

Empfehlung

---

## Leitlinie zur mathematischen Abschätzung der Migration von Einzelstoffen aus organi- schen Materialien in das Trinkwasser (Mo- dellierungsleitlinie)<sup>1</sup>

**Stand: 7. Oktober 2008**

Umweltbundesamt - UBA

---

<sup>1</sup> Die Verpflichtungen aus der Richtlinie 98/34/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Juni 1998 über ein Informationsverfahren auf dem Gebiet der Normen und technischen Vorschriften (ABl. EG Nr. L S. 37), zuletzt geändert durch die Richtlinie 98/34/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juli 1998 (ABl. EG Nr. L 217, S. 18) sind beachtet worden.

## 1 Einleitung

Die mathematische Abschätzung der Migration kann verwendet werden, um die Anforderungen der KTW-Leitlinie, Beschichtungsleitlinie oder der Schmierstoffleitlinie an die Migration von Einzelstoffen anstelle eines experimentellen Nachweises zu überprüfen.

Organische Materialien - z. B. Kunststoffe -, die Kontakt mit Trinkwasser haben, können Stoffe an das Wasser abgeben (Stoffübergang oder Migration). Dabei sinkt die Konzentration der Stoffe in dem organischen Material und nimmt im Wasser zu (Stofftransport). 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 (Oberflächen-Volumen-Verhältnis, Anzahl Wechselzyklen, Zeit, Temperatur) im Labor gemessen (Durchführung des Migrationstests und Analyse des Prüfwassers auf rezepturspezifische Einzelstoffe mit einer Migrationsbeschränkung) 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.

## 2 Besonderheiten der Modelle

Die Beurteilung von Materialien im Kontakt mit Lebensmitteln und 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 systematisch höhere Migrationswerte liefert (Überschätzung).

Für den direkten Kontakt von organischen Materialien mit Lebensmittel lässt sich dieses Ziel relativ einfach umsetzen, da nur ein Migrationszyklus berechnet wird. Für die Simulation der Migration werden Stoffkonstanten verwendet, die einerseits zu einem beschleunigten Stofftransport in der Berechnung führen (erhöhte Diffusionskoeffizienten) und andererseits einen erhöhten Übergang in das Lebensmittel im Gleichgewicht zulassen (erniedrigte Verteilungskoeffizienten).

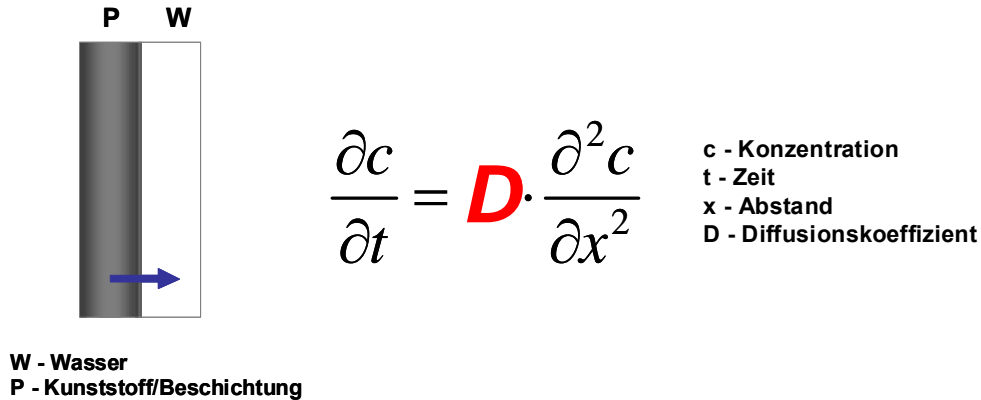
Für die Beurteilung von organischen Materialien, die mit Trinkwasser in Kontakt kommen, sind dagegen mehrere Migrationszyklen zu bestimmen. Hiermit soll der Austausch des Trinkwassers in Leitungen bzw. der Installation berücksichtigt werden. In den Leitlinien des Umweltbundesamtes wird für den Kaltwassertest die 3. Prüfperiode und für den Warm- und Heißwassertest die 7. 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 herangezogen werden.

In der Anlage 2 sind Beispiele für die mathematische Abschätzung der Migration eines Additivs enthalten. In den Beispielen wird die berechnete Migration verglichen, wenn Vorgaben der Richtlinie 2002/72/EG oder speziell für Trinkwasser ermittelte Koeffizienten berücksichtigt werden.

### 3 Modellannahmen

Der Stoffübergang (Migration) aus organischen Materialien in das Trinkwasser ist durch den Stofftransport im organischen Material beschränkt. Der Stofftransport und damit der Stoffübergang kann mit Hilfe des 2. Fick'schen Gesetzes (differentielle Stoffbilanz) abgeschätzt werden.



**Abbildung 1 Diffusionsmodell und differentielle Stoffbilanz**

Für das Modell werden folgende Annahmen getroffen:

- Stoffübergang ist durch den Stofftransport (Diffusion) im organischen Material beschränkt
- Es finden keine chemischen Reaktionen statt (Keine Hydrolyse des Migranten, keine Bildung des Migranten im Feststoff)
- Homogene Verteilung des migrierenden Stoffes im Wasser
- Das Material bzw. die Schichten im Material liegen parallel zueinander (eindimensionales Problem)
- Notwendige Stoffkonstanten und Kennwerte können dem Annex 1 des Practical Guide [3] entnommen werden.

Folgende Start- und Randbedingungen werden angenommen:

- Vor dem Beginn des ersten Migrationszyklus ist der migrierende Stoff im Polymer homogen verteilt  $c_{p,0}$ .
- An den Grenzflächen der unterschiedlichen Schichten bzw. an der Grenzschicht Wasser/Polymer stellt sich spontan der mit dem Verteilungskoeffizienten (siehe unten) beschriebene Gleichgewichtszustand ein.

Es muss zwischen ein- und mehrschichtigen Materialien unterschieden werden. Befindet sich ein organisches Material (bestehend aus einem Polymer) in direktem Kontakt mit Trinkwasser, so wird das System von zwei Stoffkonstanten beschrieben, dem Diffusionskoeffizienten des Migranten in dem organischen Material und dem Verteilungskoeffizienten des Migranten zwischen dem organischen Material und Trinkwasser.

Befindet sich ein organisches mehrschichtiges Material (Multilayer) mit  $n$  Schichten in direktem Kontakt mit Trinkwasser, so wird das System von mehreren Stoffkonstanten beschrieben. Dies sind  $n$  Diffusionskoeffizienten des Migranten in den  $n$  Schichten des Materials und den  $n$  Verteilungskoeffizienten des Migranten zwischen den benachbarten Schichten des Materials sowie der Trinkwasserkontaktschicht und dem Trinkwasser.

