

Undersøgelse af PEX rør til drikkevandsbrug

Line Mørkebjerg Nielsen, Inger Asp Fuglsang
og Erling V. Fischer
NIRAS Rådgivende Ingeniører og Planlæggere A/S

Nis Hansen
Eurofins Danmark A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	15
1.1 BAGGRUND	15
1.2 FORMÅL	15
1.3 AFGRÆNSNING	15
2 UNDERSØGELSESPROGRAM	17
2.1 RØRTYPER	17
2.2 MIGRATIONSTEST	18
2.3 FELTUNDERSØGELSE	19
3 ANALYSEPROGRAM	23
3.1 GENERELT OMFANG	23
3.1.1 <i>Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter</i>	23
3.1.2 <i>Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen</i>	24
3.1.3 <i>Chloroform</i>	24
3.1.4 <i>NVOC (ikke flygtigt organisk kulstof)</i>	24
3.2 ANALYSEMETODER	24
4 RESULTAT AF LABORATORIETEST	27
4.1 NEDBRYDNINGSPRODUKTER FRA ANTIOXIDANTER	27
4.2 VANDOPLØSELIGE STOFFER FRA KRYDSBINDINGSPROCESSEN	30
4.3 CHLOROFORM	31
4.4 NVOC (IKKE FLYGTIGT ORGANISK STOF)	31
5 RESULTAT AF FELTUNDERSØGELSEN	33
5.1 NEDBRYDNINGSPRODUKTER FRA ANTIOXIDANTER	33
5.2 VANDOPLØSELIGE STOFFER FRA KRYDSBINDINGSPROCESSEN	35
5.3 NVOC	35
5.4 REFERENCEPRØVER	35
6 DISKUSSION	37
6.1 AFSMITNINGEN	37
6.1.1 <i>Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter</i>	37
6.1.2 <i>Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen</i>	39
6.1.3 <i>NVOC</i>	39
6.2 TIDLIGERE UNDERSØGELSER	40
6.3 SAMMENLIGNING AF LABORATORIETEST OG FELTUNDERSØGELSE	41
7 KONKLUSION	43
8 REFERENCER	45

Bilag

Bilag A: Mærkning på PEX-rør	s. 47
Bilag B: Analyseresultater	s. 51
Bilag C: Beregning af fluks	s. 55
Bilag D: Analysemetoder ved forundersøgelsen	s. 61
Bilag E: Analyseresultater fra forundersøgelsen	s. 67
Bilag F: Migration fra forskellige rørtyper	s. 72

Forord

Denne rapport er en beskrivelse af resultater af laboratorie- og feltundersøgelser af afsmitning fra PEX-rør til drikkevand.

Baggrunden for undersøgelsen er, at Miljøstyrelsen i 2005 gennemførte en undersøgelse af den faktiske afsmitning til drikkevandet fra det eksisterende vandledningsnet af plastrør af typerne PE- og PVC-rør, samt en sammenligning med afsmitning fra nye plastrør. Denne undersøgelse er afrapporteret i "Feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør" Miljøprojekt nr. 1049/2005.

Parallelt hermed blev der foretaget en indledende laboratorieundersøgelse på 2 typer PEX-rør, der anvendes som fordelingsledninger inde i bygninger. På baggrund af resultaterne af denne indledende undersøgelse blev det besluttet, at der skulle iværksættes en større laboratorie- og feltundersøgelse af PEX-rør, for at få et bedre kendskab til disse. Resultatet af disse indledende undersøgelser er medtaget i denne rapport.

Der skal rettes en tak til Wavin, Uponor, Roth og Golan for levering af rørstykker til laboratorietesten. Desuden skal der rettes en tak til alle de grundejere, lejere samt VVS-firmaer, der har gjort det muligt at gennemføre undersøgelsen.

Projektet har været delt op i en rådgivnings- og en projektstyringsdel samt en analysedel. NIRAS har udført rådgivnings- og projektstyringsdelen og Eurofins A/S har udført analysedelen.

I tilknytning til projektets gennemførelse har der været nedsat en følgegruppe bestående af:

Susanne Rasmussen	Miljøstyrelsen, Vand
Katerina R. Hantzi	Miljøstyrelsen, Vand
Christina Ihlemann	Miljøstyrelsen, Kemikalier
Lars Hoving	Uponor Wirsbo
Ove Nielsen	Erhvervs- og Byggestyrelsen
Lars Blom	Plastindustrien i Danmark
Bo Lindhardt	Gentofte Kommune repræsentant for
DANVA	

Følgegruppen har deltaget i tilrettelæggelsen af undersøgelsen.

Rapporten er udarbejdet af Line Mørkebjerg Nielsen, Inger Asp Fuglsang samt Erling V. Fischer, alle fra NIRAS, samt Nis Hansen fra Eurofins A/S.

Sammenfatning

Miljøstyrelsen gennemførte i 2005 en feltundersøgelse af den faktiske afsmitning fra det eksisterende vandledningsnet af PE- og PVC-rør, samt en sammenligning med afsmitning fra nye rør. Denne undersøgelse er afrapporteret i "Feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør" Miljøprojekt nr. 1049/2005.

Parallelt hermed blev der foretaget en indledende laboratorieundersøgelse på 2 typer PEX-rør, der anvendes som fordelingsledninger inde i bygninger. På baggrund af resultaterne af denne indledende undersøgelse blev det besluttet, at der skulle iværksættes en større laboratorie- og feltundersøgelse af PEX-rør, for at få et bedre kendskab til disse.

Undersøgelsen har omfattet vandprøver udtaget på 6 forskellige lokaliteter (ejendomme og institutioner), hvor forskellige typer og fabrikater af PEX-rør er installeret og anvendes som fordelingsledninger til koldtvandsforsyningen.

For at kunne relatere ovennævnte feltmålinger af den faktiske afsmitning til afsmitningen fra nye rør er der udført laboratorietest (migrationstest) på nye rør af de fabrikater, der anvendes i husinstallationerne samt på yderligere en ny rørtype, Alupex.

Laboratorietesten

Ved laboratorietesten fyldes PEX-rørene med testvand, der står i rørene 3x3 døgn ved 23°C, kaldet 1., 2. og 3. ekstraktion. Herefter blev der udført en test med 8 timers opholdstid, kaldet 4. ekstraktion.

Resultaterne af de gennemførte laboratorietest (migrationstest) af 7 rørfabrikater viser, at der kan måles en afgivelse af **nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter**, som er tilsat PEX-rør. Der blev fundet 6 af 10 nedbrydningsprodukter i koncentrationer, som overstiger detektionsgrænsen. Generelt er koncentrationen mindre i 3. ekstrakt end i 1. ekstrakt.

De højeste koncentrationer (over 1 µg/l) er ved 3. ekstraktion konstateret for stofferne:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III), der blev fundet i prøver fra 5 af rørene i koncentrationer mellem 0,5 og 12 µg/l.
- 2,4-di-tert-butylphenol (IV), der blev fundet i prøver fra 2 rør i koncentrationer mellem 0,07 og 1,2 µg/l.
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (VI), der blev fundet i prøver fra alle 7 rør i koncentrationer mellem 0,05 og 1,5 µg/l.
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion (VIII), der blev fundet i prøver fra 5 rør i koncentrationer mellem 1,7 og 33 µg/l.
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat (IX), der blev fundet i prøver fra 2 rør i koncentrationer mellem 1,1 og 1,6 µg/l.

Ved laboratorietesten blev der i 6 ud af 7 rør målt **MTBE**-koncentrationer i 3. ekstrakt mellem 0,042 og 0,37 µg/l. I prøverne fra et enkelt fabrikat er der dog

målt koncentrationer på henholdsvis 47 µg/l ved 1. ekstraktion, 12 µg/l ved 3. ekstraktion og 5,1 µg/l ved 4. ekstraktion.

Afgivelsen af **NVOC** er ved laboratorietesten målt fra under detektionsgrænsen på 0,1 mg/l til 5,1 mg/l. Afgivelsen af NVOC må ikke være mere end 0,3 mg/l i den 3. ekstraktion, jf. Den danske VA-godkendelsesordning for plastrør. To fabrikater af PEX-rør overstiger denne grænse, idet afgivelsen af NVOC i 3. ekstraktion er målt til henholdsvis 0,4 og 3,5 mg/l.

Feltundersøgelsen

For at belyse den faktiske afsmitning i husinstallationerne er der som omtalt gennemført prøvetagning og analyse på 6 lokaliteter. Feltundersøgelsen viste, at der på 4 af disse 6 lokaliteter er registreret lave koncentrationer af **nedbrydningsprodukter fra antioxidanter** (koncentrationer på mellem 0,05 og 2,9 µg/l). Disse prøver er udtaget om morgenen efter en periode uden forbrug på minimum 8 timer den forudgående aften og nat.

Der er ved analysen fundet 3 ud af 10 nedbrydningsprodukter fra antioxidanter:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III), der blev fundet på 4 lokaliteter i koncentrationer på mellem 0,28-2,9 µg/l.
- 2,4-di-tert-butylphenol (IV), der blev fundet på en enkelt lokalitet i en koncentration på 0,06 µg/l, hvilket er meget tæt på detektionsgrænsen.
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion (VIII), der blev fundet på to lokaliteter i koncentrationer på 0,05 og 0,09 µg/l, hvilket er henholdsvis lig med og meget tæt på detektionsgrænsen.

Disse 3 nedbrydningsprodukter er også påvist ved laboratorietesten, jf. ovennævnte.

Feltundersøgelsen viser, at der i vandprøver fra 3 ud af 6 lokaliteter kan måles lave koncentrationer af **MTBE** på 0,02-0,33 µg/l. I alle feltmålingerne var koncentrationen dog under drikkevandskvalitetskravet for MTBE på 5 µg/l.

Ved feltundersøgelsen ses der ved 2 ud af 6 lokaliteter en stigning i **NVOC**-koncentrationen fra indgangen til ejendommen (referenceprøven) og til taphanen. Det er vanskeligt at afgøre, om en ændring af NVOC skyldes afsmitning fra plastrør eller en variation i vandkvaliteten fra vandværket.

Konklusion

Undersøgelsen viser, at afsmitningen fra PEX-rørene er betydelig mindre ved feltundersøgelsen end ved laboratorietesten.

Den forholdsvis store afgivelse af nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter, der blev påvist i laboratorietesten, blev ikke bekræftet i vandprøver fra de eksisterende husinstallationer.

Samme tendens ses for de øvrige analyseparametre af interesse – MTBE og NVOC. For MTBE er der ved laboratorietesten generelt påvist indhold af MTBE over detektionsniveau, men under drikkevandskvalitetskravet. For NVOC er der ved laboratorietesten indikationer på, at afgivelsen af NVOC er større end det tilladelige, jf. VA-godkendelsesordningen. På baggrund af feltundersøgelsen er der dog ikke basis for at konkludere, at afgivelsen af NVOC er over det tilladelige niveau.

Prøverne udtaget ved feltundersøgelsen har haft en opholdstid på ca. 8 timer. Dette er omtrentlig den samme opholdstid, der blev benyttet ved den sidste ekstraktion (4. ekstraktion) ved laboratorietesten. Afgivelsen burde derfor umiddelbart være af samme størrelsesorden, men var trods dette væsentlig lavere i feltundersøgelsen.

Denne forskel kan skyldes, at der er en forskel i rørenes alder. I laboratorietesten blev der testet helt nye PEX-rør, mens rørene i feltundersøgelsen havde været i brug i 1-3 år, hvorfor afsmitningen må forventes at være mindre.

Undersøgelsen viser også, at der er forskel i afsmitningen af nedbrydningsprodukter fra de tilsatte antioxidant i de forskellige rørstykker. Undersøgelsen er dog for begrænset til at kunne konkludere, om forskellen kan tilskrives det enkelte rør. Noget tyder dog på, at afsmitningen fra PEX-a rørene generelt er mindre end afsmitningen fra PEX-c rørene ved laboratorietestene.

Generelt vurderes det, at de i feltundersøgelsen undersøgte PEX-rør (mellem 9 og 16 meter) er længere end de rør, der normalt anvendes til fordelingsledninger. I forbindelse med planlægningen af feltundersøgelsen var det vanskeligt at finde ejendomme, der havde installeret PEX-rør med de undersøgte længder. Det vurderes derfor, at de gennemførte feltundersøgelser skal betragtes som konservative.

Summary and conclusions

In 2005, the Danish Environmental Protection Agency performed a field investigation of actual leaching of contaminants from the existing water supply system made of PE and PVC pipes, and compared the results with leaching tests on new pipes. This investigation was reported in “Field investigation of the plastic drinking water supply pipes”, Environmental project No. 1049/2005.

In parallel to the above investigations, a preliminary lab investigation of 2 types of PEX pipes used as internal distribution pipes in buildings was carried out. On the basis of the results of this preliminary investigation, it was decided to carry out larger scale lab and field investigations of PEX pipes in order to achieve more thorough knowledge of these.

The investigation comprised water sampling at six different sites (residential and institutions) at which PEX pipes of different types and from different manufacturers were installed and used as distribution pipes for the cold-water supply.

In order to relate the above field investigations of actual contaminant leaching to results of investigations of leaching from new pipes, lab-tests (migration tests) on new pipes of the type used in the residential installations and on another new type of pipe, Alupex, were performed.

Laboratory test

In the lab test, the PEX pipes were filled with test water at 23 degrees C for three days and then replaced twice after a period of three days, so that the leaching test comprises three repeats called 1st, 2nd and 3rd extraction. Hereafter, a test with an eight-hour retention time, called the 4th extraction, was performed.

The results of the lab tests (migration tests) of the seven types of pipes demonstrated leaching of the degradation products from the antioxidants added to the PEX pipes. Out of ten possible degradation products, six were found in concentrations above the detection level. Generally, concentrations are lower in the 3rd extract than in the 1st extract.

