



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand

Miljøprojekt nr. 1443, 2012

Titel:

Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand

Redaktion:

Line Mørkebjerg Fischer og Inger Asp Fuglsang NIRAS
Martin Denberg (Underrådgiver for NIRAS)

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2012

ISBN nr.

978-87-92903-53-2

Ansvarsfraskrivelse:

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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	5
Summary and Conclusion	8
1. Indledning	11
2. Plastrør	12
2.1 Materiale typer.....	12
2.2 Additiver i plastrør.....	13
2.3 Krav om produkttest og godkendelsesordninger	16
3. Dannelse af nedbrydningsprodukter	17
4. Mængden af nedbrydningsprodukter	20
4.1.1 Målinger på ledningsnettet.....	20
4.1.2 Migrationstest i forbindelse med rørleverancer	21
4.1.3 Sammenfatning af resultater fra nyere migrationstest og feltundersøgelser.....	22
4.1.4 Sammenligning af afsmitning fra PE rør og PEX rør	25
4.1.5 Drikkevands naturlige indhold af organiske stoffer og bionedbrydning.....	25
5. Analysemetoder	27
5.1 Nye analysemetoder	28
6. Konklusion	29
Referencer	31
Liste med forkortelser	35

Bilag 1: Oversigt over anvendte additiver i PE og PEX rør

Bilag 2: Liste over stoffer målt i vand fra PE materialer

Bilag 3: Angivelse af mulige nedbrydningsprodukter fra antioxidanter i PE materialer

Bilag 4: Miljøprojekter

Bilag 5: Ph.d. projekt

Bilag 6: Projekter fra DTU

Bilag 7: Udenlandske erfaringer

Bilag 8: Analysemetoder

Forord

Denne rapport er en statusvurdering vedrørende afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand.

Baggrunden for statusvurderingen er, at Miljøstyrelsen ønsker at opdatere viden om hvilke additiver, der anvendes i dag i produktionen af plastrør til vandforsyning, og i hvilket omfang disse additiver og deres nedbrydningsprodukter afsmitter til drikkevandet.

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

Jette Heltved	Miljøstyrelsen
Poul Bo Larsen	Miljøstyrelsen
Finn Pedersen	Miljøstyrelsen
Anne Christine Duer	Naturstyrelsen
Henning Stabell	Wavin
Lars Blom	Plastindustrien
Charlotte Frambøl og Bo Lindhardt	DANVA
Søren Lind	Københavns Energi - KE
Steen Kloppenborg	Teknologisk Institut

Følgegruppen har bidraget med erfaringsudveksling og data til rapporten.

Hans-Christian Holten Lützhøft fra DTU Miljø har bidraget med et afsnit vedrørende analysemetoder.

Rapporten er udarbejdet af Line Mørkebjerg Fischer fra NIRAS og Inger Asp Fuglsang fra NIRAS samt ph.d. Martin Denberg (Underrådgiver for NIRAS).

Sammenfatning

Drikkevandsrør af plast anvendes mere og mere, og Miljøstyrelsen ønsker derfor at opdatere sin viden om, hvilke additiver herunder antioxidanter, der anvendes i dag i produktionen af plastrør til drikkevand, og i hvilket omfang disse additiver og deres nedbrydningsprodukter afsmitter til drikkevandet.

Miljøministeriet, herunder Naturstyrelsen i samarbejde med Miljøstyrelsen, rådgiver Energistyrelsen om kravgrundlaget for drikkevandsinstallationer, dvs. grænseværdierne og testmetoderne for afsmitning af kemiske stoffer fra f.eks. plastvandrørene til drikkevandet. Den opdaterede viden skal danne baggrund for, at styrelserne kan udpege de organiske stoffer, der vil være mest relevante at få undersøgt mht. sundhedsmæssige påvirkninger med henblik på en eventuel opdatering af Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering af udvalgte nedbrydningsprodukter fra plastrør til drikkevand fra 2007 /3/.

Denne statusvurdering omhandler polyethylen (PE) rør til ledningsnettet og krydsbundet polyethylen (PEX) rør til vandinstallationer i bygninger og tager udgangspunkt i den viden, som allerede er frembragt i feltundersøgelser af plastrør jf. Miljøprojekt nr. 1049 /10/ og Miljøprojekt nr. 1167 /11/. Disse undersøgelser omfatter DS certificerede PE rør fra tre rørfabrikater /10/ og PEX-a og PEX-c rør /11/. Herudover inddrager rapporten den nyeste viden fra danske og udenlandske forskningsprojekter samt nyere målinger fra ledningsnettet vedrørende afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand. Udenlandske forskningsprojekter omfatter både PEX-a, PEX-b og PEX-c rør. /6/ Statusvurderingen dækker de rørfabrikater, som er almindeligt anvendt i den danske vandforsyning, og som står for leverancen af hovedparten af godkendte plastrør i Danmark. Øvrige rørtypen f.eks. PE-RT til bygningers vandinstallationer er beskrevet i afsnit 2.1.

Der foreligger en liste i bilag 1 over de additiver, der indgår i råprodukter til fremstilling af PE og PEX rør, hvortil der er søgt DS certificering eller VA godkendelse. De seneste år er der ikke sket de store ændringer af hvilke antioxidanter røroducenterne anvender i plastrørene. I forbindelse med DS certificering eller VA godkendelsen kommer der af og til oplysninger om anvendelse af andre antioxidanter, men nogle af disse antioxidanter bliver også nedbrudt til de samme nedbrydningsprodukter, som beskrevet i Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering af stofferne jf. nedenstående liste samt /3/. Andre nedbrydningsprodukter fra plastrør til drikkevand er listet i bilag 2.

- 2,4-di-tert-butylphenol
- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzaldehyd
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy acetophenon
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9-dien-2,8-dion
- 5-methyl-2-hexanon
- Ethylphenol
- 4-tert-butylphenol
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren
- 4-methyl-2,5-di-tert-butylphenol (BHT)
- 4-butoxyphenol
- Tert-butanol (TBA)

I nærværende statusvurdering er der udarbejdet en samlet liste over organiske stoffer, som er identificeret i vand, der har været i kontakt med PE og PEX rør. Listen angiver omkring 120 stoffer fordelt på stofgrupper jf. bilag 2. Listen er fremkommet ved gennemgang af tidligere danske og udenlandske undersøgelser. Detaljer omkring udførelsen af samtlige tidligere undersøgelser er ikke gennemgået. Det vides ikke om der haves en kvantificeringsmetode for alle stofferne.

Sammenfatning af nyere undersøgelser viser, at der er målt følgende stoffer i vand fra PE rør, hvor niveauerne fra laboratorietest er vist i parentes med en analyseusikkerhed på 15 % RSD (relativ standardafgivelse) og en detektionsgrænse på 0,05 µg/l:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (<0,05-3,6 µg/l)
- 2,4-di-tert-butylphenol (<0,05-3,1 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (<0,05-1,2 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon (<0,05-1,1 µg/l)
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion (<0,05-3,0 µg/l)
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat (<0,05-1,4 µg/l)

Afgivelsen fra PEX rør er for enkelte stoffer højere end fra PE rør, og der måles desuden også stoffer fra krydsbindingsprocessen. Følgende stoffer er målt i vand fra PEX rør, hvor niveauerne fra laboratorietest er vist i parentes med en analyseusikkerhed på 15 % RSD (relativ standardafgivelse) og en detektionsgrænse på 0,05-0,2 µg/l:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (<0,2-12 µg/l)
- 2,4-di-tert-butylphenol (<0,05-2,2 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (<0,05-1,5 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon (<0,05-0,5 µg/l)
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion (<0,05-33 µg/l)
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat (<0,05-1,6 µg/l)
- 5-methyl-2-hexanon (<0,05-16 µg/l)
- Methyl-tert-butyl ether (MTBE) (<0,05-179 µg/l)

Sammenfatning af nyere undersøgelser viser, at afsmitningen fra PE- og PEX rør er betydelig mindre i ledningsnettet end ved laboratorietest. Den forholdsvis store afgivelse af organiske stoffer, der er påvist i laboratorietest, bliver ikke bekræftet i vandprøver fra feltundersøgelser. Forskellene skyldes sandsynligvis forhold som alder på rørene, vandets temperatur, vandets opholdstid og mulighed for biologisk nedbrydning i ledningsnettet.

Migrationstest har vist, at afsmitningen kan være større i bygningernes vandinstallationer, som hovedsagligt består af PEX rør, end i forsyningsnettet, som består af PE rør. I de danske undersøgelser er der målt en samlet afgivelse (NVOC) fra PEX rør på op til 3,5 mg/l, hvor der i PE rør er målt op til 0,5 mg/l begge efter 3x3 døgns ekstraktion i laboratorietest.

Nyere forskning har vist, at migrationstesten er mere repræsentativ for PEX rør end for PE rør med store dimensioner. Forskningsprojektet påpeger, at sammensætningen af antioxidant ikke er ens i længderetningen af et rør. Det betyder, at der er varierende migrationer af organiske stoffer langs røret. Undersøgelsen vedrørende heterogenitet i sammensætningen af antioxidant er foretaget på et PEX rør. Producenternes erfaringer med migrationstest har vist, at der også er varierende migrationer langs et PE rør. Der kan opnås en mere repræsentativ migrantkoncentration i migrationstesten ved at eksponere et langt rør.

På DTU er der udviklet en ny analysemetode (HS-SPME-GC/MS) til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidant, som viser sig at være velegnet til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidant i de lave koncentrationer (under 1 µg/l).

DTU har desuden en teknik for måling af NVOC med en detektionsgrænse på 45 µg/l, hvilket er en lavere detektionsgrænse end opnået efter DS/EN 1484. DS/EN 1484 er en standard til bestemmelse af total organisk carbon (TOC) og opløst organisk carbon (DOC), som anvendes af prøvningslaboratorierne.

Sammenfatning af nyere undersøgelser viser, at en række stoffer, er fundet i koncentrationer på niveau med Miljøstyrelsens foreløbige sundhedsmæssige fastsættelse af sikre niveauer for stofferne (1 - 20 µg/l). Den sundhedsmæssige vurdering er dog baseret på et begrænset videns grundlag for stofferne, og det anbefales, at disse stoffer bliver vurderet igen mht. sundhedsmæssige påvirkninger.

Statusvurderingen har vist, at en lang række stoffer, kan afgives fra plastrør. Der analyseres i dag kun for en lille del af stofferne i forhold til den samlede afgivelse. Det vil være en stor opgave at analysere for alle stoffer og udarbejde en sundhedsmæssig vurdering af alle stoffer. Samtidig er det ikke sikkert, at de stoffer der findes i de højeste koncentrationer er de mest kritiske i forhold til sundheden. Det anbefales derfor, at der foretages en screening af den sundhedsmæssige risiko for de stoffer, der er listet i bilag 2 i denne statusvurdering. Efterfølgende kan analyseprogrammet ved migrationstests justeres med de stoffer, der er kritiske ud fra et sundhedsmæssigt synspunkt.

Litteraturstudiet viser, at der er grundlag for at kortlægge, hvor meget et givent rør med en given additivsammensætning vil afgive af migrationsstoffer til de danske vandforbrugere i hele rørets levetid. Dette kan gøres ved at anvende de analysemetoder, der er præsenteret i denne rapport. Ligeledes kan anvendes de matematiske modeller der er beskrevet i korthed i denne rapport og i detaljer i Denberg et al. /9/.

Summary and Conclusion

Pipes for drinking water of PE are used more and more, and therefore the Danish Environmental Protection Agency wants to update its knowledge about which additives, including antioxidants, are currently used in the production of plastic pipes for drinking water, and the extent to which these additives and their degradation products migrate to drinking water.

The Danish Ministry of Environment, including the Nature Agency in cooperation with the Danish Environmental Protection Agency, advises the Danish Energy Agency on the standards for drinking water installations, i.e. limits and test methods for migration of chemical substances from e.g. PE pipes for drinking water. The updated information in this report will form the basis for the agencies to identify relevant organic substances for a possible update of the 2007 Danish EPA health assessment of selected degradation products from plastic pipes for drinking water /3/.

This status assessment evaluates polyethylene (PE) pipes used in the distribution systems and cross-linked polyethylene (PEX) pipes for water installations in buildings, and is based on the knowledge already obtained in field studies of PE pipes, see Environmental Project No. 1049/10/ and Environmental Project No. 1167 /11/. These studies include DS certified PE pipes of three pipe products /10/ and PEX-a and PEX-c pipes /11/. In addition, the report includes the latest knowledge from Danish and international research projects as well as recent measurements from the distribution system on the migration of organic substances from PE pipes to drinking water. International research includes both PEX-a, PEX-b, and PEX-c pipes /6/. The status assessment evaluates pipe products commonly used in Danish water supply systems and the manufacturers of these types of pipe are responsible for the delivery of the majority of approved plastic pipes in Denmark. Other types of pipes, for example, PE-RT for water installations in buildings are described in Section 2.1.

Annex 1 contains a list of the additives in the base products used for the production of PE and PEX pipes for which DS certification or VA authorisation have been applied for. In recent years, there have been no major changes in the antioxidants used in the production of PE pipes. In connection with the DS certification or the VA authorisation, data on the use of other antioxidants frequently emerges, but some of these antioxidants are also degraded to the same degradation products as described in 2007 Danish EPA health assessment /3/ of the substances listed below. Other degradation products migrating from PE pipes to the drinking water are listed in Appendix 2.

- 2,4-di-tert-butylphenol
- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methyl propanoate
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzaldehyde
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy acetophenone
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9-diene-2,8-dione
- 5-methyl-2-hexanone
- Ethylphenol
- 4-tert-butylphenol
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyrene
- 4-methyl-2,5-di-tert-butylphenol (BHT)
- 4-butoxyphenol
- Tert-butanol (TBA)

The present status assessment has compiled a total list of organic substances that have been identified in water that has been in contact with PE and PEX pipes. The list indicates approximately 120 substances classified in substances groups, see Appendix 2. The list is collected by review of previous Danish and international studies, but details about the procedures used in previous studies and analytical methods for quantification of the listed substances have not been examined.

Recent studies have identified the following substances in water in contact with PE pipes and the concentration levels from laboratory tests are shown in brackets with a measurement uncertainty of 15% RSD (relative standard deviation) and a detection limit of 0.05 µg/l:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone (<0.05-3.6 µg/l)
- 2,4-di-tert-butylphenol (<0.05-3.1 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde (<0.05-1.2 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenone (<0.05-1.1 µg/l)
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 diene-2,8-dione (<0.05-3.0 µg/l)
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoate (<0.05-1.4 µg/l)

The release of specific substances from PEX pipes is higher than the release from PE pipes and substances from the cross-linking process were also detected. The following substances were measured in water in contact with PEX pipes and concentration levels from laboratory tests are shown in brackets with a measurement uncertainty of 15% RSD (relative standard deviation) and a detection limit of 0.05-0.2 µg/l:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone (<0.2-12 µg/l)
- 2,4-di-tert-butylphenol (<0.05-2.2 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde (<0.05-1.5 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenone (<0.05-0.5 µg/l)
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 diene-2,8-dione (<0.05-33 µg/l)
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoate (<0.05-1.6 µg/l)
- 5-methyl-2-hexanone (<0.05-16 µg/l)
- Methyl-tert-butyl ether (MTBE) (<0.05-179 µg/l)

A summary of recent studies shows that the migration from PE and PEX pipes is much less in field studies in the water distribution system than in laboratory tests. The relatively large leaching of organic substances detected in laboratory tests are not confirmed in water samples from field studies. The differences are probably due to factors such as age of the pipes, the water temperature, the residence time in the distribution system, and the possibility of biological degradation in the distribution system.

