

1957- 2007

**Mathematische Abschätzung von Stoffübergängen aus
Bedarfsgegenständen auf Lebensmittel als Instrument
zur Qualitätssicherung**

Otto G. Piringer

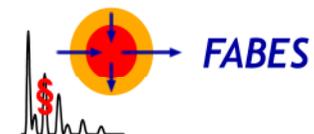


**Ihr naht euch wieder, schwankende Gestalten,
versuch' ich wohl, euch diesmal festzuhalten ?
Ihr drängt euch zu ! nun gut, so mögt ihr walten,
wie ihr aus Dunst und Nebel um mich steigt;**

*Ich fühl' mich ehrfurchtvoll gebannt
Von eurem Geiste, der die Migration erfand.
Mein Lied ertönt dem hier vereinten Forum*

**Und was sich sonst an meinem Lied erfreuet,
wenn es noch lebt, irrt in der Welt zerstreuet.**

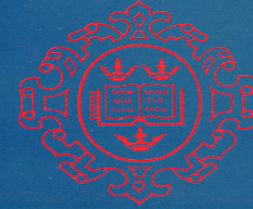
(frei nach Goethe)



1956

The Mathematics
of Diffusion

J. CRANK



OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS

First Edition, 1956, Clarendon Press, Oxford
Reprinted '75, '76, '83, '85, '86, '89, '90

Differentialgleichung der Diffusion

2. Gesetz von A. Fick, *Annln. Phys.*, 170 (1855) 59:

$$\partial C / \partial t = \text{div}(D \text{ grad } C)$$

Das Buch enthält eine Vielzahl von analytischen Lösungen.

Für praktische Anwendung für einen Stoff *a* benötigt man Werte für:

Diffusionskoeffizienten	D_P	von <i>a</i> in P und den
Verteilungskoeffizienten	$K_{P/L}$	von <i>a</i> zwischen P und L.



1957

Kunststoffe in der Lebensmittelverpackung
Dr. L. Robinson-Görnhardt

Kunststoffe Bd. 47, Heft 2, S. 54-58

u.

Heft 5, S. 265-267, 1957

Zur Beurteilung von Kunststoffpackungen sind zwei in enger Beziehung stehende Gesichtspunkte maßgebend:

- 1. Das Lebensmittel darf nicht in Geruch, Geschmack oder Zusammensetzung beeinträchtigt werden.**
- 2. Die Packstoffe dürfen dem Lebensmittel keine schädlichen Stoffe mitteilen und Additive sollen technisch notwendig sein.**

1. Das Verhalten eines Kunststoffes gegenüber wässrigen und fetten Füllgütern wird zuerst über den ether- und wasserlöslichen Anteil bestimmt.

2. Weiterhin muß die Flüchtigkeit sowie der Gewichtsverlust bei Lagerung in Wasser, in Öl, und wenn möglich, auch in entsprechenden Nahrungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.

1972



Proceedings of the International Meeting on Analytical Methods of Migration Determination

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

ROMA

Annali

dell'Istituto Superiore di Sanità

AISSAW 8 (Pt. 2) 305-592 (1972)

Teilnehmer aus Deutschland:

- C. Böhme, R. Frank u. D. Helberg - Bundesgesundheitsamt, Berlin
- L. Robinson Inst. Lebensmitteltech. Verpackung, München
- A. Ruckert Farbwerke Hoechst, Frankfurt/Main
- G. vom Bruck Unilever Research Laboratory, Hamburg

Teilnehmer aus Europa:

- | | | |
|------------------|----------------------------|---------|
| T. Garlanda, | L. Rossi | Italien |
| W.G. Aldershoff, | D. van Battum | Holland |
| E. Baumgartner, | R. Leimgrueber u. B. Marek | Schweiz |
| L.L. Katan | | England |

u.v.a.....



1977

**Zur Migration ausgewählter Monomere in Lebensmittel und
Simulantien**

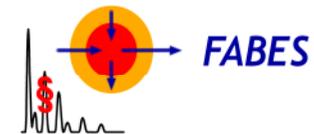
W. Pfab und G. Mücke

Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 73, Heft 1, S. 1-5, 1977

Das besondere Augenmerk der FDA und europäischen Behörden richtet sich auf die Migration von Vinylchlorid, Acrylnitril und Vinylidenchlorid. Dafür gibt es Zusammenarbeit zwischen VKE und der Kuko des BGA.

Bei maximalen Anfangskonzentrationen von 1 ppm in Hart-PVC wird der Gehalt von 50 ppb VC im Speiseöl nach 2 Jahren Lagerung bei 23 °C sicher nicht erreicht.

Die Migration verläuft in Wasser und Öl bis zu 40 Tagen bei 23 °C gleich schnell.



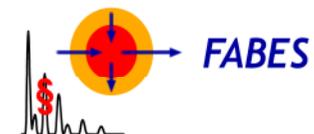
1979

Diffusion in a Multicomponent Inhomogeneous System with Moving Boundaries.

F.B. Rudolph

Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 17, 1709-1718, 1979

Ein Medium B, das eine diffundierende Substanz C enthält, kommt mit einem Medium A in Berührung. Das Medium A kann seinerseits ins Medium B diffundieren. Die Substanz C diffundiert folglich durch eine geschwollene Schicht aus A und B in A. Dieser Vorgang wird mathematisch analysiert.



1979

Diffusion im System Kunststoffverpackung/Füllgut

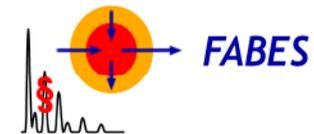
Karl Figge und Franz Rudolph

Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 78, 157-180, 1979

Mit der **Radio-Tracer-Technik** konnten die komplexen, gekoppelten Diffusionsvorgänge im System Weich-PVC/Fett und HDPE/Fett gemessen werden und ergaben gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell von Rudolph.

Eine große Anzahl weiterer Migrationsmessungen wurden von der **Unilever-Gruppe** durchgeführt.

K. Figge, W.D. Bieber; W. Freytag, G. vom Bruck



1979 - 1987

**INDIRECT FOOD ADDITIVE MIGRATION FROM POLYMERIC FOOD
PACKAGING MATERIALS**

Authors: **Derek Till** **Daniel J. Ehntholt** **Kenneth R. Sidman** **Patricia S. Schwartz** **Robert C. Reid**
Arthur D. Schwope **Richard H. Whelan**
Arthur D. Little, Inc. Norton Company Food and Drug Administration Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Massachusetts Wayne, New Jersey Washington, D.C. Cambridge, Massachusetts

CRC Critical Reviews in Toxicology, Vol 18,(3) 215-243, 1987

**Es wurde eine groß angelegte systematische Untersuchung über das
Migrationsverhalten von Additiven bei Kunststoffen in Kontakt mit
Lebensmitteln und Simulanzmitteln durchgeführt.**

**Die Ergebnisse wurden mit relativ einfachen theoretischen Modellen erklärt,
die jedoch für die Praxis sehr hilfreich waren.**



1993 - 1994



Evaluation of plastics for food packaging

Food Additives and Contaminants, 11 (2), 221-230, 1994.

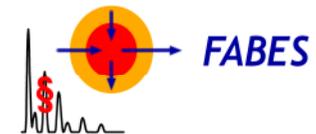
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993

$$D_P = \exp (A_P - 0.008 M_r - 10450/T) \text{ (m}^2\text{/s)}$$

A_P - Polymerkonstante für:

LDPE, HDPE, PP,
PVC, PVDC
PET, PAN,

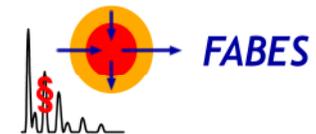
M_r - Molekülmasse, T - Temperatur



1993

EG-Arbeitsgruppe der Kunststoffkommission des BGA:

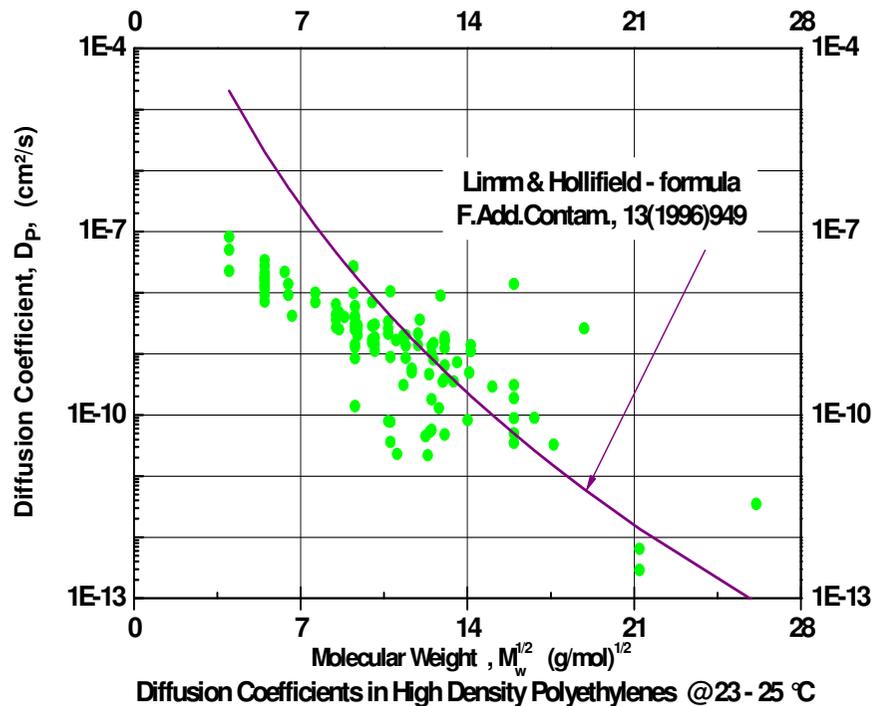
C.G. vom Bruck (Federführung)	Hamburg
C. Böhme	Berlin
Beate Brauer	Münster
K. Dunkel	Manz
J. Helberg	Frankfurt
H. Hilpert	Hamburg
Charlotte Junge	Berlin
P. Klärner	Ludwigshafen
Pia Noble	Bonn
Karla Pfaff	Berlin
O. Piringer	München
W. Pump	Leverkusen
W. Richter	Berlin
U. Rüdts	Stuttgart
R. Schaaf	Marl
S. Zarka	Kempten