Die Lösung der differentiellen Stoffbilanz enthält Variablen, deren Eingabe für die Berechnungen der Migration der Stoffe in das Wasser erforderlich sind:

## Modellierungsleitlinie

- Die geometrischen Größen (Schichtdicke, Kontaktfläche, Volumen) sowie Zeit und Temperatur werden entsprechend dem experimentellen Ansatz der Leitlinien gewählt. Dadurch ist ein direkter Vergleich der berechneten mit experimentell ermittelten Migrationswerten möglich. Dabei sind die geometrischen Größen der Prüfkörper und die Bedingungen für den Migrationstest bekannt.
- Die Anfangskonzentration des Einzelstoffes  $c_{P,0}$  im organischen Material muss bekannt sein (z. B. bei Polymeren der Restmonomeregehalt, Additivgehalt, etc.) oder analytisch bestimmt werden. Hier stehen in der Regel standardisierte Analysenverfahren zur Verfügung. Unter der Voraussetzung, dass sich der Migrant während des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses nicht verändert, kann auch die Einsatzmenge der Rezeptur, z. B. bei einem Additiv, verwendet werden.
- Zur Modellierung werden der Diffusionskoeffizient und der Verteilungskoeffizient benötigt. In der Regel sind diese beiden Stoffkonstanten jedoch nicht bekannt, sondern müssen nach wissenschaftlich anerkannten Verfahren abgeschätzt werden.

## 4 Abschätzung von Stoffkonstanten

### 4.1 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient ist eine Zeit bezogene Größe, die zum Ausdruck bringt, wie schnell die der Stoff im organischen Material transportiert wird und damit wie schnell er an das Trinkwasser abgegeben wird. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

$D_0$  - Präexponentieller Faktor  
 $E_A$  - Aktivierungsenergie [J]  
 $R$  - Gaskonstante [8,314 J/molK]  
 $T$  - Temperatur [K]

**Abbildung 2**                    **Mathematischer Ausdruck des Diffusionskoeffizienten nach Arrhenius**

### 4.2 Verteilungskoeffizient:

Der Verteilungskoeffizient  $K_{P,W}$  ist eine thermodynamische Gleichgewichtsgröße, die zum Ausdruck bringt, welche Stoffkonzentration sich maximal im Trinkwasser löst, wenn das System den Gleichgewichtszustand erreicht. Er ergibt sich aus dem Verhältnis der Konzentration des Stoffes im Polymer  $c_{P,\infty}$  und der Konzentration des Stoffes im Wasser  $c_{W,\infty}$ .

$$K_{P,W} = \frac{c_{P,\infty}}{c_{W,\infty}}$$

c - Konzentration  
P - Kunststoff  
W - Wasser

**Abbildung 3**                    **Mathematischer Ausdruck des Verteilungskoeffizienten**

Diffusionskoeffizienten können nach folgenden validierten Verfahren abgeschätzt werden [1]:

- (a) Arrhenius                     $D_P = f(D_0, E_A, T)$   
(b) Piringer ( $A_P$ -Werte)       $D_P = f(A_P', \tau, M_r, T)$

## Modellierungsleitlinie

$D_p$	- Diffusionskoeffizienten
$D_0$	- preexponentieller Faktor (Arrhenius)
$E_A$	- Aktivierungsenergie (Arrhenius)
$T$	- Temperatur [K]
$A_p'$	- polymerspezifische Materialkonstante (Piringer)
$\tau$	- polymerspezifische Temperaturkonstante (Piringer)
$M_r$	- relatives Molekulargewicht

Für die Abschätzung von Verteilungskoeffizienten gibt es kein validiertes Verfahren. Es ist jedoch möglich, einen Verteilungskoeffizienten auf der Basis der Wasserlöslichkeit abzuschätzen:

- |                             |                    |
|-----------------------------|--------------------|
| (1) Wasserlöslichkeit $S_w$ | $K_{P,W} = f(S_w)$ |
| (2) "worst case"            | $K_{P,W} = 1$      |

Liegen keine Kenntnisse über die Wasserlöslichkeit des Stoffes vor, ist der "worst case" Verteilungskoeffizient  $K_{P,W} = 1$  zu verwenden.

Bei wasserunlöslichen Stoffen kann mit dem Verteilungskoeffizienten  $K_{P,W} = 1000$  gerechnet werden.

### 4.3 Validierung geschätzter Stoffkonstanten

Für die wichtigsten Kunststoffe sind bereits validierte  $A_p'$ -Werte und  $\tau$ -Werte im Annex 1 des Practical Guide [3] gelistet und auch für die Simulation der Migration aus organischen Materialien in direktem Kontakt mit Trinkwasser anwendbar.

Eine Untergruppe der KTW-AG (siehe Anlage 3) wird über die Validierung der Stoffkonstanten der Polymere, die bislang nicht im Annex 1 des Practical Guide gelistet sind, Empfehlungen aussprechen.

Die Stoffkonstante  $A_p'$  für trinkwasserspezifische Polymere ist der Anlage 5 zu entnehmen.

## 5 Ergebnisse der Modellierung

Für die Anwendung der Modellierung sind verschiedene Softwarelösungen kommerziell erhältlich. Anstelle eines Analysenreports mit den Untersuchungsergebnissen entsprechend der KTW-Leitlinie Anlage 1 muss ein entsprechender Bericht erstellt werden, der die eingegebenen Daten und die simulierten Konzentrationen der Prüfwässer für die einzelnen Migrationsperioden enthält. Diese werden mit den maximal tolerierbaren Migrationsraten  $M_{\text{Einzelstoff, max}}$  entsprechend 4.2 der KTW-Leitlinie verglichen.

## 6 Validierung der Diffusionsmodelle

Ein Modell kann als validiert betrachtet werden, wenn es das reale System hinreichend genau beschreibt. Für die Validierung von Diffusionsmodellen eignet sich besonders der direkte Vergleich zwischen experimentell ermittelten zeitabhängigen Migrationswerten und simulierten Migrationswerten unter identischen Randbedingungen. Dies ist im Annex B des Annex 1 des Practical Guide [3] ausführlich beschrieben.

## 7 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 Differenzialgleichung in Abbildung 1 eine Reihe von analytischen Lösungen, mit denen man den zeitabhängigen Ablauf der Migration aus dem organischen Material in das Trinkwasser berechnen kann. Eine dieser Lösungen [3] wurde für die Berechnung von Migrationen aus polymeren Bedarfsgegenständen im Annex 1 des Practical Guide zu der EU Richtlinie 2002/72/EC angenommen.

## Modellierungsleitlinie

Besteht ein organisches Material aus mehreren Schichten (Multilayer) lässt sich die Differentialgleichung mit numerischen Verfahren lösen [4] Chapter 7-9, [5]). Ein numerisches Verfahren ist ein von einer Fachperson entwickelter (relativ aufwändiger) Algorithmus, der z.B. Gleichung für ein mehrschichtiges organisches Material (Multilayer) in Kontakt mit einem begrenzten flüssigen Medium löst. Dabei wird jede Schicht netzförmig in eine Anzahl von Punkte unterteilt. Mit einem geeigneten numerischen Verfahren kann man die zeitabhängige Migration im Trinkwasser berechnen bzw. die Konzentrationsprofile des Migranten im organischen Material bzw. im Trinkwasser ermitteln.

