

EMPFEHLUNG

Leitlinie zur mathematischen Abschätzung der Migration von Einzelstoffen aus organischen Materialien in das Trinkwasser (Modellierungsleitlinie)^{1,2}

Stand: 1. Juli 2024

ENTWURF

¹ Notifiziert gemäß der Richtlinie (EU) 2015/1535 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. September 2015 über ein Informationsverfahren auf dem Gebiet der technischen Vorschriften und der Vorschriften für die Dienste der Informationsgesellschaft (ABl. L 241 vom 17.9.2015, S. 1).

² Notifiziert unter 2009/040/D

Inhalt

Empfehlung.....	1
Leitlinie zur mathematischen Abschätzung der Migration von Einzelstoffen aus organischen Materialien in das Trinkwasser (Modellierungsleitlinie).....	1
Stand: 1. Juli 2024.....	1
Variablenverzeichnis.....	3
1 Einleitung (regulatorischer Rahmen).....	3
2 Anwendung der Modellierung.....	4
3 Modellannahmen.....	6
4 Lösung der Differentialgleichung.....	9
4.1 Validierung der verwendeten Software.....	9
5 Eingabeparameter.....	10
5.1 Abschätzung von Stoffkonstanten (Abschätzverfahren).....	11
5.2 Ergänzung weiterer Abschätzverfahren für bestimmte Polymere.....	11
5.3 Anwendung des numerischen Verfahrens (numerischer Algorithmus).....	12
5.3.1 Wahl des geeigneten Algorithmus (planar oder zylindrisch).....	12
5.3.2 Anwendung der aufgeführten Abschätzverfahren der Anlagen 2 und 3	12
5.3.3 Anwendung von Abschätzverfahren, die nicht in den Anlagen 2 und 3 aufgeführt sind.....	13
6 Ergebnisse der Modellierung.....	13
7 Referenzen zur Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes.....	14
Anlage 1 Fließschema zur Einbindung der Modellierung für den Nachweis von rezepturspezifischen Einzelstoffanforderungen der KTW-Bewertungsgrundlage.....	15
Anlage 2 Abschätzverfahren für Diffusionskoeffizienten.....	16
Anlage 3 Abschätzverfahren für Verteilungskoeffizienten.....	18

Variablenverzeichnis

D_W	Diffusionskoeffizient einer Substanz in Wasser in m^2/s
D_{Pk}	Diffusionskoeffizient einer Substanz in der Polymerschicht P_k in m^2/s , wobei k der Index der Polymerschicht mit $1 \leq k \leq n$ ist und n die Gesamtzahl der Polymerschichten ist
c_W	Konzentration einer Substanz im Wasser in $\mu g/l$
c_{Pk}	Örtliche Konzentration einer Substanz in den Polymerschichten P_k in $\mu g/kg$
t	Zeit in d
c_{eq}	Konzentration im Verteilungsgleichgewicht
$c_{Pk,0}$	Mittlere Ausgangskonzentration einer Substanz in der Polymerschicht P_k in $\mu g/kg$ <i>Anmerkung: In der KTW-Bewertungsgrundlage mit c_0 bezeichnet.</i>
MTC_{tap}	Maximal tolerierbare Konzentration einer Substanz am Wasserhahn in $\mu g/l$
c_{tap}	am Wasserhahn maximal zu erwartende Konzentration in $\mu g/l$
$c_{berechnet}$	berechnete Konzentration einer Substanz im Migrationswasser in einer Migrationsperiode (analog zur gemessenen Konzentration $c_{gemessen}$)
F_c	Konversionsfaktor in d/dm (siehe KTW-Bewertungsgrundlage)
$K_{P/P}$ bzw. $K_{P/W}$	Verteilungskoeffizient zwischen zwei Polymerschichten bzw. zwischen einem Polymer und der Wasserschicht
P_k	Polymerschicht
O/V	Verhältnis benetzte Oberfläche zu Wasservolumen in dm^{-1}

1 Einleitung (regulatorischer Rahmen)

Die mathematische Abschätzung der Migration (Modellierung) kann verwendet werden, um die Anforderungen der KTW-Bewertungsgrundlage an die Migration von Einzelstoffen anstelle eines experimentellen Nachweises zu überprüfen (rezepturspezifische Einzelstoffanforderungen).

Die folgenden Voraussetzungen müssen dafür erfüllt sein:

- ▶ Durchführung nur mit wissenschaftlich anerkannten Modellen
- ▶ systematisch höhere Migrationswerte in der beurteilungsrelevanten Migrationsperiode (Überschätzung)
- ▶ Nachvollziehbarkeit
- ▶ Verwendung von numerischen Verfahren.

2 Anwendung der Modellierung

Die Beurteilung von Materialien im Kontakt mit Trinkwasser erfordert ein hohes Maß an hygienischer Sicherheit. Aus diesem Grund ist für die Simulation ein

Modell erforderlich, das bei einem direkten Vergleich mit experimentell ermittelten Migrationswerten mindestens vergleichbare oder systematisch höhere Migrationswerte liefert (Überschätzung).