1996

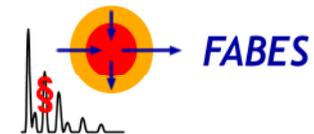
Modeling of additive diffusion in polyolefins W. Limm and H.C. Hollifield

Food Additives and Contaminants, 13, 949-967, 1996.



$$D_p = D_0 \exp(\alpha M_r^{1/2} - K M_r^{1/3}/T)$$

mit D_0 ,
 α für LDPE, HDPE und PP
 K



2002-2005

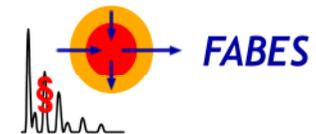


Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics

Food Additives and Contaminants, 22(1), 73-90, 2005

**Results of the
EU-Project SMT4-CT98-7513 with
strong support from Dyanne Bennink,
DG Research and implementation of the
major results in the 6th amendment of
Directive 90/128/EEC by Luigi Rossi,
DG SANCO.**

T. BEGLEY	Food & Drug Administration, USA
L. CASTLE	Central Science Laboratory, UK
A. FEIGENBAUM	INRA — CPCB, France
R. FRANZ	Fraunhofer-Institut IVV, Germany
K. HINRICHS	Cognis GmbH, Germany
T. LICKLY	DOW, USA
P. MERCEA	Fabes GmbH, Germany
M. MILANA	Istituto Superiore de Sanita, Italy
A. O'BRIEN	PIRA International, UK
S. REBRE	Atofina, France
R. RIJK	TNO, Netherlands
O. PIRINGER	Fabes GmbH, Germany



2001-2004

Rechenprogramm

Welcome to:

MIGRATEST[®] Lite
SPE - Version

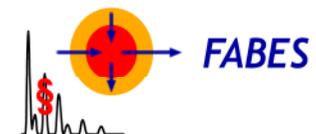
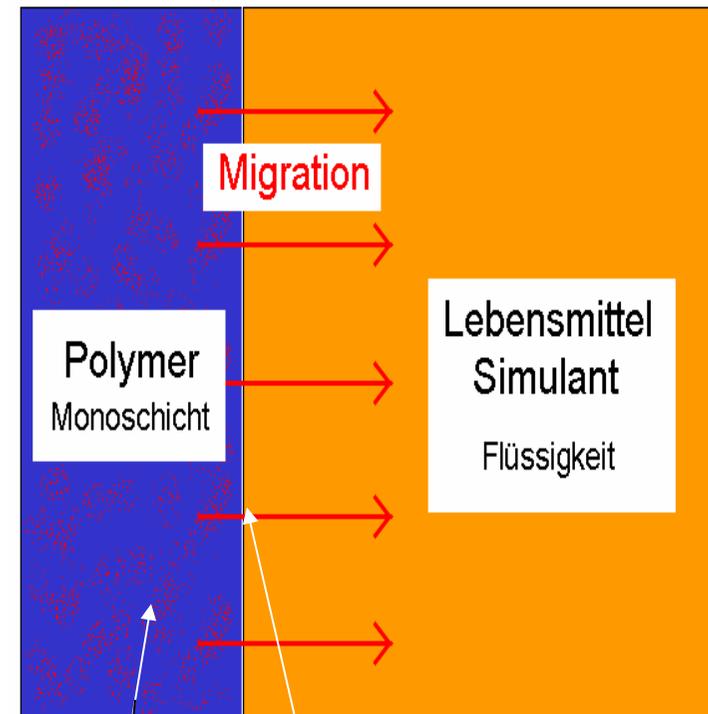
Update - September 2002
Revised June 2004

The software to estimate the migration of substances from polymeric materials to foodstuffs and food simulants.

Concept: Peter Mercea
Otto Piringer

Programming: Liviu Petrescu

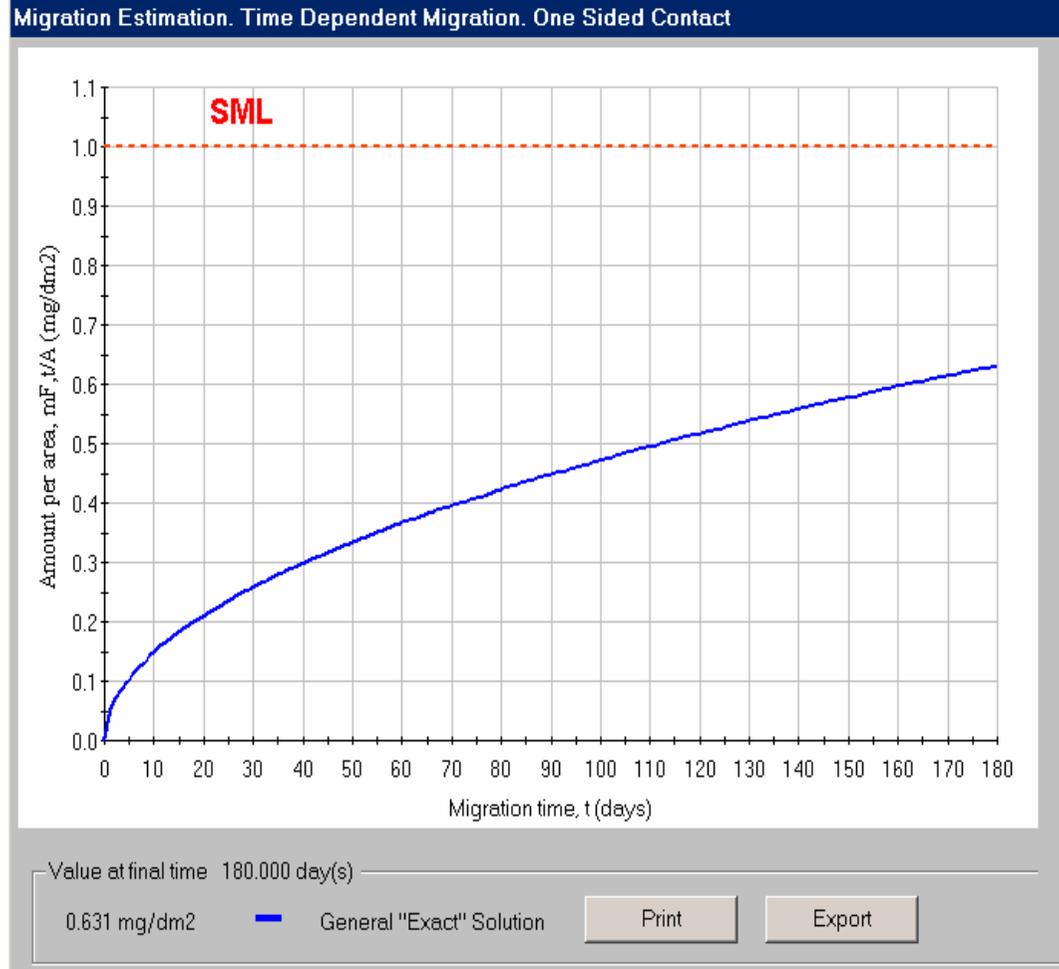
FABES



MIGRATEST © Lite - Ergebnis

Equilibrium Transfer One Sided

<p>Complete Transfer</p>	$c_{F,\infty} = 46.250 \text{ mg/kg}$ $m_{F,\infty} = 4.995 \text{ mg}$ $m_{F,\infty} / A = 4.500 \text{ mg/dm}^2$
<p>Equilibrium Transfer with Partitioning (E1)</p>	$c_{F,\infty} = 43.989 \text{ mg/kg}$ $m_{F,\infty} = 4.751 \text{ mg}$ $m_{F,\infty} / A = 4.280 \text{ mg/dm}^2$

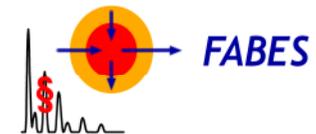


Conclusion

At time $t = 180.000$ day(s) the concentration estimated with the 'General Exact Solution' is **SMALLER** than the SML of the migrateable substance.