Prinzipiell gibt es keine Unterschiede zwischen den Ergebnissen einer analytischen oder numerischen Lösung der Gleichung in Abbildung 1. Für die Anwenderin und den Anwender ist aber eine analytische Formel – so wie die aus dem obengenannten Annex 1 des Practical Guide - deutlich leichter nachvollziehbar und besser anwendbar als ein von einer Fachperson entwickeltes numerisches Verfahren. Das letztere präsentiert sich also als ein „verschlossener“ Algorithmus, in dem die Anwenderin und der Anwender nicht direkt verfolgen kann, wie die Berechnungen erfolgt. Berechtigterweise stellt sich die Frage, wie sicher gestellt werden kann, dass solch ein „verschlossener“ Algorithmus korrekte Ergebnisse erbringt.

Die Richtigkeit der Migrationberechnungen eines numerischen Verfahrens kann man teilweise direkt nachweisen, aber auch indirekt nach gewissen Kriterien prüfen:

- 1) Wenn eine Berechnung der Migration mit analytischer Formel möglich ist, sind diese Ergebnisse mit denen, die mit dem zu prüfendem numerischen Verfahren erzielt werden, zu vergleichen. Dies ist sowohl für die nicht stationäre zeitabhängige Migration als auch für eine Gleichgewichtssituation im organischen Material-Trinkwasser-System durchzuführen.
- 2) Die berechneten Ergebnisse eines numerischen Verfahrens müssen zu jedem Zeitpunkt der Migration die Eingabebedingungen und -parameter korrekt reproduzieren, wie z.B. Konzentrationsabläufe an den Grenzen zwischen den einzelnen Schichten des organischen Materials bzw. an der Grenzoberfläche zwischen dem organischen Material und dem Trinkwasser.
- 3) Die Gesamtmenge des betrachteten Stoffes im organischen Material-Trinkwasser-System muss zu jedem Zeitpunkt der numerischen Berechnung gleich bleiben (Massenerhalt im System).

In der Anlage 4 ist ein Beispiel für die Validierung mit den Kriterien ausführlich erläutert.

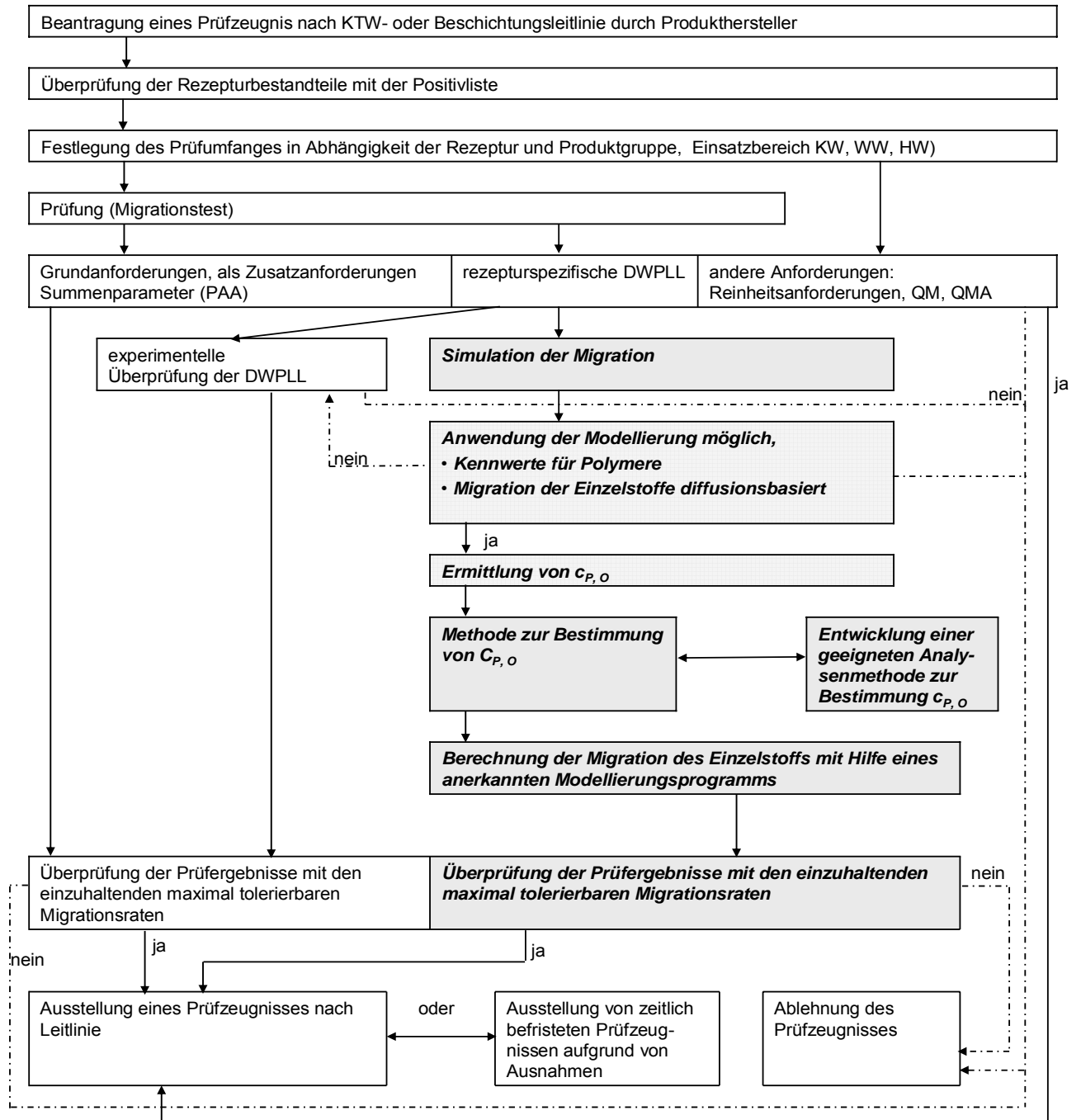
### Literatur:

- [1] T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickley, P. Mercea, M. Milana, A. O'Brien, S. Rebre, R. Rijk, O. Piringer; "Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics."; Food Additives and Contaminants, January 2005; 22(1): 73-90
- [2] Crank, J. *Mathematics of Diffusion*, 2<sup>nd</sup> Edition, 1975, Clarendon Press, Oxford University Press.
- [3] von der EU-Kommission zurückgezogen: *Practical Guide of the EU Commission in Annex 1, Mathematical Models*, abrufbar unter [http://crl-fcm.jrc.it/files/PRACTICAL%20GUIDE%20\\_2003.04.15\\_\\_annex%201%20modelling.pdf](http://crl-fcm.jrc.it/files/PRACTICAL%20GUIDE%20_2003.04.15__annex%201%20modelling.pdf) zukünftig: C. Simoneau, ed., "Estimation of specific migration by generally recognised diffusion models in support of EU Directive 2002/72/EC", JRC Scientific and Technical Reports, 2008
- [4] Piringer, O.G, and Baner, A.B., *Plastic Packaging. Interactions with Food and Pharmaceuticals*, 2<sup>nd</sup> Edition, 2008, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KgaA.