Concentrations above 1 µg/l in the 3rd extraction were found for the following components:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone (III) found in the leachate from five pipes in concentrations between 0.5 and 12 µg/l.
- 2,4-di-tert-butylphenol (IV) found in the leachate from two pipes in concentrations between 0.07 and 1.2 µg/l.
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde (VI) found in the leachate from all seven pipes in concentrations between 0.05 and 1.5 µg/l.
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dione (VIII) found in the leachate from five pipes in concentrations between 1.7 and 33 µg/l.

- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoate (IX) found in the leachate from two pipes in concentrations between 1.1 and 1.6 µg/l.

In six out of seven pipes, MTBE concentrations from between 0.042 and 0.37 µg/l were measured in the 3rd extract. However, in the leachate from one of the pipe types, concentrations of 47 µg/l in 1st extraction, 12 µg/l in the 3rd extraction, and 5.1 µg/l in the 4th extraction were measured.

During the lab test, the level of NVOC in the leachates ranged from below the detection level of 0.1 mg/l up to 5.1 mg/l. In accordance with “Den danske VA-godkendelsesordning for plastrør” (The Danish approval standard for plastic pipes), the release of NVOC must not exceed 0.3 mg/l in the 3rd extraction in leaching tests. Two types of PEX pipes exceed this limit in that the release of NVOC in the 3rd extraction was 0.4 and 3.5 mg/l, respectively.

Field investigation

To examine the actual leaching from residential installations, sampling and analysis of water samples were carried out at six sites. The field investigation showed that at four of the six sites, there were low concentrations of degradation products from antioxidants (concentrations from 0.05 to 2.9 µg/l) in water samples. These water samples were taken in the morning after a minimum eight--hour period with no consumption the previous evening and night.

The water analyses demonstrated the presence of three out of ten degradation products from antioxidants as follows:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone (III) found at four sites in concentrations between 0.28 and 2.9 µg/l.
- 2,4-di-tert-butylphenol (IV) found at only one site in a concentration of 0.06 µg/l, which is close to the detection level.
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dione (VIII) found at two sites in concentrations of 0.05 and 0.09 µg/l, which is equal to and very close to the detection level.

The above degradation products were also found in the lab tests as noted above.

The field investigation also demonstrated that in water samples from three out of six sites, low concentrations of MTBE of 0.02 – 0.33 µg/l could be measured. In all field measurements, the concentrations were, however, below the drinking water criteria for MTBE at 5 µg/l.

In two out of six sites in the field investigation, the NVOC concentration in water samples at the tapping cock were slightly higher than for water samples entering the property (reference sample). It is uncertain if the difference in the NVOC content is due to contamination from the PEX pipes or variation in the quality of the water from the waterworks.

Conclusion

The investigation shows that the contamination from the PEX pipes is much less in the field investigation than found in the lab test.

The comparatively large release of degradation products from the antioxidants found in the lab test was not confirmed in the water samples from the existing residential installations.

The same tendency was seen for the other analytical parameters of interest – MTBE and NVOC. For MTBE, the lab-test showed a general content of MTBE above detection level, but below the drinking water criteria. For NVOC, the lab-test showed a larger release of NVOC than permitted by the approval standards for plastic pipes. However, on basis of the field investigation, there is no basis for concluding that the release of NVOC is above the permitted level.

The samples taken in the field investigation had a retention time of approx. eight hours. This is approximately the retention time used for the last extraction (4th extraction) in the lab-test. The release should therefore be the same magnitude, but in fact it was considerably lower in the field investigation.

This difference might be due to the difference in the pipes' age. In the lab test, the pipes tested were completely new PEX pipes, while the pipes tested in the field investigation had been in use for 1-3 years, and therefore the release from these pipes is likely to be less.

The investigation also shows a difference in the release of antioxidant degradation products from different pipes. However, the investigation is too limited to be able to conclude whether the difference can be related to the individual pipe type. There are, however, indications that the release from the PEX-a pipes is in general less than the release from the PEX-c pipes tested in the lab-tests.

Generally, the PEX pipes (between 9 and 16 metres) tested in the field investigation are assessed to be longer than the lengths of pipes normally used in residential housing. In the planning of the field investigation, it was difficult to find sites with PEX pipes of the lengths required for the tests, and therefore the field investigations should be regarded as conservative.

1 Indledning

1.1 Baggrund

Baggrunden for den gennemførte undersøgelse er, at Miljøstyrelsen i 2005 fik gennemført en feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør af PE og PVC, der anvendes til vandledningsnet i jord. Denne undersøgelse er afrapporteret i "Feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør" Miljøprojekt nr. 1049/2005 og kaldes i denne rapport for forundersøgelsen.

Parallelt hermed blev der foretaget en indledende laboratorieundersøgelse på 2 typer PEX-rør, der anvendes som fordelingsledninger inde i bygninger. På baggrund af resultaterne af denne indledende undersøgelse blev det besluttet, at der skulle iværksættes en større laboratorie- og feltundersøgelse af PEX-rør, for at få et bedre kendskab til disse.

1.2 Formål

Projektets hovedformål er at undersøge, i hvilket omfang PEX-rør, der benyttes til koldtvandforsyning i boliger og virksomheder, giver afsmitning af stoffer til drikkevandet ved tapstedet hos forbrugeren.

PEX-rør anvendes ikke som vandforsyningsledninger i jord, men udelukkende til fordelingsledninger i bygninger. PEX-rørene er fra midten af 80'erne anvendt til vandinstallationer i bygninger. Rørene er fremstillet af krydsbundet polyethylen.

1.3 Afgrænsning

Undersøgelserne har alene omfattet afsmitning fra PEX-rør, som anvendes til koldtvandforsyning i bygninger. Undersøgelsen er foretaget ved laboratorietest (migrationstest) samt ved feltmålinger på tapsteder i en række eksisterende ejendomme.

2 Undersøgelingsprogram

2.1 Rørtyper

Projektet omfatter en laboratorietest bestående af migrationstest på nye PEX-rør og en feltundersøgelse, hvor der er gennemført prøvetagning og analyse på drikkevand fra huse med eksisterende PEX-rørsinstallationer.

Det var ønsket at undersøge de mest anvendte rørtyper, således at undersøgelsesprogrammet skulle give den bredest mulige viden om afsmitningen fra PEX-rør.

Råvarer og fremstillingsprocessen for PEX-rør har indflydelse på afsmitningen i rørets levetid. De forskellige producenter benytter både forskellige råvarer og fremstillingsprocesser. For at få undersøgelsen så repræsentativ som mulig, er det valgt at undersøge rør fra de 4 producenter, der har de største markedsandele i Danmark, nemlig Uponor Wirsbo, Wavin, Roth og Golan.

Der findes tre fremstillingsmetoder for PEX-rør /1/:

Peroxid-metoden (a): Ved peroxid-metoden åbnes PE-kæderne gennem tilsætning af peroxid. Peroxiden spaltes ved høje temperaturer, hvorefter oxidationerne reagerer med brintioner fra PE-kæderne, der åbnes og danner indbyrdes bindinger mellem kulstofmolekylerne.

Silan-metoden (b): Ved Silan-metoden er basisproduktet polyethylen tilsat silan. Hertil tilsættes en katalysator for at accelerere krydsbindingshastigheden. Krydsbindingen sker ved, at der dannes Si-O-Si-bindinger.

Bestrålingsmetoden (c): Ved denne metode udnyttes energien fra en elektrisk strømkilde til at spalte PE-kæderne. Røret produceres ved almindelig ekstrudering, og bombarderes efterfølgende med elektroner. Krydsbindingen sker ved, at der dannes kulstofbindinger mellem de enkelte PE-molekyler. Metoden kræver ikke tilsætningsstoffer.

I bilag F er produktionsmetoderne uddybet nærmere.

Rørene produceret efter metode a benævnes PEX-a rør og rørene produceret efter metode b benævnes PEX-b rør osv.

Nærværende undersøgelse omfatter hovedsagelig PEX-a og PEX-c rør. Dette skyldes, at PEX-b rør bruges til varmeinstallationer.

Inden for rørtyperne PEX-a og PEX-c findes der rør kun til brugsvandsinstallationer (koldt og varmt vand) og rør, der kan bruges til både brugsvands- og varmeinstallationer (centralvarme). Undersøgelsen omfatter derfor også PEX-rør til såvel brugsvands- som varmeinstallationer, som er produceret med en iltspærre. Iltbarrieren hindrer luftens ilt i at trænge

igennem rørvæggen, hvilket er ønskeligt, idet et stort indhold af ilt i vandet kan medvirke til, at radiatorerne i centralvarmeinstallationerne korroderer.

Endelig omfatter undersøgelsesprogrammet også et Alupex-rør. Alupex-røret er velegnet til både brugsvands- og varmeinstallationer. Røret er et flerlagsrør, der består af et indvendigt og et udvendigt PE-rør med et mellemliggende lag af aluminium. Kombinationen af de to materialer gør Alupex-røret til et stærkt rør, der modstår høje tryk og temperaturer.

De meste anvendte dimensioner af PEX-rør er 15 mm og 18 mm, hvorfor disse dimensioner indgår i undersøgelsen sammen med det lidt mere sjældent anvendte 22 mm rør.

De rør, der er anvendt i undersøgelsen, er VA-godkendte, dvs. at de anvendte rørmaterialer skal være i overensstemmelse med gældende normer og standarder.

De rørtyper, der er undersøgt ved laborietesten (migrationstest), er vist i tabel 2.1. Mærkningen på rørene fra migrationstesten er gengivet i bilag A. Rørfabrikterne er anonymiseret i rapporten og fabrikatnavnene er ændret til A1-A3 for PEX-a rør og C1-C3 for PEX-c rør.

Tabel 2.1: Rørtyper til migrationstest.

Navn	Type	Anvendelse
A1	PEX-a	Brugsvand
A2	PEX-a	Brugsvand + varme
A3	PEX-a	Brugsvand
C1	PEX-c	Brugsvand + varme
C2	PEX-c	Brugsvand
C3	PEX-c	Brugsvand + varme
Alupex	Alupex	Brugsvand
Forundersøgelsen		
A1 (2005)	PEX-a	Brugsvand
C1 (2005)	PEX-c	Brugsvand + varme

Parallelt med forundersøgelsen /2/ blev der udført migrationstest på nye PEX-rør af samme type som A1 og C1. Resultaterne fra denne forundersøgelse er medtaget i nærværende rapport.

2.2 Migrationstest

Formålet med migrationstesten var at bestemme stofafgivelsen fra nye PEX-rør. Denne migrationstest (EN 12873-1) er den samme test, som anvendes i forbindelse med VA-godkendelse af plastrør /3/.

Migrationstesten er udført på nye PEX ø 18 mm rør, der er leveret fra leverandørerne Uponor Wirsbo, Wavin, Roth og Golan. Leverandørerne sendte 25 m rør af de udvalgte PEX-rørtyper til analyselaboratoriet. Rørene er produceret i perioden 2002-2006 og har siden da ligget på lager.

Rørene er blevet lukket med propper drejet ud i PTFE (Teflon). Der blev valgt teflon, fordi det var nødvendigt med en prop, der kunne holde tæt, og fordi teflon samtidig er et plastmateriale med lav afsmitning. I nogle tilfælde har det været nødvendigt at pakke med PTFE-tape for at opnå fuldstændig tæthed. Under selve migrationstesten blev rørene anbragt stående lodret, eller næsten lodret, i et klimastyret lokale ved en konstant temperatur på 23°C.

Der er fremstillet en blindprøve ved migration af en PTFE-prop i testvand (filtreret destilleret/ionbyttet vand).

Hver migrationstest bestod af følgende forbehandling af røret:

- Skylning med postevand i 60 min. med en flowhastighed på 1-3 m/min.
- Stillestående testvand i røret i 24 timer ved $23 \pm 2^\circ\text{C}$.
- Skylning med postevand i 60 min. med en flowhastighed på 1-3 m/min.
- Skylning med testvand i 2 min.

Herefter stod der vand i røret i 3x3 døgn ved en temperatur på $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Der er anvendt ca. 1,5 liter filtreret destilleret/ionbyttet vand, kaldet prøvevand. Opstillingen til migrationstest omfattede udelukkende den indvendige side af rørene. Der er analyseret på 1. og 3. ekstraktion samt på en blindprøve af vandet.

For også at teste resultater for kortere opholdstider, er der udover migrationstesten efter EN12873-1 udført en efterfølgende migrationstest med en kortere opholdstid på 8 timer, kaldet 4. ekstraktion. Formålet med den kortere opholdstid var at kunne relatere resultaterne til feltundersøgelsen, jf. afsnit 2.3.

2.3 Feltundersøgelse

Der er udvalgt 6 lokaliteter til feltundersøgelsen. Lokaliteterne er udvalgt i samarbejde med Wirsbo, Wavin, Roth, Golan og NIRAS. Der er udvalgt de samme rørtyper, som indgår i laboratorietesten, bortset fra Alupex-røret, der ikke er en af de mest solgte rørtyper.

Undersøgelserprogrammet omfattede både boliger og institutioner. Kravet til alderen på rørene var, at de skulle have været i brug i mindst et halvt år, for at afspejle den migration, der kan være i hele rørets levetid. Desuden vil der formentlig efter et halvt år være en mikrobiologisk balance i rørene. De undersøgte rør blev installeret i perioden 2003 til 2005.

Lokaliteterne er beskrevet i nedenstående tabel 2.2.

Tabel 2.2: Rørtyper til fel tundersøgelsen.

Rør nr.	Rørtype	Dimension	Længde	Bebyggelse	Beliggenhed	Anlagt år
A1	PEX-a	ø 22 mm	9 m	Børneinstitution	København	2003
A2	PEX-a	ø 18 mm	10-12 m	Bolig	Sydsjælland	2005
A3	PEX-a	ø 15 & 22 mm	5 & 4 m	Bolig	København	2005
C1	PEX-c	ø 22 mm	7-10 m	Bolig	Sønderjylland	2004
C2	PEX-c	ø 15 mm	14-16 m	Klubhus	Nordjylland	2005
C3	PEX-c	ø 15 mm	18 m	Bolig	Østjylland	2005

Der blev udtaget vandprøver ved Eurofins d. 6., 7. og 29. juni samt d. 10. juli 2006. Af analyse-mæssige årsager var der krav om, at der minimum skulle udtages 1,2 liter vand. Det er afgørende, at vandet, der analyseres, har stået i PEX-røret. Der var derfor et krav om, at PEX-rørenes længde svarede til minimum-prøvevolumet. Kravene til længderne af PEX-rørene i de enkelte bygninger er vist i tabel 2.3.