Organische Materialien, z. B. Kunststoffe, die Kontakt mit Trinkwasser haben, können Stoffe an das Trinkwasser abgeben (Stoffübergang oder Migration). Dabei sinkt die Konzentration der Stoffe in dem organischen Material und nimmt im Trinkwasser zu (Stoffübergang). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Stoffübergangs ist die Diffusion der Stoffe im organischen Material. Der Übergang von Stoffen aus organischen Materialien ins Trinkwasser kann einerseits unter standardisierten Bedingungen (Oberfläche/Volumen-Verhältnis, Anzahl Wechselzyklen, Zeit, Temperatur) im Labor gemessen (Durchführung der Migrationsprüfung und Analyse des Prüfwassers auf rezepturspezifische Einzelstoffe mit einer Migrationsbeschränkung nach DIN EN 12873-1/-2) oder andererseits durch Simulation auf der Basis von Diffusionsmodellen (Modellierung) berechnet werden. In der Anlage 1 ist die Einbindung der Simulation bei der Beurteilung von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser dargestellt.

Für die Prüfung entsprechend der DIN EN 12873-1/2 von organischen Materialien, die mit Trinkwasser in Kontakt kommen, sind mehrere Migrationszyklen zu bestimmen. Hiermit soll der Austausch des Trinkwassers in Leitungen bzw. der Installation berücksichtigt werden. Bei der Simulation müssen für den interessierenden Migranten alle Migrationsperioden bis zur beurteilungsrelevanten Migrationsperiode berechnet werden (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2). Bei der Vorbehandlung nach DIN EN 12873-1/-2 wird nur die 24h Stagnation bei der Simulation berücksichtigt. Das Spülen vor und nach der Stagnation kann vernachlässigt werden.

In der KTW-Bewertungsgrundlage ist für die Kaltwasserprüfung die 3. Prüfperiode und für die Warm- und Heißwasserprüfung die 7. Prüfperiode für die Bewertung bzw. bei der verlängerten Prüfung die 9. Prüfperiode für die Kaltwasserprüfung und für die Warm- und Heißwasserprüfung die 22. Prüfperiode heranzuziehen.

Die berechnete Konzentration ist wie die gemessene Konzentration in die normierte Zapfhahnkonzentration c_{tap} umzurechnen (vgl. KTW-Bewertungsgrundlage). Die c_{tap} der beurteilungsrelevanten Migrationsperiode darf die maximal tolerierbare Konzentration (MTC_{tap}) nicht überschreiten.

Bei Nichteinhaltung der Anforderungen nach 10 Tagen Kontaktzeit kann die Prüfung auf 31 Tage verlängert werden. Die zu betrachtenden Migrationswässer der Kalt-/Warm- und Heißwasserprüfung sind in Tabelle 1 (Kaltwasserprüfung) und der Tabelle 2 (Warm- und Heißwasserprüfung) hervorgehoben. Auch die Verlängerung der Prüfung kann modelliert werden.

Für die Beurteilung mehrschichtig aufgebauter Produkte sind die Anforderungen der KTW-Bewertungsgrundlage umzusetzen (vgl. Kapitel 5.7 der KTW-Bewertungsgrundlage).

Tabelle 1: Migrationszyklen der verlängerten Kaltwasserprüfung

Woche	Migrationszyklus	Gesamtkontaktzeit in Tagen	Kontaktzeit pro Migration in Tagen
1	0 (Vorbehandlung)	1	1
1	1	4	3
2	2	7	3
2	3	10	3
3	4	14	4
3	5	17	3
4	6	21	4
4	7	24	3
5	8	28	4
5	9	31	3

Tabelle 2: Migrationszyklen der verlängerten Warm- oder Heißwasserprüfung

Woche	Migrationszyklus	Gesamtkontaktzeit in Tagen	Kontaktzeit pro Migration in Tagen
1	0 (Vorbehandlung)	1	1
1	1	2	1
1	2	3	1
1	3	4	1
2	4	7	3
2	5	8	1
2	6	9	1
2	7	10	1
2	8	11	1
3	9	14	3
3	10	15	1
3	11	16	1
3	12	17	1
3	13	18	1
4	14	21	3
4	15	22	1
4	16	23	1
4	17	24	1
4	18	25	1
5	19	28	3
5	20	29	1
5	21	30	1
5	22	31	1

Die Durchführung der Modellierung für organische Materialien und Produkte im Kontakt mit Trinkwasser und die Beurteilung der abgeschätzten

Konzentrationen von Migranten wird anhand von Beispielen im Anhang (separates Dokument) erläutert.

3 Modellannahmen

Der Stoffübergang aus organischen Materialien in das Trinkwasser ist durch den Stofftransport (Diffusion) und die Löslichkeit im organischen Material und die Löslichkeit im Trinkwasser beschränkt.

Der Stoffübergang eines Stoffes aus einem Medium in ein anderes (verschiedene Polymerschichten oder aus dem organischen Material ins Trinkwasser) wird durch die Diffusion in den Schichten und dem Übergang an den Grenzschichten bestimmt. Im Folgenden werden die Polymerschichten mit dem Index P_k bezeichnet, wobei k Werte von 1 bis zur Gesamtzahl der Polymerschichten annehmen kann. Die mit Wasser berührte Polymerschicht trägt immer die Bezeichnung P_1 . Der Index W steht für die Wasserphase. Abbildung 1 zeigt einen exemplarischen Aufbau von Polymerschichten.