Migration tests have shown that the migration may be more severe in water installations in buildings, mainly consisting of PEX pipes, than in the distribution system, which consists of PE pipes. In the Danish studies, a total release (NVOC) from PEX pipes of up to 3.5 mg/l has been measured, but in PE pipes only up to 0.5 mg/l, both after 3x3 days of leaching in the laboratory.

Recent research has shown that the migration tests are more representative of migration from PEX pipes than from PE pipes with large dimensions. The research project indicates that the composition of the antioxidants leaching from the pipe into the water is not homogeneous along the longitudinal direction of the pipe tube. This means that migration of the organic substances varies along the length pipe. The investigation of the heterogeneity in the composition of antioxidants leaching from a pipe is demonstrated for a PEX pipe. Pipe manufacturers have also demonstrated variation in the composition of antioxidants leaching along PE pipes. A more representative concentration in the migration test can be achieved by testing a long pipe.

Denmark's Technical University, DTU, has developed a new analytical method (HS-SPME-GC/MS) for measurement of degradation products of antioxidants that is suitable for measurement of degradation products of antioxidants in low concentrations (less than 1 µg /l).

Furthermore, DTU has a technique for measuring the NVOC with a detection limit of 45 µg/l, which is a lower detection limit than those achieved under DS / EN 1484. DS / EN 1484 is a standard for determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) used by the testing laboratories.

A summary of recent studies shows that there are a number of substances that are found in concentrations at the same level as the provisional health criteria (1 - 20 µg /l) derived by the Danish EPA. The health assessment for the substances is however based on limited knowledge base, and it is recommended that these substances be re-evaluated in terms of health impacts.

The status assessment has shown that there are a large number of substances that can be released from the plastic pipes. Today, migration tests analyse only a small number of the substances relative to the total release. However, development of procedures and analysis of all substances as well as preparation of health assessment for each substance is a demanding task to undertake. Furthermore, it is not certain that the substances found in the highest concentrations are the most critical in relation to health. It is therefore recommended that a screening of the health risks for the substances listed in Annex 2 of this status assessment be made. Subsequently, the analytical program in the migration tests can be adjusted with the substances that are critical from a health viewpoint.

The literature study shows that there is a basis for identifying the amount of migration agents which a given pipe with a given composition of additives will release to the Danish users of drinking water throughout the lifespan of the pipe. This can be achieved by application of the analytical methods presented in this report, and by using the mathematical models described briefly in this report and in detail in Denberg et al. /9/.

1. Indledning

Miljøstyrelsen testede i 2005 vandforsyningernes plastrør (PE) for afgivelse af organiske stoffer til drikkevandet. /10/ En række organiske stoffer blev identificeret, herunder phenoler og andre afledte stoffer fra additiver i plastmaterialerne. Der er siden foretaget en opfølgende undersøgelse af PEX rør. /11/

Miljøstyrelsen har i 2007 vurderet, at der på baggrund af den foreliggende viden om stofferne, ikke er sundhedsmæssig risiko forbundet med indtagelse af drikkevand, der løber gennem PE og PEX rørene. /3/

Drikkevandsrør af plast anvendes mere og mere, og Miljøstyrelsen ønsker derfor at opdatere sin viden om, hvilke additiver, herunder antioxidanter, der anvendes i dag i produktionen af plastrør til drikkevand, og i hvilket omfang disse additiver og deres nedbrydningsprodukter afsmitter til drikkevandet.

Miljøministeriet, herunder Naturstyrelsen i samarbejde med Miljøstyrelsen, rådgiver Energistyrelsen om kravgrundlaget for drikkevandsinstallationer, dvs. grænseværdierne og testmetoderne for afsmitning af kemiske stoffer fra f.eks. plastvandrørene til drikkevandet. Den opdaterede viden skal danne baggrund for, at styrelserne kan udpege de stoffer, der vil være mest relevante at få undersøgt mht. sundhedsmæssige påvirkninger med henblik på en eventuel opdatering af Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering af udvalgte nedbrydningsprodukter fra plastrør til drikkevand fra 2007.

Nærværende rapport tager udgangspunkt i den viden, som allerede er frembragt i de omtalte rapporter fra Miljøstyrelsen /10, 11/, og statusvurderingen heri omfatter en gennemgang af nyere danske og udenlandske forskningsprojekter samt nyere målinger fra ledningsnettet vedrørende afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand. Gennemgangen af relevante projekter er beskrevet i bilag 4-7. Konklusioner af den nye viden vedrørende anvendte additiver og afsmitning til drikkevand, samt hvorvidt afgivelsen primært sker i ledningsnettet eller i bygningernes vandinstallationer er beskrevet i kapitel 3 og 4. Desuden er analysemetoderne for de relevante stoffer beskrevet i kapitel 5.

Nærværende rapport har ikke til formål at foretage toksikologiske vurderinger af stofferne.

2. Plastrør

2.1 Materialetyper

I Danmark begyndte man omkring 1960 at bruge rør af plast til de danske vandforsyningsledninger. De første plastrør, der blev introduceret til vandforsyningsledninger, var fremstillet af hård PVC (polyvinylchlorid). Rør fremstillet af PE (polyethylen) er siden 1980'erne de mest brugte rør til vandforsyningsledninger i Danmark. /1/ Andelen af PE rør i ledningsnettet er i dag (2011) ca. 25-30 %. /8/ Øvrige materialer i ledningsnettet er PVC, støbejern og eternit.

I ledningsnettet anvendes mange steder PE rør med en ydre beskyttelseskappe af PP (polypropylen). I dag udføres renovering af vandledninger i tæt bebyggede områder typisk med opgravningsfrie løsninger, således at renoveringen kan gennemføres med minimale gener. PE rør med en beskyttelseskappe af PP er anvendelig ved gravefri renovering pga. den store brudstyrke.

Betegnelserne LDPE (low density polyethylen), MDPE (medium density polyethylen) og HDPE (high density polyethylen) angiver materialets densitet. I dag anvendes betegnelserne PE80 og PE100. Betegnelserne PE80 (identisk med MDPE) og PE100 (identisk med HDPE) er afledt af materialets langtidstyrke. Langtidstyrken er et udtryk for hvor stort et indvendigt tryk et rør kan tåle. PE100 rør kan tåle et større indvendigt tryk end PE80 rør med samme godstykkelse. PE80 rør anvendes typisk til stikledninger og PE100 rør anvendes typisk til forsyningsledninger.

Fra midt 80'erne begyndte man at bruge plastrør til vandinstallationer inde i huse, til både koldt og varmt vand. Rørene er fremstillet af krydsbundet polyethylen (kaldet PEX). I forhold til PE rør øger krydsbindingen rørets styrke og modstandsbestandighed over for mekaniske påvirkninger samt lave og høje temperaturer. PEX rør bruges til vandinstallationsledninger i bygninger. /1/

Der findes tre fremstillingsmetoder for PEX-rør: peroxid-metoden (a), silan-metoden (b) og bestrålingsmetoden (c) /2/. Rørene produceret efter metode a benævnes PEX-a rør og rørene produceret efter metode b benævnes PEX-b rør osv.

De tidligere danske undersøgelser omfatter hovedsagelig PEX-a og PEX-c rør. Dette skyldes, at PEX-b rør i Danmark bruges til varmeinstallationer (centralvarme). /11/ Udenlandske undersøgelser omfatter både PEX-a, PEX-b og PEX-c rør. /6/

Indenfor 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). PEX-rør til såvel brugsvands- som varmeinstallationer 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.

Indenfor VA godkendte plastrør findes også ALU-PEX-rør, der benyttes til brugsvand. ALU-PEX-rør er et flerlags rør opbygget omkring en kerne i aluminium. Det indvendige plastlag er normalt fremstillet af PEX materiale. Det yderste plastlag er ofte fremstillet i PE. /48/

Til brugsvandsinstallationer findes også rør af typen PE-RT (Polyethylen of Raised Temperature resistance). PE-RT rør er velegnet til brug i gulvvarmesystemer, men der findes også PE-RT rør, der

er godkendt til drikkevand. Røret er fremstillet af en speciel type PE (polyethylen), der giver røret en større holdbarhed overfor varme end almindelig polyethylen. /48/

PB rør (Polybutenrør) anvendes i en lang række andre europæiske lande, men er ikke VA-godkendt i Danmark.

Nærværende statusvurdering omhandler PE rør til ledningsnettet og PEX rør til vandinstallationer i bygninger.

2.2 Additiver i plastrør

Plastmateriale er opbygget af en polymer matrix, som er dannet ud fra én type monomer, evt. flere forskellige monomere (copolymer). Da plastmateriale til bl.a. vandrør skal opfylde en lang række krav (jf. DS/EN 12201 /49/) til styrke, stabilitet, bearbejdighed, farve, m.v. tilsættes en række additiver til monomeren inden polymeriseringen og derefter til polymeren under fremstillingen af selve produktet. Alle disse stoffer går under fællesbetegnelsen additiver.

Vedrørende den konkrete sammensætning af de plastmaterialer, der anvendes til drikkevandsrør, findes der ikke offentligt tilgængelige oplysninger, da recepturerne for råprodukterne til plasten er fortrolige. Derfor foreligger der ikke offentligt tilgængelig information om typisk tilsatte koncentrationer af de forskellige additiver. I forbindelse med migrationstest og godkendelse af plastrør kan den konkrete sammensætning af plastmaterialet oplyses under indgåelse af fortrolighed. Udarbejdelse af testprogrammer på baggrund af additiv sammensætningen udføres af prøvningslaboratorier (fx Eurofins, Teknologisk Institut og DHI).

I nærværende statusvurdering tages der udgangspunkt i listen over de additiver, der indgår i de råprodukter til fremstilling af PE og PEX rør, hvortil der er søgt tilladelse i Danmark (se bilag 1). /2/ DHI oplyser, at der indenfor de seneste år ikke er sket de store ændringer af, hvilke antioxidant rørproducenterne anvender i plastrørene i dag /51/. DHI får af og til oplysninger om andre antioxidant, men nogle af disse antioxidant bliver også nedbrudt til de samme nedbrydningsprodukter, som beskrevet i Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering af stofferne jf. kapitel 4 og /3/. Andre nedbrydningsprodukter fra plastrør til drikkevand er listet i bilag 2.

Additiverne kan inddeles i 3 hovedgrupper: stabilisatorer, farvestoffer og hjælpestoffer, jf. bilag 1. Det er en opdeling efter funktionalitet og ikke efter kemisk sammensætning. Inden for hver gruppe findes ofte et stort antal forskellige kemiske enkeltstoffer. Blødgørere (fx phthalater) anvendes ikke ved fremstilling af vandrør af PE eller PEX. /2/

Stabilisatorer herunder antioxidant er aktive stoffer, der skal sikre at polymermatrixen ikke nedbrydes over tid. Hvis disse ikke blev tilsat, ville polymeren hurtigt blive nedbrudt af UV-lys, ilt og/eller varme, og dermed miste sine funktionelle egenskaber. Stabilisatoren skal dels sikre, at der ikke sker en nedbrydning under selve bearbejdelsen af polymeren til det færdige produkt, og dels sikre at produktet bevarer sine funktionelle egenskaber gennem hele dets levetid. Fx vil vandrør til stadighed blive udsat for ilt fra vandet. Iltten kan diffundere ind i plasten, og vil kunne oxidere polymeren. Der er derfor tilsat antioxidant, der forhindrer en mulig nedbrydning af PE og PEX rør.

Stoffer med en di-*tert*-butyl phenol gruppe er meget udbredt som stabilisator i mange polymerer. Strukturen af disse phenolholdige antioxidant er gengivet i figur 1. Trivalente fosfat forbindelser er en anden stor gruppe antioxidant, her repræsenteret ved et enkelt stof: Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl) phosphite (Irgafos 168). Til PE rør anvendes der typisk en blanding af antioxidant, som indeholder både phenolholdige antioxidant og fosfat forbindelser. De kemiske navne på typisk anvendte antioxidant er vist i tabel 1.

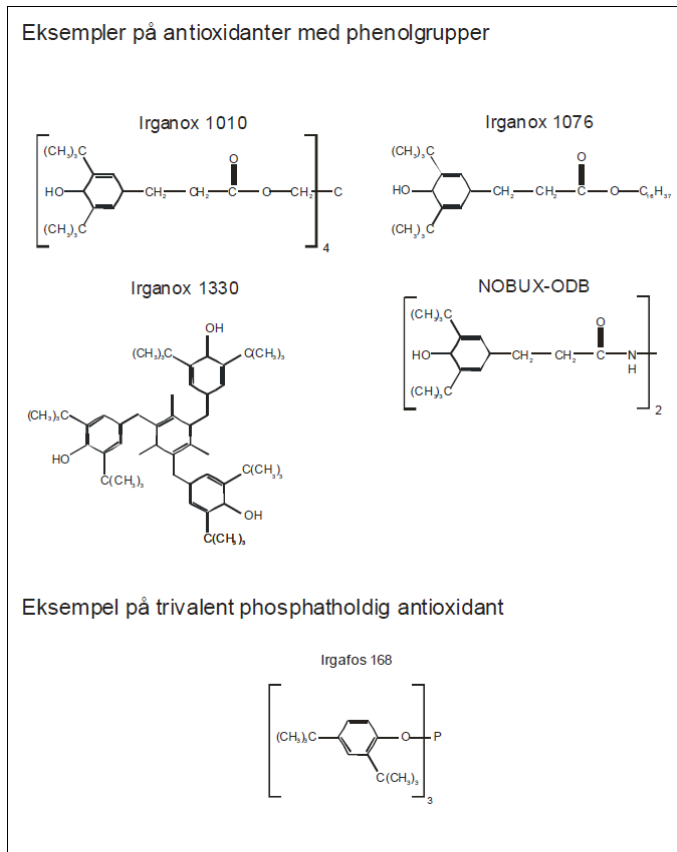
Antioxidanter stabiliserer plastrøret ved at de reagerer med ilt og nedbrydes, hvorved der løbende dannes en række nedbrydningsprodukter. De forskellige typer af kendte nedbrydningsprodukter er vist i figur 2 samt bilag 3. /2/

TABEL 1
KEMISKE NAVNE FOR TYPISK ANVENDTE ANTIOXIDANTER /4/

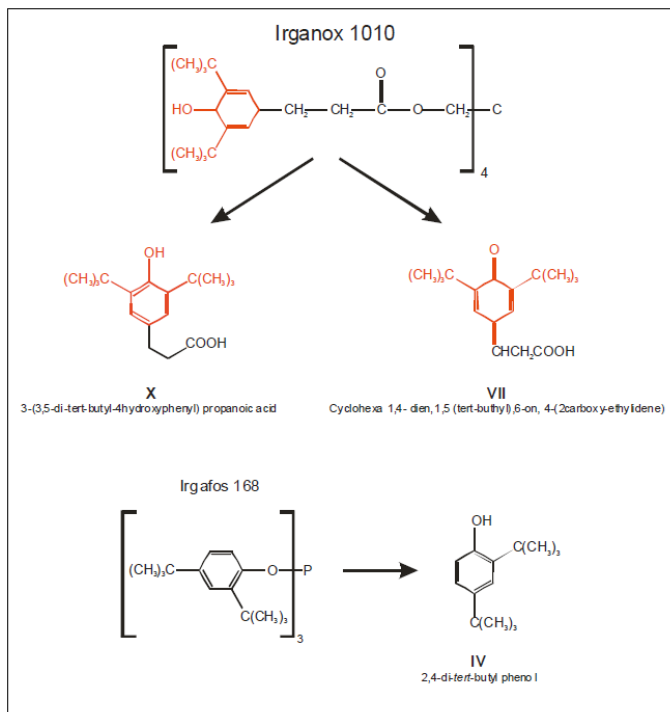
Handelsnavne	Kemiske navne
Irganox 1010	Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionat)
Irganox 1076	Octadecyl-3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
Irganox 1330	1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris (3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzen
Irgafos 168	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite
NOBUX-ODB-1	2,2'-oxamido bis-(ethyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)