## Modellierungsleitlinie

- [5] B. RODUIT, C.H. BERGEAT, S. CAVIN, C. FRAGNIERE, & V. DUDLER, " Application of Finite Element Analysis (FEA) for the simulation of release of additives from multilayer polymeric packaging structures.", *Food Additives and Contaminants*, October 2005; 22(10): 945–955
- [6] JRC Scientific and technical Reports, 2008, "Technical guidance document to determine diffusion coefficients of migrants to update the  $A_p$  value of a food contact plastic for migration evaluation by mathematical modelling"

**Anlage 1: Fließschema zur Einbindung der Modellierung für den Erhalt eines Prüfzeugnisses nach KTW-, Beschichtungs- oder Schmierstoffleitlinie**





## Anlage 2: Beispiele für die mathematische Abschätzung der Migration eines Additivs

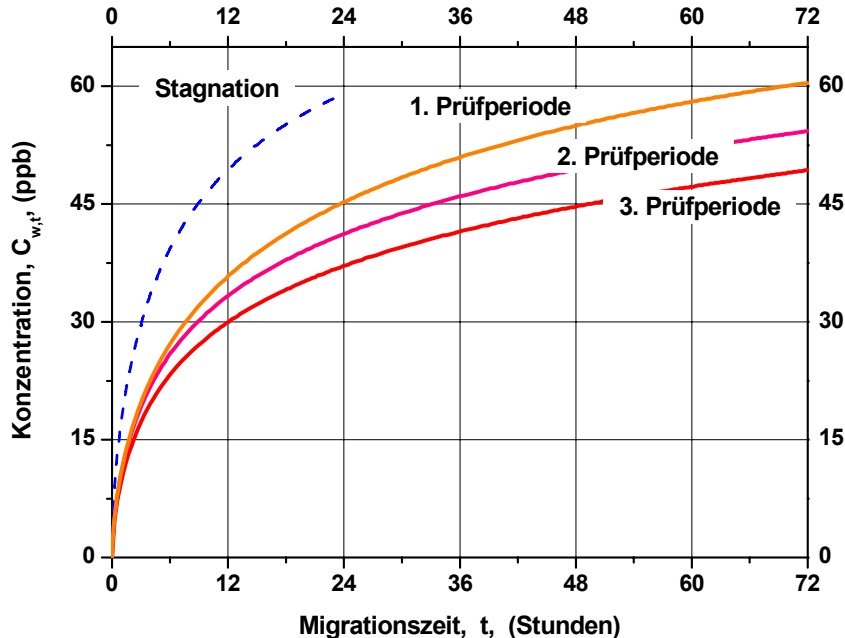
Für die folgenden Beispiele wird ein Polyethylenrohr der Dichte = 0,95 g/cm<sup>3</sup>, Wanddicke = 5mm, Innendurchmesser = 40 mm mit einem typischen Stabilisator PM-REF-Nr. 59120 mit einem Molekulargewicht M=637 ausgewählt. Der SML-Wert der betrachteten Substanz ist 45 mg/l (ppm).

Migrant:  $c_{p,0} = 100 \text{ ppm}$   
 Kontaktmedium: Trinkwasser, Dichte = 1,0 g/cm<sup>3</sup>  
 Migrationsbedingungen: 24 Stunden Stagnation bei T = 23°C (Vorbehandlung)  
 1. Prüfperiode, 72 Stunden bei T = 23 °C  
 2. Prüfperiode, 72 Stunden bei T = 23 °C  
 3. Prüfperiode, 72 Stunden bei T = 23 °C

### Beispiel 1. Kaltwassertest mit den Stoffkonstanten nach [3]

Diffusionskoeffizient:  $D_{\text{polymer}} \sim 1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ( $A'_p = 14,5$  und  $\tau = 1577$ )  
 $D_{\text{wasser}} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

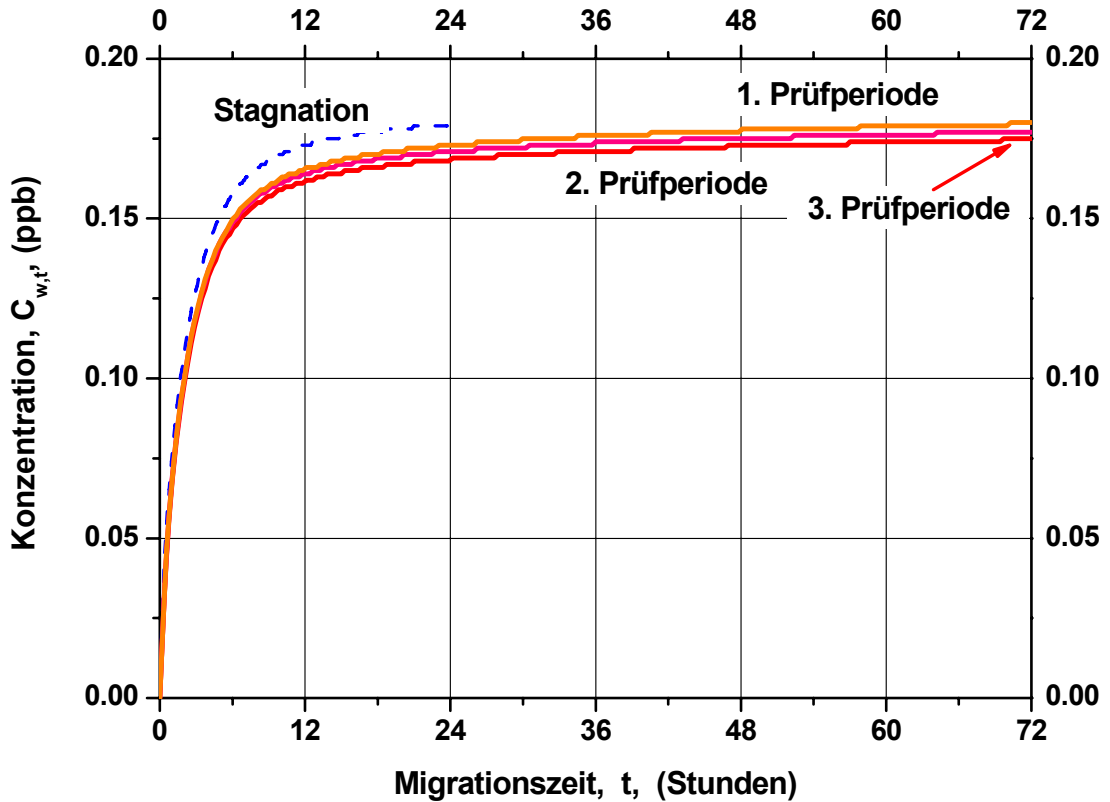
Verteilungskoeffizient:  $K_{p/w} = 1000$  (nicht löslich)



Die Massenbilanz ergibt, dass sich am Ende der 3. Prüfperiode noch 99,6 % des Migrantens im Polymer befinden. Es ist damit ausgeschlossen, dass die berechneten Konzentrationen der 3. Prüfperiode unterschätzt sind.