Die Gleichung, mit der die zeit- und ortsabhängige Diffusion einer Substanz in einem Medium (P bzw. W) im Raum quantifiziert werden kann (2. Ficksches Gesetz), lautet:

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

wobei: die Differentialoperatoren div die Divergenz und grad der Gradient sind, t die Migrationszeit, c die lokale Konzentration und D der lokale Diffusionskoeffizient der Substanz im Wasser bzw. in einer Polymerschicht sind. Der Diffusionskoeffizient D charakterisiert die Beweglichkeit der Moleküle der Substanz im Wasser bzw. im Polymer. Diffusionskoeffizienten D sind temperaturabhängig und können zeit- und ortsabhängig sein. Für die Modellierung des Stofftransportes einer Substanz wird ein einheitlicher Diffusionskoeffizient im jeweiligen Medium (Schicht aus einem Material) angenommen, der sich lediglich durch die zu betrachtende Temperatur (Kalt- (23 °C), Warm- (60 °C) und Heißwasser- (85 °C) prüfung) unterscheidet. Der Diffusionskoeffizient unterscheidet sich zudem für die zu betrachtende Substanz. In kartesischen Koordinaten mit den Koordinaten x , y und z lautet damit die Gleichung (1):

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

bzw. in zylindrischen Koordinaten mit den Koordinaten r , φ , z :

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

Aus physikalischer Sicht besagt Gleichung (1), dass die Geschwindigkeit $\frac{\partial c}{\partial t}$, mit der sich die Substanzkonzentration c in einem Punkt (x,y,z) des Systems ändert, gleich ist mit der Divergenz (div) aus dem Produkt eines lokalen Diffusionskoeffizienten $D_{P_k/W}$ (D_P in der Polymerschicht k bzw. D_W in Wasser) und

der räumlichen Änderung (grad) der lokalen Konzentration c .³ Die Richtung der Diffusion ist entlang des Konzentrationsgradienten (Polymer \square Wasser). Zur Vereinfachung und besseren mathematischen Lösbarkeit der Gleichung wird ein ortsunabhängiger Diffusionskoeffizient (mit Ausnahme der Abhängigkeit vom Material der verschiedenen Schichten) und ein eindimensionaler Konzentrationsgradient angenommen und die Diffusion in Richtung dieses eindimensionalen Gradienten betrachtet: $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ bzw. $\frac{\partial c}{\partial r}$. Die Richtung ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit in x-Richtung, wenn diese orthogonal zu den Schichtgrenzen gewählt wird oder in r-Richtung bei einem zylindrischen Aufbau der Schichten. Die anderen Raumrichtungen können vernachlässigt werden. Die zu lösenden Gleichungen sind damit in kartesischen Koordinaten:

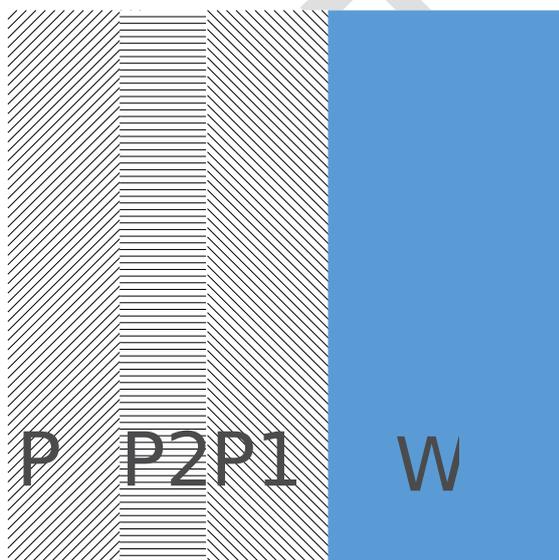
$$\text{Gleichung 4 } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

bzw. in zylindrischen Koordinaten:

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

Der Übergang an der Grenzschicht wird durch den Verteilungskoeffizienten bestimmt. Der Verteilungskoeffizient K ist die Gleichgewichtsverteilung einer Substanz zwischen zwei unterschiedlichen Medien, z.B. der Verteilungskoeffizient $K_{P1/P2}$ für eine Substanz zwischen der 1. und 2. Polymerschicht bzw. der Verteilungskoeffizient $K_{P1/W}$ zwischen der Polymerschicht P1 und Wasser W.

Abbildung 1 Beispielhafter Aufbau der Polymerschichten



Für das Modell werden folgende Annahmen getroffen:

- In der Wasserphase tritt keine Konvektion (Strömung) auf.

³ Bei Rohren mit $DN \leq 80$ mm sollte die Gleichung mit zylindrischen Koordinaten gelöst werden.