Conclusion:
According to the Commission Directive 2002/72/EC, Art. 8, §4 in this case
the polymeric contact material
is in compliance
with the specific migration limit

Include this "Conclusion" into the Estimation Bulletin



2006-2007

Rechenprogramm

Welcome to:



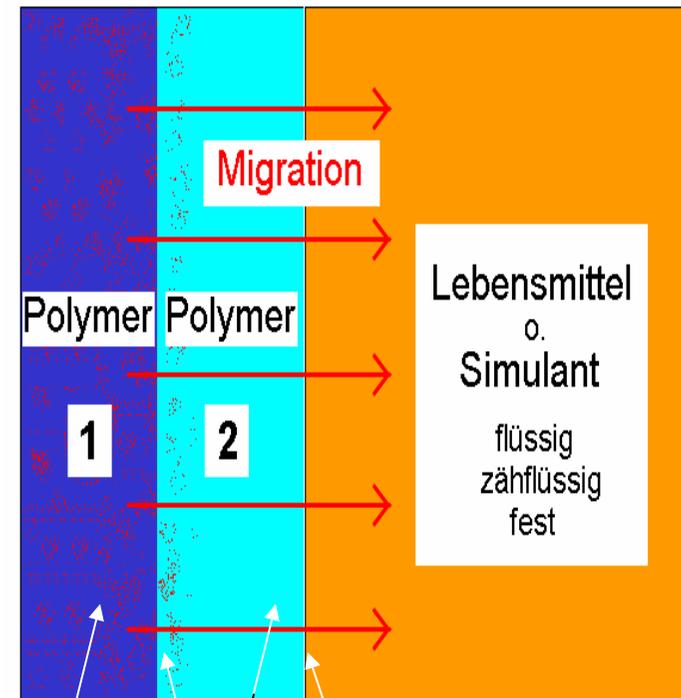
A Software based on advanced numerical Algorithms for the Estimation of Diffusion within a Multilayer Material and Migration from it into an adjacent Medium

Diffusion within a Polymeric Multilayer and Migration into an adjacent Medium, Food Simulant or Foodstuff

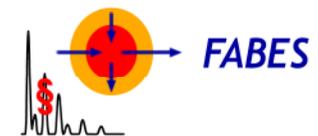
Concept:	P. Mercea
Programming:	O. Piringer
Numerical Algorithms:	L. Petrescu
	V. Tosa

2006

Next



D_{P1} D_{P2}
 $K_{1/2}$ $K_{2/L}$



MIGRATEST © EXP

Type & Structure of the Investigated System and Migration Process Pattern

2nd Step of Process – Migration from the Multilayer Material into an adjacent Medium

Number of Layers of the Material

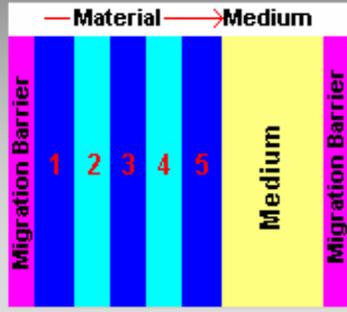
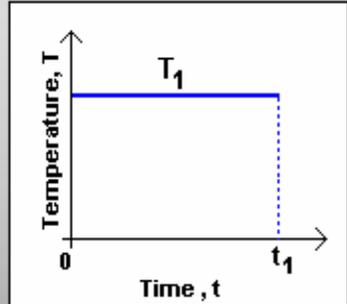
Left Side
 Right Side
 Both Sides

Contact Area and Volume of Medium cm² Left cm³ Right cm³

Migration Process Pattern

	Temperature/s		Migration Duration/s			
	°C		seconds	minutes	hours	days
<input checked="" type="radio"/> Migration at 1 constant Temperature Level	T ₁	<input type="text" value="25"/>	0 → t ₁	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="10"/>
<input type="radio"/> Migration at 2 constant Temperature Levels	T ₂	<input type="text" value="40"/>	t ₁ → t ₂	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="10"/>
<input type="radio"/> Migration at 3 constant Temperature Levels	T ₃	<input type="text" value="25"/>	t ₂ → t ₃	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="10"/>

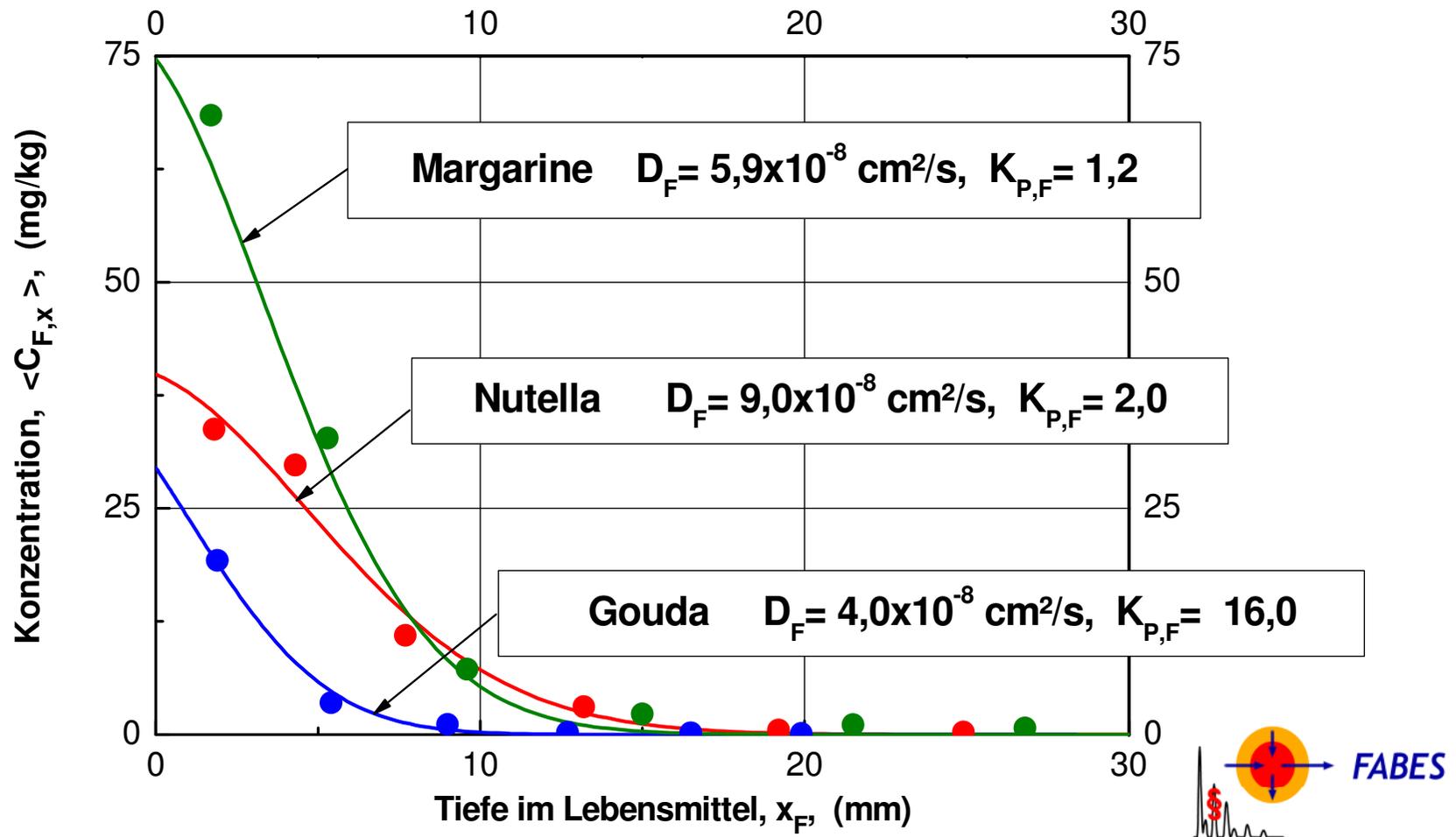
(Diagrams not to scale)

Back Next

MIGRATEST © EXP - Ergebnis

Migration von DIPN aus LDPE Folien in Lebensmitteln @ 20-25°C

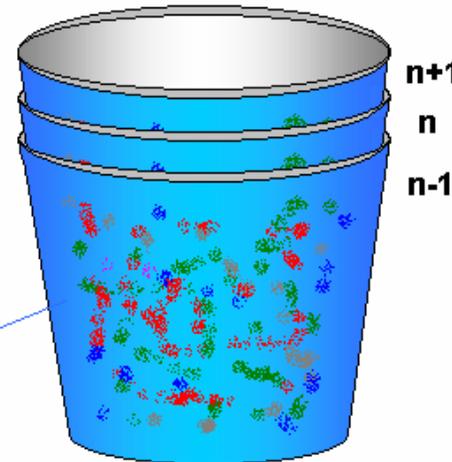
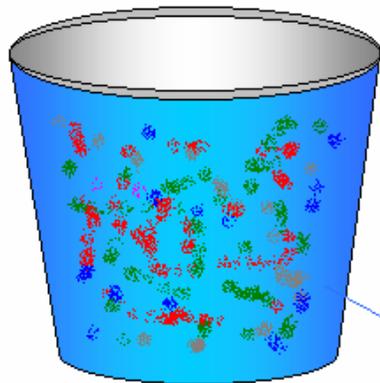


Herstellung und Lagerung:
Konditionierung:
Migration in 95% EtOH:

30 Tage @ 20°C
10 Tage @ 40°C
1 Tag @ 70°C

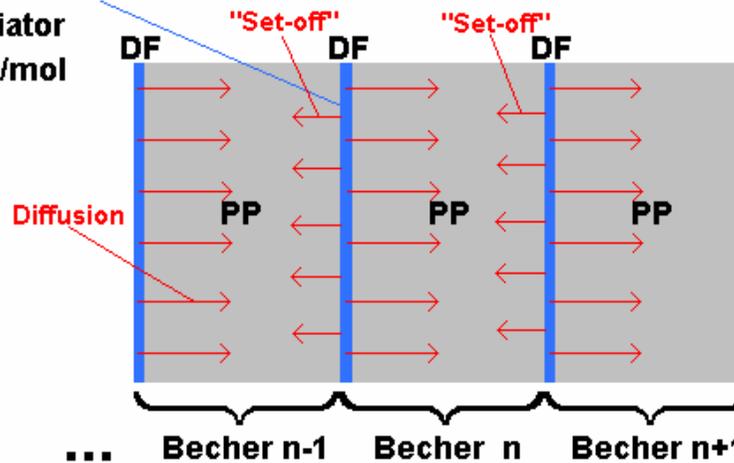
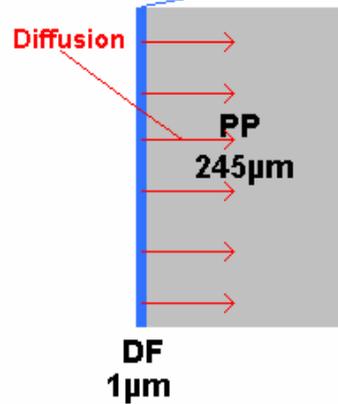
freistehender Becher

gestapelte Becher



Druckfarbe 1,2 g/m²

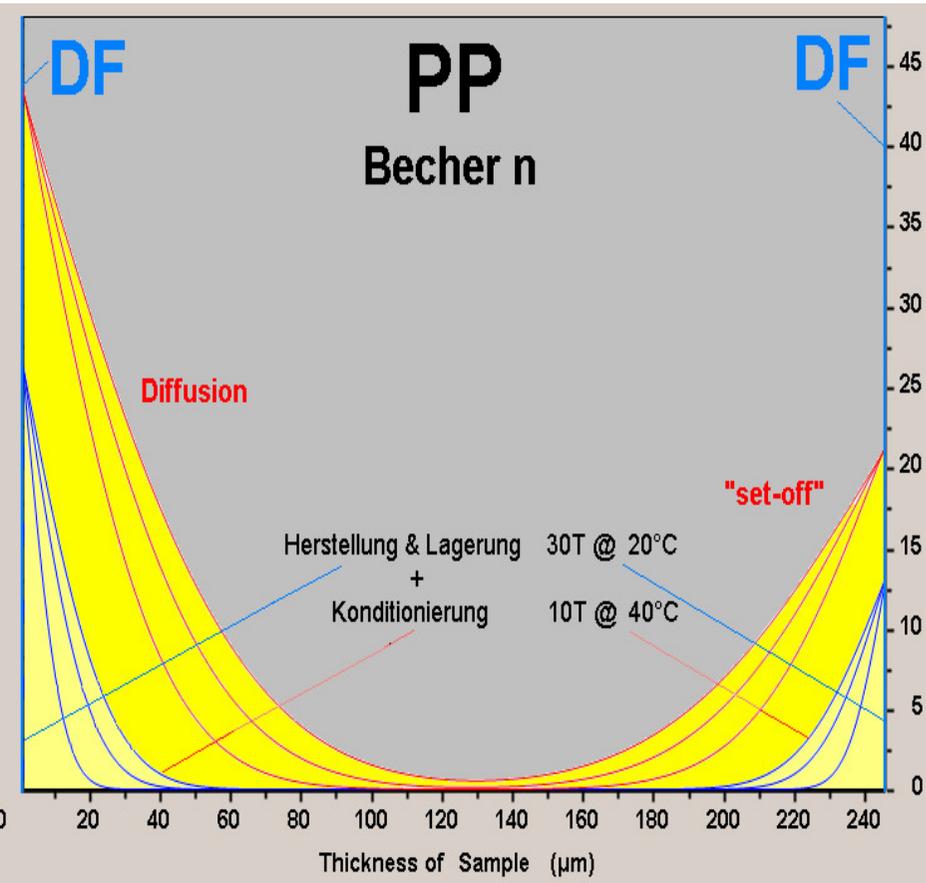
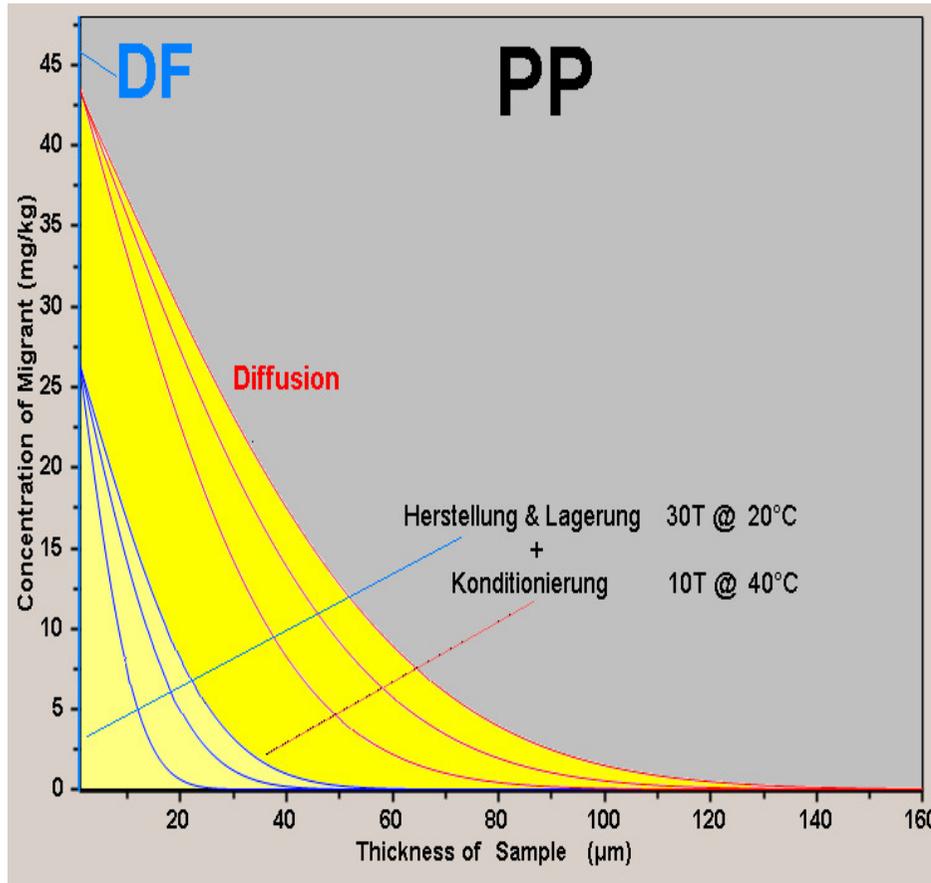
5% Fotoinitiator
M_w = 366 g/mol