Farvestoffer tilsættes polymeren for at give den ønskede farve. Farven på plastrør angiver ofte hvad røret anvendes til f.eks. blå rør til drikkevand, røde rør til spildevand og gule rør til gas. De anvendte farvestoffer er som udgangspunkt kemisk stabile stoffer. /2/

Gruppen af **hjelpestoffer** dækker over en meget bred gruppe af stoffer, med meget forskellige funktioner og kemiske sammensætninger. Det er fx stoffer, der igangsætter polymeriseringsprocessen, stoffer der accelererer polymeriseringen, og stoffer der tilsættes under forarbejdelse af polymeren til det færdige produkt så det for eksempel lettere slipper ekstruderen o.l.
/2/



Figur 1: Strukturen af udvalgte antioxidanter /2/



Figur 2: Eksempel på nedbrydningsprodukter fra to antioxidanter /2/ /35/, se også bilag 3. Cyclo hexa 1,4 dien 1,5-bis (tert-butyl) 6-on, 4-(2-carboxylethylidene) er senere identificeret som 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion /10/

2.3 Krav om produkttest og godkendelsesordninger

De enkelte producenter af PE rør kan vælge at lade deres produkter DS-certificere. Størstedelen af danske vandforsyninger kræver DS certificering ved indkøb af rør. Det er Dansk Standard, som står for udformningen af de krav som skal gælde, for at et produkt kan opnå en DS-mærkning efter EN/DS 12201. /49/ Dansk Standard er tillige den instans, der sikrer at kravene i mærkningsordningen overholdes. I standarden (EN/DS 12201) henvises der til national lovgivning vedrørende krav til vandkvaliteten. Certificering vil omfatte krav om migrationstests som beskrevet i DS/EN 12873-1. /50/ Ved migrationstest bliver rørene fyldt med testvand, der står i rørene i 3 døgn ved 23°C. Dette gentages i alt 3 gange kaldet 1., 2. og 3. ekstraktion. Der analyseres typisk på 1. og 3. ekstraktion.

INSTA-CERT er en fælles nordisk certificeringsordning baseret på fællesnordiske certificeringsregler på de tekniske egenskaber. Et plastrør der er INSTA-certificeret er mærket med det såkaldte Nordic Poly Mark og gælder for de fire nordiske lande. En tillægsmærkning med DS viser at dansk drikkevandscertificering forefindes. Der har desuden været planer om at udarbejde et fælles europæisk godkendelsessystem (EAS) for materialer, der er i kontakt med drikkevand. Der er dog på nuværende tidspunkt ikke en fælles europæisk godkendelsesordning på vej.

For plastrør til drikkevand i bygninger herunder PEX-rør skal der opnås en lovpligtig VA-godkendelse. Ifølge byggeloven skal fabriksfremstillede produkter, der indgår i eller tilsluttes vandinstallationer være godkendt af godkendelsessekretariatet på vegne af Energistyrelsen. Godkendelser udstedes for en periode på 3 år. Der er i dag 33 gældende VA godkendelser af PEX rør. /14/

Kravene til VA godkendelsen er for nylig beskrevet i udkast til "Bekendtgørelse om udstedelse af godkendelser for byggevarer i kontakt med drikkevand", som var i høring frem til 30. april 2012. Kravgrundlag for opnåelse og opretholdelse af godkendelse fremgår af bilag 2 i VA bekendtgørelsen./46/ Der er ikke en eksisterende bekendtgørelse, men den bekendtgørelse, som er i høring, skulle overordnet set afspejle de krav, der er gældende i forbindelse med en VA-godkendelse.

Godkendelse i henhold til denne bekendtgørelse vedrører byggevarers sundhedsmæssige egenskaber med henblik på at sikre kvaliteten af drikkevand. Det vil påhvile godkendelsessekretariatet ved udstedelse af godkendelse i henhold til denne bekendtgørelse at foretage en samlet vurdering af byggevarernes sundhedsmæssige egenskaber. Den virksomhed, der ansøger om at få en byggevare godkendt skal som en del af ansøgningen fremsende alt relevant dokumentation for byggevarens sundhedsmæssige egenskaber.

3. Dannelse af nedbrydningsprodukter

Ilt reagerer med plast og antioxidanter stopper en nedbrydende kædereaktion, hvorved der løbende dannes en række nedbrydningsprodukter. De organiske migrationsstoffer kan inddeles i 3 grupper:

1. Additiver som antioxidanter f.eks. Irganox® 1010, 1076, 1330 eller Irgafos® 168 jf. tabel 1.
2. Nedbrydningsprodukter af antioxidanter dannet når antioxidanter inhiberer nedbrydning af polyethylen kæder.
3. Knækkede polyethylen kæder med en funktionel oxygengruppe. Dvs. alkoholer, ketoner, aldehyder og karboxylsyrer.

Denne inddeling skyldes følgende processer:

Polyethylen er en plast som er følsom over for ilt, varme, lys, fysisk/mekanisk kraft og katalytiske stoffer som metaller. Disse parametre initierer en kædereaktion, hvorved PE polymerkæder knækkes op i mindre kulstofkædelængder, og PE røret mister sin mekaniske modstandsdygtighed med brud til følge. Ved iltning af polymeren dannes der hhv. alkoholer, ketoner, aldehyder og karboxylsyrer af forskellige kulstofkædelængder. Det er ligeledes set, at der ved iltningen kan dannes to funktionelle grupper, en i hver ende, af den afkortede polyethylen kæde. /19/

Denne kædereaktion er uønsket, da dette reducerer levetiden af et PE rør markant. Derfor tilføres der antioxidanter til plasten. Disse antioxidanter kan stoppe en initieret kædereaktion, hvormed antioxidanten oxideres. Ifølge Jan Pospíšil, Stanislav Nešpůrek og Hans Zweifel (/20/ kap. 3) er de mest almindelige nedbrydningsprodukter phenoler, quinoner og ketoner. I bilag 3 er vist en oversigt over nedbrydningsprodukterne for 6 antioxidanter; Irgafos® 168 og Irganox® 1010, 1076, 1330, BHT (Butyl Hydroxy Toluene) og HAS (Hindered Amine Stabilizers, fx CAS nr. 65447-77-0 i Bilag 1), som kan dannes og er identificeret i PE (polyethylen) materialer. Irgafos 168 og Irganox 1010, 1076 og 1330 samt HAS er anvendte antioxidanter i rørproduktionen jf. bilag 1.

Helt specifikt hvilke nedbrydningsprodukter en given antioxidant i et givent plastrør danner, er ikke muligt at forudsige på baggrund af den eksisterende forskning. Der er dog belæg for at konkludere, at en stabiliserende reaktion med en phenolgruppe på en antioxidant vil danne en keton eller quinon. (/20/ kap. 3)

Der er ikke noget litteratur, der indikerer at en quinon kan lave yderligere stabiliserende reaktioner, hvormed dette kan betragtes som et slutprodukt. Men hvis det er tilfældet at en quinon oxideres, fører det til en ringåbning og dannelse af en karboxylsyre. /21/

I den tidligere danske feltundersøgelse af forsyningernes plastrør blev der analyseret for 10 specifikke stoffer, som er nedbrydningsprodukter af de antioxidanter, der er tilsat til PE rørene jf. nedenstående liste. De 10 specifikke stoffer måles ofte i vand, der har været i kontakt med plastrør, men de er kun en del af de nedbrydningsprodukter, der afgives fra plastrør. /10/

- 4-ethylphenol
- 4-tert-butylphenol
- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon
- 2,4-di-tert-butylphenol
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat
- 4-methyl-2,6-di-tert-butyl-phenol (BHT)

Analyseprogrammet i tidligere undersøgelser af PEX rør har desuden omfattet nedenstående stoffer, som er en række additiver, der primært anvendes i krydsbundne PE-rør (PEX-rør)/11/:

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

I januar 2009 blev der udgivet et ph.d. projekt med titlen: "Release of Organic Compounds from Polymer Pipes used in Drinking Water Distribution" /9/. I dette projekt er der udarbejdet et litteraturstudie, der lister samtlige organiske stoffer, der er identificeret i vand, der har været i kontakt med polyethylenplast (PE). Denne liste er vist i bilag 2. Nærværende statusvurdering har givet anledning til at tilføje flere stoffer til listen over identificerede stoffer i vand fra plastrør. Listen angiver omkring 120 stoffer fordelt på stofgrupper jf. bilag 2. Listen er fremkommet ved gennemgang af tidligere danske og udenlandske undersøgelser. Detaljer omkring udførelsen af samtlige tidligere undersøgelser er ikke gennemgået. Det vides ikke om der haves en kvantificeringsmetode for alle stofferne.

Ph.d. projektet har desuden vist, at massetransporten fra plasten til vandet er markant højere under turbulent strømning end under laminare strømningforhold. Det vil sige, at flowet i røret har betydning for, hvor stor afgivelsen af stoffer er til drikkevandet.

I forbindelse med nærværende statusvurdering er der foretaget en gennemgang af 15 udenlandske artikler. En sammenfatning af resultaterne er vist i bilag 7, og hovedkonklusionerne er beskrevet i det følgende.

International forskning vedrørende nedbrydning af PE rør i drikkevandsforsyning har meget fokus på kloreret vand, da det i mange lande er almindeligt at klorere drikkevand. De udenlandske undersøgelser viser, at levetiden af rør eksponeret for kloreret vand reduceres markant sammenlignet med rør eksponeret for vand uden klor.

Svenske forskningsprojekter har undersøgt effekten af ilt ved nedbrydning af antioxidanter jf. bilag 7. Undersøgelsen konkluderer, at både aerob og anaerob vandeksponering resulterer i nedbrydning af Irganox® 1076, 1330 og 1010 i PE(X)-rør materialer. Irganox® 1330 danner identificerbare nedbrydningsprodukter inde i plasten. Irganox® 1076 og 1010 hydrolyseres sandsynligvis med vand på plast/vand grænsefladen, hvormed nedbrydningsprodukterne kan forventes at findes i drikkevandet. Undersøgelsen med både aerob og anaerob vand viser dermed forskelle på hvordan additiverne nedbrydes /33/.

Amerikanske forskningsprojekter har undersøgt forhold omkring diffusion og opløselighed af nedbrydningsprodukter jf. bilag 7. Undersøgelsen viser, at nedbrydningsprodukter diffunderer hurtigere i PEX rør end i PE rør. Polære stoffer, f.eks. dem med en alkohol, keton eller aldehyd gruppe diffunderer hurtigere i PE rør end ikke-polære stoffer. Undersøgelsen viser, at ældning af PE plastrør ingen indvirkning har på opløseligheden af hhv. polære og ikke-polære stoffer i plasten. Ældning af PEX rør påvirker opløseligheden med følgende effekt: I PEX-a reduceres afsmitningen af polære stoffer og i PEX-b øges afsmitningen af polære stoffer.

Nærværende statusvurdering har givet et større vidensgrundlag om, hvilke stoffer der afgives fra plastrør til drikkevand. Listen over organiske stoffer der er identificeret i vand fra plastrør har derved kunne udvides betydeligt. Listen er udvidet fra de 14 stoffer, der er listet på side 16 til de 120 stoffer, som er listet i bilag 2.

4. Mængden af nedbrydningsprodukter

Omfanget af afgivelsen af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand er undersøgt i nyere projekter på DTU og hos de største danske forsyninger samt i udenlandske forskningsprojekter.

Nedenstående afsnit sammenfatter nyere undersøgelser om afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand. En nærmere gennemgang af hver enkelt undersøgelse fremgår af bilag 4-7. Undersøgelserne omfatter hovedsagelig samme analyseprogram som i Miljøprojekt nr. 1049 og 1167 jf. side 16 samt analysemetoderne i kapitel 5. De anførte analyseusikkerheder gælder for koncentrationer over 10 gange metodens detektionsgrænse.

4.1.1 Målinger på ledningsnettet

Københavns Energi har udtaget vandprøver på ledningsnettet i områder med PE rør i Københavns Kommune. /12/ I perioden fra december 2004 og frem til august 2011 blev der udtaget 230 vandprøver. Der blev analyseret for 11 nedbrydningsprodukter fra antioxidant, heraf blev der påvist 9 nedbrydningsprodukter jf. tabel 2. I 56 vandprøver blev der målt 1-5 nedbrydningsprodukter i koncentrationer over detektionsgrænsen. Der blev hovedsageligt målt koncentrationer under 1 µg/l og flere målinger er tæt på detektionsgrænsen. Stoffet 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon blev fundet i flest prøver. Resultaterne er samlet i tabel 3. Detektionsgrænsen var 0,05-0,1 µg/l for stofferne og analyseusikkerheden 10-15 % RSD. Resultaterne i tabellen er sammenlignet med Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering jf. /3/. For stofferne 2,4-di-tert-butyl-phenol og 5-methyl-2-hexanon er der fastsat et kvalitetskriterium for drikkevand /3/. For de øvrige stoffer har der ikke været tilstrækkeligt grundlag til at fastsætte egentlige drikkevandskvalitetskriterier, men der er foretaget en foreløbig vurdering af det forventelige niveau for et kvalitetskriterium ved hjælp af QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships), som er en metode, der kan bruges til at beregne kemiske stoffers egenskaber.

TABEL 2

ANALYSERESULTATER ($\mu\text{G/L}$) FRA 230 VANDPRØVER UDTAGET I KØBENHAVNS KOMMUNE I 2004-2011 AF KØBENHAVNS ENERGI. DETEKTIONSGRÆNSEN VAR 0,05-0,1 $\mu\text{G/L}$ FOR STOFFERNE. /12/
 * DRIKKEVANDSKVALITETSKRITERIUM /3/, ** QSAR VURDERING (SAT I PARENTES PGA. VÆRDIENS FORELØBIGE KARAKTER) /3/

Parameter	Koncentration ($\mu\text{g/l}$)	Detektionsgrænsen ($\mu\text{g/l}$)	Antal prøver over detektionsgrænsen	Kriterier ($\mu\text{g/l}$)
5-methyl-2-hexanon	0,26-0,42	0,05-0,1	4 (2 %)	10*
4-tert-butylphenol	0,25-3,7	0,05-0,1	4 (2 %)	-
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	0,1-1,2	0,05-0,3	36 (16 %)	(20**)
2,4-di-tert-butylphenol	0,06-0,3	0,05-0,3	11 (5 %)	20*
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd	0,06-0,15	0,05	4 (2 %)	(1**)
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	0,05-0,27	0,05	7 (3 %)	(20**)
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien	0,05-0,58	0,05	8 (3 %)	(1**)
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoat	0,09	0,05	1 (0,4 %)	(1**)
BHT(4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol)	0,05-0,75	0,05	20 (9 %)	-

4.1.2 Migrationstest i forbindelse med rørleverancer

DANVA har udarbejdet et koncept for udbudsmateriale, som vandforsyningerne kan benytte ved udbud af rørleverancer. I vejledningen til udbud af rørleverancer foreslås det, at der kræves dokumentation for afsmitningen ved migrationstest af rør. Der måles på den samlede afgivelse af organiske stoffer samt på specifikke nedbrydningsprodukter fra antioxidanter tilsat PE rørene. I vejledningen har DANVA opstillet udbudskrav for afgivelsen af organiske stoffer efter 3. ekstraktion. Udbudskravene er fastsat ud fra et forsigtighedsprincip med det formål at få bedst mulig kvalitet. Flere forsyninger har anvendt dette koncept for udbudsmateriale.