- ▶ Die Medien (Materialschichten bzw. Wasserphase) liegen parallel zueinander (eindimensionales Problem)
- ▶ Der Stoffübergang ist durch den Stofftransport (Diffusion) in den organischen Materialschichten beschränkt:
 - Trotzdem wird der Stofftransport in der Wasserphase berücksichtigt. Zur Simulation einer schnellen Durchmischung wird ein einheitlicher Diffusionskoeffizient von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet.
- ▶ Der Grenzwiderstand zwischen den Medien wird vernachlässigt: An den Grenzflächen der unterschiedlichen Schichten bzw. an der Grenzschicht Wasser / Polymer stellt sich spontan der mit dem Verteilungskoeffizienten beschriebene Gleichgewichtszustand ein.
- ▶ Das betrachtete System Polymer und Wasser ist ein geschlossenes System.
 - Die Stoffmenge im Gesamtsystem bleibt zu jedem Zeitpunkt konstant (Massenkonservierung).
 - An den Rändern der beiden äußersten Medien (Wasserphase und äußerste Materialschicht) findet kein Stoffübergang nach außerhalb statt.
 - An der Polymer-Wasser-Kontaktfläche findet eine Verteilung des Migranten statt. Der Verteilungskoeffizient K_{PW} hat an allen Punkten der Oberfläche bei einer konstanten Temperatur den gleichen Wert.
 - Es finden keine chemischen Reaktionen statt (keine Hydrolyse des Migranten, keine Bildung oder Reaktion des Migranten im Feststoff).
- ▶ Der Diffusions- und der Verteilungskoeffizient sind innerhalb eines Mediums homogen und zeitlich konstant (beispielsweise werden partielle Quellungen des Polymers nicht berücksichtigt), jedoch temperaturabhängig.
- ▶ Sofern ein Temperaturwechsel (Warm- / Kaltspülung) vorliegt, wird stets eine homogene Temperaturverteilung in den zu betrachtenden Medien angenommen. Mögliche Temperaturgradienten werden nicht berücksichtigt.
 - Die Dichte für Wasser ist temperaturabhängig. Die genaue Dichte kann entsprechenden Tabellen entnommen werden. Aus praktikablen Gründen kann alternativ eine Dichte von 1 g/cm^3 verwendet werden.
 - Die üblichen Softwares zur Migrationsmodellierung geben Konzentrationen als massebezogene Konzentrationen [mg/kg] aus und benötigen die Eingabe der Dichte für Wasser.

Notwendige Stoffkonstanten und Kennwerte für validierte Verfahren zur Abschätzung der Stoffkonstanten sind in den Literaturquellen der Anlagen 2 und 3 enthalten.

Für einschichtige Materialien und Produkte gilt folgende Startbedingung:
Vor dem Beginn des ersten Migrationszyklus ist der migrierende Stoff im Polymer homogen verteilt (Ausgangskonzentration $c_{P,0}$).

Anmerkung: Bei Substanzen, die von selbst an die Oberfläche wandern oder ausblühen, wie z. B. Antistatika oder Gleitmittel, ist diese Voraussetzung nicht erfüllt und die Migration würde unterschätzt werden. Damit ist die Startbedingung nicht erfüllt.

ENTWURF

Für mehrschichtig aufgebaute Materialien und Produkte werden folgende Startbedingungen angenommen (vgl. 5.7 der KTW-Bewertungsgrundlage):

- ▶ Unmittelbar nach der Herstellung ist der migrierende Stoff in den Schichten, in denen er zugesetzt wurde, homogen verteilt (Ausgangskonzentration $c_{P,0}$).
- ▶ Vor der Migrationsprüfung wird eine Lagerung bei Raumtemperatur (23°C) von 30 Tagen modelliert. Die sich ergebenden Konzentrationen für den migrierenden Stoff sind für alle Schichten zu berechnen und als Ausgangsbedingung für den Kontakt mit Wasser zu verwenden.

Oder

- ▶ Eine separate Beurteilung der einzelnen Schichten ist möglich. Dabei ist sicherzustellen, dass die Addition der Migrationsergebnisse der einzelnen Schichten dem mehrschichtig aufgebauten Produkt entspricht. Gleiche Migranten aller zu beurteilenden Schichten sind für die Beurteilung des MTC_{tap} zu addieren.

Die oben aufgeführten Annahmen sowie die getroffenen Start- und Randbedingungen führen zu einer Vereinfachung der oben beschriebenen Differentialgleichung und ermöglichen dadurch eine einfachere Lösbarkeit.

4 Lösung der Differentialgleichung

Die Differentialgleichung zur Beschreibung der Diffusion lässt sich unter Berücksichtigung der Start- und Randbedingungen in kartesischen bzw. zylindrischen Koordinaten numerisch lösen, wobei die Lösung die zeitliche Änderung der örtlichen Konzentration des betrachteten Stoffes in den jeweiligen Materialschichten und im Trinkwasser unter den Prüfbedingungen entsprechend der Anwendung in Abhängigkeit von verschiedenen Variablen (Eingabeparameter) beschreibt.

Die Lösung der Differentialgleichung des 2. Fick'schen Gesetzes (vgl. Kapitel 3) für wiederholten Kontakt entsprechend DIN EN 12783-1/2 ist nur über numerische Algorithmen möglich. Dabei sind unterschiedliche Algorithmen für die mathematische Abschätzung der Migration aus planaren bzw. zylindrischen Prüfkörpergeometrien notwendig. Die Algorithmen sollten für mono- bzw. mehrschichtig aufgebaute organische Materialien und Produkte im Kontakt mit Trinkwasser anwendbar sein. Für die Anwendung dieser Algorithmen sind Software-Lösungen notwendig.