Tabel 2.3: Krav til længder af PEX-rør.

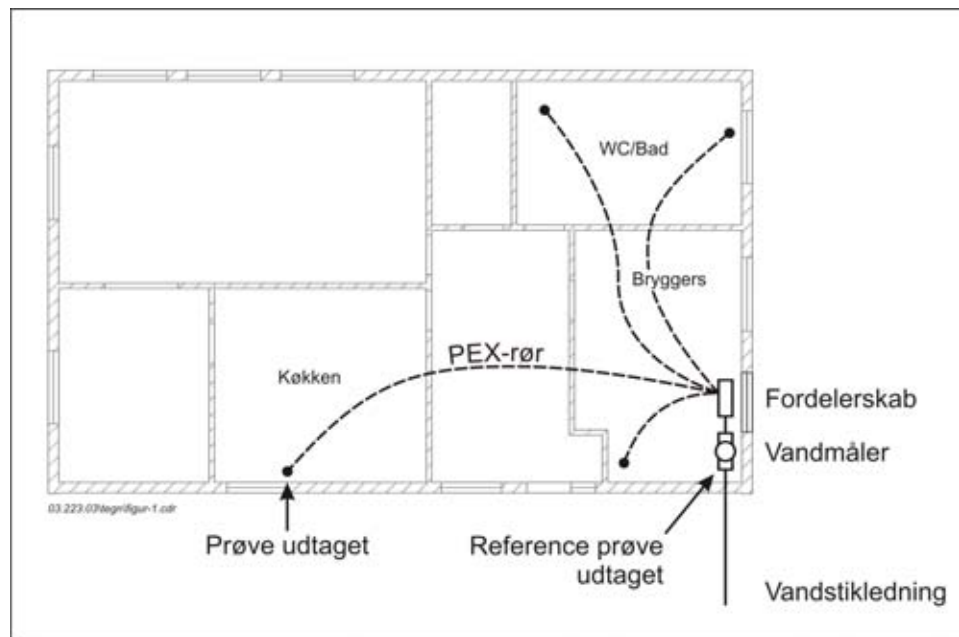
Dimension	Længder
ø 15 mm	15 m
ø 18 mm	9 m
ø 22 mm	6 m

Der er udtaget en vandprøve ved vandforsyningens indgang til huset, kaldet referenceprøven, samt én ved taphanen efter PEX-rørstrækningen, jf. figur 2.1.

Vandets temperatur ved taphanen i boligerne var 18-22°C og temperaturen i vandet ved indgangen til boligen var 13-14°C.

Der blev udtaget vandprøve ved taphanen efter PEX-rørstrækningen både morgen og eftermiddag for at undersøge vandet efter en periode uden forbrug og efter normalt forbrug. Der blev kun udtaget én referenceprøve om eftermiddagen. På en lokalitet blev referenceprøven af praktiske årsager dog udtaget om morgenen.

For at undgå at analysere på det vand, der havde stået i taphanen, blev der først tappet 1 dl vand, som blev hældt ud i vasken, hvorefter prøven blev udtaget. Referenceprøven blev udtaget efter et par minutters renskylning, svarende til en gennemskylning på ca. 10 liter vand, og repræsenterer dermed det indkomne vand fra vandværket.



Figur 2.1: Principskitse af PEX-rørsinstallationerne.

På alle lokaliteter blev der som nævnt udtaget vandprøver efter en periode uden forbrug (tidlig morgen) og efter normalt forbrug (eftermiddag). Beboerne havde inden prøveudtagning fået information om, at de ikke måtte bruge vand om natten og morgenen, før prøven blev udtaget. Beboerne var blevet bedt om at skrive ned, hvornår de sidst havde tappet vand aftenen før prøvetagningen. Derved var opholdstiden i rørene med rimelig sikkerhed kendt forud for prøvetagningen om morgenen, jf. tabel 2.4.

Opholdstiden henover natten var omkring 9 timer i boligerne. I den ene institution var der ikke brugt vand i omkring 14 timer før prøveudtagning. I den anden institution havde vandet stået over en weekend (ca. 83 timer), før prøven blev udtaget.

Tabel 2.4: Prøveudtagningstid og -sted.

Rør nr.	Rørtype	Tap-hane	Reference	Morgen	Opholdstid om natten	Eftermiddag
A1	PEX-a	Køkken/alrum	Kælderindgang ejendom	Kl. 6.50	14 timer	Kl. 15.15
A2	PEX-a	1.sal	Kælder	Kl. 6.50	9 timer	Kl. 15.30
A3	PEX-a	Køkken	Kælderindgang ejendom	Kl. 7.25	9 timer	Kl. 17.15
C1	PEX-c	Køkken	Ved vandmåler	Kl. 7.30	9 timer	Kl. 15.30
C2	PEX-c	WC	WC gamle bygning	Kl. 8.20	83 timer	Kl. 14.20
C3	PEX-c	Køkken og toilet	Ved vandmåler	Kl. 7.00	9 timer	Kl. 14.50

3 Analyseprogram

3.1 Generelt omfang

De stoffer, der potentielt kan afgives fra PEX-rør, er additiver eller deres nedbrydningsprodukter. PEX-rør tilsættes en række additiver for at opfylde de mange krav til kvaliteten af rørene, såsom styrke, stabilitet, bearbejdelighed og farve.

Der tilsættes stabilisatorer, der aktivt beskytter plasten mod nedbrydning og ældning i løbet af produktionen, oplagring eller brug. Hovedgruppen af stabilisatorer er antioxidanter, der hindrer eller forsinker oxidationen og spaltningen af polymerer og derved minimerer de skader, som ellers ville forringe plastens fysiske egenskaber. Når ilten reagerer med antioxidanterne, dannes nedbrydningsprodukter. Phenoler og phenollignende stoffer er nedbrydningsprodukter af de primære antioxidanter /1/.

Hjælpestoffer tilsættes for at lette rørproduktionen. Hjælpestoffer udgør en meget bred gruppe af stoffer, med meget forskellig funktion og kemisk sammensætning. PEX-rør tilsættes en række additiver for at skabe krydsbindinger ved dannelse af krydsbundet polyethylen (PEX).

Det er primært antioxidanterne og deres nedbrydningsprodukter, samt stoffer fra krydsbindingsprocessen, der er under mistanke for at give afsmitning fra PEX-rør. Analyseprogrammet for migrationstestene er derfor sammensat ud fra den eksisterende viden og indsamlede erfaringer fra andre undersøgelser af afsmitning af stoffer fra PEX-rør til drikkevand. Metoden og resultaterne fra analyserne af PEX-rørene i forundersøgelsen er beskrevet i bilag D og E. I bilag F er der beskrevet, hvilke stoffer, der kan migrere ud fra de forskellige typer af PEX-rør.

Analyseprogrammet er opdelt i følgende analysepakke:

- Phenolbaserede nedbrydningsprodukter fra antioxidanter
- Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen
- Specifikke flygtige stoffer
- Den samlede mængde af organiske stoffer (NVOC)

3.1.1 Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter

Analysepakken indeholdt nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter, der er tilsat PEX-rør. Der er analyseret for følgende stoffer:

Stof id. jf. /1/	Kemisk navn
I	4-ethylphenol
II	4-tert-butylphenol
III	2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon
IV	2,4-di-tert-butylphenol
V	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren
VI	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd
VII	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon
VIII	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion
IX	3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat
XI	4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)

3.1.2 Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen

Der er en række additiver, som primært anvendes i krydsbundne PE-rør, dvs. PEX-rør, og som omfatter følgende stoffer:

- 4-butoxy phenol
- 5-methyl-2-hexanon
- Methyl-tert-butyl ether (MTBE),
- Tert-butanol (2-methyl-2-propanol)

3.1.3 Chloroform

I forbindelse med forundersøgelsen blev der som tidligere nævnt udført nogle migrationstests på to PEX-rør /2/. Prøverne viste forholdsvis høje indhold af trichlormethan (chloroform). Kilden til chloroform er imidlertid ukendt, hvorfor det blev besluttet også at undersøge for chloroform i laboratoriedelen af denne undersøgelse. Chloroform er blevet analyseret på to forskellige analyselaboratorier.

Der er ikke analyseret for andre flygtige forbindelser, da der, bortset fra lave koncentrationer af toluen (0,14-0,22 µg/l), ikke blev fundet andre af disse forbindelser i undersøgelsen fra 2005, jf. bilag E.

3.1.4 NVOC (ikke flygtigt organisk kulstof)

Den samlede afgivelse af organiske stoffer er analyseret ved måling af NVOC (ikke flygtigt organisk kulstof).

NVOC-analysen bestemmer den samlede mængde ikke-flygtigt organisk kulstof i prøven. I godkendelsesproceduren for plastrør er der en grænseværdi på 0,3 mg/l for den samlede mængde af organisk kulstof efter 3. ekstraktion i migrationstesten. Summen af de organiske stoffer, der er medtaget i analyseprogrammet, er typisk mindre end de målte NVOC-indhold, idet de specifikke analyser og GC-MS-screeningen kun dækker en mindre vifte af den samlede mængde af de stoffer, der afgives fra plasten.

3.2 Analysemetoder

Alle analyser er udført på Eurofins' laboratorier. Analyserne er i videst muligt omfang udført med akkrediterede analysemetoder, og i alle tilfælde er analyserne udført efter Eurofins normale QC/QA-procedurer. Dette omfatter bl.a. brugen af kontrolprøver og kontrolkort i den interne kvalitetskontrol.

Desuden er der udført ekstra analyser af chloroform ved SP (Sveriges Provnings- og Forskningsinstitut) i Borås, jf. afsnit 3.1.3.

I det følgende er analysemetodernes usikkerhed anført som % RSD (relativ standardafvigelse). De anførte RSD'er gælder for koncentrationer over 10 gange metodens detektionsgrænse. Ved lavere koncentrationer stiger RSD, for de fleste af analyserne til op imod 50%.

Nedbrydningsstoffer fra antioxidanter og vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen

Nedbrydningsprodukter fra phenolbaserede antioxidanter analyseres ved fastfase-ekstraktion (SPE), efterfulgt af inddampning og GC-MS-analyse. Ved metoden bestemmes 12 "phenolforbindelser" – de 10 fra analysepakken til PE-rør samt 4-butoxy phenol og 5-methyl-2-hexanon. Metodens detektionsgrænse er 0,05-0,2 µg/l. Komponent V og VIII kan ikke fremskaffes som standardstoffer, og identifikationen af de to stoffer er derfor alene baseret på forholdet mellem udvalgte massespektrometriske ioner samt omtrentlige retentionstider - og ikke på en sammenligning af retentionstiden for stoffet i prøven og en standard af stoffet.

Indholdet af komponent V og VIII i vandprøverne er beregnet i forhold til henholdsvis komponent VI og IX. Dette indebærer, at koncentrationerne for disse to komponenter er bestemt på en veldefineret måde, men at de ikke er eksakt bestemt. Den korrekte koncentration vil derfor kunne afvige fra den rapporterede. Usikkerhed: 15% RSD.

De 2 resterende komponenter – MTBE og tert-butanol (TBA) – analyseres ved Purge & Trap GC-MS-analyse med en detektionsgrænse på 0,02 µg/l for MTBE og 0,1 - 0,2 µg/l for TBA. Usikkerhed: 15-20% RSD.

Flygtige stoffer analyseres ved Purge & Trap GC-MS-analyse. Her bestemmes trichlormethan (chloroform). Metodens detektionsgrænse er 0,02 µg/l. Usikkerhed: 15-20% RSD.

Kontrolanalysen udført i Sverige er udført efter følgende metode: Vandet ekstraheres på et Tenax adsorbentør. Røret analyseres ved termisk desorption og GC-MS-FID. Der kalibreres med chloroform. For at opnå den lave detektionsgrænse er resultaterne fra MS benyttet, idet data er analyseret ved ekstraheret ionteknik ved anvendelse af ion 83.

NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof) bestemmes efter DS/EN 1484 med en detektionsgrænse på 0,1 mg C/l. Usikkerhed: 10% RSD.

4 Resultat af laboratorietest

I det efterfølgende afsnit beskrives resultaterne af migrationstesten udført på 7 forskellige typer af nye PEX-rør.

Afsmittningen fra plastrør til drikkevand afhænger af kontakttiden mellem plasten og vandet. Jo længere opholdstid jo større afsmittning og dermed resulterende koncentrationer af stofferne i vandet. Desuden afhænger koncentrationen af stofferne i vandet af, hvor stor en plastoverflade, der er i forhold til vandvolumenet. Jo større plastoverfladen er i forhold til vandvolumenet, jo større bliver koncentration af stofferne i vandet.

Resultaterne fra migrationstesten er angivet som en koncentration i vandet. Da opholdstiden og ledningsdimensionen ved migrationstesten var den samme for alle 7 rør, kan resultaterne sammenlignes direkte.

Resultaterne fra forundersøgelsen, hvor der også blev udført migrationstest på PEX-rør, er vist i bilag E. Ledningsdimensionen på PEX-rørene var i den undersøgelse $\varnothing 28$ mm. Da ledningsdimensionen i nærværende undersøgelse er $\varnothing 18$ mm, er koncentrationerne ikke direkte sammenlignelige. Hvis resultaterne skal sammenlignes direkte, skal koncentrationerne omregnes til en fluks, som er koncentrationen divideret med overflade-volumenforholdet og opholdstiden, hvilket er gjort i afsnit 4.1.1.