Erfaringerne fra fire forsyninger er samlet i tabel 3. Resultaterne er en sammenfatning af 19 migrationstests af DS godkendte rør. /13/ Der blev målt på 12 specifikke stoffer, hvoraf 3 stoffer ikke blev fundet. Kun to stoffer (2,4-di-tert-butyl-phenol og 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoate) blev målt i koncentrationer over 1 $\mu\text{g/l}$. Analyseusikkerheden for de specifikke stoffer er 10-15 % (RSD) og 5 % (RSD) for NVOC.

Resultaterne i tabellen er sammenlignet med Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering jf. /3/. For stofferne 2,4-di-tert-butyl-phenol og 5-methyl-2-hexanon er der et kvalitetskriterium for drikkevand. For de øvrige stoffer har der ikke været tilstrækkeligt grundlag til at fastsætte egentlige drikkevandskvalitetskriterier.

Der var to rør, der ikke overholdt kravet til den samlede afgivelse af organiske stoffer (NVOC) på max 0,3 mg/l jf. den danske VA-godkendelsesordning og DS certificering. Desuden var der to rør, hvor koncentrationen af 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoate oversteg 1 $\mu\text{g/l}$ jf. Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering i tabel 3/3/.

TABEL 3

ANALYSERESULTATER (µG/L) FRA 19 MIGRATIONSTEST AF PE RØR EFTER 3. EKSTRAKTION. DATA FRA UDBUD AF RØRLEVERANCER HOS FIRE DANSKE FORSYNINGER IHT. DANVAS KONCEPT FOR UDBUDSMATERIALE. /13/
 * TESTKRAV IHT. UDCAST TIL VA BEKENDTGØRELSE /46/. ** DRIKKEVANDSKVALITETSKRITERIUM /3/, *** QSAR VURDERING (SAT I PARENTES PGA. VÆRDIENS FORELØBIGE KARAKTER) /3/

Parameter	Ø 50-63 mm (µg/l)	Ø 110 mm (µg/l)	Ø 250-400 mm (µg/l)	Udbuds- krav fra DANVA (µg/l) /13/	Kriterier (µg/l)
NVOC	<100-230	<50- 480	<50- 310	300	300*
5-methyl-2-hexanon	<0,05	<0,05	<0,05-0,11	1	10**
4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	0,5	-
4-tertbutylphenol	<0,05	<0,05-0,5	<0,05-0,34	0,5	-
4-butoxyphenol	<0,05	<0,05	<0,05	-	-
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone	<0,05-0,33	<0,1-0,2	<0,1-0,45	5	(20***)
2,4-di-tert-butyl-phenol	<0,05-0,65	<0,05-1,5	0,14-3,1	5	20**
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	<0,05-0,24	<0,05-0,23	<0,05-0,22	0,5	-
3,5-di-tert-butyl-4- hydroxybenzaldehyde	<0,05-0,14	<0,05-0,31	<0,05-0,62	1	(1***)
3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyacetophenon	<0,05-0,33	<0,05-0,36	<0,05-0,47	2	(20***)
7,9-di-tert-butyl- oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8- dion	<0,05	<0,05	<0,05-0,09	1	(1***)
3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)methylpropanoate	<0,05-0,6	<0,05- 1,4	<0,05- 1,1	1	(1***)
4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05	<0,05	0,5	-
Sum af nedbrydningsprodukter	<0,05-1,9	<0,05-3,6	0,4-5,7	10	-

4.1.3 Sammenfatning af resultater fra nyere migrationstest og feltundersøgelser

Resultaterne over fund af additiver og nedbrydningsprodukter i vand baseret på de nyeste danske og norske undersøgelsesresultater er samlet i tabel 4. Tabellen sammenfatter resultaterne fra Miljøstyrelsens projekter /10, 11/ og de danske forsyningers erfaringer dels fra målinger på ledningsnettet og dels fra migrationstest i forbindelse med rørleverancer /12, 13/. Desuden sammenfatter tabellen resultater fra et nyere projekt på DTU /4/ samt nyere norske undersøgelser /6/. Der er foretaget migrationstest og feltundersøgelser både på PE rør og PEX rør.

Undersøgelserne viser, at afsmitningen fra PE- og PEX rørene var betydelig mindre i ledningsnettet end ved laboratorietestene. Den forholdsvis store afgivelse af organiske stoffer, der blev påvist i laboratorietestene, blev ikke bekræftet i vandprøver fra feltundersøgelserne. I feltundersøgelserne blev der målt koncentrationer af specifikke stoffer primært under 1 µg/l, hvorimod der i migrationstest er blevet målt koncentrationer af specifikke stoffer over 10 µg/l i 3. ekstraktion. De mindre koncentrationer i feltundersøgelser sammenlignet med migrationstest skyldes sandsynligvis forhold som alder på rørene, vandets temperatur og vandets indhold af mikroorganismer. I migrationstest blev der testet helt nye rør, mens rørene i feltundersøgelsen er i brug. 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. Generelt må det forventes, at der måles lavere koncentrationer ved feltundersøgelser end ved migrationstest. Dette skyldes, at temperaturen i ledningsnettet er lavere end ved migrationstest og at mikroorganismer, som kan nedbryde nogle af de afgivne stoffer, er til stede i ledningsnettet. Desuden er der forskel på opholdstiden, som er 3 døgn ved migrationstest og ofte kortere i ledningsnettet.

De danske erfaringer viser, at kravet til den samlede afgivelse af organiske stoffer (NVOC) på 0,3 mg/l (jf. udkast til VA-bekendtgørelse og DS certificering) i enkelte migrationstest ikke kan overholdes for hverken PE rør eller PEX rør. Dette kan skyldes, at migrationstesten ikke er repræsentativ pga. variationer i sammensætningen af additiver og nedbrydningsprodukter i længderetningen af et rør jf. afsnit 4.1.4.

I feltundersøgelserne kunne det ikke afgøres om en ændring af NVOC skyldes afsmitning fra plastrør eller en variation i vandkvaliteten fra vandværket. Det skyldes den store naturlige variation i NVOC indholdet i drikkevand /10/ /11/.

TABEL 4

SAMMENFATNING AF DANSKE OG NORSKE UNDERSØGELSESRESULTATER I µG/L /4/ /6/ /10/ /11/ /12/ /13/

* TESTKRAV IHT. UDKAST TIL VA BEKENDTGØRELSE /46/ OG DS CERTIFICERING, **

DRIKKEVANDSKVALITETSKRITERIUM /3/, *** QSAR VURDERING (SAT I PARENTES PGA. VÆRDIENS FORELØBIGE KARAKTER) /3/

Parameter	PE rør migrations- test (µg/l)	PE rør feltunder- søgelse (µg/l)	PEX rør migrations- test (µg/l)	PEX rør feltunder- søgelse (µg/l)	Kriterie r (µg/l)
Samleparametre					
NVOC	<50- 480	-	<100- 3500	-	300*
Vandopløselige stoffer fra krydsbindingsprocessen					
5-methyl-2-hexanon	<0,05-0,11	0,26-0,42	<0,05- 16	<0,05	10**
MTBE	-	-	<0,02- 179	<0,02-0,33	5**
Nedbrydningsprodukter fra antioxidant					
4-ethylphenol	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-
4-tertbutylphenol	<0,05-0,5	<0,05-3,7	<0,05	<0,05	-
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone	<0,05-3,6	<1-2,6	<0,2-12	<0,1-5,6	(20**)
2,4-di-tert-butyl-phenol	<0,05-3,1	<0,1-0,3	<0,05-2,2	<0,05-0,31	20**
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren	<0,05-0,24	<0,05	<0,05	<0,05	-
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	<0,05- 1,2	<0,05-0,15	0,05-1,5	<0,05-0,72	(1**)
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon	<0,05-1,1	<0,05-0,27	0,05-0,5	<0,05	(20**)
7,9-di-tert-butyl-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion	<0,05- 3,0	<0,05-0,58	<0,05- 33	<0,05-0,09	(1**)
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoate	<0,05- 1,4	<0,05-0,09	<0,05- 1,6	<0,05	(1**)
4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT)	<0,05	<0,05-0,75	<0,05	<0,05-0,2	-

I den norske undersøgelse er der fundet væsentlig højere koncentrationer af MTBE og 5-methyl-2-hexanon i forhold til de danske undersøgelser af PEX rør (henholdsvis en faktor 15 og en faktor 10). I den norske undersøgelse blev der udført migrationstest på PEX rør efter samme metode som i Danmark (EN 12873-1). De norske undersøgelser omfatter desuden test over en længere periode. Undersøgelsen konkluderer, at afgivelsen har en negativ effekt på vandet, selv efter rørene har været i brug i 1 år. Danske undersøgelser har ligeledes vist, at nedbrydningsprodukter afgives i hele rørets levetid jf. bilag 5 /9/.

4.1.4 Sammenligning af afsmitning fra PE rør og PEX rør

Migrationstestene viser, at afsmitningen kan være større i bygningernes vandinstallationer end i forsyningsnettet. I de danske undersøgelser er der ved migrationstest målt en samlet afgivelse fra PEX rør på op til 3,5 mg NVOC/l /11/, hvor der i PE rør er målt op til 0,5 mg NVOC/l i 3. ekstraktion (efter 3x3 døgn ekstraktion). Desuden er omfanget af afgivelsen af specifikke stoffer større ved PEX rør end ved PE rør jf. tabel 5. I migrationstest af PEX rør er der målt koncentrationer over 10 µg/l af enkelte specifikke stoffer, hvorimod der i migrationstest af PE rør er målt koncentrationer under 4 µg/l af specifikke stoffer.

Nyere forskning har dog vist, at migrationstesten er mere repræsentativ for PEX rør end for PE rør med store dimensioner jf. bilag 5 /18/. Det skyldes, at der testes et længere PEX rør, da dimensionen er mindre for at få nok vand til analyserne. Forskningsprojektet har vist, at sammensætningen af antioxidanter og nedbrydningsprodukter ikke er ens i længderetningen af et rør /18/. Det betyder, at der er varierende migrationer af organiske stoffer langs røret. Det skal dog understreges, at denne konklusion er baseret på undersøgelse af et PEX rør. Det anbefales derfor, at der laves flere test for heterogenitet på PE rør og PEX rør. Indtil det er vist, at det er overvejende sandsynligt at PE rør og PEX rør har en homogen sammensætning af hhv. additiver og nedbrydningsprodukter, kan der udføres migrationstest på lange PE rør og PEX rør (f.eks. 10 meter). På denne måde opnås en overvejende repræsentativ migrationskoncentration i det eksponerede vand. Test på længere rør kan blive praktisk muligt ved at teste flere korte rør.

4.1.5 Drikkevands naturlige indhold af organiske stoffer og bionedbrydning

Der er en stor variation i drikkevands naturlige indhold af organiske stoffer. Størstedelen af det naturlige organiske materiale i drikkevand består af svært nedbrydelige humuskomplekser og humussyrer. Naturligt forekommende organiske stoffer stammer blandt andet fra nedbrydning af plantemateriale (humusstof, m.v.). /15/

De stoffer, der afgives fra plastrør, vil ikke være naturligt forekommende i drikkevand, men de kan anvendes som kulstofkilde af mikroorganismer i drikkevand. Organisk stof kan afgives fra plastrør under distribution og forøger derved den mikrobielle eftervækst. /40/

Der kan dannes en biofilm på indersiden af rørene, hvor bakterierne sidder. Bakterieindholdet er større i biofilmen end i vandfasen i forsynings- og stikledninger. /40/

Under danske forhold er det vigtigt, hvorvidt det organiske stof stimulerer bakterievækst og dermed fremkalder hygiejniske problemer såvel som lugt og smagsgener. Derfor er det relevant at undersøge det biologiske vækspotentiale. /15/

En metode til bestemmelse af indholdet af det organiske stof, der kan nedbrydes af bakterier er AOC-analysen (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 Miljøprojekt nr. 1049 var afgivelsen af AOC ved migrationstest på nye rør mellem 2,3 µg/l og 8,8 µg/l. Vand med et AOC-indhold på under 10 µg/l klassificeres generelt som biologisk stabilt /10/.

Kvalitetskriteriet for drikkevands naturlige indhold af organiske stoffer målt som NVOC er 4 mg/l /7/. Testkrav til den samlede afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand er 0,3 mg/l /46/, /49/. Det naturlige indhold af organiske stof kan således være væsentlig større end den

samlede afgivelse af organiske stoffer fra plastrør. Derfor er det vanskeligt at bestemme om NVOC indholdet i feltundersøgelser skyldes variationer i det naturlige indhold af organiske stoffer.

I rapporten "NVOC og kimtal i drikkevand" konstateres det, at den totale koncentration af NVOC i grundvand ikke synes at være afgørende for kimtallet, men at det er sammensætningen og dermed biotilgængeligheden af det opløste kulstof, der er afgørende for kimtallet. Undersøgelsen har vist, at der i mange af grundvandsprøverne findes et stort potentiale for eftervækst. Biofilm i distributionssystemet kan indvirke på den faktiske koncentration af NVOC og dermed også den mikrobielle vækst i det til forbrugerne distribuerede vand. /47/

I marts 2011 blev der udgivet et bachelorprojekt om afgivelse og bionedbrydning af organiske stoffer fra PEX rør /5/. I projektet blev der udviklet en metode, som kombinerer ekstraktion og bakteriel nedbrydning af organiske stoffer fra PEX rør. Over nedbrydningsperioden (27 døgn) blev ca. 80 % af det afsmittede NVOC nedbrudt af drikkevandsbakterier. Bakterievæksten var ikke udelukkende forårsaget af de specifikke stoffer, der blev testet for til dette projekt. Dette kunne konstateres, idet mængden af de specifikke stoffer kun udgjorde lidt over 1 w/w % af den samlede mængde af afsmittet carbon.

Sammenfatningen af tidligere undersøgelser vedr. bionedbrydning af organiske stoffer fra plastrør peger på, at afsmittede stoffer fra plastrør kan være vækstsustrat for biofilm i ledningsnettet.

5. Analysemetoder

De eksisterende analysemetoder til måling af organiske stoffer, der kan afgives fra plastrør til drikkevand er angivet i tabel 6 og beskrevet herunder. Desuden er nye analysemetoder til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter samt måling af NVOC beskrevet i afsnit 5.1.

Analysemetodernes usikkerhed er 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 %.

TABEL 5
ANALYSEMETODER TIL MÅLING AF ORGANISKE STOFFER DER AFGIVES FRA PLASTRØR TIL DRILLEKVED. I INGEN SPECIFIKKE KRAV TIL ANALYSEMETODE.