Diffusion in PP während der Herstellung, Lagerung und Konditionierung

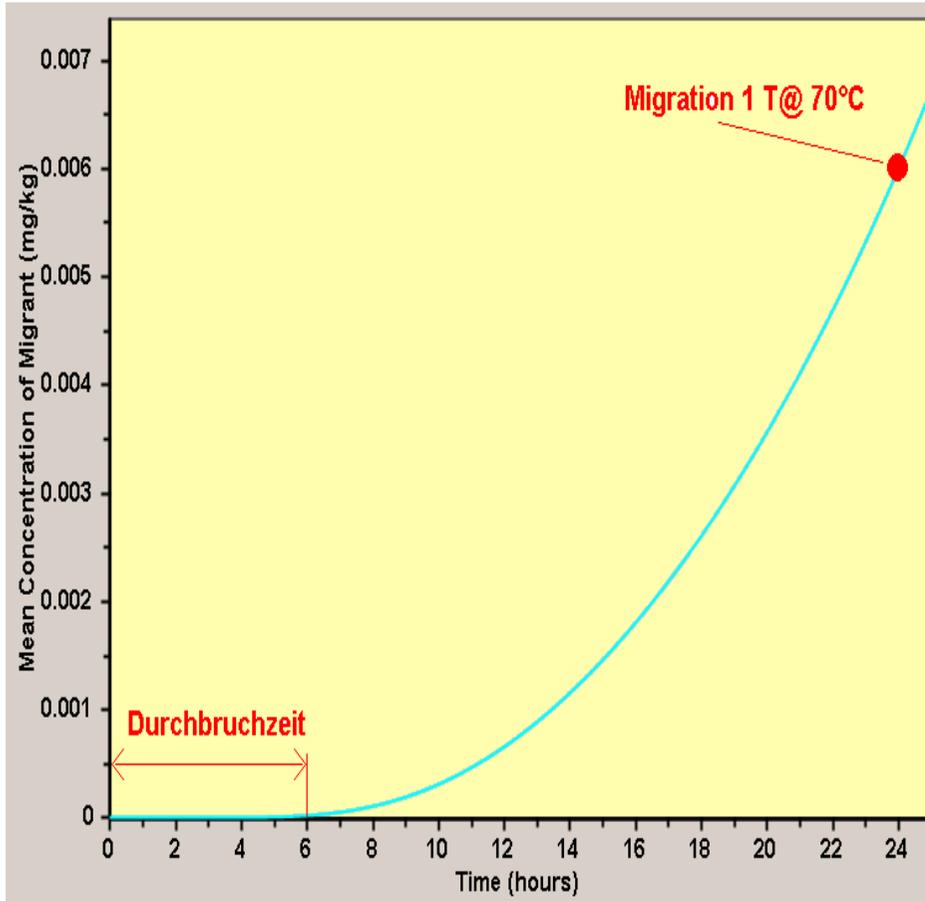
freistehender Becher

gestapelte Becher

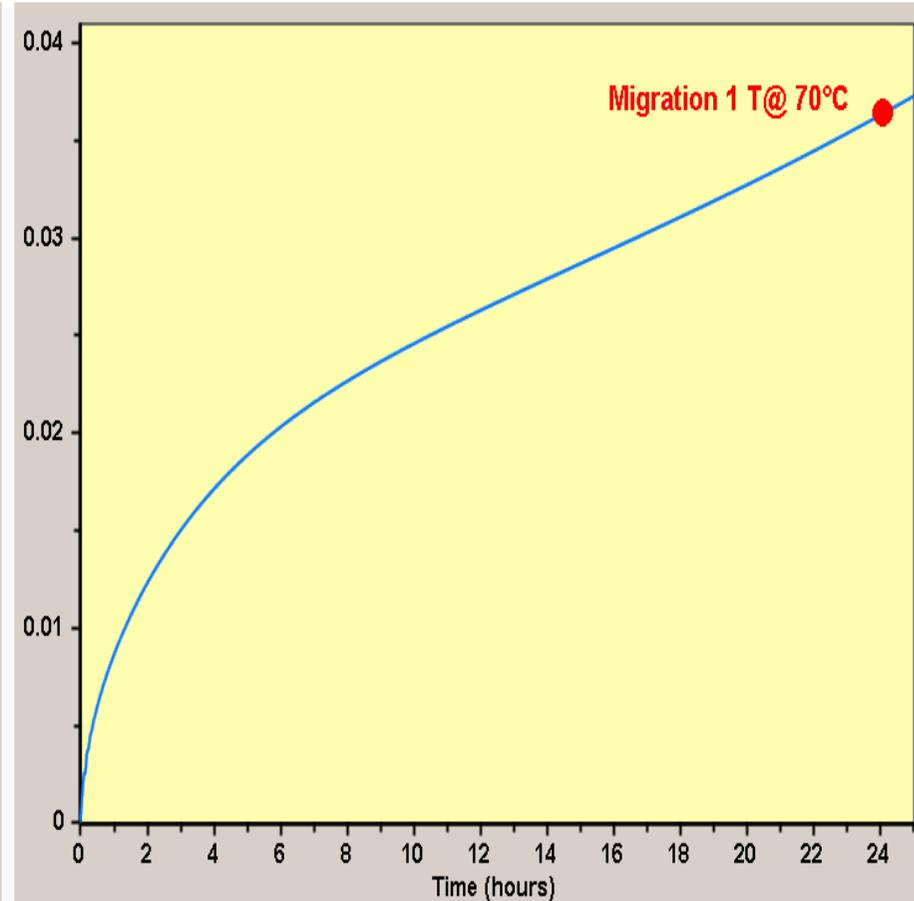


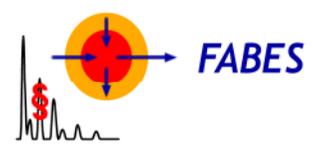
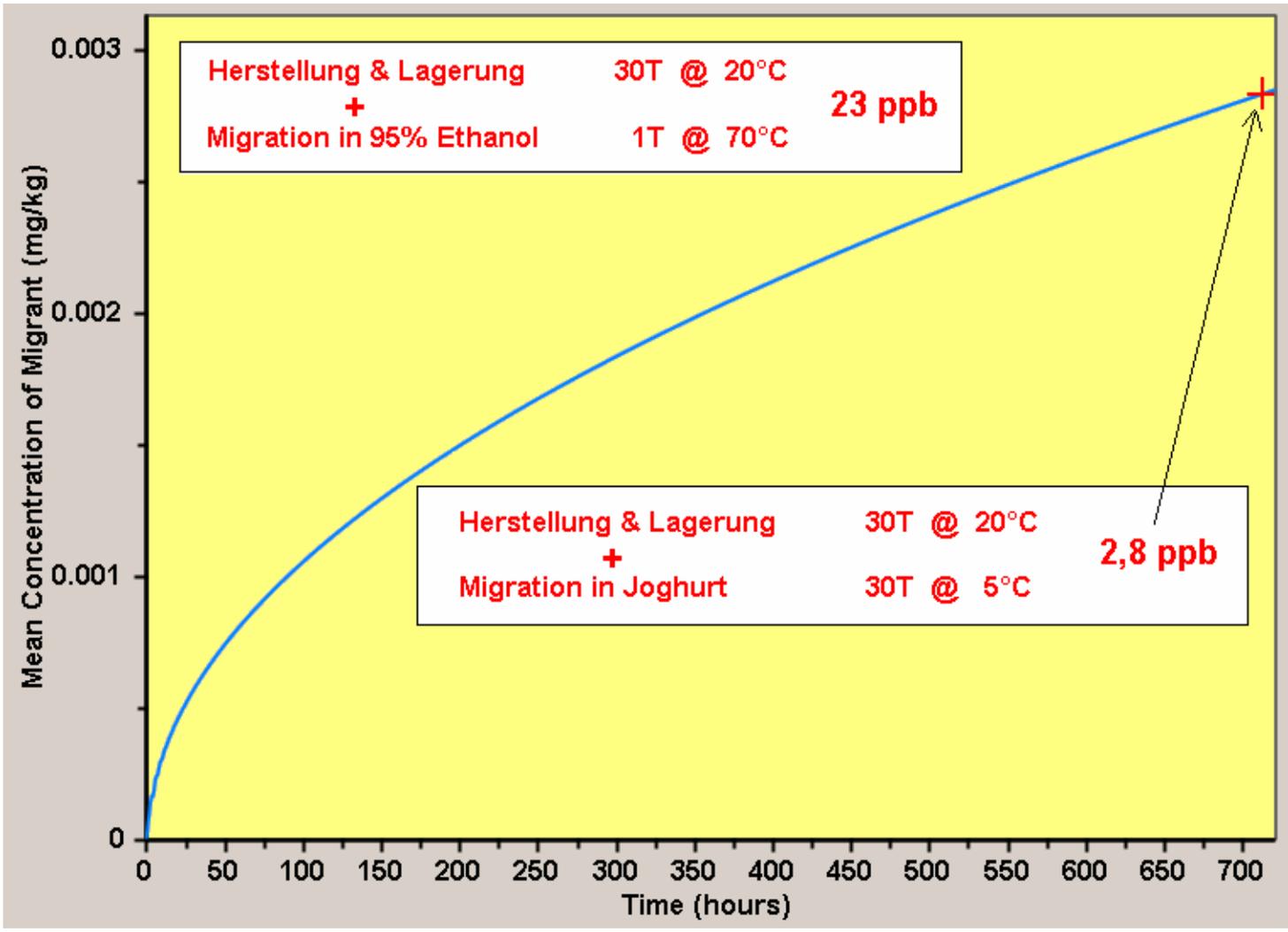
Migration aus PP-Becher in 95% Ethanol

freistehender Becher



gestapelte Becher





2007 . . .

Genauere Abschätzung von Diffusions- u. Verteilungskoeffizienten

Diffusionskoeffizient eines Additivs in Polyethylen

$$D_p = D_u \exp[w_{i,e} - 0.14w_{p,e}(14j+2)^{2/3} - 10.09 w_{j,e}^{2/3} RT_{m,p}/RT]$$

$$D_u = 1 \text{ m}^2/\text{s}$$

$$w_{i,e} = (1 + 2\pi/i)^{i/e}$$

$$i = (M_r - 2)/14$$

$$w_{p,e} = (1 + 2\pi/p)^{i/p}$$

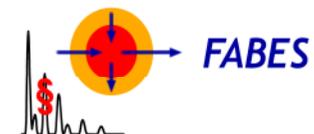
$$j = i^{1/3}$$

$$w_{j,e} = (1 + 2\pi/j)^{e/j}$$

$$p = (M_p/14)^{1/3}$$

M_p = relative Molekülmasse der Polymermatrix

$T_{m,p}$ = Schmelzpunkt der Polymermatrix

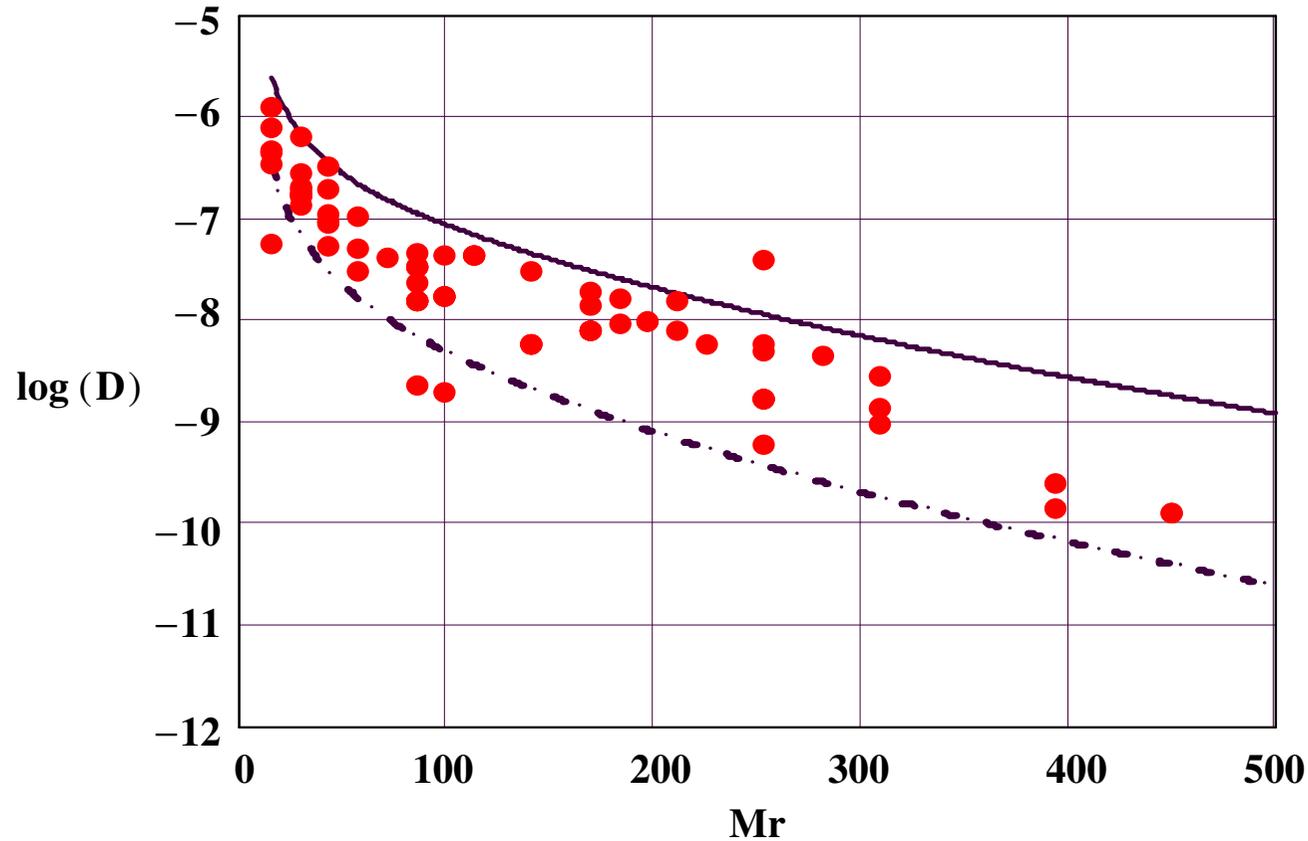


2007 . . .