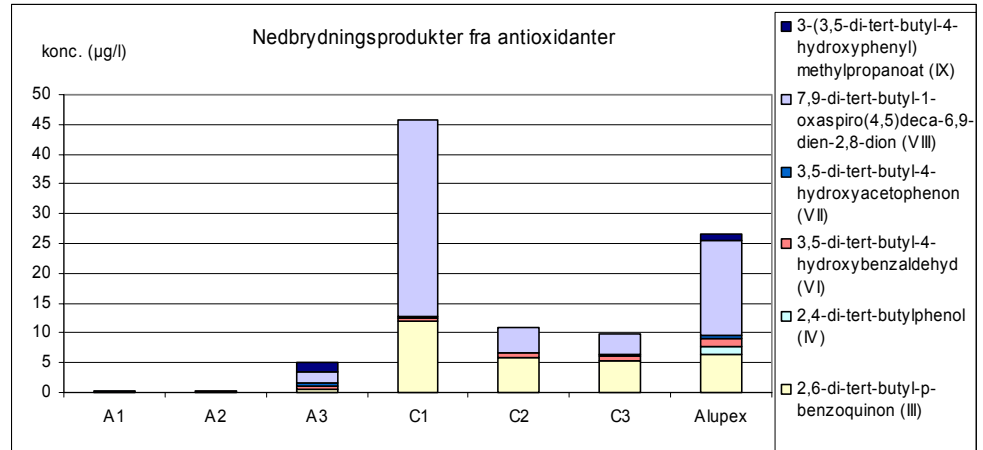
4.1 Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter

Resultaterne fra analyserne af nedbrydningsstoffer er vist i bilag B. Der blev fundet 6 af de 10 nedbrydningsprodukter, der er analyseret for, og i koncentrationer, som overstiger detektionsgrænsen, jf. tabel 4.1, der viser resultaterne ($\mu\text{g/l}$) fra 3. ekstraktion ved migrationstesten. De målte koncentrationer er mellem 0,05 og 33 $\mu\text{g/l}$ ved 3. ekstraktion.

Tabel 4.1: Analyseresultater i $\mu\text{g/l}$ ved migrationstest på nye PEX-rør efter 3. ekstraktion. Målingerne over detektionsgrænsen er markeret med fed.

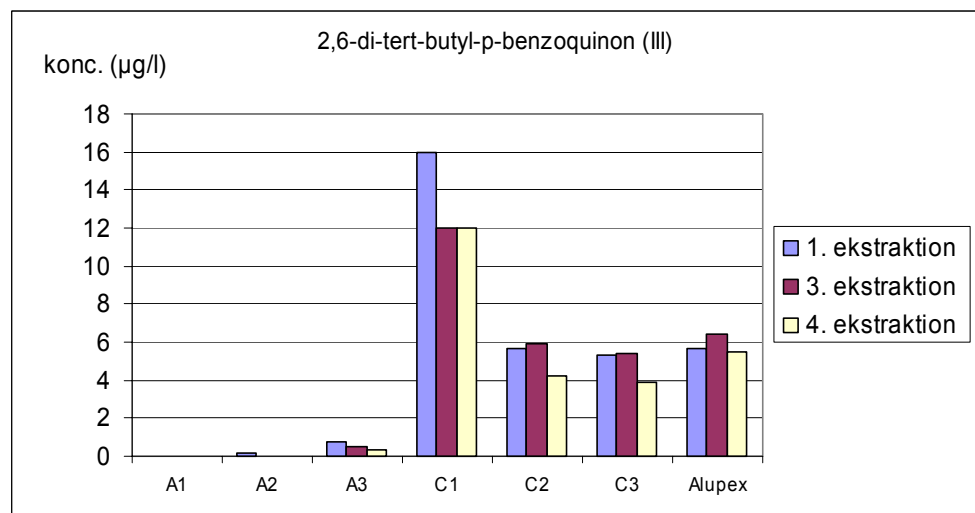
Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	A1	A2	A3	C1	C2	C3	Alupex
(I) 4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(II) 4-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	<0,2	<0,2	0,5	12	5,9	5,4	6,4
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	<0,05	0,068	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,2
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	0,05	0,065	0,68	0,5	0,68	0,85	1,5
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	0,13	0,14	0,52	0,24	0,054	0,062	0,43
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca-6,9 dien-2,8-dion	<0,05	<0,05	1,7	33	4,2	3,5	16
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	<0,05	<0,05	1,6	<0,05	<0,05	<0,05	1,1
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Der er stor forskel på afgivelsen af stoffer blandt de forskellige fabrikater. Undersøgelsen viser, at PEX-rørene A1 og A2 afgiver mindst, omkring 0,1 µg/l ved 3. ekstraktion af et enkelt stof. PEX-røret C1 afgiver mest, op til 33 µg/l af et enkelt stof. Figur 4.1 viser summen af de målte nedbrydningsprodukter for hver rørtype.

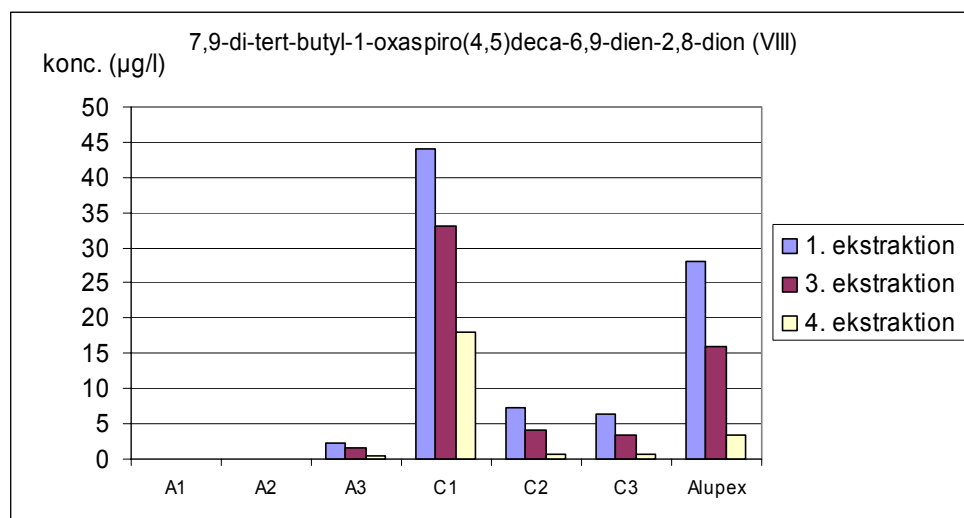


Figur 4.1: Koncentrationen af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter efter 3. ekstraktion.

De højeste koncentrationer blev målt for stofferne 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III) og 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion (VIII). Der er en større usikkerhed på kvantificeringen af stof VIII, da standardstoffet ikke har kunnet fremskaffes, jf. afsnit 3.2. Figur 4.2 og 4.3 illustrerer koncentrationerne af ovennævnte stoffer, hhv. III og VIII, for de forskellige rørtyper. Endvidere fremgår forskellen mellem ekstraktionerne. Af figuren ses, at der for stof VIII er et markant fald i koncentrationerne fra 1. til 3. ekstraktion, men ikke for stof III.



Figur 4.2: Koncentrationen af 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III) ved migrationstest på nye PEX-rør.



Figur 4.3: Koncentrationen af 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion (VIII) ved migrationstest på nye PEX-rør.

Afgivelsen var også forholdsvis stor fra alupex-røret. Røret er et flerlagsrør, der består af et indvendigt og et udvendigt PEX-rør med et mellemliggende lag af aluminium. Det var ellers forventet, at afgivelsen ville være mindre fra dette rør, da plastgodstykkelsen er mindre på grund af aluminiumslaget.

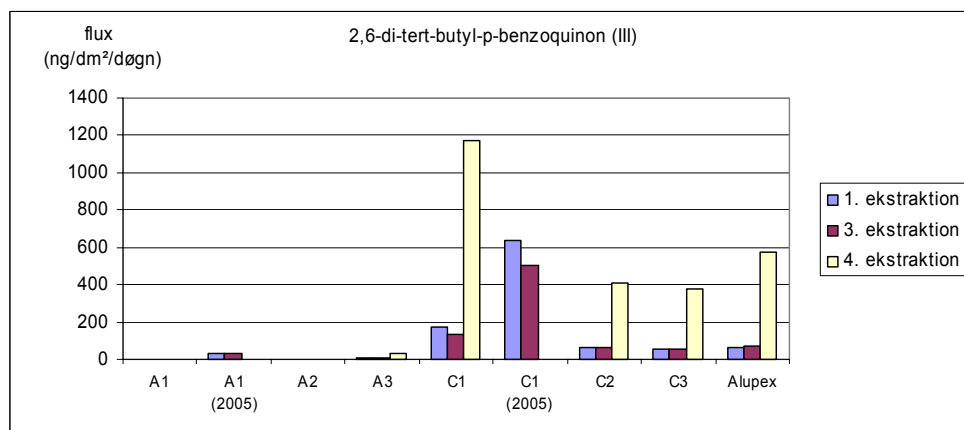
Analyserne ved migrationstesten bestod som nævnt af 1. og 3. ekstraktion, hvor opholdstiden var 3 døgn, jf. afsnit 2.2. Derudover blev der udført en 4. ekstraktion, hvor opholdstiden var 8 timer.

Afgivelsen fra PEX-rør ved test med forskellige opholdstider kan sammenlignes ved at beregne fluksen, som er afgivelsen pr. overfladeareal over tid. Fluksen beregnes som koncentrationen divideret med overfladevolumenforholdet og opholdstiden.

Resultaterne fra testen med 8 timers opholdstid viser, at fluksen er på niveau med, eller større end fluksen fra testen med 3 døgn opholdstid. Resultaterne indikerer, at en stor del af afgivelsen sker inden for de første 8 timer. Tidligere undersøgelser har vist, at koncentrationen i vandfasen steg, når overfladevolumenforholdet steg indtil et vist punkt, hvor afgivelsen ikke blev forøget /10/. Dette tyder på, at afgivelsen blev hæmmet af forøgede stofkoncentrationer i vandet. Koncentrationen af ilt i vandet kan også få betydning for, hvor mange nedbrydningsprodukter, der kan dannes.

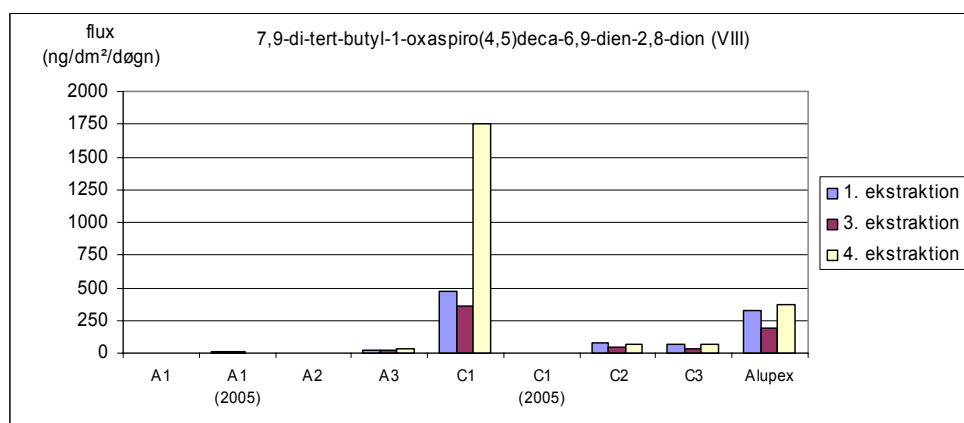
Fluksen for to af de stoffer, der er målt i de højeste koncentrationer, hhv. (III) og (VIII), er vist i figur 4.4 og 4.5. Figuren viser, at fluksen ved 4. ekstraktion er større end ved 1. og 3. ekstraktion.

I figur 4.4 og 4.5 er desuden tilføjet resultater fra forundersøgelsen /2/. Afgivelsen af 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon er for både rør A1 og rør C1 mindre i målingerne fra 2006.



(2005): Der blev ikke udført test med 8 timers opholdstid (4. ekstraktion)

Figur 4.4: Fluksen af 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III) ved migrationstest på nye PEX-rør.



(2005): Der blev ikke udført test med 8 timers opholdstid (4. ekstraktion)

Figur 4.5: Fluksen af 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9 dien-2,8-dion (VIII) ved migrationstest på nye PEX-rør.

4.2 Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen

Der blev ikke målt tert-butanol eller 4-butoxy phenol over detektionsgrænsen på henholdsvis 0,1 µg/l og 0,05 µg/l i nogen af prøverne fra de 7 testede rør.

I prøverne fra PEX-rør A2 og fra PEX-rør A3 blev der målt henholdsvis 0,11 µg/l og 1,7 µg/l af stoffet 5-methyl-2-hexanon efter 3. ekstraktion. I de øvrige prøver blev der ikke målt koncentrationer over detektionsgrænsen på 0,05 µg/l.

Der er målt MTBE i prøverne fra samtlige rør. I prøverne fra 6 ud af 7 rør er koncentrationerne under 1 µg/l, jf. tabel 4.2. I prøverne fra PEX-rør A3 er koncentrationen 12 µg/l efter 3. ekstraktion. Der er et markant fald i koncentrationen fra 1. ekstraktion til 3. ekstraktion.

Tabel 4.2: Koncentrationen i µg/l af MTBE ved migrationstest på nye rør.