**Beispiel 2. Kaltwassertest mit experimentell bestimmten Stoffkonstanten**

Diffusionskoeffizient:  $D_{\text{polymer}} \sim 5.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ , ( $A'_p = 6,5$  und  $\tau = 1600$ , experimentell bestimmt)  
 $D_{\text{wasser}} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$   
 Verteilungskoeffizient:  $K_{p/w} = 500.000$  (nicht löslich, experimentell bestimmt)



Die Massenbilanz ergibt, dass sich am Ende der 3. Prüfperiode noch 99,998% des Migranten im Polymer befinden. Es ist damit ausgeschlossen, dass die berechneten Konzentrationen der 3. Prüfperiode unterschätzt sind.

**Beispiel 3.**

**Warmwassertest mit Stoffkonstanten nach [3]**

Migrationsbedingungen:

24 Stunden Stagnation bei T = 60°C

1. Prüfperiode, 24 Stunden bei T = 60 °C

2. Prüfperiode, 24 Stunden bei T = 60 °C

3. Prüfperiode, 24 Stunden bei T = 60 °C

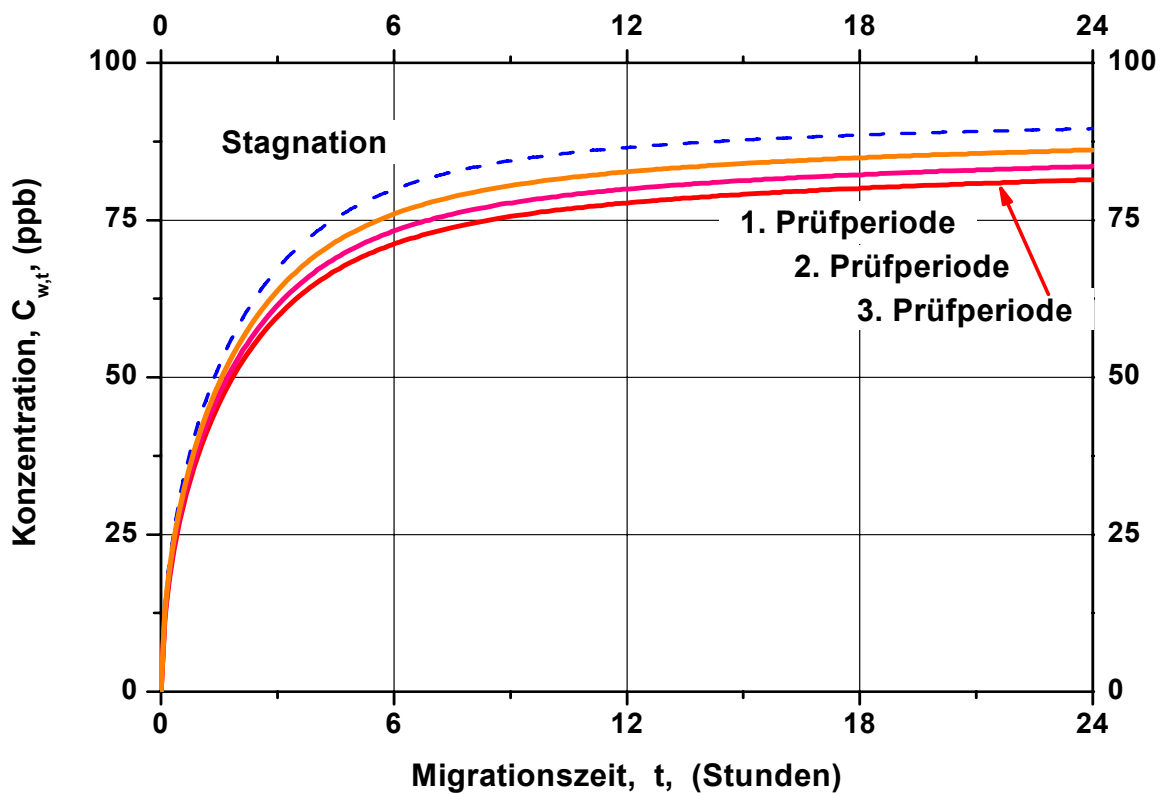
Diffusionskoeffizient:

$D_{\text{polymer}} \sim 1.3 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ , (  $A \cdot p = 14,5$  und  $\tau = 1577$  )

$D_{\text{wasser}} \sim 1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$

Verteilungskoeffizient:

$K_{p/w} = 1000$  (nicht löslich)



Die Massenbilanz ergibt, dass sich am Ende der 3. Prüfperiode noch 99,4 % des Migranten im Polymer befinden. Es ist damit ausgeschlossen, dass die berechneten Konzentrationen der 3. Prüfperiode unterschätzt sind.