Anmerkung: Die Ungenauigkeit der numerischen Berechnung selbst sollte nur einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur Gesamtungenauigkeit des Abschätzverfahrens leisten, welche im Wesentlichen durch die Ungenauigkeit der Eingabeparameter bestimmt wird (Massenbilanz der Berechnung < 1% Abweichung, vgl. 4.1). Die relative und absolute Ungenauigkeit eines solchen Algorithmus würde dann um mindestens eine Größenordnung unter der Ungenauigkeit von Analysemethoden liegen, die für die experimentelle Bestimmung der Migration angewendet werden (CEN TR 16364:2012).

4.1 Validierung der verwendeten Software

Angenommen, dass ein organisches Material aus einer Monoschicht besteht, Trinkwasser ein begrenztes Volumen hat und die Migration dem 2. Fick'schen Gesetz folgt, gibt es für die Differenzialgleichung mathematische Lösungen, mit denen der zeitabhängige Ablauf der Migration aus dem organischen Material in das Trinkwasser berechnet wird.

Für den Mehrfachkontakt gemäß der Migrationsnorm DIN EN 12873-1/-2 ist diese Simulation mit ihren Randbedingungen nicht exakt genug. Sie kann als Anfangsbedingung nur von einer homogenen Verteilung des zu betrachtenden Migranten im Material ausgehen. Beim Kontakt mit Trinkwasser entstehen Konzentrationsgradienten im Material, die als Startbedingung für den nächsten Migrationszyklus genutzt werden müssen. Dies ist nur mit numerischen Verfahren möglich. Die Software muss in der Lage sein, die Prüfvorschrift der Migrationsnorm DIN EN 12873-1/-2 abzubilden.

Die am Markt erhältlichen Software-Lösungen präsentieren sich als ein „verschlossener“ Algorithmus, in dem die Berechnungen vom Benutzer der Software nicht nachverfolgt werden können.

Um sicherzustellen, dass die Simulationen korrekte Ergebnisse liefern, sind folgende Kriterien zu beachten:

1. Die Richtigkeit der Simulation ist anhand der Beispiele des Anhangs zu testen. Dabei müssen Softwarelösungen, die nur planare Prüfkörper berechnen können, die Beispiele 1 bis 3 und Softwarelösungen für zylindrische Prüfkörper die Beispiele 4 bis 8 nachvollziehen können. Die Abweichungen der berechneten Konzentrationen von den Lösungen in den o. g. Beispielen dürfen maximal 5 % betragen.
2. Für jede Berechnung müssen die getroffenen Annahmen plausibel und nachvollziehbar sein (Quelle oder Begründung).
3. Die erhaltenen Ergebnisse sind auf Plausibilität zu prüfen (vgl. 5.3).
4. Die Massenbilanz der Stoffmenge vor und nach der Modellierungsberechnung muss berechnet werden und darf nach der Berechnung mit einem numerischen Verfahren nur weniger als 1 % von der Ausgangsstoffmenge abweichen. Die Massenbilanz vergleicht die Summe der Stoffmenge der migrierenden Substanz in allen Polymerschichten zum Zeitpunkt $t = 0$ (d. h. vor der Modellierung) mit der Summe der Stoffmenge in allen Polymerschichten beim letzten Migrationskontakt plus der Summe der Stoffmengen in den Migrationswässern aller Zyklen einschließlich der Vorbehandlung.

5 Eingabeparameter

Die Lösung der differentiellen Stoffbilanz enthält Variablen, die für die Berechnungen der Migration des zu betrachtenden Stoffes in das Wasser zu spezifizieren sind:

- **Die geometrischen Größen** (Schichtdicke, Kontaktfläche, Volumen) sowie Zeit und Temperatur werden entsprechend dem experimentellen Ansatz der Migrationsprüfung gemäß der KTW-Bewertungsgrundlage gewählt. Dadurch ist ein direkter Vergleich der berechneten mit experimentell ermittelten

Migrationswerten möglich. Dabei sind die geometrischen Größen der Prüfkörper und die Bedingungen für die Migrationsprüfung bekannt.

- ▶ Bei **Rohren** muss für Rohrdurchmesser kleiner 80 mm mit zylindrischen Koordinaten gerechnet werden, da die Modellierung sonst zu einer nicht tolerierbaren Unterschätzung der berechneten Konzentrationen im Migrationswasser führen kann.
- ▶ **Komplizierte Geometrien** können in einzelne Geometrien zerlegt werden. Das Ergebnis der verschiedenen Geometrien wird dann addiert, sofern durch die Zerlegung und Einzelsimulationen keine Unterschätzung auftritt. Alternativ kann eine durchschnittliche Dicke aus dem Verhältnis des Bauteilvolumens zur Trinkwasser-berührenden Fläche berechnet werden und für die Simulation verwendet werden.
- ▶ **Die Anfangskonzentration des Einzelstoffes $C_{P,0}$** in den jeweiligen Materialschichten muss bekannt sein (z. B. bei Polymeren der Restmonomergehalt, Additivgehalt, etc.) oder analytisch mittels validierter Prüfverfahren (auch Inhouse) bestimmt werden. Zum Teil stehen auch Normen zur Verfügung (z. B. DIN EN 13130-Reihe, Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFBG, § 38 TabakerzG, §28 b GenTG). Die realen Restgehalte können sich im Laufe von Herstellungs- und Verarbeitungsprozessen verändern (z. B. Monomere bei POM oder Polyamid, Reaktions- und Abbauprodukte von Vernetzern oder Stabilisatoren). Deshalb ist es wichtig, die tatsächliche Schwankungsbreite der $C_{P,0}$ zu kennen oder chargenweise zu bestimmen.
Unter der Voraussetzung, dass sich die Konzentration des Migranten während des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses nicht verändert, kann auch die Einsatzmenge in der Rezeptur, z. B. bei einem Additiv, verwendet werden.
- ▶ **Die Diffusions- und Verteilungskoeffizienten** sind für die jeweiligen Medien in der Regel nicht bekannt und müssen nach wissenschaftlich anerkannten Verfahren abgeschätzt werden (vgl. Literaturquellen der Anlage 2 und Error: Reference source not found). Sind mit validierten Verfahren gemessene Werte für die Parameter verfügbar, können diese herangezogen werden.
- ▶ Während der Vorlagerung eines Mehrschichtmaterials und während jeder einzelnen Migrations- bzw. Stagnationsperiode bei Ein- und Mehrschichtmaterialien bilden sich **Konzentrationsprofile** in jeder Schicht. Diese müssen für die nächste Prüfperiode eingesetzt werden. Die Verwendung der mittleren Konzentration pro Schicht stattdessen ist nicht zulässig.