Rør nr.	1. ekstraktion	3. ekstraktion	4. ekstraktion
A1	0,12	0,042	0,025
A2	0,87	0,37	0,040
A3	47	12	5,1
C1	0,57	0,13	<0,02
C2	0,37	0,088	<0,02
C3	0,16	0,063	<0,02
Alupex	0,023	<0,02	<0,02

4.3 Chloroform

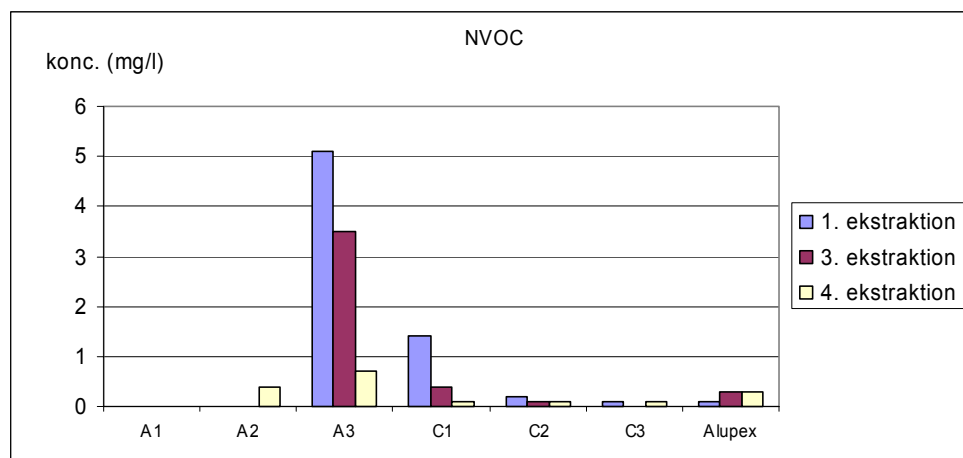
I forundersøgelsen, hvor der blev udført migrationstest på PEX-rør, blev der målt chloroform. Koncentrationerne var forholdsvis høje, 1,8 µg/l og 2,0 µg/l. Der var imidlertid ingen forklaring på, hvorfra chloroformen kom, og det var derfor vigtigt i denne videre undersøgelse af PEX-rør at få verificeret resultatet.

I nærværende undersøgelse er der ikke målt chloroform over detektionsgrænsen på 0,02 µg/l. Det gælder samtlige 21 prøver, svarende til tre ekstraktioner for hver af de 7 rør typer.

De svenske resultater har bekræftet Eurofins' målinger, idet de alle er fundet under detektionsgrænsen på 0,02 µg/l.

4.4 NVOC (ikke flygtigt organisk stof)

Analyseresultaterne for afgivelsen af NVOC er vist i bilag B og på figur 4.6, hvor koncentrationen er angivet i mg/l. Afgivelsen af NVOC er målt fra under detektionsgrænsen på 0,1 mg/l til 5,1 mg/l. I 15 ud af 21 vandprøver er der målt koncentrationer over detektionsgrænsen.



Figur 4.6: Koncentrationen af NVOC ved migrationstest på nye rør.

5 Resultat af feltundersøgelsen

I det følgende afsnit er resultaterne af feltundersøgelserne beskrevet. Samtlige resultater fra feltundersøgelsen er desuden vist i bilag B. Undersøgelserne har omfattet referencevandprøver fra indgangen til ejendommene samt prøver fra taphaner efter en periode uden forbrug henover natten og efter almindeligt forbrug, jf. afsnit 2.3.

Resultaterne er både angivet som en koncentration i vandet ($\mu\text{g/l}$) og som en flux bestemt ved rørdimension og kontakttid ($\text{ng/dm}^2/\text{døgn}$). Fluksen beregnes som koncentrationen divideret med overflade-volumenforholdet og opholdstiden, jf. figur 5.1. Formålet er at kunne sammenligne forskellige rørdimensioner og opholdstider.

Afgivelsen af stoffer fra de enkelte PEX-rør strækninger er beregnet som forskellen mellem koncentrationen i vandprøven fra referencestedet (indgang) og koncentrationen i vandprøven fra taphanen. Generelt blev der dog ikke fundet nogen af stofferne i referenceprøven.

$$C_v = J * \frac{O}{V} * T_h$$

C_v	Stofkoncentration i vandet [$\mu\text{g/l}$]
J	fluksen [$\mu\text{g}/(\text{dm}^2 * \text{d})$]
O	Rørets indvendige overflade [dm^2]
V	Rørets volumen [l]
T_h	Opholdstiden for vandet i røret [d]

Figur 5.1: Beregning af koncentrationen af stofferne.

5.1 Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter

På 4 ud af 6 lokaliteter er der målt nedbrydningsprodukter fra antioxidanter i koncentrationer mellem 0,05 og 2,9 $\mu\text{g/l}$, svarende til en flux på 0,7-47 $\text{ng/dm}^2/\text{døgn}$. I disse prøver, var det stoffet 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon, der blev fundet, og et par steder blev stoffet 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion målt. Desuden blev stoffet 2,4-di-tert-butylphenol fundet et enkelt sted.

Prøverne udtaget om morgenen er udtaget efter længere tids henstand i rørene. Prøverne udtaget om eftermiddagen repræsenterer prøver efter at der har været forbrug i løbet af dagen, bortset fra en lokalitet i Østjylland (C3).

Resultaterne fra de prøver, der blev udtaget fra taphanen morgenen efter at der ikke havde været forbrug hen over natten, er vist i tabel 5.1. Målingerne over detektionsgrænsen er markeret med fed i tabellen. Fluksen er vist i tabel

5.2. Resultaterne fra den prøve, der blev udtaget om eftermiddagen efter normalt forbrug i løbet af dagen, er vist i tabel 5.3.

De højeste koncentrationer er generelt målt i de prøver, der blev udtaget om morgenen efter henstand henover natten. Desuden er de højeste koncentrationer fundet i prøverne fra institutionerne, hvor opholdstiden var længere end i boligerne.

Tabel 5.1: Analyseresultater i µg/l ved fel tundersøgelsen efter intet forbrug hen over natten.

Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	A1	A2	A3	C1	C2	C3
(I) 4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(II) 4-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	0.64	<0,1	0.28	<0,1	2.9	0.32
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0.06
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0.09	0.05
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Tabel 5.2: Fluksen i ng/dm²/døgn ved fel tundersøgelsen efter intet forbrug hen over natten.

Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	A1	A2	A3	C1	C2	C3
(I) 4-ethylphenol	-	-	-	-	-	-
(II) 4-tert-butylphenol	-	-	-	-	-	-
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	47	-	24	-	21	21
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	-	-	-	-	-	4,0
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	-	-	-	-	-	-
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	-	-	-	-	-	-
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	-	-	-	-	-	-
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	-	-	-	-	0,7	3,3
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	-	-	-	-	-	-
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	-	-	-	-	-	-

Tabel 5.3: Analyseresultater i µg/l ved feltundersøgelsen efter normalt forbrug i løbet af dagen.

Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	A1	A2	A3	C1	C2	C3
(I) 4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(II) 4-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	0.57	<0,1	<0,1	<0,1	0.14	0.39
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0.05
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0.08
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

5.2 Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen

Der er ikke fundet tert-butanol, 4-Butoxy phenol eller 5-methyl-2-hexanon i prøverne. På 3 ud af 6 lokaliteter er der målt MTBE i vandprøverne i koncentrationer mellem 0,02 og 0,33 µg/l, svarende til en fluks på 2,6-67 ng/dm²/døgn.

5.3 NVOC

NVOC-koncentrationen i prøverne fra indgangen til huset var mellem 0,9 og 7 mg/l. I prøverne fra taphanerne inde i husene var koncentrationen mellem 1,1 og 2,7 mg/l.

5.4 Referenceprøver

Ingen steder blev der målt forhøjede værdier af det vand, der kom ind til forbrugerne, bortset fra én af lokaliteterne, hvor der blev målt 0,17 µg/l MTBE i referenceprøven. Der er generelt ikke konstateret forhøjede værdier på grund af afsmitning fra ledningsnettet.

6 Diskussion

De følgende afsnit indeholder en opsummering af undersøgelsens resultater, samt en sammenligning mellem resultaterne fra migrationstesten og feltundersøgelsen. Desuden sammenlignes resultaterne med tidligere undersøgelser.

Generelt skal der ved tolkning af resultaterne tages højde for, at der kun er undersøgt ét rør af hver type. Variationen i afgivelsen er dermed ikke undersøgt. Der er formentlig en del variation i afgivelsen, jf. resultaterne fra test på PEX-rør A1 og C1, der er undersøgt i både forundersøgelsen (bilag E) og nærværende undersøgelse (bilag B).

6.1 afsmitningen

6.1.1 Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter

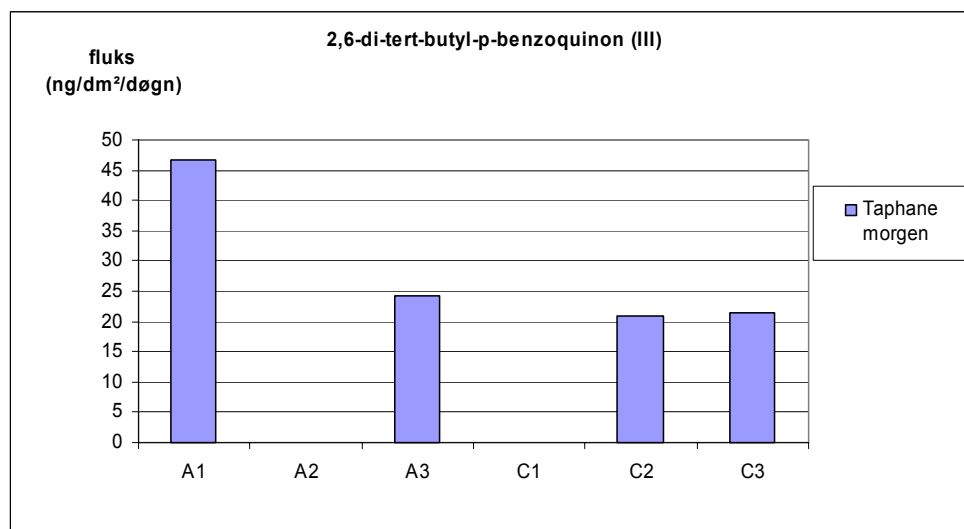
Resultaterne af de gennemførte **laboratorietests** (migrationstest) af 7 rørfabrikater viser, at der kan måles en afgivelse af nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter, som er tilsat PEX-rør. Der blev fundet 6 af 10 nedbrydningsprodukter i koncentrationer, som overstiger detektionsgrænsen. For ét rør er der påvist 16 og 44 µg/l efter 1. ekstraktion af to stoffer og for et andet rør er der påvist 28 µg/l efter 1. ekstraktion af et enkelt stof. De øvrige stoffer er påvist i koncentrationer fra detektionsniveau og op til 4-7 µg/l.

2,4-di-tert-butylphenol (IV)

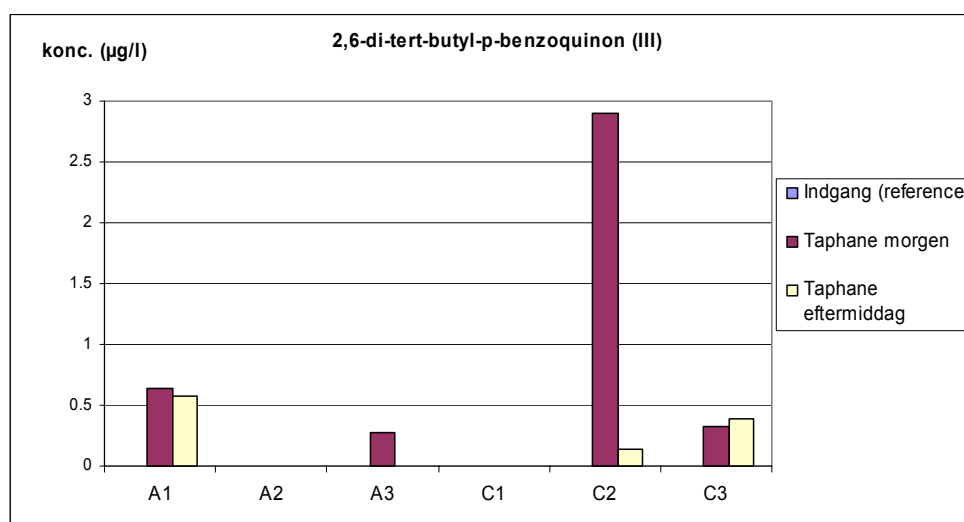
Resultaterne fra laboratorietesten viser, at stof IV afgives fra 3 ud af 7 rør. I 3. ekstraktion dog kun i 2 ud af 7 rør. Koncentrationen i 3. ekstraktion er henholdsvis 0,068 µg/l og 1,2 µg/l. I feltundersøgelsen er stof IV kun påvist i 1 ud af 6 rør både i morgen og eftermiddagsprøver og i koncentrationer på niveau med detektionsgrænsen på 0,05 µg/l.

2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III)

Resultaterne fra laboratorietesten viser, at stof III afgives fra 6 ud af 7 rør. I 3. ekstraktion dog kun i 5 ud af 7 rør. Koncentrationen i 3. ekstraktion er mellem 0,5 µg/l og 12 µg/l. I de indledende undersøgelser er der påvist 2,0 og 30 µg/l i 3. ekstraktion. I feltundersøgelsen er stof III påvist i 4 ud af 6 rør både i morgen og eftermiddagsprøver og i koncentrationer på 0,14 til 2,9 µg/l, jf. figur 6.1 og 6.2.



Figur 6.1: Afgivelsen af 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III) i fel tundersøgelsen vist som fluks (opholdstiden er kun kendt henover natten, hvorfor kun fluksen hen over natten er vist).



Figur 6.2: Afgivelsen af 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III) i fel tundersøgelsen vist som koncentration.

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy acetophenon (VII)

Resultaterne fra laboratorietesten viser, at stof VII afgives fra alle 7 testede rør. Koncentrationen i 3. ekstraktion er fra 0,054 µg/l op til 0,52 µg/l. I de indledende undersøgelser er der påvist 0,05 og 0,18 µg/l i 3. ekstraktion. I feltundersøgelsen er stof VII ikke blevet påvist.

3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropionat (IX), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzaldehyd (VI) og 7,9-di-tert-butyl-1-oxospiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion (VIII)

Stof IX og stof VI er kun påvist ved laboratorietesten.

Stof IX er påvist afgivet fra 2 ud af 7 rør. Koncentrationen i 3. ekstraktion er henholdsvis 1,1 og 1,6 µg/l.

Stof VI er påvist afgivet fra alle 7 rør i koncentrationer mellem detektionsgrænseniveauet 0,05 µg/l og 1,5 µg/l i 3. ekstraktion. I de indledende undersøgelser er der påvist 0,07 og 0,20 µg/l i 3. ekstraktion.