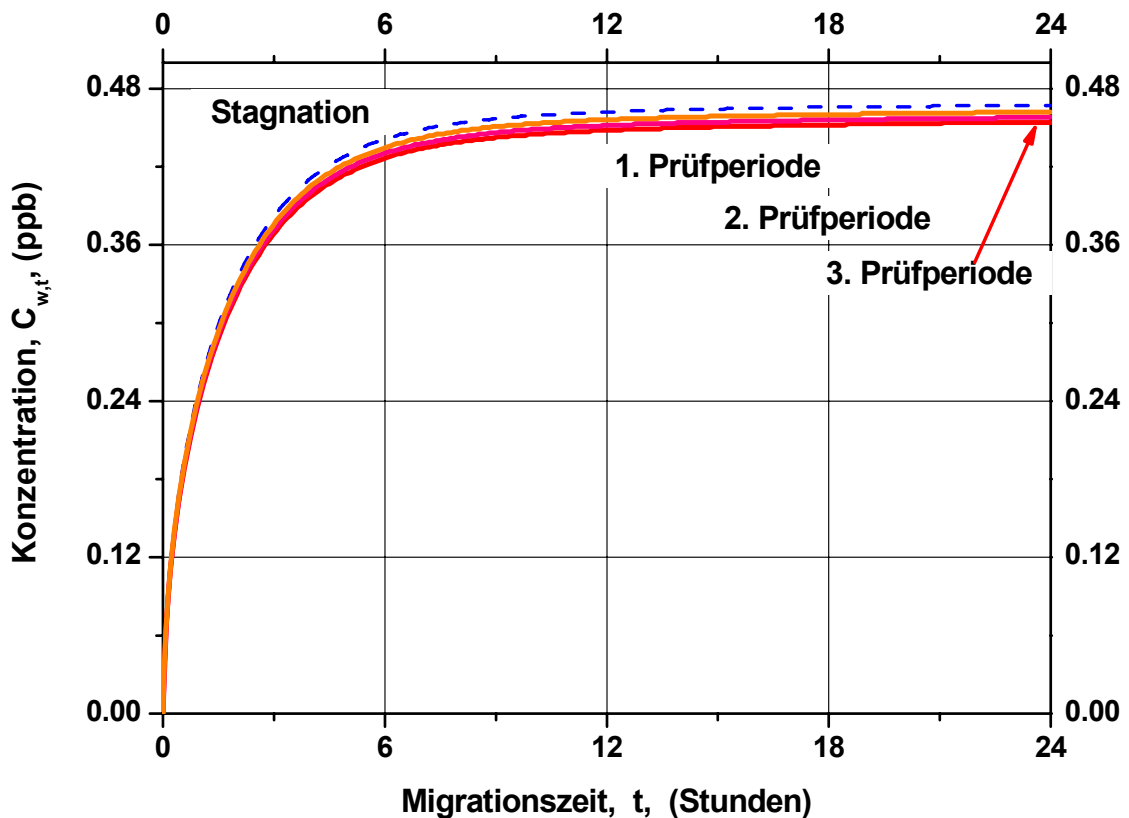
**Beispiel 4. Warmwassertest mit experimentell ermittelten Stoffkonstanten**

Migrationsbedingungen: 24 Stunden Stagnation bei  $T = 60^\circ\text{C}$   
 1. Prüfperiode, 24 Stunden bei  $T = 60^\circ\text{C}$   
 2. Prüfperiode, 24 Stunden bei  $T = 60^\circ\text{C}$   
 3. Prüfperiode, 24 Stunden bei  $T = 60^\circ\text{C}$

Diffusionskoeffizient:  $D_{\text{polymer}} \sim 3,9 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ , ( $A'_p = 6,5$  und  $\tau = 1600$ , experimentell bestimmt)

$D_{\text{wasser}} \sim 1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$

Verteilungskoeffizient:  $K_{p/w} = 200.000$  (nicht löslich, experimentell bestimmt)



Die Massenbilanz ergibt, dass sich am Ende der 3. Prüfperiode noch 99,996 % des Migranten im Polymer befinden. Es ist damit ausgeschlossen, dass die berechneten Konzentrationen der 3. Prüfperiode unterschätzt sind.

### **Anlage 3: Validierung neuer Stoffkonstanten für Polymere für die mathematische Modellierung**

1. Eine Unterarbeitsgruppe der KTW-AG validiert Stoffkonstanten für Polymere, die bislang nicht im Annex 1 des Practical Guide veröffentlicht sind. Dieser Gruppe gehören Vertreter des UBA, des BfR, der Wirtschaft und der akkreditierten Prüfstellen an.
2. Für die Validierung neuer Stoffkonstanten legt der Antragssteller Unterlagen zu Experiment und Modellierung gemäß dieser Leitlinie und [3] vor.
3. Die Mitglieder der Unterarbeitsgruppe erarbeiten eine Bewertung des Antrages zur Vorlage und Zustimmung durch die KTW AG.
4. Nach Zustimmung durch die KTW-AG werden die Stoffkonstanten in der Anlage 5 veröffentlicht.

## Anlage 4: Kriterien für die Richtigkeit der Migrationsberechnungen für Mehrschichtmaterialien

Die Berechnung der Migration aus planen bzw. zylindrischen Monoschichtstrukturen in ein stationäres Medium (Trinkwasser) mit begrenzten Volumen kann sowohl mit analytischen als auch mit numerischen Algorithmen durchgeführt werden.

Die Verfahren berücksichtigen sowohl die Diffusion des Migranten in der Monoschicht als auch dessen Verteilung an der Grenze mit dem Wasser.

Die Berechnung der Migration aus planen bzw. zylindrischen Mehrschichtstrukturen in ein stationäres Medium (Trinkwasser) mit begrenzten Volumen kann nur mit numerischen Algorithmen durchgeführt werden. Dieses Verfahren berücksichtigen sowohl die Diffusion des Migranten in jeder Schicht des Systems als auch die Verteilung des Migranten an den Grenzen zwischen den Schichten und mit dem Wasser. Die Richtigkeit der Migrationsberechnungen der numerischen Verfahren für „plane bzw. zylindrische Prüfkörper“ – Mehrschicht-Folien oder Beschichtungen bzw. Mehrschicht-Rohre – sollte nach folgenden Kriterien geprüft werden:

- 1) Berechnet man die Migration aus planen bzw. zylindrischen Monoschichten eines organischen Materials in Trinkwasser mit einer analytischen Formeln und mit numerischen Verfahren für plane bzw. zylindrische Prüfkörper, dürfen die relativen Höchstabweichungen zwischen den numerischen und analytischen Resultate kleiner als 0,5% bzw. 1,00% sein (wenn mindestens 5% der Gesamtmenge des zu betrachtenden Stoffes migrieren und die Diskretisierung mindestens 200 Punkte/Schicht beträgt). (Siehe Abbildung Beispiel A)
- 2) Die Massenbilanz darf nach der Berechnung mit einer analytischen Formel und mit einem numerischen Verfahren für plane bzw. zylindrische Prüfkörper relativen Höchstabweichungen von kleiner als 0,5% bzw. 1,0% aufweisen.
- 3) Angenommen, dass in einem planen bzw. zylindrischen mehrschichtigen organischen Material keine Verteilung des Migranten an den Grenzen zwischen den Schichten stattfindet (das heißt kein Konzentrationssprung oder Verteilungskoeffizient  $K = 1$ ), dürfen die Berechnungen mit den numerischen Algorithmen eine relative Höchstabweichung der Konzentrationskontinuität an den Grenzen kleiner als 0,5% bzw. 1,0% aufweisen.
- 4) In planen bzw. zylindrischen mehrschichtigen Prüfkörper in denen eine Verteilung des Migranten an den Grenzen zwischen den Schichten stattfindet, dürfen die Berechnungen mit den numerischen Algorithmen für plane bzw. zylindrische Prüfkörper eine relative Höchstabweichung der Konzentrationssprünge an den Grenzen kleiner als 0,5% bzw. 1,0% ergeben (wenn mindestens 10% der eingegebenen Gesamtmigrationszeit überschritten ist).
- 5) Mit den numerischen Algorithmen für die Berechnung der Migration aus planen bzw. zylindrischen Prüfkörpern muss es jederzeit während der Migration möglich sein, Massenbilanzen des Migranten in allen Schichten eines organischen Material-Trinkwasser-Systems zu ermitteln. Die erzielten Ergebnisse dürfen maximal 0,5% bzw. 1,0% vom Ausgangswert der Masse des Migranten im organischen Material-Trinkwasser-System aufweisen (wenn mindestens 5% der Gesamtmigrationszeit überschritten ist).