5.1 Abschätzung von Stoffkonstanten (Abschätzverfahren)

Die relevanten Diffusions- und Verteilungskoeffizienten werden in der Regel nach Abschätzverfahren ermittelt. Anlage 2 enthält mögliche Abschätzverfahren für

Diffusionskoeffizienten und Error: Reference source not found enthält mögliche Abschätzverfahren für Verteilungskoeffizienten. Es werden die Literaturquellen der Abschätzverfahren aufgeführt. Auf eine inhaltliche detaillierte Beschreibung der Abschätzverfahren wird verzichtet.

Die Parameter der Abschätzverfahren der Diffusions- und Verteilungskoeffizienten werden durch die Interpolation von experimentell ermittelten Stoffkonstanten berechnet.

Validierte Parameter der Abschätzverfahren zur Bestimmung des Diffusions- und Verteilungskoeffizienten sind den Literaturquellen zu entnehmen.

5.2 Ergänzung weiterer Abschätzverfahren für bestimmte Polymere

Für die Ergänzung weiterer Abschätzverfahren bzw. der Parameter für zusätzliche Polymere muss gezeigt werden, dass das Abschätzverfahren die realen, experimentell bestimmten Diffusions- oder Verteilungskoeffizienten hinreichend genau abbilden kann. Die Validierung erfolgt materialspezifisch. Es müssen mindestens 15 experimentelle Bestimmungen des Diffusions- bzw. Verteilungskoeffizienten für das betrachtete Polymer vorliegen. Dabei müssen Ergebnisse für mindestens 5 Migranten mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften und 3 unterschiedliche Temperaturen in dem Temperaturbereich von 20 bis 85°C für das betrachtete Polymer vorliegen.

Für die Validierung werden die zur Basis 10 logarithmierten experimentellen Diffusions- bzw. Verteilungskoeffizienten auf der X-Achse gegen die zur Basis 10 logarithmierten Diffusions- bzw. Verteilungskoeffizienten, die sich nach der jeweiligen Abschätzverfahren ergeben, aufgetragen. Dabei erfolgt die Auftragung für je einen Satz von Parametern, wie sie dann in der jeweiligen Anlage aufgeführt werden sollen.

Das jeweilige Abschätzverfahren sollte in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift, möglichst Open Access publiziert sein.

5.3 Anwendung des numerischen Verfahrens (numerischer Algorithmus)

Die Berechnung der Migration erfolgt über einen numerischen Algorithmus zur Lösung der Differentialgleichung des 2. Fick'schen Gesetzes (vgl. Kapitel 3 und 4). Die Referenzen zur Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes sind im Kapitel 8 aufgeführt.

5.3.1 Wahl des geeigneten Algorithmus (planar oder zylindrisch)

Je nach Geometrie der Prüfkörper, kann ein numerisches Verfahren (Algorithmus; siehe 4) für die mathematische Abschätzung der Migration aus planaren bzw. zylindrischen mono- bzw. mehrschichtig aufgebauten organischen Materialien und Produkten im Kontakt mit Trinkwasser verwendet werden. Beide Algorithmen können in einer Software integriert sein. Für die Wahl des Algorithmus (planar oder zylindrisch) und die notwendigen Eingabeparameter sind Kapitel 5 und 5.1 zu beachten. Dabei sind die Grenzen der Abschätzverfahren für die notwendigen Stoffkonstanten zu beachten.

5.3.2 Anwendung der aufgeführten Abschätzverfahren der Anlagen 2 und 3

Werden die Abschätzverfahren der Anlagen 2 oder 3 für die Berechnung der Migration verwendet, sind folgende Voraussetzungen bei der Berechnung der Migration zu beachten:

- ▶ Die mathematische Abschätzung der Migration muss entsprechend einer anerkannten wissenschaftlichen Methode erfolgen (Literaturquellen der Anlagen 2 und 3 oder neu veröffentlichte Methode/Parameter in Open Access).
- ▶ Die abgeschätzten Konzentrationen der zu bewertenden Migrationsperiode müssen systematisch überschätzt werden.

Anmerkung: Wenn die berechneten Konzentrationen kontinuierlich deutlich überschätzen, führt das Endergebnis zur Unterschätzung der Migration.