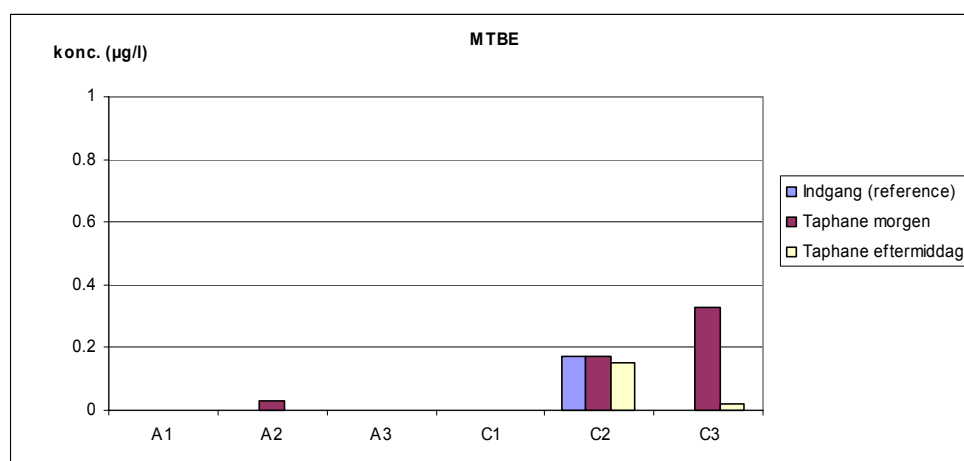
Stof VIII er påvist i laborietesten i 6 ud af 7 rør. I 3. ekstraktion er der påvist 44 µg/l for et rør og 16 µg/l for et andet rør. De øvrige niveauer ligger mellem detektionsgrænsen og 4,2 µg/l i 3. ekstraktion. I de indledende undersøgelser er der påvist 0,06 µg/l og 0,49 µg/l i 3. ekstraktion. I feltundersøgelsen er stoffet påvist ved 2 ud af 6 rør i koncentrationer på detektionsgrænseniveau.

6.1.2 Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen

Ved migrationstesten blev der i to ud af syv rør fundet 5-methyl-2-hexanon i koncentrationer mellem detektionsgrænsen på 0,05 µg/l og 4,8 µg/l. De højeste koncentrationer blev målt i PEX-rør A3. Koncentrationen af 5-methyl-2-hexanon kan sammenlignes med det generelle kvalitetskriterie for kulbrinter i drikkevand på 10 µg/l.

Vandkvalitetskravet til koncentrationen af MTBE ved forbrugers taphane er 5 µg/l, jf. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg nr. 871 fra 2001. Ved migrationstesten i prøverne fra PEX-rør A3 er der ved laborietesten målt henholdsvis 47 µg/l, 12 µg/l og 5,1 µg/l i 1. ekstraktion, 3. ekstraktion og 4. ekstraktion. Opholdstiden for 1. og 3. ekstraktion var 3 døgn og for 4. ekstraktion 8 timer, jf. afsnit 2.2.

Kvalitetskravet for MTBE i drikkevand på 5 µg/l blev overholdt i alle prøverne fra feltundersøgelsen, hvor der maks. blev målt 0,33 µg/l, jf. figur 6.3.



Figur 6.3: Koncentrationen af MTBE i feltundersøgelsen.

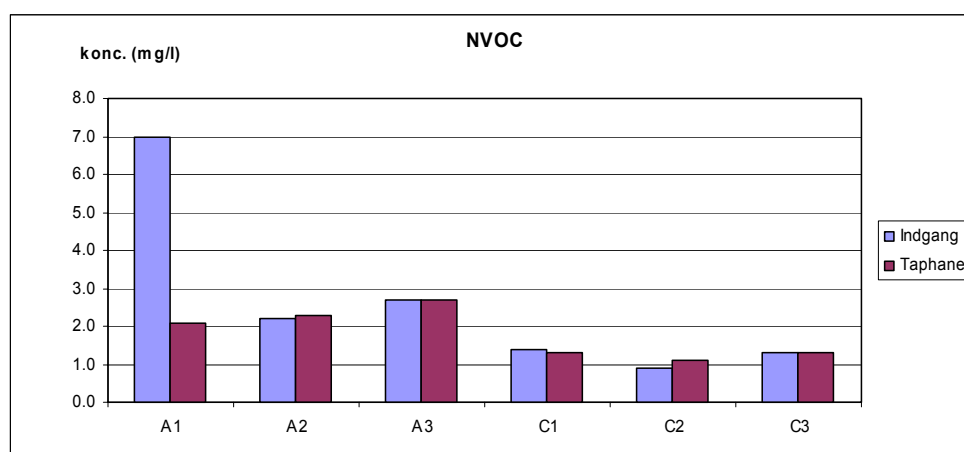
6.1.3 NVOC

Af hensyn til risikoen for øget mikrobiel vækst i rørene må afgivelsen af NVOC ikke være mere end 0,3 mg/l i 3. ekstraktion ved migrationstest, jf. Den danske godkendelsesordning for plastrør. To ud af syv rør afgav mere end 0,3 mg/l NVOC i 3. ekstraktion. Afgivelse af NVOC i 3. ekstraktion blev målt til henholdsvis 0,4 og 3,5 mg/l på PEX-rør C1 og PEX-rør A3.

Den højeste afgivelse af NVOC ved migrationstesten blev målt i PEX-rør A3, hvor der er målt 5,1 mg/l efter 1. ekstraktion, hvilket er meget højere end summen af de enkelte organiske stoffer på 58 µg/l. Det kan derfor konkluderes, at der må være afgivet forholdsvis store mængder af andre organiske stoffer end de stoffer, der er analyseret for. Det betyder, at målingen af NVOC-afgivelsen er vigtig i migrationstesten, da de øvrige enkeltstoffer i dette tilfælde ikke giver et fuldstændigt billede af afgivelsen. NVOC-indholdet i prøver fra feltundersøgelsen varierer meget og kan derfor ikke bruges som et mål for den samlede afgivelse.

Ved 2 ud af 6 lokaliteter i feltundersøgelsen var der en stigning i NVOC-koncentrationen fra indgangen til ejendommen (referenceprøven) og til taphanen, jf. figur 6.4. Det er vanskeligt at afgøre, om en ændring af NVOC skyldes afsmittning fra plastrør eller en variation i vandkvaliteten fra vandværket.

Alle prøver fra tapstederne ligger ved indgangen til ejendommen under grænseværdien for NVOC på 4 mg/l. Ved en enkelt lokalitet overskred indholdet grænseværdien ved indløbet, mens indholdet ved tapstedet var under grænseværdien. Årsagen kendes ikke, men viser, at undersøgelsen af NVOC i feltundersøgelsen er behæftet med usikkerhed.



Figur 6.4: NVOC-koncentrationen i feltundersøgelsen.

6.2 Tidligere undersøgelser

Både Brocca et al. /1, 5-7/ og Skjevark et al. /9/ har tidligere ved laboratorieundersøgelser undersøgt afsmittning fra PEX-rør. I de tidligere undersøgelser blev undersøgt PEX-rør med en diameter på ø 15 mm. Dimensionen var dermed mindre end i denne undersøgelse af PEX-rør, hvor der blev udført migrationstest på rør med diameter på ø 18 mm.

Tabel 6.1: Sammenligning af fluks (ng/(dm²*d)) af undersøgte organiske stoffer i vand i kontakt med PEX-rør /1 og 7/.

Nedbrydningsstoffer fra antioxidant	Brocca et al. /7/	Skjevark et al. /9/	Nuværende undersøgelse

(I) 4-ethylphenol	-	-	-
(II) 4-tert-butylphenol	-	-	-
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	-	-	2-1170
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	-	-	0,7-65
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	-	-	1,0
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	6,1	-	0,5-88
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	24	-	0,8-26
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	i.m.	-	0,6-1755
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	-	-	12-107
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	i.m.	-	-
MTBE	-	42-397	0,5-509
Tert-butanol	-	2,5-9,8	-
4-Butoxy phenol	-	4,6-21	-
5-Methyl-2-hexanone	-	5,5-7,3	0,5-52

i.m. : ikke målt

- under detektionsgrænsen

Skjevrak et al. /9/ fandt, at det altdominerende stof, der blev afgivet fra PEX, var methyl-tert-butyl ether (MTBE), som blev målt til henholdsvis 33,5 µg/l og 5,0 µg/l i de to testede rør. Herudover blev der identificeret tert-butanol, 4-butoxy phenol og 5-methyl-2-hexanon. Disse stoffer forekom i koncentrationer på op til 2,2 µg/l. MTBE og 5-methyl-2-hexanon er også fundet ved nærværende undersøgelse, jf. tabel 6.1.

Brocca et al. /7/ identificerede to af de samme nedbrydningsprodukter fra antioxidant (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (VI) og 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon (VII)), som også er fundet ved nærværende undersøgelse, jf. tabel 6.1. Derimod har Brocca et al. ikke konstateret afsmittning med 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III), som er fundet ved denne undersøgelse, og som også er fundet i undersøgelsen af afsmittning fra PE-rør /2/.

6.3 Sammenligning af laboratorietest og feltundersøgelse

Afsmittningen fra PEX-rørene var betydelig mindre ved feltundersøgelsen end ved laboratorietesten.

Prøverne, der ved feltundersøgelsen, blev udtaget om morgenen, havde haft en opholdstid på ca. 8 timer. Dette var den samme opholdstid, der var benyttet ved 4. ekstraktion ved migrationstesten. Afgivelsen burde derfor umiddelbart være i samme størrelsesorden, men var væsentlig lavere ved feltundersøgelsen.

Dette kan skyldes, at der er forskel på alderen af de rør, der indgår i undersøgelsen. I laboratorietesten blev der testet helt nye PEX-rør, mens rørene i feltundersøgelsen havde været i brug i 1-3 år. Migrationstesten viser, at afgivelsen i langt de fleste målinger er mindre ved 3. ekstraktion end ved 1. ekstraktion. Dette tyder på, at afgivelsen aftager i løbet af testen.

Stofkoncentrationen af urenheder og stoffer, dannet under produktionen, vil falde ved brug af rørene.

7 Konklusion

Resultaterne af de gennemførte **laboratorietests** (migrationstest) af 7 rørfabrikater viser, at der kan måles en afgivelse af nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter, som er tilsat PEX-rør. Der blev fundet 6 af 10 nedbrydningsprodukter i koncentrationer, som overstiger detektionsgrænsen. For ét rør er der påvist 16 og 44 µg/l efter 1. ekstraktion af to stoffer og for et andet rør er der påvist 28 µg/l efter 1. ekstraktion af et enkelt stof. De øvrige stoffer er påvist i koncentrationer fra detektionsniveau og op til 4-7 µg/l.

Ved laboratorietesten blev der ved analyse målt MTBE-koncentrationer i 6 ud af 7 rør på mellem 0,02 og 0,57 µg/l. I prøverne fra et enkelt fabrikat er der målt koncentrationer på henholdsvis 47 µg/l ved 1. ekstraktion, 12 µg/l ved 3. ekstraktion og 5,1 µg/l ved 4. ekstraktion.

Afgivelsen af NVOC er ved laboratorietesten målt fra under detektionsgrænsen på 0,1 mg/l til 5,1 mg/l. Afgivelsen af NVOC må ikke være mere end 0,3 mg/l i 3. ekstraktion, jf. Den danske VA-godkendelsesordning for plastrør. Afgivelsen af NVOC i 3. ekstraktion er målt til henholdsvis 0,4 og 3,5 mg/l på to fabrikater af PEX-rør.

Feltundersøgelsen viste, at der på 4 af disse 6 lokaliteter er registreret lave koncentrationer af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter (mellem 0,05 og 2,9 µg/l). Disse prøver er udtaget om morgenen efter en periode uden forbrug på minimum 8 timer den forudgående aften og nat.

Der er ved analysen fundet 3 ud af 10 nedbrydningsprodukter fra antioxidanter:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (III), der blev fundet på 4 lokaliteter i koncentrationer på mellem 0,28-2,9 µg/l.
- 2,4-di-tert-butylphenol (IV), der blev fundet på en enkelt lokalitet i en koncentration på 0,06 µg/l, hvilket er meget tæt på detektionsgrænsen.
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion (VIII), der blev fundet på to lokaliteter i koncentrationer på 0,05 og 0,09 µg/l, hvilket er henholdsvis lig med og meget tæt på detektionsgrænsen.

Disse 3 nedbrydningsprodukter er også påvist ved laboratorietesten, jf. ovennævnte.

Feltundersøgelsen viser, at der kan måles lave koncentrationer af **MTBE** i vandprøver på 0,02-0,33 µg/l ved 3 ud af 6 lokaliteter. I alle feltmålingerne var koncentrationen dog under drikkevandskvalitetskravet for MTBE på 5 µg/l.

Ved feltundersøgelsen ses der ved 2 ud af 6 lokaliteter en stigning i NVOC-koncentrationen fra indgangen til ejendommen (referenceprøven) og til taphanen. Det er vanskeligt at afgøre, om en ændring af NVOC skyldes afsmitning fra plastrør eller en variation i vandkvaliteten fra vandværket.

Undersøgelsen viser, at afsmitningen fra PEX-rørene er betydelig mindre ved feltundersøgelsen end ved laboratorietesten.

Den forholdsvis store afgivelse af nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter, der blev påvist i laborietesten (koncentrationer op til 44 µg/l), blev ikke bekræftet i vandprøver fra de eksisterende husinstallationer, hvor der kun blev fundet koncentrationer på op til 2,9 µg/l.

Samme tendens ses for de øvrige analyseparametre af interesse – MTBE og NVOC. For MTBE er der ved laborietesten generelt påvist indhold af MTBE over detektionsniveauet, men under drikkevandskvalitetskravet. For NVOC er der ved laborietesten indikationer på, at afgivelsen af NVOC er større end det tilladte, jf. VA-godkendelsesordningen. På baggrund af feltundersøgelsen er der dog ikke basis for at konkludere, at afgivelsen af NVOC er over det tilladte niveau.

Prøverne udtaget ved feltundersøgelsen har haft en opholdstid på ca. 8 timer. Dette er omtrentlig den samme opholdstid, der blev benyttet ved den sidste ekstraktion (4. ekstraktion) ved laborietesten. Afgivelsen burde derfor umiddelbart være i samme størrelsesorden, men var trods dette væsentlig lavere i feltundersøgelsen.