Diffusionskoeffizienten D_p (cm^2/s) von Alkanen in LDPE bei 40°C

$T_{m,P} = 100^\circ\text{C}$, $M_{r,P} = 5000$ _____

$T_{m,P} = 110^\circ\text{C}$, $M_{r,P} = 50.000$ - - - - -



2007 . . .

Diffusionskoeffizient eines Additivs in einem Polymer

$$D_p = D_u \exp[A_p + w_{i,e} - 0.14w_{p,e}(14j+2)^{2/3} - 10.09w_{j,e}^{2/3}RT_{m,p}/RT]$$

$$A_p = A_p' - \tau/T$$

polymerspezifisch

2007 . . .

Verteilungskoeffizient von a zwischen P und L

$$K_{P/L} = \frac{K_{G/L}(a)}{K_{G/P}(a)} = \frac{h_{L,a} \cdot \underline{V}_L}{h_{P,a} \cdot \underline{V}_P}$$

$$\log(h_i) = 9.4278 - \frac{2.8586}{\frac{w}{w_{i,e}} \cdot \frac{T}{T_{i,\infty}} + 0.015 - \frac{i}{0.036 \cdot i^2 + 100}}$$

$$w_{i,e} = (1 + 2\pi/i)^{i/e}$$

$$w = e^{2\pi/e}$$

$$T_{i,\infty} = 1036.2 \text{ K}$$

$$i = (M_r + W_a + G_a - 2)/14$$

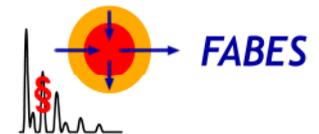
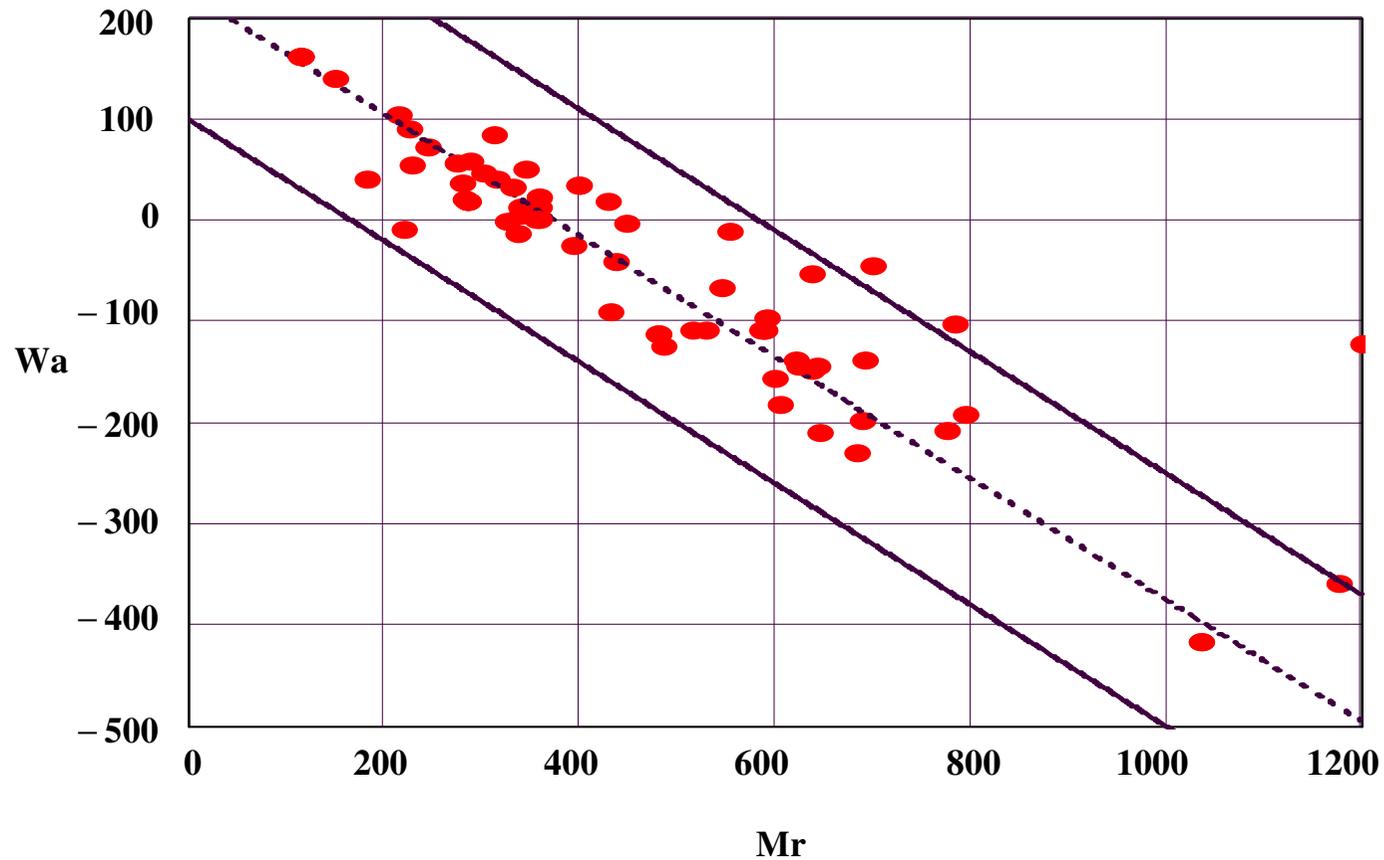


2007 . . .

W_a -Werte häufig verwendeter Additive

$$W_{a,\max} = 350 - 0.6 M_r$$

$$W_{a,\min} = 100 - 0.6 M_r$$

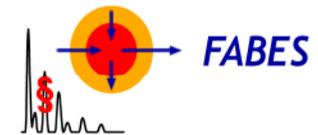
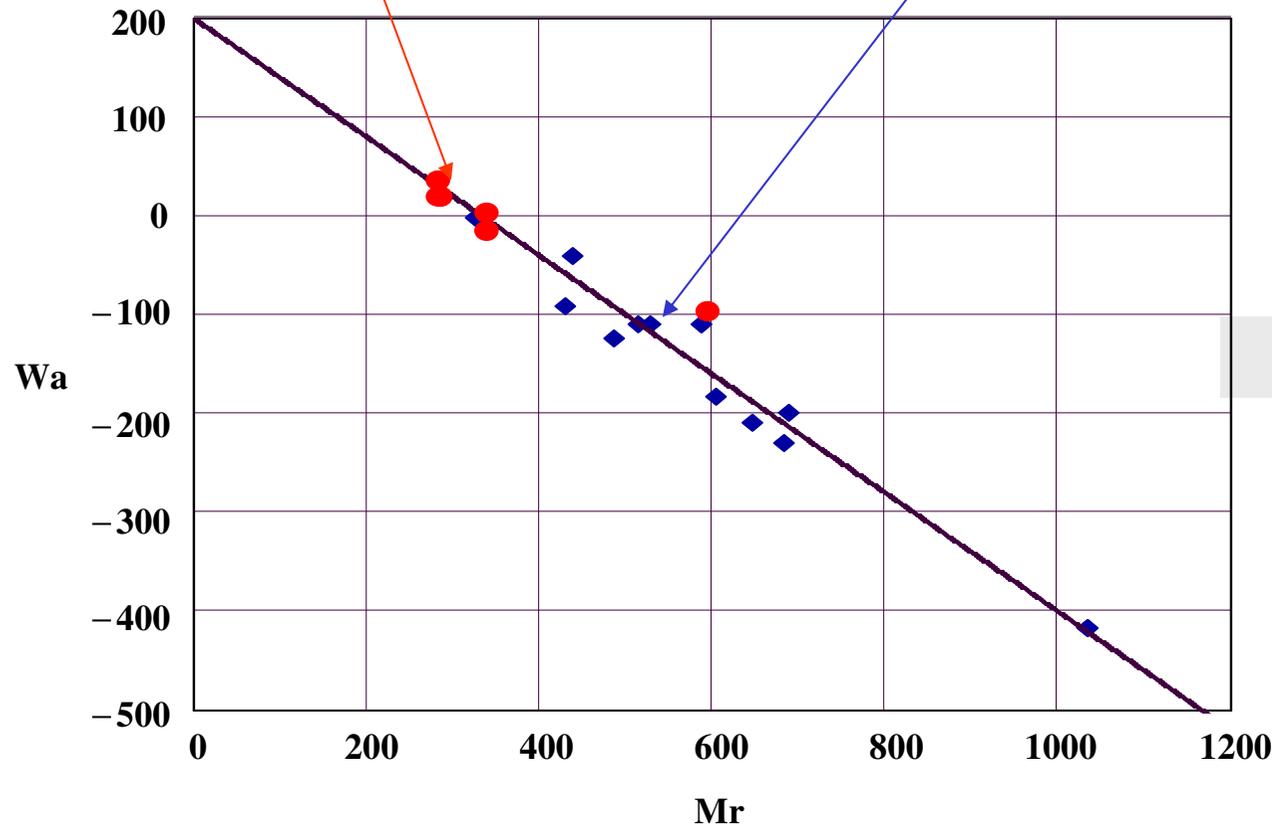


2007 . . .