Lösungsansatz bei stark überschätzenden Parametern: In der KTW-Bewertungsgrundlage wird für den Kaltwassertest die 3. bzw. 9 Prüfperiode und für den Warm- und Heißwassertest die 7. bzw. 22. Prüfperiode für die Bewertung herangezogen. Eine Überschätzung der Berechnung der ersten Prüfperiode kann bei direktem Vergleich mit dem realen Migrationsverhalten eine Unterschätzung in der Berechnung der letzten Prüfperiode zur Folge haben. Bei genauer Betrachtung kann diese Unterschätzung nur eintreten, wenn rechnerisch stark überschätzt wird und in der ersten 24-stündigen Stagnationsperiode (Vorbehandlung der Prüfkörper im Migrationstest) mehr als 20% bei 23°C bzw. mehr als 10% bei 60°C und 85°C des insgesamt im organischen Material vorhandenen Stoffs in das Trinkwasser übergeht. Diese Fälle lassen sich sehr einfach bei der Simulation identifizieren. Für die Beurteilung des Stoffübergangs sollte dann die erste simulierte Prüfperiode als bewertungsrelevant herangezogen werden.

Die Ergebnisse der Migrationsberechnung und deren verwendete Eingabeparameter müssen auf Plausibilität geprüft werden, dabei sind folgende Angaben im Bericht zur Modellierung zu beschreiben:

- ▶ Verwendete Dokumente insbesondere bei Anwendung von Abschätzverfahren entsprechend 5.3.3
- ▶ Für jede Berechnung müssen die getroffenen Annahmen plausibel und nachvollziehbar sein (Quelle oder Begründung).
- ▶ Die Massenbilanz (siehe 4.1) darf nach der Berechnung mit einem numerischen Verfahren nur weniger als 1 % von der Ausgangsstoffmenge abweichen (Summe der Stoffmenge der migrierenden Substanz in allen Polymerschichten vor der Modellierung und in allen Schichten einschließlich den Wasserschichten aller Migrationszyklen nach der Modellierung).
- ▶ Im Zweifel wird zur Plausibilitätsprüfung eine geeignete experimentelle Messung zur Absicherung der durchgeführten Abschätzung empfohlen.

Die Plausibilitätsprüfung für die mathematische Abschätzung der Migration muss Bestandteil des Berichtes zur Modellierung sein.

5.3.3 Anwendung von Abschätzverfahren, die nicht in den Anlagen 2 und 3 aufgeführt sind

Werden Abschätzverfahren angewendet, die nicht in den Literaturquellen der Anlage 2 und der Anlage 3 enthalten sind, müssen diese zusätzlich zu den o. g. Kriterien in 5.3.2 besonders auf Plausibilität der Eingabeparameter geprüft und dokumentiert werden. Das betrifft auch Abschätzverfahren für Matrices, Bedingungen oder Substanzen, für die es dort keine zutreffenden Parameter gibt.

6 Ergebnisse der Modellierung

Für die Anwendung der Modellierung sind verschiedene Softwarelösungen kommerziell erhältlich.

Anstelle eines Analysenreports mit den Untersuchungsergebnissen gemäß der DIN EN 12873-1/-2 muss ein entsprechender Bericht zur Modellierung erstellt werden, der die eingegebenen Daten, die verwendeten Abschätzparameter, verwendete Software und die simulierten Konzentrationen in der jeweiligen Polymerschicht (c_{pk}) und der Migrationswässer für die einzelnen Migrationsperioden ($c_{berechnet}$) enthält. Weiterhin sind Informationen (vgl. Prüfbericht entsprechend der DIN EN 12873-1/-2) notwendig, welche Polymere und Prüfkörper mit der Modellierung erfasst wurden.

Die Plausibilitätsprüfung nach 5.3.2 oder 5.3.3 muss Bestandteil des Berichtes zur Modellierung sein.

Die Ergebnisse der berechneten Konzentrationen in den Migrationsperioden sind als Mittelwert durch Integration des Konzentrationsprofils für jede Schicht anzugeben.

Die Migrationsergebnisse der beurteilungsrelevanten Migrationsperiode sind unter Berücksichtigung der Migrationsbedingungen (Oberfläche/Volumen-Verhältnis und Zeit) und des Konversionsfaktors für die Produktgruppe F_c in die Zapfhahnkonzentration c_{tap} zu normieren.

c_{tap} wird mit dem MTC_{tap} der Positivliste für den zu betrachtenden Stoff verglichen.

Sollte die berechnete c_{tap} über dem MTC_{tap} -Wert liegen, kann die Einhaltung der Migrationsbeschränkung durch die experimentelle Bestimmung gezeigt werden. Die berechneten Konzentrationen des Migrationswassers aller Perioden werden zur Beurteilung der Anforderung der KTW-Bewertungsgrundlage „keine steigende Tendenz“ herangezogen. Die Beurteilung der nicht steigenden Tendenz der berechneten Konzentrationen für einzelne Migranten erfolgt nach den Vorgaben der KTW-BWGL des Kapitels 5.5.2.

7 Referenzen zur Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes

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 Modeling 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. (für die zylindrische Geometrie).