Parameter	Analysemetode	Detektionsgrænse	Analyseusikkerhed
Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter	SPE-GC/MS1	0,05-0,2 µg/l	15 %
	HS-SPME-GC/MS	0,5 µg/l	20 %
MTBE	Purge & Trap GC/MS1	0,02 µg/l	15-20 %
Tert-butanol	Purge & Trap GC/MS1	0,1-0,2 µg/l	15-20 %
NVOC	DS/EN 1484	100 µg/l	10 %
	DTU Miljø's manual	45 µg/l	
Smag og lugt	DS EN 1420-1		
Turbiditet	DS 290:1990	0,05 FTU	< 10 %
Phenoler	DS 281:1975	2 µg/l	< 20 %

Nedbrydningsprodukter fra phenolbaserede antioxidanter analyseres ved fastfase ekstraktion (SPE-solid phase extraction), efterfulgt af inddampning og GC-MS-analyse. Metodens detektionsgrænse er 0,05-0,2 µg/l afhængig af det specifikke stof, der måles på. Usikkerheden er 15 % RSD (relativ standardafvigelse). Ved metoden bestemmes følgende stoffer:

- 4-ethylphenol
- 4-tert-butylphenol
- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon
- 2,4-di-tert-butylphenol
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren¹
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion¹
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat
- 4-methyl-2,6-di-tert-butyl-phenol (BHT)
- 4-butoxy phenol
- 5-methyl-2-hexanon

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.

NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof) bestemmes efter DS/EN 1484 med en detektionsgrænse på 0,1 mg C/l. Usikkerhed: 5% RSD. Detektionsgrænsen kan komme ned omkring 50 mg/l.

5.1 Nye analysemetoder

På DTU er der udviklet en ny analysemetode (HS-SPME-GC/MS) (SPME- solid phase micro extraction) til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter. Metoden er udviklet til måleområdet 1-30 µg/l. Metoden har vist sig at være velegnet til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter i de lave koncentrationer (under 1 µg/l). Fordelen ved analysemetoden er, at der er mindre tidskrævende prøveforberedning. Detektions- og kvantifikationsgrænserne for de udvalgte stoffer er mindre end henholdsvis 0,5 µg/L og 1,5 µg/L. På kvantifikationsgrænseniveau er præcisionen under 20 % og nøjagtigheden er under 30 %. Metoden foreligger i manuskriptform og er under review i det internationale videnskabelige tidsskrift: "International Journal of Environmental Analytical Chemistry" /17/. Udførelse af metoden er nærmere beskrevet i bilag 8.

I ph.d. projektet på DTU jf. bilag 5 er der udviklet en ny solventekstraheringsteknik, således at Irgafos® 168 og Irganox® 1076 samt fem af antioxidanternes nedbrydningsprodukter kan kvantificeres (standard afvigelse er vist i bilag 5).

DTU har en teknik for måling af NVOC med en detektionsgrænse på 45 µg carbon/l. /5/ I forhold til den samlede afgivelse af organiske stoffer fra plastrør er det relevant med en lav detektionsgrænse for at kunne vurdere, hvor stor en del af de specifikke stoffer der er fundet.

¹ Identifikation af 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren og 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion er beskrevet i bilag 8.

6. Konklusion

Nyere danske og udenlandske forskningsprojekter samt nyere målinger fra ledningsnettet vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand er gennemgået i forbindelse med nærværende statusvurdering med henblik på at opdatere viden om, hvilke stoffer og i hvilket omfang der afgives organiske stoffer fra plastrør til drikkevand.

I nærværende statusvurdering er der udarbejdet en samlet liste af stoffer, som er identificeret i vand, der har været i kontakt med PE rør, jf. bilag 2. Listen angiver omkring 120 stoffer fordelt på stofgrupper. Listen er fremkommet ved gennemgang af tidligere danske og udenlandske undersøgelser. Detaljer omkring udførelsen af samtlige tidligere undersøgelser er ikke gennemgået. Det vides ikke om der haves en kvantificeringsmetode for alle stofferne. Dansk forskning har vist at nedbrydningsprodukterne afgives til drikkevandet i hele rørets levetid.

Sammenfatning af nyere undersøgelser har vist, at der er målt følgende stoffer i vand fra PE rør, hvor niveauerne er vist i parentes med en analyseusikkerhed på 15 % RSD (relativ standardafgivelse) og detektionsgrænse på 0,05 µg/l:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (<0,05-3,6 µg/l)
- 2,4-di-tert-butylphenol (<0,05-3,1 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (<0,05-1,2 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon (<0,05-1,1 µg/l)
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion (<0,05-3,0 µg/l)
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat (<0,05-1,4 µg/l)

Afgivelsen fra PEX rør er for enkelte stoffer højere end fra PE rør, og der måles desuden også stoffer fra krydsbindingsprocessen. Følgende stoffer er målt ofte i vand fra PEX rør, hvor niveauerne er vist i parentes med en analyseusikkerhed på 15 % RSD (relativ standardafgivelse) og detektionsgrænse på 0,05-0,2 µg/l:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (<0,2-12 µg/l)
- 2,4-di-tert-butylphenol (<0,05-2,2 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (<0,05-1,5 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon (<0,05-0,5 µg/l)
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion (<0,05-33 µg/l)
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat (<0,05-1,6 µg/l)
- 5-methyl-2-hexanon (<0,05-16 µg/l)
- Methyl-tert-butyl ether (MTBE) (<0,05-179 µg/l)

Sammenfatning af nyere undersøgelser har vist, at afsmitningen fra PE- og PEX rør var betydelig mindre i ledningsnettet end ved laboratorietest. Den forholdsvis store afgivelse af organiske stoffer fra PE rør og PEX rør, der blev påvist i laboratorietest, blev ikke bekræftet i vandprøver fra feltundersøgelser. Forskellene skyldes sandsynligvis forhold som alder på rørene, vandets temperatur, vandets opholdstid og mulighed for biologisk nedbrydning i ledningsnettet.

Migrationstest har vist at afsmitningen kan være større i bygningernes vandinstallationer af PEX rør end i forsyningsnettet af PE rør. Dette gælder også når der tages højde for forskelle i overflade/volumen forhold mellem PE og PEX rør. I de danske undersøgelser er der målt en samlet afgivelse (NVOC) fra PEX rør på op til 3,5 mg/l, hvor der i PE rør er målt op til 0,5 mg/l efter 3. ekstraktion (3x3 døgns ekstraktion) i laboratorietest, hvilket er højere end grænsen på 0,3 mg/l fastsat i udkast til VA bekendtgørelse, som er gældende for drikkevandsinstallationer i bygninger og DS certificeringen.

Nyere forskning har vist, at migrationstesten er mere repræsentativ for PEX rør end for PE rør med store dimensioner jf. bilag 5 /18/. Det kan skyldes, at der testes et længere PEX rør, da dimensionen er mindre, for at få nok vand til analyserne. Migrationstest kan dog også udføres ved at anvende et lille rør med vand på både rørets ydre og indre rørvæg. Forskningsprojektet påpeger at migrationstesten for nye rør bør eksponere et langt rør for at opnå en repræsentativ migrantkoncentration i det eksponerede vand. Sammensætningen af antioxidanter er ikke ens i længderetningen af et rør. Det betyder, at der bør tages højde for varierende migrationer af organiske stoffer langs røret.

På DTU er der udviklet en ny analysemetode (HS-SPME-GC/MS) til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter, som viser sig at være velegnet til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter i de lave koncentrationer (under 1 µg/l). Fordelen ved analysemetoden er, at der er mindre tidskrævende prøveforberedning. Detektionsgrænsen er dog højere end ved SPE-GC/MS jf. tabel 6.

DTU har desuden en teknik for måling af NVOC med en detektionsgrænse på 45 µg/l, hvilket er lavere end efter DS/EN 1484, hvor der er en detektionsgrænse på 100 µg/l. DS/EN 1484 er en standard til bestemmelse af total organisk carbon (TOC) og opløst organisk carbon (DOC).

Sammenfatning af nyere undersøgelser viser, at en række stoffer er fundet i koncentrationer på niveau med Miljøstyrelsens sundhedsmæssige fastsættelse af sikre niveauer. Samtidig var den sundhedsmæssige vurdering baseret på et begrænset vidensgrundlag for stofferne. Nedenstående stoffer er fundet i migrationstest både fra PE rør og PEX i koncentrationer over 1 µg/l, som var den værdi Miljøstyrelsens vurderede som forventelig niveau for kvalitetskriterier.

- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
- 7,9-di-tert-butyl-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoate

Statusvurderingen har vist, at en lang række af stoffer kan afgives fra plastrør. Der analyseres i dag kun for en lille del af stofferne i forhold til den samlede afgivelse. Det vil være en stor opgave at analysere for alle stoffer og udarbejde en sundhedsmæssig vurdering af alle stoffer. Samtidig er det ikke sikkert, at de stoffer, der findes i de højeste koncentrationer, er de mest kritiske i forhold til sundheden.

Det anbefales, at der foretages en screening af den sundhedsmæssige risiko af de stoffer, der er listet i bilag 2 i denne statusvurdering med henblik på identifikation af relevante kontrolparametre. Efterfølgende kan analyseprogrammet ved migrationstests justeres med de stoffer, der er kritiske ud fra et sundhedsmæssigt synspunkt.

Litteraturstudiet viser, at der er grundlag for at kortlægge, hvor meget et givent rør med en given additivsammensætning vil afgive af migrationsstoffer til de danske vandforbrugere i hele rørets levetid. Dette kan gøres ved at anvende de analysemetoder, der er præsenteret i denne rapport. Ligeledes kan anvendes de matematiske modeller der er beskrevet i korthed i denne rapport og i detaljer i Denberg et al. /9/.

Referencer

- /1/ Plastindustrien i Danmark, Brug af plastrør til drikkevandsforsyning i Danmark, 2005
- /2/ Vandpanelet, Afsmitning til drikkevand fra plastrør anvendt til vandforsyningsformål, September 2004.
- /3/ Miljøstyrelsen, Sundhedsmæssig vurdering af nedbrydningsprodukter, 21. juni 2007.
- /4/ Zuzana Jelinková, Investigation of antioxidant degradation products from PE and PP drinking water bottles and PEX pipes into drinking water, MSC thesis, November 2011
- /5/ Sune Thyge Ryssel, Afgivelse og bionedbrydning af organiske stoffer fra PEX rør, Bachelorprojekt DTU, marts 2011
- /6/ Vidar Lund, Mary Anderson-Glenna, Ingun Skjevraak and Inger-Lise Steffensen, " Long-term study of migration of volatile organic compounds from cross-linked polyethylene (PEX) pipes and effects on drinking water quality", Journal of Water and Health, 09.3 2011.
- /7/ Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, BEK nr. 1024 af 31-10-2011, Miljøministeriet.
- /8/ DANVA benchmarking 2011
- /9/ Denberg, Martin "Release of Organic Compounds from Polymer Pipes used in Drinking Water Distribution" PhD Thesis, January 2009, Department of Environmental Engineering DTU. Link til afhandling som pdf: www2.er.dtu.dk/publications/fulltext/2009/ENV2009-015.pdf
- /10/ Feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør, Miljøprojekt nr. 1049 2005.
- /11/ Undersøgelse af PEX rør til drikkevandsbrug, Miljøprojekt nr. 1167 2007.
- /12/ Analyseresultater fra Københavns Energi for perioden 10-11-2005 til 30-08-2011 modtaget fra Søren Lind, chefkonsulent i Københavns Energis Vand & Afløbsafdeling.
- /13/ Migrationstest ifm. DANVA's koncept for udbudsmateriale ved leverancer af plastrør til vandforsyning. Udbudsparadigmer på www.danva.dk
- /14/ VA godkendelser, www.etadanmark.dk
- /15/ Erik Arvin, Hans-Jørgen Albrechtsen "Drikkevandet trues af mange stoffer", Tidsskriftet Vækst, 26-02-2002
- /16/ Kiwa (1994): Guideline quality of materials and chemicals for drinking water supplies. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Netherlands.

- /17/ Holten Lützhøft HC, Waul CK, Andersen HR, Seredynska-Sobecka B, Mosbæk H, Christensen N, Olsson M, Arvin E. **In review**. HS-SPME-GC-MS analysis of antioxidant degradation products migrating to drinking water from PE materials and PEX pipes.
- /18/ Denberg, M. Arvin, E. Mosbæk, H. & Hassager, O. Determination of the concentration profile and homogeneity of antioxidants and degradation products in a cross-linked polyethylene type A (PEXa) pipe. *Polymer Testing*. 28:4, 378-385. 2009.
- /19/ Huang, Wang, Xie, Yang & Yang, Thermal oxidation and structural changes of degraded polyethylene in an oxygen atmosphere. *Journal of Macromolecular science, Part B: Physics*. 50:7, 1376-1387. 2011
- /20/ Pospíšil, J., Nešpùrek, S. og Zweifel, H., kap 3 i Piringer & Baner (2000) *Plastic Packaging Materials for Food*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany. (Kap. 3)
- /21/ Lektor Henrik Rasmus Andersen, DTU Miljø, [hrran@env.dtu.dk](mailto:hra@env.dtu.dk)
- /22/ ChemSpider – RSC Advancing the Chemical Science. www.chemspider.com
- /23/ Gasslander U, Arbin A, Albertsson AC. Polymer-water partition coefficients of extended range measured by using organic modifiers in the aqueous phase. *Polymer*, 48, 7523-7530. 2007.
- /24/ Denberg, M. Arvin, E. & Hassager, O. Modelling of the release of organic compounds from polyethylene pipes to water, *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 56:6–7, 435-443. 2007.
- /25/ Denberg, Arvin & Hassager, Release of organic compounds from polyethylene pipes to drinking water: An evaluation of the Danish and European certification procedure, *Nordic Polymer Days*, København. 2006.
- /26/ Camacho & Karlsson, NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste. 41:9, 1626-1635, 2001.
- /27/ Whelton, Dietrich & Gallagher. Contaminant diffusion, solubility and material property differences between HDPE and PEX potable water pipes. *Journal of Environmental Engineering*, 136, 2, 227-237, 2010.
- /28/ Whelton, Dietrich & Gallagher. Impact of chlorinated water exposed on contaminant transport and surface and bulk properties of high-density polyethylene and cross-linked polyethylene potable water pipes. *Journal of Environmental Engineering*, 137, 7, 559-568, 2011.
- /29/ Whelton & Nguyen. Contaminant migration from polymeric pipes used in buried potable water distribution systems: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Tilgængelig online. 2012.
- /30/ Gugumus. Critical antioxidant concentration in polymer oxidation-I. Fundamental aspects. *Polymer Degradation and Stability*. 60, 1, 85-97, 1998.