W_a-Werte von Additiven mit ähnlichen Polaritäten

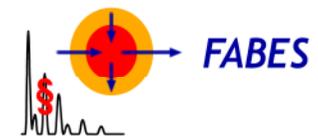
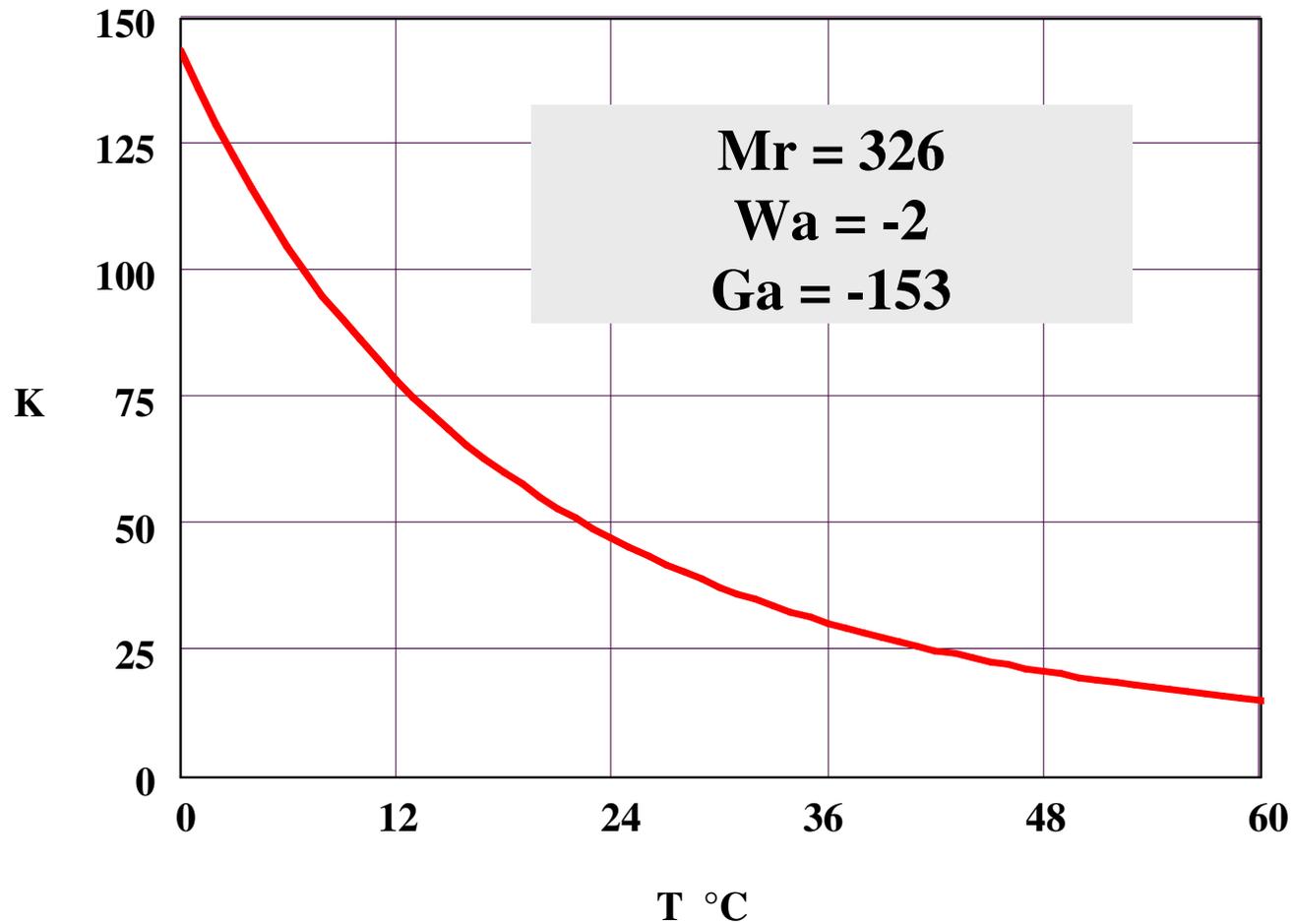
Antioxidantien mit langen aliphatischen Ketten und Phosphite

Amide lankettiger Fettsäuren



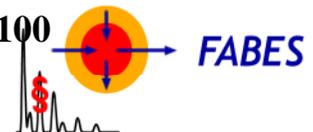
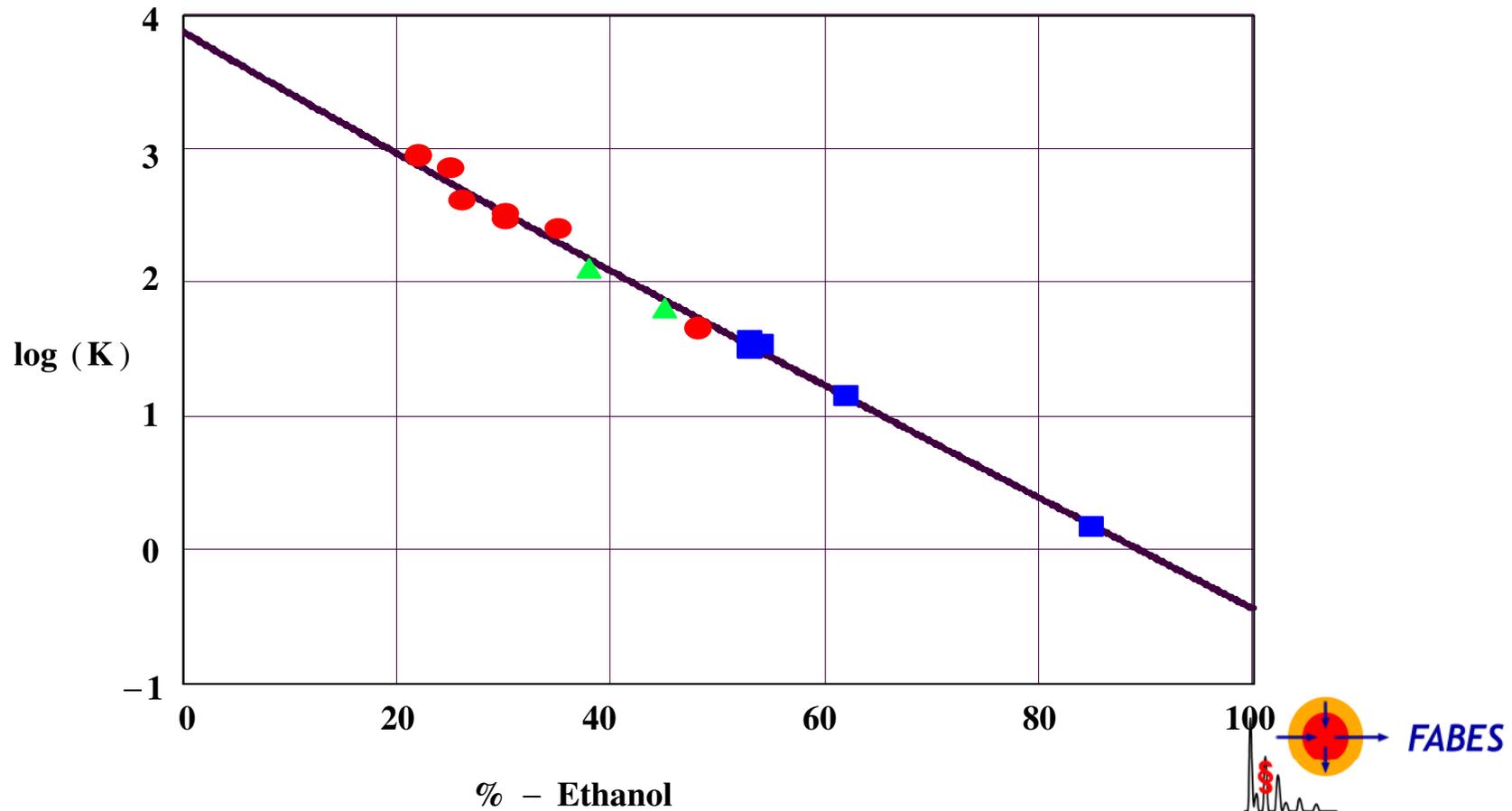
2007 . . .

Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_{P/L}$ von CHIMASORB 81 zwischen PE und 50-% Ethanol in Wasser



Verteilungskoeffizienten $K_{P/L}$ von CHIMASORB 81 zwischen PE und H₂O/Ethanol-Mischungen, sowie verschiedenen Lebensmitteln bei Raumtemperatur.