## Modellierungsleitlinie

Wenn die obengenannten Kriterien erfüllt sind, kann das numerische Verfahren für die Abschätzung der Migration aus planen bzw. zylindrischen Mono- bzw. Mehrschicht organischer Materialien im Kontakt mit Trinkwasser verwendet werden. Die relative und absolute Ungenauigkeit eines solchen Algorithmus würde dann um mindestens eine Größenordnung unter der Ungenauigkeit analytischer Methoden liegen, die für die experimentelle Bestimmung der Migration angewendet werden.

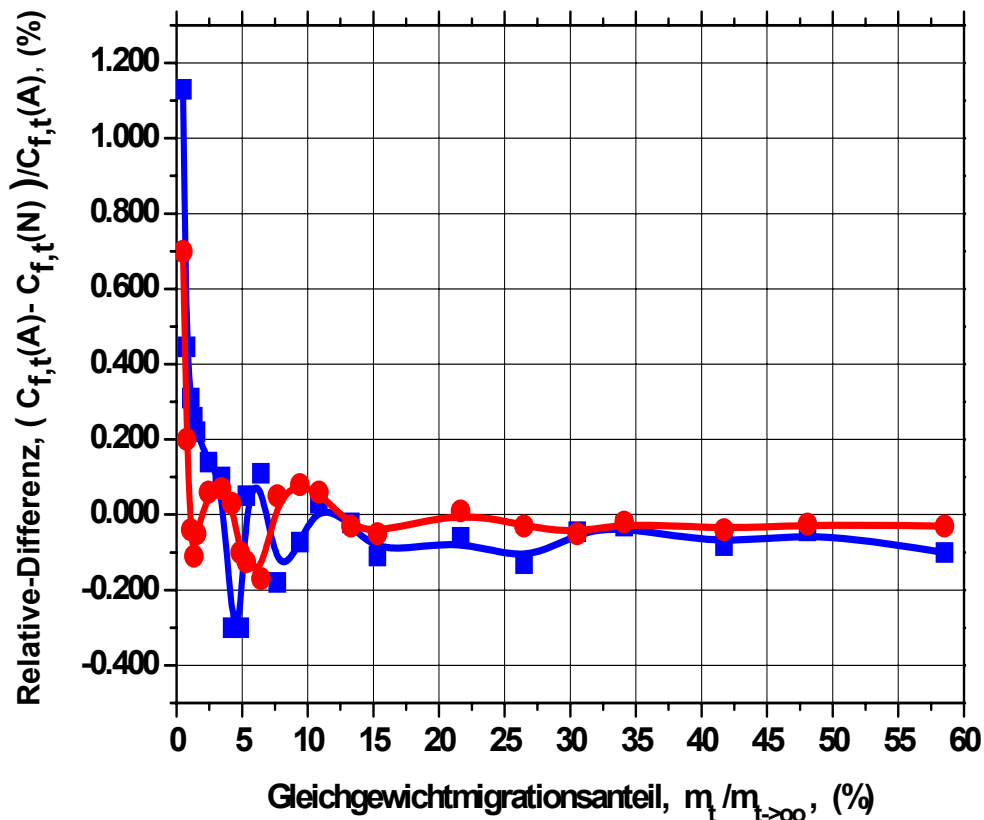
### Beispiel A

*Anwendung des ersten Kriteriums: Vergleich von Konzentrationsberechnungen mit analytischen Formeln,  $C_{f,t}(A)$ , und mit numerischem Verfahren,  $C_{f,t}(N)$ :*

Die Migration aus einer planen Monoschicht in ein flüssiges Medium wurde mit MIGRATEST Lite (analytisch) und MIGRATEST EXP (numerisch) berechnet und das Ergebnis in der folgenden Abbildung dargestellt.

Die geringfügigen Oszillationen zu Beginn sind auf die analytische Lösung zurückzuführen, da auch diese keine exakte Lösung der Differentialgleichung ist, sondern aus einer Reihenentwicklung besteht, die transzendente Gleichungen enthält. Für die Berechnung der Migration zur Beurteilung der Materialien ist diese geringe prozentuale Schwankungen nicht von Bedeutung.

Organisches Material: Polymer mit einer Schichtdicke = 500  $\mu\text{m}$ , einer Dichte = 1,0  $\text{g/cm}^3$  und der Oberfläche = 6  $\text{dm}^2$   
Trinkwasser als Flüssigkeit: Dichte = 1,0  $\text{g/cm}^3$ , Volumen = 1000  $\text{cm}^3$   
Migrant: Organische Substanz mit  $M_w = 300 \text{ g/mol}$ ,  $c_{p,o} = 1000 \text{ mg/kg}$   
Diffusionskoeffizienten:  $D_p = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$   $D_f > 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$   
Verteilungskoeffizient:  $K_{p/f} = 1$  (blaue Punkte),  $K_{p/f} = 1000$  (rote Punkte)  
Maximale Migrationszeit:  $t = 1500$  Tage



**Beispiel B**

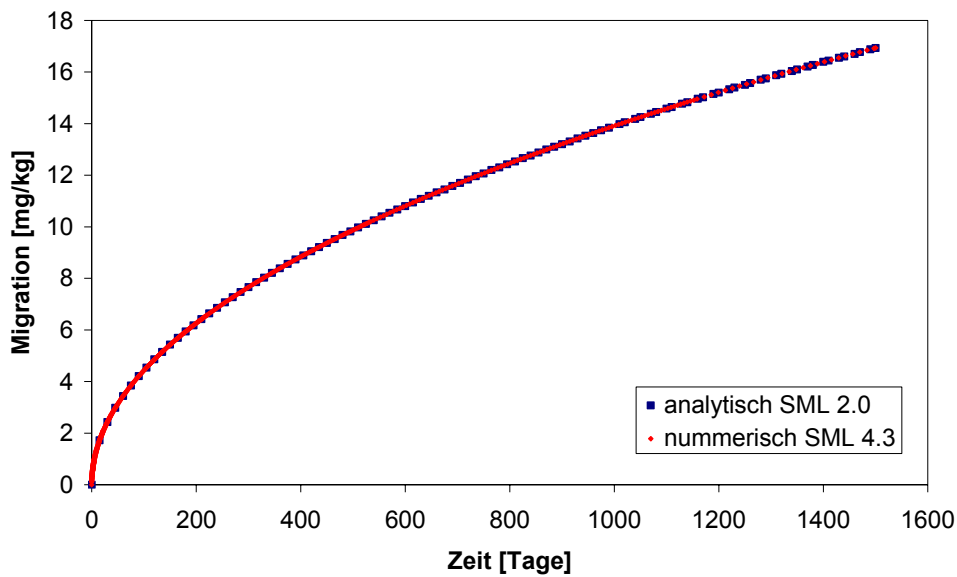
Anwendung des ersten Kriteriums: Vergleich von Konzentrationsberechnungen mit analytischen Formeln,  $C_{f,t}(A)$ , und mit numerischem Verfahren,  $C_{f,t}(N)$ :

Die Migration aus einer planen Monoschicht in ein flüssiges Medium wurde mit der Software SML 2.0 (analytisch) und mit der Software SML 4.3 (numerisch) berechnet und das Ergebnis in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Die geringfügigen Oszillationen sind auf die analytische Lösung zurückzuführen. Die Ausgabe der Software SML 2.0 (analytisch) erfolgt lediglich auf zwei Dezimalstellen genau und dazwischen musste interpoliert werden. Für die Berechnung der Migration zur Beurteilung der Materialien ist diese geringe prozentualen Schwankungen nicht von Bedeutung.