- /31/ Smith, Karlsson & Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer engineering and science*, 32, 658-667, 1992.
- /32/ Colin, Audouin & Verdu. Towards a Non Empirical Kinetic Model for the Lifetime Prediction of Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water. *Macromolecular Symposia*, 286, 81-88, 2009.
- /33/ Thörnblom, Palmlöf & Hjertberg. The extractability of phenolic antioxidants into water and organic solvents from polyethylene pipe materials – Part I. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1751-1760, 2011.
- /34/ Bertoldo & Ciardelli, Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer* 45:26, 8751-8759, 2004.
- /35/ Brocca, Arvin & Mosbæk. Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Research*, 36:15, 3675-3680, 2002.
- /36/ Smith, Karlsson and Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32:10, 658-667, 1992.
- /37/ Helmroth, Rijk, Dekker & Jongen. Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Trends in Food Science & Technology*. 13. 102-109. 2002.
- /38/ Colin, Audouin, Verdu, Rozental-Evesque, Rabaud, Martin & Bourguine. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II – Lifetime prediction. 1642-1652. 2009.
- /39/ Bannikov, Vol'eva & Nikiforov. Reaction of hydrochlorous acid with 2,6-di-tert-butylphenol and its derivatives. *Russian Chemical Bulletin*, 35:2, 446-448, 1986.
- /40/ Corfitzen, Charlotte; Arvin, Erik; Albrechtsen, Hans-Jørgen; Jørgensen, Claus; Boe-Hansen, Rasmus; "Afgivelse af organisk stof fra polymere materialer – mikrobiel vækst", Miljøprojekt nr. 718, Miljøstyrelsen, 2002.
- /41/ Anselme, C., N'Guyen, K., Bruchet, A. & Mallevalle, J. 1985 Can polyethylene pipes impact odors in drinking water ? *Environmental Technology Letters* 6, 477-488.
- /42/ Anselme, C., Bruchet, A., Mallevalle, J. & Fiessinger, F. 1986 Influence of polyethylene pipes on tastes and odors of supplied water. In proceedings of the AWWA Annual Conference Water, Key to Life. Denver, 22-26 June 1986. AWWA, Denver, Co. pp. 1337-1359.
- /43/ Skjevraak, I., Due, A., Gjerstad, K.O. & Herikstad, H. 2003 Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research* 37(8), 1912-1920.
- /44/ Koch, A. 2004 Gas chromatographic methods for detecting the release of organic compounds from polymeric materials in contact with drinking water. Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen, Germany.

- /45/ Tombouliau, P., Schweitzer, L., Mullin, K., Wilson, J., Khiari, D., 2004. Materials used in drinking water distribution systems: contribution to taste and odor. Water Science and Techno Vol. 49 No 9 pp. 219-226.
- /46/ Udkast til bekendtgørelse om udstedelse af godkendelse for byggevarer i kontakt med drikkevand. Høringsperiode frem til 30. april 2012
- /47/ Ernstsén, Vibeke og Risbjerg Johnsen, Anders: NVOC og kimtal i drikkevand; Miljøministeriet , By- og Landskabsstyrelsen, 2008
- /48/ Buhl, Leon. Materialevalg og anlægsudformning, Teknologisk Institut
- /49/ DS/EN 12201: 2011, Plastrørssystemer til vandforsyning samt til dræn og afløb under tryk - Polyethylen (PE)
- /50/ DS/EN 12873-1: 2004, Materialers påvirkning af drikkevand - Påvirkning pga. migration - Del 1: Prøvningsmetode for ikke-metalliske og ikke-cementbundne fabriksfremstillede produkter
- /51/ Referat af korrespondance mellem Lise Møller fra DHI og Jette Heltved fra Miljøstyrelsen d. 10. februar 2012.

Liste med forkortelser

AOC	Assimileret Organisk Carbon
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometry
HDPE	High Density Polyethylene
LDPE	Low Density Polyethylene
MDPE	Medium Density Polyethylene
NVOC	Non Volatile Organic Carbon
PE	Polyethylene
PEX	Krydsbundet polyethylene pipe
PVC	Polyvinylchloride
RSD	Relativ standardafvigelse
TOC	Total Organic Carbon
VOC	Volatile Organic Carbon

Bilag 1: Oversigt over anvendte additiver i PE og PEX rør

Oversigt over anvendte additiver i PE rør /2/

Funktion	Kemisk navn	CAS nr.	TDI (mg/kg/dag)	Molvægt (dalton)	Hyppigt anvendt (1)	Anvendte mængder, %	Eksempler på handelsnavne
Stabilisator	Tetrakis[methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat]methan	6683-19-8	3	1178	X	0,15 – 0,2	Irganox 1010
	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	2082-79-3	0,1	531		< 0,1	Irganox 1076
	1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzen	1709-70-2	1	775	X	0,5	Irganox 1330
	2,2'-oxamido bis-(ethyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionat)	70331-94-1	10	988	X	0,2	NOBUX-ODB
	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit	31570-04-4	1	647	X	0,1 – 0,2	Irgafos 168
	Dimethyl succinat-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin copolymer	65447-77-0	0,5	3.100-4.000	X	0,2 – 0,3	
	1-Propen, 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-, polymer med 1,1-difluoroethen	90111-17-0	-	>7.000		0,01	
	Ethylen-vinylacetat copolymer		-			0,5	
	Fluoro elastomer / polyethylen blanding	0/9002-88-7	-			0,01	
	Phthalocyaninat(2-)-n(29),n(30),n(31),n(32)]	14832-14-5	-			0,0138	
	2-hydroxy-4-n-octoxy-benzophenon	1843-05-6	0,1	326		max 0,25	Chimasorb 81
	2-(2'-hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol	3896-11-5	0,5	316			
	Poly[oxiran-co-(1,2-epoxypropan)]	06-11-9003	-			0,0007	
Polydimethylsiloxan	9016-00-6	-			0,0013		
Polytetrafluoroethylen	9002-84-0	-			max 0,01		
Hjælpestof	Calcium stearat	1592-23-0	>1	607	x	0,1 – 0,2	
	Zink stearat	557-05-1	>1	632	x	max 0,1	
	Siliciumdioxid, amorf	112945-52-5	-		x	op til 25	
	Titanium dioxide	13463-67-7	-		x	< 0,5	
	Aluminium oxid	1344-28-1	1	102		0,0044	
	Vinyl acetat	108-05-4	0,2	86		0,5	
	Calciumsalte af fedtsyrer C16-C18	85251-71-4	-		X	max 0,15	
	Polyethylenglycol	25322-68-3	5			0,025	
	Hydrocarboner (C6-C7)		-				
	Farvestof	Carbon Black	1333-86-4	-		x	Op til 2,5
Kobber phthalocyanin		147-14-8	-			Op til 2,5	
Ultramarine Blue		57455-37-5	-			max 0,5	

Oversigt over anvendte additiver i PEX rør /2/

Funktion	Kemisk navn	CAS nr.	TDI (mg/kg/dag)	Molvægt (daltom)	Hyppigt an- vendt 1)	Anvendte mængder, %	Eksempler på handels navne
Stabilisa- tor	Tetrakis[methylen(3,5-di-tert. butyl-4- hydroxy)hydrocinnamat]methan	6683-19-8	3	1.178	x	0,2	Irganox 1010
	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat	2082-79-3	0,1	531	x	> 0,1	Irganox 1076
	1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-ter-butyl-4- hydroxybenzyl)benzen	1709-70-2	1	775		max 0,5	Irganox 1330
	2,2'-oxamido bis-(ethyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propionat)	70331-94-1	10	988		max 0,2	NOBUX-ODD-1
	Pentaerythritol tris ester med 3-(3,5-di-tert.butyl-4- hydroxyphenyl) propionsyre	84633-54-5	-			0,001	
	tert-Butylperoxid	110-05-4					
Hjælpestof	Trimethylpropan trimethacrylat	3290-92-4					
	Vinyl acetat	108-05-4	0,2	86		0,5	

Bilag 2: Liste over stoffer målt i vand fra PE og PEX rør /9/

Stofgruppe	Stof	Rørtype
Alkanes:	2,2,4-trimethyl pentane di- <i>tert</i> -butoxymethane Tridecane Diazadiketo-cyclo-tetradecane	HDPE /41,42/ PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/2 HDPE, PEX /45/
Alkenes:	2,3-dimethyl-1-butene Isobutylene Isobutene	PEX /44/ HDPE, PEX /45/ PEX /29/
Alcohols:	<i>tert</i> -butanol 2-Methyl-2-butanol 2-Methyl-2-propanol 2-Methyl-3-pentanol 3-methyl-2-buten-1-ol 2,5-dimethyl-2,5-hexandiol 1-methoxy-2-methyl-2-propanol 1-octanol 2-phenyl-2-propanol 2-methyl-2-((2-methyl-2-propenyl)oxy)-1-propanol 3,3-dimethyl-2-butanol 1,3-dichlor-2-methyl-2-propanol Methanol Ethanol	PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX & PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PE /44/ PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /44/ PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX /29//45/ PEX /29/
Ethers:	Methyl- <i>tert</i> -butyl ether Dimethoxypropane <i>tert</i> -butyl isobutyl ether <i>tert</i> -butyl-methylether <i>tert</i> -butyl-ethylether Tetra-hydrofurane 2,5-dihydrofuran di- <i>tert</i> -butoxymethane Nonylcyclopropane Propenyloxymethyl oxirane	HDPE /43/ PEX/Al/PEX /44/ PEX /43/ PEX & PEX/Al/PEX /44/ PEX & PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /44/ PEX /44/ HDPE, PEX /45/ HDPE, PEX /45/
Aromatic hydrocarbons:	Toluene 1,4-diacetylbenzene Benzene 1-methoxy-2- <i>tert</i> -butyl-6-methylbenzene 1,3-di- <i>tert</i> -butylbenzene alpha, alpha-dihydroxy-p-diisopropyl-benzene Ethyl benzene	HDPE /43/+PEX/Al/PE /44/ & PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ HDPE /43/

² PEX/Al/PEX er et PEX rør med aluminiumskerne kaldet ALU-PEX.

	m-,o- and p-Xylene Styrene Isopropyl benzene n-Propyl benzene Ethyl methyl benzene 1,3,5-Trimethyl benzene 1,2,4-Trimethyl benzene Diphenylethylen p-Isopropyl toluene Naphthalene Trichloroethylene	HDPE /43/ HDPE /43/ HDPE /43/ HDPE /43/ HDPE /43/ HDPE /43/ HDPE /43/ PEX/Al/PEX /44/ HDPE /43/ HDPE /43/ HDPE, PEX /45/
Cyclohexenes:	Limonene	HDPE /43/
Ketones:	2-Propanone 2-Decanone 2-Undecanone 2-Dodecanone 4-Methylpent-3-en-2-one Dihydrofuran-2(3H)-one 4-methyl-2-pentanone 2-hexanone 4,4-dimethyl-2-pentanone 5-methyl-2-hexanone 1-(4-(1-methylethyl)phenyl)-ethanone 7,9-di- <i>tert</i> -butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9-dien-2,8-dione 2,4-dimethylphenyl-1-propanone 2-methyl-2-(1-methylethoxy)-propane 3-(1,1-di-methylethyl)-2,5-furandione Acetophenone 1-(4-ethylphenyl)ethanone 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyacetophenon <i>m</i> -Hydroxyacetophenon 3,3'-dimethyl-1-indanone Cyclohexadienedione Cyclo-hexanone Cyclopentanone Dicyclopentylone	PEX/Al/PEX /44/ HDPE /43/ HDPE /43/ HDPE /43/+PEX /43/ PEX /43/ HDPE /43/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX /44/ PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PE+PEX+PE/Al/PE+PEX/Al/PEX & PP /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ LDPE +PEX+MDPE /35/ PEX/Al/PEX /44/ PEX/Al/PEX /44/ HDPE, PEX /45/ HDPE, PEX /45/ HDPE, PEX /45/ HDPE, PEX /45/
Aldehydes:	Nonanal Decanal Benzaldehyde-dimethylacetal 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde Methylbutenal	HDPE /43/ HDPE /43/ PE/Al/PE /44/ PEX & PEX/Al/PEX /44/ HDPE, PEX /45/
Esters:	Butyl acetate Ethyl hexanoate	HDPE /43/ HDPE /43/

	Hexyl acetate	HDPE /43/
	Propyl hexanoate	HDPE /43/
	Butyl hexanoate	HDPE /43/
	Ethyl octanoate	HDPE /43/
	Hexamethyl butanoate	HDPE /43/
	Isobornyl acetate	HDPE /43/
	Hexyl hexanoate	HDPE /43/
	Ethyl decadienoate	HDPE /43/
	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol-diisobutyrate	HDPE /43/
	<i>tert</i> -butylisopropylester	PEX /44/
	Phenylaceticacidethylesters	PEX/Al/PE(X) /44/
	Hexanonacidmethylester	PEX/Al/PEX /44/
	3,3-thio-bis-propaneaciddimethylester	PEX/Al/PEX /44/
	Acetic acid-1,1-dimethyl-ethylester	PEX/Al/PEX /44/
Phtalates:	-	-
Quinone:	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-p-benzoquinone	LDPE ^{/35/} +MDPE ^{/35/} +HDPE ^{/41,42/ /43/, /10/} +PE ^{/44/} +PEX ^{/44/} +PEX/Al/PEX /44/
Organic acids:	2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylbenzoic acid	PEX/Al/PE /44/ & PEX/Al/PEX /44/
	Octanoic acid	PEX/Al/PEX /44/
	Decanoic acid	PEX/Al/PEX /44/
	Dodecanic acid	PEX/Al/PEX /44/
	3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)-propionic acid	PE & PEX & PEX/Al/PEX /44/
Peroxides:	di- <i>tert</i> -butylperoxide	PEX/Al/PEX & PEX /44/
Phenols:	Phenol	PEX/Al/PEX /44/
	Methyl-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionate	PE/Al/PE & PEX/Al/PEX /44/
	4-ethylphenol	LDPE ^{/35/, /10/}
	2- <i>tert</i> -butylphenol	PEX & PEX/Al/PEX /44/
	3- <i>tert</i> -butylphenol	PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /44/
	4- <i>tert</i> -butylphenol	LDPE ^{/35/}
	4-methyl-2- <i>tert</i> -butyl phenol	HDPE /41,42/
	4-Butoxy phenol	PEX /43/
	2,4-di- <i>tert</i> -butyl phenol	MDPE ^{/35/} +HDPE ^{/43/, /10/} +PE ^{/44/} +PEX ^{/44/} +PEX/Al/PEX ^{/44/} +PEX/Al/PE ^{/44/}
	2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	PEX /44/
	?-di- <i>tert</i> -butylphenol	PE+PEX+PEX/Al/PEX+PP /44/
	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy styrene	LDPE ⁷ +MDPE ⁷ +HDPE ^{/10/}
	4-Methyl-2,6-di- <i>tert</i> -butyl-phenol (BHT)	HDPE ^{/41,42/, /43/} +PE ^{/44/} +PEX ^{/44/} +PEX/Al/PEX ^{/44/}
	2,4-bis (dimethylethyl)phenol	HDPE, PEX /45/
	Bisphenol A	HDPE, PEX /45/
Others:	Benzothiazol	PEX /44/
	<i>tert</i> -butylhypochlorite	PE & PEX & PEX/Al/PEX /44/
	Carbon disulfide	HDPE, PEX /45/

Bilag 3: Tjekkiske erfaringer

Jan Pospíšil, Stanislav Nešpůrek og Hans Zweifel angivelse af mulige nedbrydningsprodukter fra antioxidant i PE materialer (/20/ kap. 3)

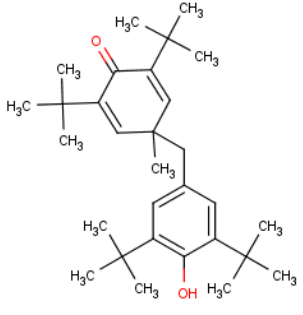
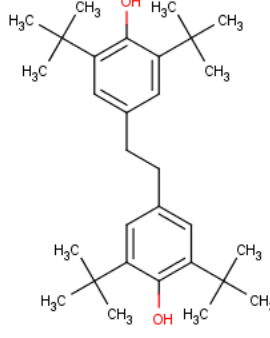
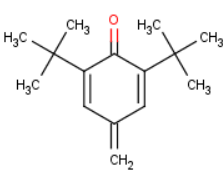
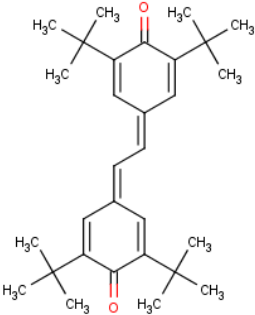
IUPAC navne:

- BHT kan danne:
 - a. 2,6-di-tert-butyl-4-[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl]-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one
 - b. 2,6-di-tert-butyl-4-[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)ethyl]phenol
 - c. 2,6-di-tert-butyl-4-methylidenecyclohexa-2,5-dien-1-one - ustabil og vil danne:
 - 1. 2,6-di-tert-butyl-4-[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)ethyl]phenol
 - 2. 2,6-di-tert-butyl-4-[2-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)ethylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-one

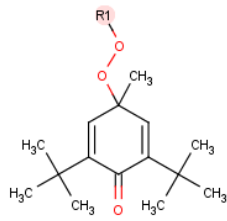
- Irganox® 1076, 1010 & 1330 kan danne:
 - a. 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-4-("Radicalgroup"-peroxy)cyclohexa-2,5-dien-1-one.
 - 1. Ex: 2,6-di-tert-butyl-4-hydroperoxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one
 - b. 5-[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yl)methyl]-2,4,6-trimethylbenzene-1,3-dicarbaldehyde
 - c. 2,6-di-tert-butyl-4-hydroperoxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one
 - d. 3-acetyl-2,5-di-tert-butylcyclopenta-2,4-dien-1-one
 - e. 4-acetyl-5-tert-butylcyclopent-2-en-1-one
 - f. 1,5-di-tert-butyl-3-methyl-6-methylidene-3-nitrocyclohexa-1,4-diene (produkt fra reaktion med atmosfærisk nitrogenoxid i polymer matrixen)
 - g. Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)propanoate
 - h. Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate
 - i. 1,4-dioctadecyl 2,3-bis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl]butanedioate
 - j. 1,4-dioctadecyl 2,3-bis[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methyl]butanedioate
 - k. 1,4-dioctadecyl (2E)-2,3-bis[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methyl]but-2-enedioate
 - l. Ex: 2,6-di-tert-butyl-4-({3-[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl]-5-[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methyl]-2,4,6-trimethylphenyl)methyl)-4-(octadecylperoxy)cyclohexa-2,5-dien-1-one
 - m. 2,5-di-tert-butyl-benzoquinone
 - n. 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde

- Irgafos® 168 kan danne:
 - a. Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate
 - b. Bis(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphonate
 - c. 2,4-di-tert-butylphenol

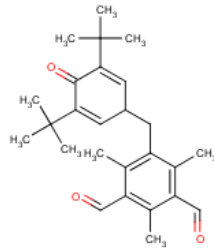
- HAS (Hindered Amine Stabilizers) fx: CAS nr. 65447-77-0 – kan danne:
 - a. Dimethylazanium
 - b. Trimethylazanium
 - c. 1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-one
 - d. 2,6-dimethyl-6-nitrosohept-2-ene
 - e. 1,1,2,2-tetramethylcyclopentane
 - f. 2,6-dimethylhepta-2,5-dien-4-one

<p>a.</p> 	<p>b. & c.1.</p> 
<p>c.</p> 	<p>c.2.</p> 

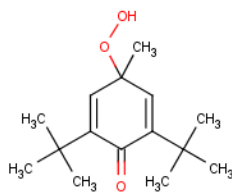
Tabel 3-A: BHT kan danne disse nedbrydningsprodukter.



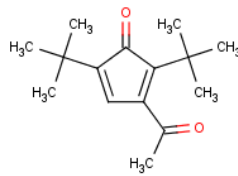
a. & a.1. R1 = ikke defineret



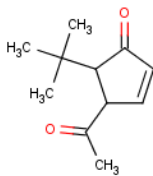
b.



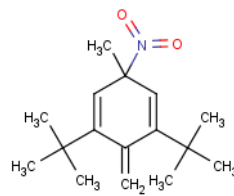
c.



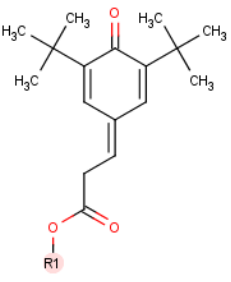
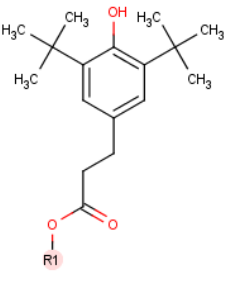
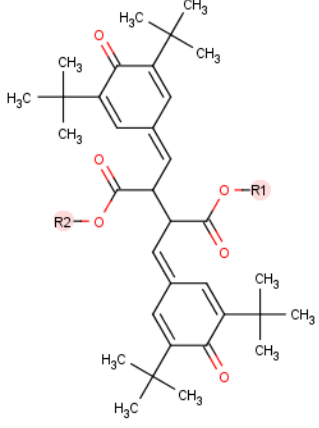
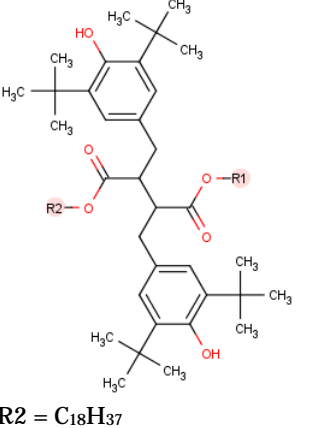
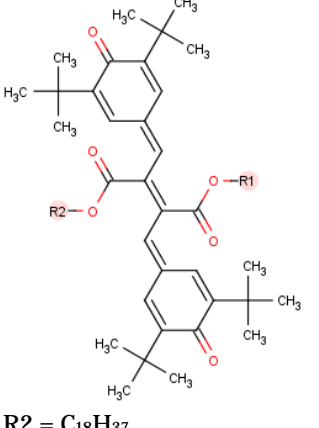
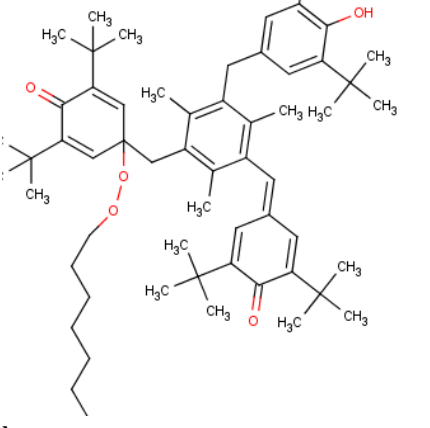
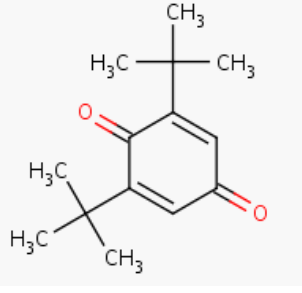
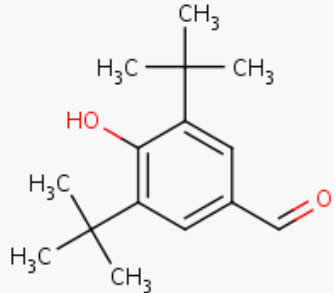
d.



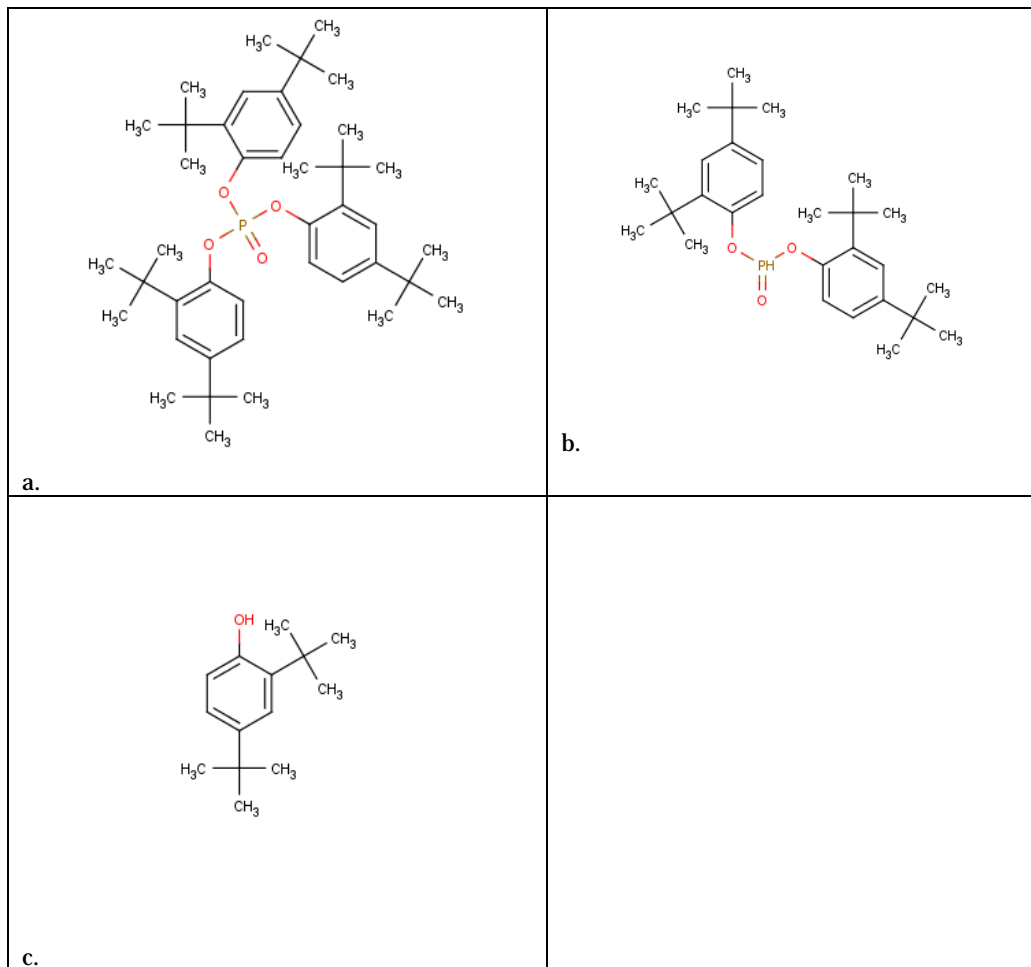
e.



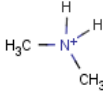
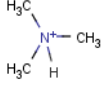
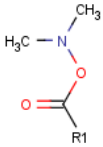
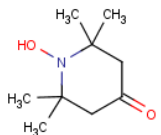
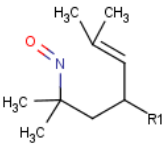
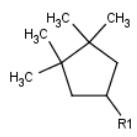
f.

 <p>g. & g.1. R1 = C₁₈H₃₇</p>	 <p>h. R1 = C₁₈H₃₇</p>
 <p>i. R1 & R2 = C₁₈H₃₇</p>	 <p>j. R1 & R2 = C₁₈H₃₇</p>
 <p>k. R1 & R2 = C₁₈H₃₇</p>	 <p>l.</p>
 <p>m.</p>	 <p>n.</p>

Tabel 3-B: Nedbrydningsprodukter dannet af Irganox® 1010, 1076 og 1330.



Tabel 3-C: Nedbrydningsprodukter dannet af Irgafos® 168

<p>a.</p> 	<p>b.</p> 
<p>c. R1 = ikke defineret</p> 	<p>d.</p> 
<p>e. R1 = ikke defineret</p> 	<p>f. R1 = ikke defineret</p> 

Tabel 3-D: Nedbrydningsprodukter dannet af en HAS (Hindered Amine Stabilizers).

Bilag 4: Miljøprojekter

Feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør

Miljøstyrelsen gennemførte i 2005 en feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør.

Undersøgelsen blev afrapporteret i Miljøprojekt nr. 1049. /10/

Projektets hovedformål var at undersøge afsmitningen fra plastrør, der har været anvendt til opbygningen af det ledningsnet, som leverer drikkevand til de danske forbrugere.

Undersøgelsen omfattede prøver udtaget fra eksisterende ledninger hos 3 vandforsyninger, der vurderes at være repræsentative. Der blev udtaget prøver på i alt 10 strækninger, 7 med PE-ledninger og 3 med PVC-ledninger. De undersøgte rør havde dimensioner mellem 63 og 110 mm. PE rørene var henholdsvis 1 og 3 år gamle, mens PVC rørene var ca. 15 år gamle.

På de udvalgte strækninger blev der opgravet et stykke af ledningen. I laboratoriet blev den potentielle afsmitning fra ledningsstykkerne målt. Der blev anvendt den standardmetode, som anvendes ved godkendelse af nye rør (migrationstest), dog suppleret med analyser for flere stoffer, bl.a. 10 specifikke stoffer, som er nedbrydningsprodukter af de antioxidanter, der er tilsat til PE rørene jf. nedenstående liste.

- 4-ethylphenol
- 4-tert-butylphenol
- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon
- 2,4-di-tert-butylphenol
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat
- 4-methyl-2,6-di-tert-butyl-phenol (BHT)

For at kunne relatere disse målinger til kvaliteten af de rør der anvendes i dag, blev der udført tilsvarende migrationstest på nye rør fra de 3 fabrikker som leverer rør til det danske marked. Alle nye rør var DS godkendte.

Laboratorietesten (migrationstests)

Ved laboratorietesten blev PE rørene fyldt med testvand, der stod i rørene i 3 døgn ved 23°C. Dette gentages i alt 3 gange kaldet 1., 2. og 3. ekstraktion.

Resultaterne af laboratorietest af PE rør viste, at der både for nye rør og gamle rør kan måles en afgivelse af nedbrydningsprodukter af de antioxidanter, som er tilsat PE rør. Kun i et enkelt af de 7 gamle rør blev der ikke påvist afsmitning. I de øvrige rør blev der påvist mellem 1 og 7 nedbrydningsprodukter. Der blev målt koncentrationer op til 3,6 µg/l. Den højeste samlede koncentration af de påviste stoffer var 10 µg/l. Analyseusikkerheden var 15 % (relativ standardafvigelse). /10/

Feltundersøgelsen

I de 7 feltprøver fra PE rør, blev der kun påvist afgivelse af nedbrydningsprodukter i vandprøver udtaget (in-situ) fra rør fra 2 strækninger og kun i den første af to prøver. Der blev påvist afgivelse af henholdsvis 1 og 3 stoffer i vandprøver fra de to strækninger og den højeste samlede koncentration var 3 µg/l. Den mindre afsmitning, der er målt i feltprøver i forhold til laboratorieprøverne, tilskrives, at opholdstiden i ledningsnettet er kortere (fra 7 timer til 2,5 døgn) og temperaturen lavere. /10/

Konklusion

Undersøgelsen viste, at de undersøgte rør overholder de krav, der er stillet i den nuværende DS-ordning for plastrør til drikkevandsforsyning. Undersøgelsen viste derudover, at der er forskelle i afsmitningen af nedbrydningsprodukterne af de tilsatte antioxidanter fra de forskellige rørstykker. Undersøgelsen var dog for begrænset til at kunne konkludere, om forskellen kan tilskrives det enkelte rør.

Miljøstyrelsen har foretaget en sundhedsmæssig vurdering af de nedbrydningsprodukter, der blev påvist ved disse undersøgelser. Denne vurdering peger på, at en grænseværdi baseret på en sundhedsmæssig vurdering for drikkevand bør ligge i størrelsesordenen 1-20 µg/l for de nedbrydningsprodukter, der blev påvist. /3/

I feltundersøgelsen af PE rør blev der ikke påvist koncentrationer, som med den eksisterende viden giver anledning til sundhedsmæssig betænkelighed.