ENTWURF

Anlage 1 Fließschema zur Einbindung der Modellierung für den Nachweis von rezepturspezifischen Einzelstoffanforderungen der KTW-Bewertungsgrundlage



EN

Anlage 2 Abschätzverfahren für Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient einer Substanz in einem Kunststoff (D_p) ist eine Größe, die zum Ausdruck bringt, wie beweglich die Moleküle der Substanz im organischen Material sind. Je größer der Diffusionskoeffizient, desto schneller kann der Stofftransport erfolgen.

Der Diffusionskoeffizient D_p kann experimentell bestimmt oder anhand eines theoretischen Modells und Algorithmus berechnet werden. Für die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten D_p sind verschiedene Ansätze möglich.

Die Details der Verfahren sind den Literaturquellen zu entnehmen.

Für die Abschätzverfahren sind derzeit noch keine konkreten quantitativen Qualitätskriterien definiert. Die Liste hat daher vorläufigen Charakter.

Anmerkung: Bei der mehrfachen Migrationsberechnung entsprechend der Stagnationsperioden nach DIN EN 12873-1, -2 kann die Verwendung zu konservativer Parameter zu einer Unterschätzung des Endergebnisses führen. Daher sollten möglichst realistische Parameter verwendet werden.

Tabelle 3: Literaturquellen für die Abschätzverfahren von Diffusionskoeffizienten

Abschätzverfahren für die Diffusionskoeffizienten	Literaturquellen
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Einfluss von Materialien auf Wasser für den menschlichen Gebrauch - Einfluss infolge der Migration - Abschätzung der Migration von organischen Materialien mittels mathematischer Modellierung; Deutsche Fassung CEN/TR 16364:2012
Abschätzverfahren nach 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., Loshier, C., Benz, H., Petrasch, M., Costa, C., Stone, V. W. & Toşa, V. (2021). Migration of substances from unplasticized polyvinylchloride 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.
Abschätzverfahren nach 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

Abschätzverfahren für die Diffusionskoeffizienten	Literaturquellen
Abschätzverfahren nach 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. & 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 cyclo olefin polymer. <i>International Journal of Pharmaceutics</i> 473(1): 510-517.</p> <p>Ewender, J. & 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. & 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. & 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</p> <p>https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC98028</p>
Abschätzverfahren nach Huang	<p>Huang, L., Fantke, P., Ernstoff, A. & 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>

Anlage 3 Abschätzverfahren für Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Medien (K) ist eine Größe die zum Ausdruck bringt, wie groß das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen c_{eq} der Substanz in diesen zwei Medien ist.

Je stärker K von 1 abweicht, desto größer ist der Löslichkeitsunterschied in den beiden Medien. Bei einer Migrationsmodellierung für Kunststoffe im Kontakt mit Trinkwasser kann grundsätzlich zwischen zwei Typen von K-Koeffizienten unterschieden werden:

Zum einen ist dies der Verteilungskoeffizient K_{P-W} der migrierenden Substanz zwischen dem Kunststoff und Trinkwasser.

Zum anderen sind es, im Falle eines Kunststoffs oder anderen organischen Produkt aus mehreren (unterschiedlichen) Schichten, die Verteilungskoeffizienten K_{P-P} zwischen den Schichten dieses Produktes. Beide Typen von Verteilungskoeffizienten können experimentell bestimmt oder anhand eines theoretischen Modells und Algorithmus abgeschätzt werden.

In der folgenden Tabelle sind mögliche Abschätzverfahren mit den Literaturquellen aufgeführt.

Für die Abschätzverfahren sind derzeit noch keine konkreten quantitativen Qualitätskriterien definiert. Die Liste hat daher vorläufigen Charakter.

Anmerkung 1: Bei der mehrfachen Migrationsberechnung entsprechend der Stagnationsperioden nach DIN EN 12873-1. -2 kann die Verwendung zu konservativer Parameter zu einer Unterschätzung des Endergebnisses führen. Daher sollten möglichst realistische Parameter verwendet werden.

Anmerkung 2: Sind Verteilungskoeffizienten z. B. von zwei Polymeren gegenüber der gleichen Matrix (z. B. Wasser oder Luft) bekannt, kann der Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Polymeren durch Division der beiden Verteilungskoeffizienten zur gleichen Matrix erhalten werden.

Tabelle 4: Literaturquellen für die Abschätzverfahren von Verteilungskoeffizienten

Abschätzverfahren für die Verteilungskoeffizienten	Literaturquellen
DIN CEN/TR 16364, DIN SPEC 19811:2012-09	Einfluss von Materialien auf Wasser für den menschlichen Gebrauch - Einfluss infolge der Migration - Abschätzung der Migration von organischen Materialien mittels mathematischer Modellierung; Deutsche Fassung CEN/TR 16364:2012
Abschätzverfahren nach 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,

Abschätzverfahren für die Verteilungskoeffizienten	Literaturquellen
	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.
Flory-Huggins-Verfahren	Vitrac, O. & Gillet, G., (2008). Prediction of partition coefficients between food simulants and packaging materials using molecular simulation and a generalized Flory-Huggins approach, 18th European Symposium on Computer aided Process-Engineering, Eds, Braunschweig, B., Xavier, J., Elsevier, Amsterdam.
Korrelation des Verteilungskoeffizienten und des logarithmischen Octanol/Wasser-Koeffizienten	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 Modeling 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> 172 : 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> 658 : 493-500.