Organisches Material:	Polymer mit einer Schichtdicke = 500 µm, einer Dichte = 1,0 g/cm <sup>3</sup> und der Oberfläche = 6 dm <sup>2</sup>
Trinkwasser als Flüssigkeit:	Dichte = 1,0 g/cm <sup>3</sup> , Volumen = 1000 cm <sup>3</sup>
Migrant:	Organische Substanz mit M <sub>w</sub> = 300 g/mol, c <sub>p,o</sub> = 1000 mg/kg
Diffusionskoeffizienten:	D <sub>p</sub> = 5x10 <sup>-12</sup> cm <sup>2</sup> /s    D <sub>f</sub> > 1x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /s
Verteilungskoeffizient:	K <sub>p/f</sub> = 1, K <sub>p/f</sub> = 1000
Maximale Migrationszeit:	t = 1500 Tage

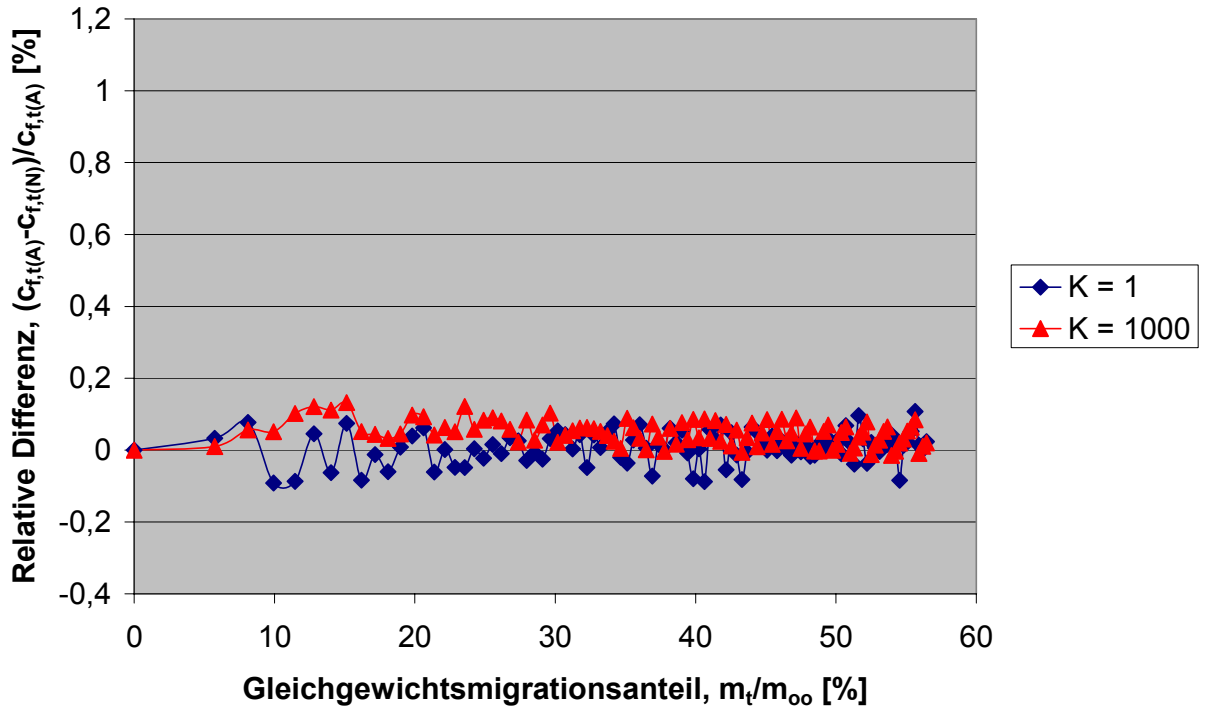
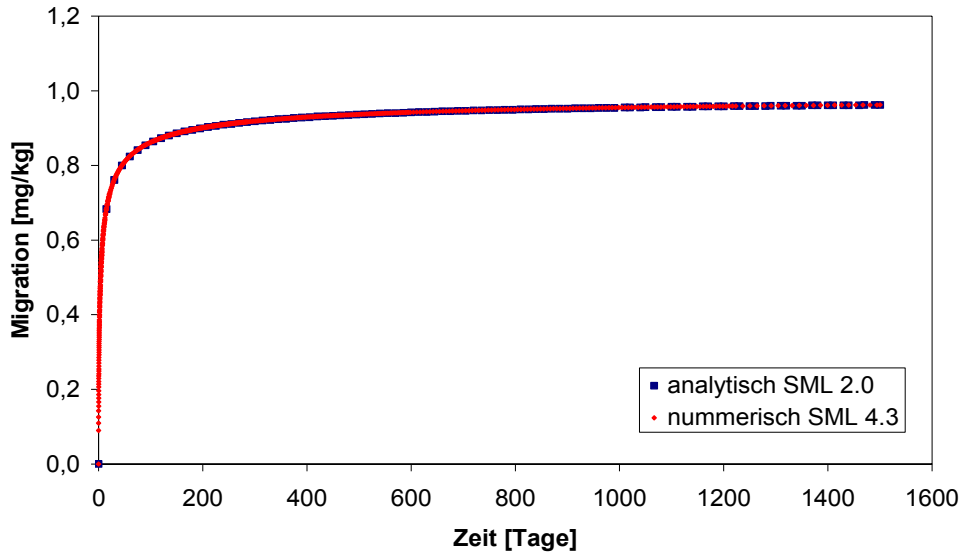
**K = 1**





# Modellierungsleitlinie

**K = 1000**



**Anlage 5: Stoffkonstanten, die für Polymere im Kontakt mit Trinkwasser im Rahmen der KTW-, der Beschichtungs- oder Schmierstoffleitlinie zusätzlich verwendet werden dürfen**

Stand: 7.10.2008

<b>Polymere</b>	<b>Stoffkonstante <math>A_p^*</math></b>
Epoxidharze	7,0