- $K_{P/L}$ als Funktion vom Ethanolgehalt (%);
- $K_{P/L}$ für Käse, Mayonnaise, Margarine und Schokolade;
- $K_{P/L}$ für Schweinefleisch mit Fettzusätzen zwischen 0-50 %;
- $K_{P/L}$ für Fruchtgetränke



2000 - 2004

 WILEY-VCH

Plastic Packaging Materials for Food

Barrier Function, Mass Transport,
Quality Assurance, and Legislation

edited by O.-G. Piringer
and A. L. Baner



食品用塑料包装材料

阻隔功能、传质、品质保证和立法

[德] O. G. 皮林格 主编
[美] A. L. 巴纳 译
范家起 张玉霞 译



 化学工业出版社
材料科学与工程出版中心





2007

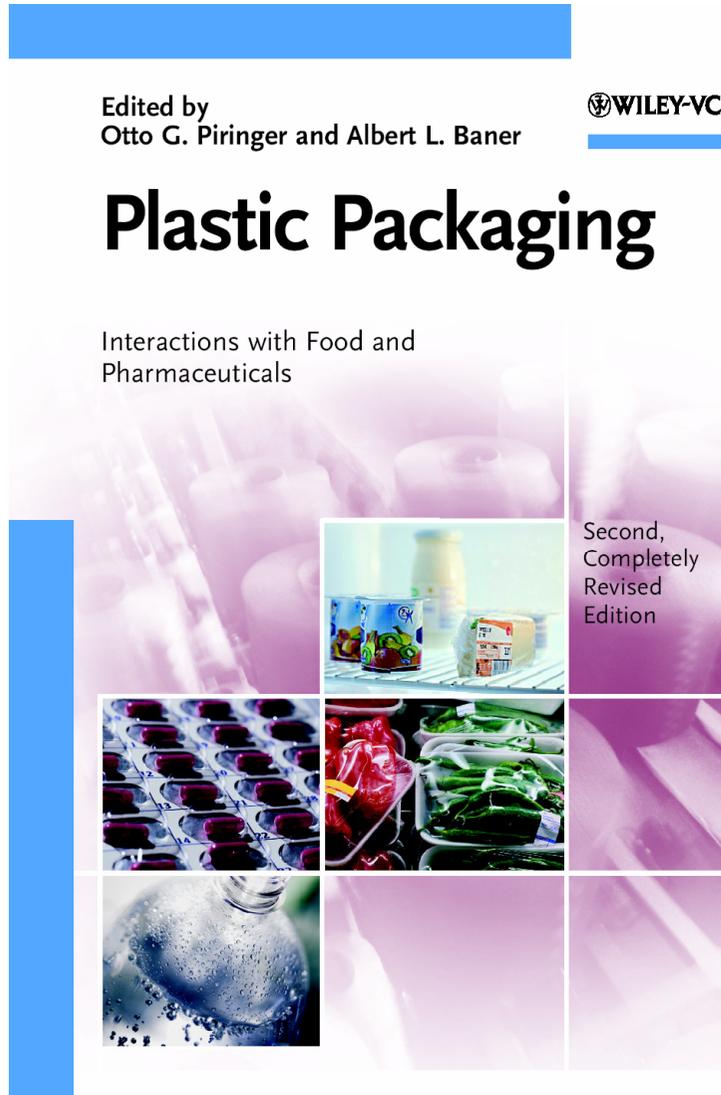
Edited by
Otto G. Piringer and Albert L. Baner

 WILEY-VCH

Plastic Packaging

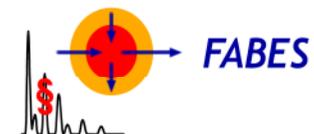
Interactions with Food and
Pharmaceuticals

Second,
Completely
Revised
Edition



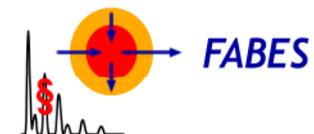
Erläuterungen von Dr. Piringer zu den einzelnen Darstellungen seiner Präsentation (1. Teil):

- 1. Vortragstitel**
- 2. Der Rückblick auf 50 Jahre Aktivität zum Thema bringt viele Namen in Erinnerung. Darum dieses Motto.**
- 3. 1956 gab es bereits eine Fülle analytischer Lösungen der Diffusionsgleichung die ihrerseits damals schon 100 Jahre alt war. Für diese Lösungen waren lediglich Werte für die Diffusions- und Verteilungskoeffizienten der untersuchten Stoffe notwendig. Es gab jedoch noch nicht einmal eine klare Formulierung des Problems von Stoffübergängen aus Kunststoffen in Lebensmittel, also der Migration als Maß für Qualität und Verbraucherschutz.**
- 4. Vor genau 50 Jahren formulierte Frau Dr. Robinson in zwei Veröffentlichungen die Forderungen die wir heute im Artikel 3 der Rahmenverordnung 1935/2004/EG und in den Kunststoffrichtlinien wieder finden. Mit Frau Robinson eröffne ich die Reihe der „Geister“ die in den darauf folgenden Jahren auf diesem Gebiet gewirkt haben und in mehr oder weniger engem Kontakt mit der Kunststoffkommission in Verbindung waren.**
- 5. 15 Jahre später gab es bereits eine rege internationale Aktivität auf dem Gebiet der analytischen Methoden zur Migrationsmessung, mit entsprechenden Symposien.**
- 6. Nach weiteren 5 Jahren wurden bereits ausgefeilte Spurenanalysen von toxikologisch relevanten Restmonomeren veröffentlicht und deren Migrationskinetik untersucht. Daraus konnten bereits genaue Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.**
- 7. Vor fast 30 Jahren veröffentlichte Franz Rudolph von Unilever ein komplexes theoretisches Modell über die Diffusionsvorgänge in Weich-PVC in Kontakt mit Fetten.**
- 8. In den folgenden Jahren wurden sehr viele Messungen von Diffusionsprozessen in verschiedenen Kunststoff/Öl-Systemen durchgeführt. Der Stofftransport in Polyolefinen war jedoch wesentlich einfacher zu erklären als bei Weich-PVC.**
- 9. Zur gleichen Zeit wurden systematische Messungen mit der Radio-Tracer-Methode in den USA durchgeführt.**



Erläuterungen von Dr. Piringer zu den einzelnen Darstellungen seiner Präsentation (2. Teil):

- 10. Trotz umfangreicher experimenteller Arbeiten über Migration, benötigte man angesichts der Vielfalt von Additiven praktikable Abschätzverfahren für Diffusions- und Verteilungskoeffizienten um das gesammelte Material an Daten systematisch zu nutzen.**
- 11. In einer EG-Arbeitsgruppe der Kuko wurden Daten gesammelt und theoretische Ansätze zu Korrelationen zwischen SML- und QM-Werten erarbeitet.**
- 12. Ähnliche einfache Abschätzungen von D-Werten wurden von der FDA veröffentlicht.**
- 13. Als Ergebnis der EG-AG der Kuko und Anregungen bei Diskussionen auf ILSI- und PIRA-Symposien in Budapest und Prag wurde schließlich das EU-Projekt „Modelling“ bewilligt.**
- 14. Ein Ergebnis dieser Aktivitäten war das Rechenprogramm MIGRATEST Lite.**
- 15. Das anwenderfreundliche Rechenprogramm war für Monofolien und Flüssigkeiten entwickelt und basierte auf analytischen Lösungen der Diffusionsgleichung.**
- 16. Für Mehrschichtverbunde und feste Lebensmittel war eine völlige Neuentwicklung mit numerischen Lösungen der Diffusionsgleichung notwendig.**
- 17. Ein anwenderfreundliches Rechenprogramm ist jedoch sehr komplex im Aufbau.**
- 18. Es können nun Konzentrationsprofile von Migranten im Lebensmittel berechnet werden.**
- 19. Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Modellierung ist das so genannte „unsichtbare Abklatschproblem“ oder set-off bei bedruckten Folienrollen und gestapelten Bechern.**
- 20. Es können die Konzentrationsprofile der Migranten in der Kontaktschicht zum Lebensmittel berechnet werden.**
- 21. Die zeitabhängigen Konzentrationskurven der Migranten sind bei freistehenden und gestapelten Bechern unterschiedlich.**
- 22. Es ist eine Abschätzung der maximalen Belastung eines Lebensmittels mit einem Migranten und dadurch eine Qualitätssicherung ohne aufwendige Messungen möglich.**



Erläuterungen von Dr. Piringer zu den einzelnen Darstellungen seiner Präsentation (3. Teil):

23. Zum gegenwärtigen Stand der Abschätzung von Diffusions- und Verteilungskoeffizienten liegen folgende Ergebnisse vor: es gibt eine rein theoretische Methode zur Abschätzung von D-Werten von Alkanen in Polyolefinen. Die n-Alkane bilden das Rückgrat und die Referenzgruppe.
24. Zur Berechnung der D-Werte benötigt man nur M_r , M_P , T_m und T .
25. Für ein beliebiges Polymer benötigt man einen zusätzlichen Wert eines spezifischen Matrixparameters der experimentell bestimmt werden muss.
26. Die n-Alkane bilden auch das Rückgrat und Bezugsreihe für die Abschätzung von Verteilungskoeffizienten. Es wird der Henry-Koeffizient als Dampfdruck eines fiktiven n-Alkans mit i C-Atomen berechnet. Dabei resultiert i aus der Summe von M_r , einem Strukturinkrementen W_a für die Wechselwirkung polarer und/oder sterisch gehinderter Strukturen und einem Strukturinkrement G_a für die Wechselwirkung der Komponente a mit dem Lösungsmittel.
27. Die W_a -Werte der Additive mit sehr unterschiedlichen Strukturen liegen innerhalb von linear mit der Masse abnehmbaren Grenzen.
28. Verbindungsklassen mit ähnlichen Strukturmerkmalen können mit linearen Gleichungen zusammengefasst werden.
29. Der Verteilungskoeffizient ist stark abhängig von der Temperatur.
30. Die Verteilungskoeffizienten eines Migrantens zwischen PE und verschiedenen Lebensmitteln können mit KP/L-Werten zwischen PE und verschiedenen Mischungen aus Ethanol und Wasser korreliert werden.
31. Die bis 2000 erzielten Ergebnisse sind in den Büchern (englisch und hoch-chinesisch) behandelt.
32. Die neuesten Ergebnisse sind detailliert in der zweiten Auflage des Buches im WILEY-VCH Verlag beschrieben.