Denne forskel kan skyldes, at der er forskel i rørens alder. I laborietesten blev der testet helt nye PEX-rør, mens rørene i feltundersøgelsen havde været i brug i 1-3 år, hvorfor afsmitningen må forventes at være mindre.

Undersøgelsen viser også, at der er forskel i afsmitningen af nedbrydningsprodukter fra de tilsatte antioxidanter fra de forskellige rørstykker. Undersøgelsen er dog for begrænset til at kunne konkludere, om forskellen kan tilskrives det enkelte rør. Noget tyder dog på, at afsmitningen fra PEX-a rørene generelt er mindre end afsmitningen fra PEX-c rørene ved laborietestene.

Generelt vurderes det, at de i feltundersøgelsen undersøgte PEX-rør på mellem 9 og 16 meter er længere end de rør, der normalt anvendes som fordelingsledninger. I forbindelse med planlægningen af feltundersøgelsen var det vanskeligt at finde ejendomme, der havde installeret PEX-rør med de undersøgte længder. Det vurderes derfor, at de gennemførte feltundersøgelser skal betragtes som konservative.

8 Referencer

- /1/ Vandpanelet, "Afsmitning til drikkevand fra plastrør anvendt til vandforsyningsformål – Identifikation af potentielle stoffer", September 2004.
- /2/ Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 1049. Feltundersøgelser af afsmitning fra vandforsyningers plastrør til drikkevand. 2005.
- /3/ DS/EN 12873-1, "Materialers påvirkning af drikkevand – Påvirkning pga. migration – Del 1: Prøvningsmetode for ikke-metalliske og ikke-cementbundne fabriksfremstillede produkter", Februar 2004.
- /4/ Bekendtgørelse nr. 871, "Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg", 2001.
- /5/ Brocca, D., Arvin, E. & Mosbæk, H. (2000): Migration of organic additives from polyethylene pipelines into drinking water. In: 1st World Water Congress of the International Water Association, Paris, 3-7 July, 2000. CD-ROM, AGHTM, Paris.
- /6/ Brocca, D., Arvin, E. & Mosbæk, H. (2002): Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Research*, 36, 3675-3680.
- /7/ Brocca, D., Arvin, E. & Mosbæk, H. (submitted in 2002 to Environmental Science and Technology): Quantification of organic compounds being released from polyethylene pipelines into drinking water.
- /8/ Stetter, D. Personlig kommunikation om afgivelse af stoffer fra plastrør og prøvetagning. IWW Rheinisch-Westfälisches Institut fuer Wasser. 23-02-2005.
- /9/ Skjevraak I, Due A, Gjerstad KO, Herikstad H. Volatile Organic Components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research*. 2003;37:1912-20.
- /10/ Jørgensen, C., Boe-Hansen, R., Arvin, E., Albrechtsen, H.J. og Corfitzen, C.B. "Undersøgelse af bakterieantal og eftervækstpotentiale i vandværksvand", Miljøprojekt 719, Miljøstyrelsen 2002.
- /11/ Boe-Hansen, R. "Microbial growth in water distribution systems", DHI – Vand & Miljø og DTU – Miljø & Ressourcer, 2001.
- /12/ Mørkebjerg Nielsen, L., Heyer, E., Arvin, E. og Albrechtsen, H-J. Afgivelse af organiske stoffer fra PE-rør til drikkevand, Dansk Vand, Oktober 2005.

Mærkning på PEX rør

Fabrikat	A1	A2
Rørtype (PEX-a eller PEX-c)	PEX-a	PEX-a
Anvendelse	Brugsvand	Brugsvand og varme
Dimension	ø 18 mm	ø 18 mm
Godstykkelse	2,5 mm	2,5 mm
Farve	Hvid	Hvid
Tryk	1 Mpa/ 10 bar	1 MPa/ 10 bar
Temperatur	70/90 °C	70/ 95 °C
Årstal for produktion		03.04.02

Fabrikat	A3	Alupex
Rørtype (PEX-a eller PEX-c)	PEX-a	(PEX-c/AL/PEX-b)
Anvendelse	Brugsvand	Brugsvand
Dimension	ø 18 mm	ø 18 mm
Godstykkelse	2,5 mm	2 mm
Farve	Hvid	Hvid
Tryk	10 bar	10 bar
Temperatur	90 °C	90 °C
Årstal for produktion	01.05.05	30.10.03

Fabrikat	C1	C2	C3
Rørtype (PEX-a eller PEX-c)	PEX-c	PEX-c	PEX-c
Anvendelse	Brugsvand og varme	Brugsvand og varme	Brugsvand
Dimension	18 x 2,5	ø 18 mm	ø 18 mm
Godstykkelse	2,5	2,5 mm	2,5 mm
Farve	Gul	Naturel	Naturel
Tryk	10 bar	10 bar	10 bar
Temperatur	95°C	95°	95°
Årstal for produktion	06.01.06	2005	2005(06)

Analyseresultater

Migrationsstest	A1			A2			A3			C1			C2			C3			Alupex		
Ekstraktion Prøvenr	1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	4
Nedbrydningsstoffer fra de phenolbaserede antioxidantter, µg/l																					
4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
4-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,075	<0,05	<0,05
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	<0,2	<0,2	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	0,8	0,5	0,3	16	12	12	5,7	5,9	4,2	5,3	5,4	3,9	5,7	6,4	5,5
2,4-di-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	0,070	0,068	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,084	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,5	1,2	0,62
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	0,056	0,050	<0,05	0,061	0,065	<0,05	0,96	0,68	0,40	0,68	0,50	0,35	0,92	0,68	0,31	1,1	0,85	0,53	2,0	1,5	0,84
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	0,15	0,13	0,070	0,14	0,14	0,074	0,67	0,52	0,27	0,50	0,24	0,16	0,082	0,054	<0,05	0,083	0,062	<0,05	0,57	0,43	0,23
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion	<0,05	<0,05	<0,05	0,059	<0,05	<0,05	2,3	1,7	0,36	44	33	18	7,4	4,2	0,66	6,3	3,5	0,73	28	16	3,5
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,4	1,6	1,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,1	1,1	0,77
4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocess, µg/l																					
Methyl-tert-butyl ether (MTBE)	0,12	0,042	0,025	0,87	0,37	0,040	47	12	5,1	0,57	0,13	<0,02	0,37	0,088	<0,02	0,16	0,063	<0,02	0,023	<0,02	<0,02
Tert-butanol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
4-Butoxy phenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
5-methyl-2-hexanon	0,05	<0,05	<0,05	0,27	0,11	<0,05	4,8	1,7	0,32	<0,1	<0,1	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Samleparametre																					
NVOC, mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	5,1	3,5	0,7	1,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	0,3	0,3
Flygtige VOC, µg/l																					
Trichlormethan (chloroform) Eurofins	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

Feltundersøgelse																		
Rørtype Adresse	A1			A2			A3			C1			C2			C3		
	Børneinstitution I København			Bollig på Sydsjælland			Bollig I København			Bollig I Sønderjylland			Klubhus I Nordjylland			Bollig I Østjylland		
	Morgen Taphane	Eftermiddag Indgang	Eftermiddag Taphane	Morgen Taphane	Morgen Indgang	Eftermiddag Taphane	Morgen Taphane	Eftermiddag Indgang	Eftermiddag Taphane	Morgen Taphane	Eftermiddag Indgang	Eftermiddag Taphane	Morgen Taphane	Eftermiddag Indgang	Eftermiddag Taphane	Morgen Taphane	Eftermiddag Indgang	Eftermiddag Taphane
Dato	07.06.2006	07.06.2006	07.06.2006	29.06.2006	29.06.2006	29.06.2006	06.06.2006	06.06.2006	06.06.2006	07.06.2006	07.06.2006	07.06.2006	06.06.2006	06.06.2006	06.06.2006	10.07.2006	10.07.2006	10.07.2006
Klokken	06:50	15:30	15:15	06:50	07:00	15:30	07:25	17:30	17:15	07:30	15:45	15:30	08:20	14:25	14:20	07:00	15:00	14:50
Prøvenr	25527423	25527421	25527422	25526912	25526913	25526914	25527425	25527424	25527420	422242	422234	422235	734918	734916	734917	687799	687796	687797
Prøvenr	925807.01	925807.03	925807.02	926006.01	926006.02	926006.03	925814.01	925814.03	925814.02				925808.01	925808.03	925808.02	926080.01	926080.03	926080.02
Nedbrydningsstoffer fra de phenolbaserede antioxidant, µg/l																		
4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
4-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	0,64	<0,1	0,57	<0,1	<0,1	<0,1	0,28	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,9	<0,1	0,14	0,32	<0,2	0,39
2,4-di-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	0,05
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,09	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	0,08
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocess, µg/l																		
Methyl-tert-butyl ether (MTBE)	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,17	0,17	0,15	0,33	<0,02	0,02
Tert-butanol	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
4-Butoxy phenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
5-methyl-2-hexanon	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Samleparametre																		
NVOC, mg/l	2,1	7,0	2,1	2,3	2,2	2,5	2,4	2,7	2,7	intet resultat	1,4	1,3	1,1	0,9	1,1	1,3	1,3	1,3

Beregning af fluks

Beregnet fluks – migrationstest

Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter

Beregnet fluks – migrationstest Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	A1			A2			A3			Alupex		
	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***
(I) 4-ethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(II) 4-tert-butylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	-	-	-	2.17	-	-	8.67	5.42	173	130	1170	29.3
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	-	-	-	0.76	0.74	-	-	-	-	-	-	-
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	0.61	0.54	-	0.66	0.70	-	10.4	7.37	7.37	5.42	34.1	39.0
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	1.63	1.41	6.83	1.52	1.52	7.22	7.26	5.63	5.42	2.60	15.6	26.3
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	-	-	-	0.64	-	-	24.9	18.4	477	358	1755	35.1
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	-	-	-	-	-	-	15.2	17.3	-	-	-	107
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* 1. ekstraktion (3 døgn)

** 3. ekstraktion (3x3 døgn)

*** 4. ekstraktion (8 timer)

Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	C1			C2			C3			A1 (2005)		C1 (2005)	
	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	1.*	3.**
(I) 4-ethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(II) 4-tert-butylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	66.5	74.7	578	61.8	63.9	410	57.4	58.5	380	30.0	33.3	633	500
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	17.5	14.0	65.1	0.91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	23.3	17.5	88.2	9.97	7.37	30.2	11.9	9.21	51.7	1.5	1.2	4.3	3.3
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	6.7	5.02	24.2	0.89	0.59	-	0.90	0.67	-	3.0	3.0	1.0	0.8
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	327	187	368	80.2	45.5	64.4	68.3	37.9	71.2	9.3	8.2	2	1
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	12.8	12.8	80.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* 1. ekstraktion (3 døgn)

** 3. ekstraktion (3x3 døgn)

*** 4. ekstraktion (8 timer)

Beregnet fluks - migrationstest

Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen

Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen	A1			A2			A3			Alupex		
	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***
Methyl-tert-butyl ether (MTBE)	1.30	0.46	2.44	9.43	4.01	3.90	509	130	497	0.25	-	-
Tert-butanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Butoxy phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5-methyl-2-hexanon	0.54	-	-	2.93	1.19	-	52.0	18.4	31.2	-	-	-

* 1. ekstraktion (3 døgn)
 ** 3. ekstraktion (3x3 døgn)
 *** 4. ekstraktion (8 timer)

Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen	C1			C2			C3			A1 (2005)		C1 (2005)	
	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	4.***	1.*	3.**	1.*	3.**
Methyl-tert-butyl ether (MTBE),	6.18	1.41	-	4.01	0.95	0.00	1.73	0.68	-	-	-	-	-
Tert-butanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Butoxy phenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5-methyl-2-hexanon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* 1. ekstraktion (3 døgn)
 ** 3. ekstraktion (3x3 døgn)
 *** 4. ekstraktion (8 timer)

NVOC

Rørtype	1. ekstraktion	3. ekstraktion	4. ekstraktion
A1	-	-	-
A2	-	-	39.0
A3	55.3	37.9	68.3
C1	15.2	4.33	9.75
C2	2.17	1.08	9.75
C3	1.08	-	9.75
Alupex	1.17	3.50	31.5
A1 (2005)	i.m.	-	i.m.
C1 (2005)	i.m.	-	i.m.

i.m. ikke målt

Beregnet fluks – feltundersøgelsen

Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	A1	A2	A3	C1	C2	C3
(I) 4-ethylphenol	-	-	-	-	-	-
(II) 4-tert-butylphenol	-	-	-	-	-	-
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	46,6	-	24,3	-	21,0	21,3
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol	-	-	-	-	-	4,00
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	-	-	-	-	-	-
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	-	-	-	-	-	-
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	-	-	-	-	-	-
(VIII) 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	-	-	-	-	0,65	3,33
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	-	-	-	-	-	-
(XI) 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	-	-	-	-	-	-

Analysemetoder ved forundersøgelsen

1 Forundersøgelsen

1.1 Analyseprogram

Analyseprogrammet i forundersøgelsen var opdelt i følgende analysepakker:

- Phenolbaserede nedbrydningsprodukter fra antioxidant
- Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen
- Phthalater
- Specifikke flygtige stoffer
- GC-MS screening for andre organiske stoffer.
- Den samlede mængde af organiske stoffer (NVOC, AOC)

1.1.1 Nedbrydningsprodukter fra antioxidant

Analysepakken indeholdt nedbrydningsprodukter fra de antioxidant, der antages at være tilsat PEX-rør. Der blev analyseret for følgende stoffer:

Stof id. jf. /1/	Kemisk navn
I	4-ethylphenol
II	4-tert-butylphenol
III	2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon
IV	2,4-di-tert-butylphenol
V	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren
VI	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd
VII	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon
VIII	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion /Cyclo hexa 1,4-dien, 1,5-bis (tert-butyl) 6-on, 4-(2-carboxy-ethylidene)
IX	3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat
XI	4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)

Stof VIII er ved de tidligere undersøgelser hos Brocca /6 og 7/ blevet identificeret som Cyclo hexa 1,4-dien, 1,5-bis (tert-butyl), 6-on,4-(2-carboxy-ethylidene), men er i denne undersøgelse på grundlag af en vurdering af masse spekteret identificeret som stoffet 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9-dien-2,8-dion, som også er udpeget ifølge tyske erfaringer /8/.

