdelitvenih koeficientov se lahko določita s poskusom ali ocenita z uporabo teoretičnega modela in algoritma.

V naslednji preglednici so navedene možne metode ocenjevanja z navedbo literature.

Za metode ocenjevanja še niso bila opredeljena posebna kvantitativna merila kakovosti. Seznam je zato začasen.

*Opomba 1: pri izračunu večkratne migracije glede na obdobja stagnacije v skladu s standardom DIN EN 12873-1, -2 lahko uporaba pretirano konzervativnih parametrov privede do podcenitve končnega rezultata. Zato je treba uporabiti čim bolj realistične parametre.*

*Opomba 2: če so znani porazdelitveni koeficienti, npr. dveh polimerov v primerjavi z isto matriko (npr. vodo ali zrakom), se lahko porazdelitveni koeficient med obema polimeroma dobi tako, da se dva porazdelitvena koeficienta delita na isto matriko.*

### Preglednica 4: Navedba literature za metode ocenjevanja porazdelitvenih koeficientov

Metode ocenjevanja porazdelitvenih koeficientov	Navedba literature
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Vpliv materialov na pitno vodo – Vpliv zaradi migracije – Ocena migracije iz organskih materialov z uporabo matematičnega modeliranja; nemška različica standarda CEN/TR 16364:2012
Metoda ocenjevanja 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., Tosa, V., Schuster, R. & Sejersen, P., (2019). “Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 2 – Partition coefficient estimations”, Polymer Testing

Metode ocenjevanja porazdelitvenih koeficientov	Navedba literature
Metoda Floy-Huggins	76: 420-432. 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.
Korelacija med porazdelitvenim koeficientom in logaritemskim koeficientom oktanol/voda	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, DLR 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. Environmental Toxicology and Chemistry 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. European Journal of Pharmaceutical Sciences 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.' European Journal of Pharmaceutical Sciences <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. Science of The Total Environment <b>658</b> : 493-500.