Stof X, 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propanoic acid, er tidligere fundet ved undersøgelser af Brocca /6 og 7/. Komponent X kan ikke bestemmes ved analysen, idet stoffet ikke kan gaskromatograferes uden f.eks. en methylering, hvorved det kan omdannes til stof IX. I et eksamensprojekt om afgivelse af organiske stoffer fra PE-rør er det ligeledes erfaret, at selv høje koncentrationer af en standardopløsning af stof X ikke kunne analyseres ved GC-MS-

teknikker /12/. Dette er også bekræftet ved personlige oplysninger fra Hans Mosbæk, E&R på DTU. Stof X er derfor udgået af analyseprogrammet, og de tidligere resultater af Brocca et al /6 og 7/ anses for at være fejlbehæftede.

Stof XI er ikke tidligere identificeret hos Brocca /6 og 7/, men fundet ved undersøgelser udført af Skjevraak /9/ og derfor inkluderet i analyseprogrammet.

1.1.2 Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsproces

Der er en række additiver, som primært anvendes i krydsbundne PE-rør, dvs. PEX-rør, og som omfatter følgende stoffer:

4-butoxy phenol
5-methyl-2-hexanon
Methyl-tert-butyl ether (MTBE),
Tert-butanol (2-methyl-2-propanol)

1.1.3 Phthalater

Phthalater blev medtaget i analyseprogrammet for at kunne underbygge plastindustriens oplysninger om, at der ikke anvendes blødgørere i drikkevandsrør. Der blev analyseret for følgende phthalater:

Diethylphthalat (DEP)
Di-n-butylphthalat (DBP)
Benzylbutylphthalat (BBP)
Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)
Diocetylphthalat (DOP)
Di-iso-nonylphthalat (DINP)
Diisodecylphthalat

1.1.4 Flygtige stoffer

Da en række flygtige stoffer er nævnt i litteraturen blev der på vandprøverne fra 1. ekstraktion i migrationstesten for PEX-rør udført analyse for flygtige kulbrinter, herunder benzen, toluen, xylene, trichlormethan (chloroform), tetrachlormethan og vinylchlorid.

1.1.5 GC-MS screening

Der blev gennemført en screening for beslægtede stoffer og for selve antioxidanterne. Screeningsmetoden har til formål at medtage en bred vifte af organiske stoffer med henblik på at påvise og identificere stoffer, som ikke på forhånd er kendt. Screeningsmetoderne har højere detektionsgrænser end de specifikke analyser ligesom detektionsgrænserne for forskellige stoffer varierer fra 0,5-5 µg/liter.

1.1.6 NVOC og AOC

Den samlede afgivelse af organiske stoffer blev analyseret ved måling af NVOC og AOC.

NVOC analysen bestemmer den samlede mængde ikke-flygtigt organisk kulstof i prøven. I godkendelsesproceduren for plastrør er der en grænseværdi på 0,3 mg/l for den samlede mængde af organisk kulstof efter 3. ekstraktion i migrationstesten. Summen af de organiske stoffer, der er medtaget i analyseprogrammet, er typisk mindre end de målte NVOC indhold, idet de specifikke analyser og GC-MS screeningen kun dækker en mindre vifte af den samlede mængde af stoffer, der afgives fra plasten.

AOC-analysen bestemmer indholdet af assimilerbart organisk kulstof. Et forhøjet AOC-indhold i vandet kan forøge den mikrobielle eftervækst. Mikrobiel eftervækst kan skabe kvalitetsproblemer, hvis opholdstiden er lang og/eller temperaturen høj. Afgivelsen af AOC fra rørmaterialet kan i Danmark have stor betydning for drikkevandskvaliteten, idet eftervækst ofte er substratbegrænset og vandet almindeligvis ikke desinficeres. I en undersøgelse fra 2002 var AOC-indholdet i vand i afgang fra 9 danske vandværker grupperet omkring 4-6 µg/l AOC og 20-39 µg/l AOC /10/. Vand med et AOC-indhold på under 10 µg/l klassificeres generelt som biologisk stabilt /11/.

1.2 Analysemetoder

Alle analyser på nær AOC blev udført på Eurofins' laboratorier. Analyserne er i videst muligt omfang udført med akkrediterede analysemetoder, og i alle tilfælde er analyserne udført efter Eurofins' normale QC/QA-procedurer. Dette omfatter bl.a. brugen af kontrolprøver og kontrolkort i den interne kvalitetskontrol.

I det følgende er analysemetodernes usikkerhed anført som % RSD (relativ standardafvigelse). De anførte RSD'er gælder for koncentrationer over 10 gange metodens detektionsgrænse. Ved lavere koncentrationer stiger RSD, for de fleste af analyserne til op imod 50 %.

1.2.1 Nedbrydningsstoffer fra antioxidanter og vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen

Nedbrydningsprodukter fra de phenolbaserede antioxidanter analyseres ved ekstraktion med dichlormethan efterfulgt af inddampning og GC-MS-analyse. Ved metoden bestemmes 12 "phenolforbindelser" – de 10 fra analysepakken til PE-rør samt 4-butoxy phenol og 5-methyl-2-hexanon. Metodens detektionsgrænse er 0,05-0,2 µg/liter, dog har den for enkelte komponenter været højere i nogle af prøverne. Komponent V og VIII har ikke kunnet fremskaffes som standardstof, og identifikationen af stoffet er derfor alene baseret på forholdet mellem udvalgte massespektrometriske ioner samt en omtrentlig retentionstid – og ikke en sammenligning mellem retentionstiden for stoffet i prøven og standardstoffet. Indholdet af stof V og VIII er beregnet i forhold til henholdsvis komponent VI og IX. Usikkerhed: 15% RSD.

De 2 resterende komponenter – MTBE og tert-butanol (TBA) – analyseres ved Purge & Trap GC-MS-analyse med en detektionsgrænse på 0,02 µg/liter for MTBE og 0,2 µg/liter for TBA. Usikkerhed: 15-20% RSD.

1.2.2 Phthalater

Phthalater analyseres ved ekstraktion med toluen efterfulgt af GC-MS-analyse. I projektet er der gennemført forbedringer af metoden for at opnå lavere blindværdier og derved lavere detektionsgrænser for de kritiske stoffer som DBP og DEHP. Ved metoden bestemmes de 7 anførte phthalater med en detektionsgrænse på 0,1-0,3 µg/liter for de enkelte phthalater. For enkelte prøver har detektionsgrænsen været 0,4 µg/liter for DEHP. Usikkerhed: 15% RSD.

1.2.3 Flygtige stoffer

Flygtige stoffer analyseres ved Purge & Trap GC-MS-analyse. Her bestemmes BTEX (benzen, toluen, ethylbenzen og xylener), vinylchlorid, trichlormethan (chloroform) og tetrachlormethan. Metodens detektionsgrænse er 0,02 µg/liter, dog 0,03 µg/liter for vinylchlorid. Usikkerhed: 15-20% RSD.

1.2.4 GC-MS screeningen

GC-MS screeningen udføres ved gentagen ekstraktion af prøven med dichlormethan. Først gøres prøven basisk (pH>11) og ekstraheres 3 gange med dichlormethan. Derefter gøres vandfasen sur og ekstraheres påny 3 gange med dichlormethan. Ekstrakterne blandes, inddampes og methyleres med diazomethan, og der udføres GC-MS-analyse. Ved metoden kan bestemmes middelflygtige stoffer, såvel sure som basiske og neutrale. Derimod medtages ikke letflygtige komponenter, idet disse tabes ved inddampningen. Metodens detektionsgrænse varierer for de forskellige komponenter, men er for de fleste omkring 0,5-5 µg/liter. Metoden er semikvantitativ.

1.2.5 NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof)

NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof) bestemmes efter DS/EN 1484 med en detektionsgrænse på 0,1 mg C/liter. Usikkerhed: 10% RSD.

1.2.6 AOC (Assimilerbart Organisk Kulstof)

AOC (Assimilerbart Organisk Kulstof) analyseres på DHI, Institut for Vand og Miljø. Den pasteuriserede prøve tilsættes en blanding af 2 bakteriekulturer med kendt udbyttekonstant. De to bakteriers vækst i prøven måles og det højeste antal, N_{max} , bestemmes for hver bakterie. Koncentrationen af AOC udregnes ved multiplikation af N_{max} med de tilsatte bakteriers respektive udbyttekonstant. Ref.: DHI intern metode M 19.1.

Analyseresultater ved forundersøgelsen

Migrationstest nye PEX rør				
	A1	A1	C1	C1
	2005	2005	2005	2005
Ekstraktion	1.	3.	1.	3.
PEX-pakken, µg/l				
4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
4-tert-butylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	1,8	2,0	38	30
2,4-di-tert-butylphenol	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	0,06	<0,05	<0,05	<0,05
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	0,09	0,07	0,26	0,20
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	0,18	0,18	0,06	0,05
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion	0,56	0,49	0,09	0,06
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
4-methyl-2,6-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Methyl-tert-butyl ether (MTBE),	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Tert-butanol	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
4-Butoxy phenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
5-methyl-2-hexanon	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Phthalater, µg/l				
Diethylphthalat (DEP)	<0,1		<0,1	
Di-n-butylphthalat (DBP)	<0,2		<0,2	
Benzylbutylphthalat	<0,1		<0,1	
Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	<0,4		<0,4	
Dioctylphthalat (DOP)	<0,1		<0,1	
Di-iso-nonylphthalat	<0,3		<0,3	
Di-isodecylphthalat	<0,3		<0,3	
Samleparametre				
NVOC, mg/l		0,3 (0,3) **		0,2 (0,3) **
AOC, µg/l		15 (0,74) **		9,7 (0,74) **
** Resultat af blindprøve anført i parentes.				
Flygtige VOC, µg/l				
Benzen	<0,02		<0,02	
toluen	0,22		0,14	
ethylbenzen	<0,02		0,02	
m/p-xylen	<0,02		<0,02	
o-xylen	<0,02		<0,02	
Vinylchlorid	<0,03		<0,03	
Trichlormethan (chloroform)	2,0		1,8	
Tetrachlormethan	<0,02		<0,02	
Screening ved GC-MS, µg/l				
GC/MS	i.p. *		i.p. *	
* Intet påvist pånær stoffer fra PE-pakken.				
Metodens detektionsgrænse er ca. 0,2-2 µg/l.				

Migration fra forskellige rørtyper

Kemiske stoffer der kan migrere ud fra de forskellige typer af PEX under en migrationstest

I den faglige litteratur er det beskrevet, at der ved produktion af de forskellige typer af PEX-rør dannes følgende karakteristiske kategorier af kemiske stoffer:

1) VOC, flygtige organiske stoffer

Disse kemiske stoffer dannes ved krydsbindingen med peroxider (PEX-a), typiske eksempler er MTBE og t-butanol. I et ikke-efterbehandlet PEX-a rør kan disse stoffer forventes i en koncentration på ca. 50 µg/l i første ekstraktion. MTBE og t-butanol forekommer også i andre typer af rør i lave koncentrationer. Disse stoffer er flygtige og kan relativt let fjernes fra produkterne før udleveringen til kunden.

Ved krydsbinding med silan (PEX-b) dannes desuden metanol, som dog hurtigt migrerer ud af produktet.

2) Nedbrydningsprodukter af fenolholdige stoffer

For at beskytte rørmaterialet fra frie radikaler i vandet tilsættes antioxidant til rørmaterialet. De hyppigst anvendte antioxidant er store molekyler, som indeholder fenol som den aktive del. Under produktionsprocessen nedbrydes en del af disse store molekyler under påvirkning af en kombination af høje temperaturer og mekanisk bearbejdning. Antal bearbejdningsprocesser og den anvendte temperatur har derfor betydning for mængden af fenolholdige nedbrydningsprodukter. Slutresultatet påvirkes desuden af den anvendte type fenolholdige antioxidant, da de forskellige molekyler har forskellig stabilitet overfor de forskellige påvirkninger.

Ved produktion af PEX-a ekstruderes råmaterialet direkte til rør og mængden af fenolholdige nedbrydningsprodukter er derfor af samme størrelsesorden som ved produktion af almindelige PE-rør.

Ved produktion af PEX-b (Sioplas metoden, som er den mest almindelige) compunderes (dvs. smeltes og blandes) først to forskellige delblandinger hver for sig, hvorefter disse blandinger igen smeltes og blandes i forbindelse med ekstruderingen af røret. Den gentagne smeltning og blanding medfører, at der dannes flere fenolholdige nedbrydningsprodukter end ved produktion af almindelige PE-rør. Den kemiske processer ved produktionen af PEX-b rør er desuden mere kompleks, hvilket kræver en større tilsætning af antioxidant til råvaren.

PEX-c rør ekstruderes som almindelige PE-rør, men udsættes derefter for bestråling med energirige partikler, sædvanligvis elektroner. Elektronernes opgave er at slå polyetylenkæderne i stykker, hvorved der dannes frie ender, som forbinder sig med andre polyetylenkæder og danner et tredimensionelt netværk. Under denne proces kan elektronerne ikke undgå også at ramme de tilsatte antioxidant, hvorved der dannes fenolholdige nedbrydningsprodukter. Mængden af fenolholdige nedbrydningsprodukter bliver derfor højere ved produktionen af PEX-c rør sammenlignet med produktionen af almindelige PE-rør.

3) Øvrige NVOC, ikke-flygtige organiske stoffer

Polymere materialer indeholder desuden en del kortere molekyllkæder, som sammen med ovenstående (1 og 2) afspejles i NVOC værdierne. Valget af basispolymer vil derfor have betydning for den målte mængde af NVOC.

Udarbejdet af Lars Hoving/Wirsbo og Lars Blom/Plastindustrien