Undersøgelse af PEX rør til drikkevandsbrug

Miljøstyrelsen gennemførte i 2006 en undersøgelse af PEX rør til drikkevandsbrug. Denne undersøgelse blev afleveret i Miljøprojekt nr. 1167. /11/

Undersøgelsen omfattede vandprøver udtaget på 6 forskellige lokaliteter (ejendomme og institutioner), hvor forskellige typer og fabrikater af PEX rør var installeret og anvendt som fordelingsledninger til koldtvandsforsyning.

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

Laboratorietesten (migrationstests)

Ved laboratorietesten blev PEX rørene fyldt med testvand, der stod i rørene i 3 døgn ved 23°C. Dette gentages i alt 3 gange 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 viste, at der kan måles en afgivelse af nedbrydningsprodukter af de antioxidanter, som er tilsat PEX rør. Der blev fundet 6 af de 10 nedbrydningsprodukter (oplistet på side 13) i koncentrationer, som overstiger detektionsgrænsen på 0,05 µg/l. Analysemetodens usikkerhed var 15 % RSD (relativ standardafvigelse).

Generelt var koncentrationen mindre i 3. ekstrakt end i 1. ekstrakt. De højeste koncentrationer (over 1 µg/l) var ved 3. ekstraktion konstateret for stofferne i tabel 4a.

TABEL 4-A
 RESULTATER AF MIGRATIONSTEST PÅ PEX-RØR /11/

Nedbrydningsprodukt	Antal migrationstest, hvor stoffet er målt	Koncentration (µg/l)
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	5	0,5 - 12
2,4-di-tert-butylphenol	2	0,07 - 1,2
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd	7	0,05 - 1,5
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion	5	1,7 - 33
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat	2	1,1 - 1,6

Ved laboratorietesten blev der i 6 ud af 7 rør målt MTBE-koncentrationer i 3. ekstrakt mellem 0,04 og 0,37 µg/l. I prøverne fra et enkelt fabrikat blev 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. MTBE stammer fra krydsbindingsprocessen i PEX-a og PEX-b rør.

Afgivelsen af NVOC blev 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 oversteg denne grænse, idet afgivelsen af NVOC i 3. ekstraktion blev målt til henholdsvis 0,4 og 3,5 mg/l.

Feltundersøgelsen

For at belyse den faktiske afsmittning i husinstallationerne blev der gennemført prøvetagning og analyse på 6 lokaliteter. Feltundersøgelsen viste, at der på 4 af disse 6 lokaliteter blev registreret lave koncentrationer af nedbrydningsprodukter af antioxidanter (koncentrationer på mellem 0,05 og 2,9 µg/l). Disse prøver blev udtaget om morgenen efter en periode uden forbrug på minimum 8 timer den forudgående aften og nat. Der blev ved analysen fundet 3 ud af 10 nedbrydningsprodukter fra antioxidanter (analyseusikkerhed: 15%):

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

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

Feltundersøgelsen viste, at der i vandprøver fra 3 ud af 6 lokaliteter kunne 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. /7/

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

Konklusion

Undersøgelsen viste, at afsmitningen fra PEX rørene var betydelig mindre ved feltundersøgelsen end ved laboratorietesten.

Den forholdsvis store afgivelse af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter, der blev påvist i laboratorietesten, blev ikke bekræftet i vandprøver fra de eksisterende husstandsinstallationer. For MTBE blev der ved laboratorietesten generelt påvist indhold af MTBE over detektionsniveau, men under drikkevandskvalitetskravet. For NVOC blev der ved laboratorietesten indikationer på, at afgivelsen af NVOC er større end det tilladelige 0,3 mg/l, jf. udkast til VA-bekendtgørelse.

Vandprøverne udtaget ved feltundersøgelsen har haft en opholdstid i rørene 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 viste også, at der er forskel i afsmitningen af nedbrydningsprodukter af de tilsatte antioxidanter i de forskellige rørstykker. Undersøgelsen var dog for begrænset til at kunne konkludere, om forskellen kan tilskrives det enkelte rør.

Bilag 5: Ph.d. projekt

I januar 2009 blev der udgivet et ph.d. projekt med titlen: "Release of Organic Compounds from Polymer Pipes used in Drinking Water Distribution" /9/. I dette projekt er der udarbejdet et litteraturstudie, der lister samtlige organiske stoffer der er identificeret i vand der har været i kontakt med polyethylenplast (PE). Denne liste er vist i bilag 2.

Maksimal koncentration i drikkevand

Ph.d.-afhandlingen stiller spørgsmålstegn til de modeller der er anvendt til at beregne massetransporten fra plast til vand. Eksisterende modeller antager at massetransporten fra plast til vand ikke afhænger af koncentrationen i vand. Da antioxidanter og nedbrydningsprodukterne som phenoler og quinoner er svagt opløselige i vand, er antagelsen ikke gældende.

I ph.d.-afhandlingen er der foretaget et studie over de parametre der har indflydelse på massetransporten af et givent stof som fx en phenolforbindelse fra et plastrør til drikkevand. Dette studie indikerer, at alle stoffer på overfladen mellem plast og vand søger ligevægt. Det vil sige, at hvis en phenolforbindelse er til stede i plasten, men ikke i vandet, vil phenolforbindelsen migrere til vandet, indtil der er opnået ligevægt. Denne ligevægtskoncentration i vand kan bestemmes, når vand/plast fordelingskoefficienten (kaldet ligevægtskonstanten i visse sammenhænge) og koncentrationen af phenolforbindelsen i plasten tæt på den indre rørvæg er kendt. Med andre ord, hvis koncentrationen af et givent stof i rørets plast (c_p) samt stoffets vand/plast fordelingskoefficienten ($K_{v/p}$) er kendt kan stoffets maksimale koncentration³ ($c_{v,max}$) i forbrugernes drikkevand bestemmes. Ligningen ser ud som følger: /24/

$$c_{v,max} = c_p \cdot K_{v/p}$$

I Denberg *et al.* /18/ er c_p i et PEX-a⁴ rør fra Wirsbo (i dag Uponor) fundet eksperimentelt ved ekstraktion. Resultatet er vist i tabel 5-A. Vand/plast fordelingskoefficienten er beregnet på basis af n-octanol/vand fordelingskoefficienter (detaljer herom haves i /22/) og eksperimentelle data præsenteret i Gasslander *et al.* /23/. På baggrund af disse data er den maksimale udløbskoncentration bestemt. Resultatet er vist i tabel 5-A.

³ Hvad der sker rent fysisk/kemisk når den maksimale koncentration overstiger stoffets opløselighed i vand er ikke bevist. Men det er muligt at migrationsstofferne absorberes på plastens overflade, i biofilmen samt danner organiske "perler" med høje koncentrationer af migrationsstoffer. Disse "perler" forventes blive transporteret med drikkevandet.

⁴ JRG Sanipex® 16x2.2 Trinkwasser 70°C/10bar SVGW/DVGWAS2141/ÖVGW W1.183 PE-Xa DIN-16892/93 WIRSBO SB14050823

TABEL 5-A

DATA FOR 2,6-DI-TERT-BUTYL-P-BENZOQUINONE OG 2,4-DI-TERT-BUTYL PHENOL SAMT MÅLTE KONCENTRATIONER I ET PEX-A RØR.

	Koncentration i nyt PEX-A rør	n-octanol/vand fordelingskoefficient /22/	vand/plast fordelingskoefficient	Beregnet maksimal koncentration i vand i kontakt med PEX-A rør
	(c_p) mg/kg	($K_{o/p}$)	($K_{v/p}$)	($c_{v,max}$) µg/L
2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -benzoquinone	8 og 27	$10^{-5,2}$	$10^{-2,3}$	39 og 132
2,4-di- <i>tert</i> -butyl phenol	0,02 og 0,05	$10^{-4,4}$	$10^{-1,7}$	0,4 og 0,9

Effekt af strømningsforhold

Den tidligere beskrevet $c_{v,max}$ kan betragtes som en "worst-case" koncentration, idet det ikke er fysisk muligt at koncentrationen vil overstige denne værdi. Generelt vil koncentrationen i udløbet af et rør altid være mindre end $c_{v,max}$. Når massetransporten, J , fra plast til vand af et givent stof skal bestemmes, benyttes følgende ligning:

$$J = k(c_p \cdot K_{v/p} - c_v)$$

I denne ligning er alle fire parameter af central betydning for massetransporten fra plast til vand;

- Masse-transport koefficienten, k , der er afhængig af strømningsforholdet. Forstået på den måde at når der haves turbulent strømning er massetransporten fra plasten til vandet markant højere end under laminare strømningsforhold. /24/. Detaljer vedrørende beregning af masse transport koefficienten kan hentes i Denberg /9/.
- Koncentrationen i plasten, c_p . Desto større koncentration der er af et stof i plasten desto større masse transport.
- Koncentrationen i vandet, c_v . Desto større koncentration der af et stof i vandet desto mindre masse transport. Ligeledes, hvis $c_v = c_{v,max}$ er der ligevægt og der vil ikke ske nogen masse transport.
- Stoffets vand/plast fordelingskoefficienten, $K_{v/p}$. Denne parameter afhænger af stoffets opløselighed i plast og vand. Dvs. hvis stoffet er meget svagt opløselig i vand er vand/plast fordelingskoefficienten meget lille og en lille migration kan forventes.

Et konkret eksempel er vist i Denberg *et al.* /24/ med et rør hvor den indre diameter er 20 cm, længden er 1 km og vandets opholdstid er 12 timer. For en 2,4-di-*tert*-butyl phenol eller 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone som beskrevet i **Fejl! Henvissningskilde ikke fundet.** 5-A er udløbskoncentrationen beregnet til ca. 2 % af $c_{v,max}$ og 64 % af $c_{v,max}$, ved hhv. laminart og turbulent vand flow. Den parameter, der har størst indvirkning på udløbskoncentrationen i dette system, er diffusions hastigheden i vand. Denne er ikke kendt, men kan derimod beregnes vha. Stokes-Einsteins ligning. Denne ligning slår fast, at stoffer med identiske volumener har identiske diffusionskoefficienter. Der er ingen kendte diffusionskoefficienter for f.eks. 2,4-di-*tert*-butyl phenol og 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone, men kan sammenlignes med benzen som vides at have en diffusionskoefficient på $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. /24/

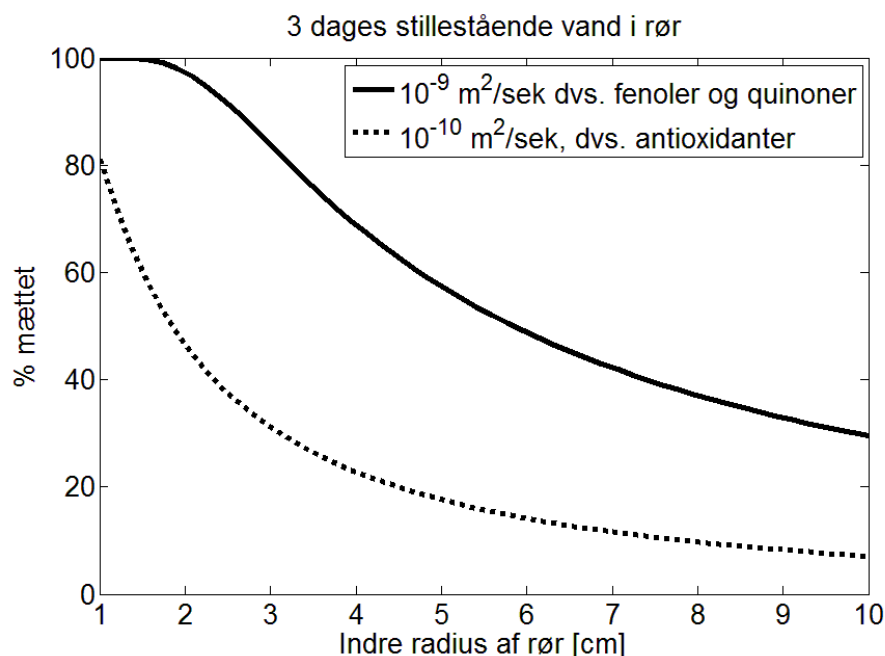
Det faktum at vand i turbulens giver en øget afsmitning af migrationsstoffer kan påvirke kvaliteten af migrationstest. Dette betyder at testvand der har været i bevægelse mens det har været i kontakt

med et PE-rør vil indeholde en højere koncentration af migrationstoffer end hvis testvandet har været stillestående i hele testperioden.

Migrationstest fra en teoretisk vinkel

Det faktum, at koncentrationen i udløbet af et rør ikke kan overstige $c_{v,max}$, gjorde det interessant at vurdere om migrationstesten (DS/EN 12873-1), med at have stillestående vand liggende i et rør i 3 døgn, giver et sandt billede af hvad drikkevand maksimalt kan indeholde af fx phenoler og quinoner.

I Denberg *et al.* /9, 18, 24/ er der fremvist en model til at beregne diffusionen i fx stillestående vand. Dette gøres ved at antage at koncentrationen af et givent stof fx en phenol er konstant nær plastoverfladen og migrationsstofferne vil migrere fra plast til vand indtil der er opnået en ligevægtskoncentration. I figur 5-A er det vist hvordan koncentrationen af et givent stof i plastrøret fx en quinon eller antioxidant er repræsenteret i det vand der har været i et plastrør i 3 døgn under stillestående forhold. Figuren skal tolkes på den måde, at hvis 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone f.eks. har en $c_{v,max} = 39 \mu\text{g/L}$ (Tabel 5-A) og stoffet haves i et HDPE rør med en indreradius på 10 cm, vil man kun kunne måle 30 % (jf. figur 5-A) af $c_{v,max}$ i en migrationstest dvs. $12 \mu\text{g/L}$.



Figur 5-A: Angivelse af hvor mange procent af $c_{v,max}$ koncentrationen af hhv. phenoler (hel linje), quinoner (hel linje) og antioxidanter (stiplet linje) der er i det vand der har været i et vandrør under stillestående forhold ved stuetemperatur. Rørets indre radius er mellem 1 og 10 cm. (Denberg *et al.* /25/).

Når en migrationstest skal udføres, er det vigtigt at have fokus på muligheden for heterogen sammensætning af hhv. additiver og nedbrydningsprodukter. Dette er præsenteret i Denberg *et al.* /18/ hvor fire koncentrationsprofiler af hhv. Irganox® 1076, 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone og 2,4-di-*tert*-butyl phenol er bestemt 7500 cm, 7502 cm, 7600 cm og 7602 cm oppe af et 10 000 cm nyt PEX-a rør.

TABEL 5-B
KONCENTRATIONER AF IRGANOX® 1076 OG 2 NEDBRYDNINGSPRODUKTER MÅLT I ET PEX-A RØR. /18/

	Irganox® 1076	2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -benzoquinone	2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol
7500 cm	1,5±0,5 g/kg PE	Ca. 9 mg/kg PE	Ca. 6 mg/kg PE
7502 cm	2,1±0,2 g/kg PE	Ca. 8 mg/kg PE	Ca. 2 mg/kg PE
7600 cm	4,9±0,9 g/kg PE	Ca. 6 mg/kg PE	Ca. 2 mg/kg PE
7602 cm	1,5±0,5 g/kg PE	Ca. 6 mg/kg PE	Ca. 3 mg/kg PE
Heterogen i længderetningen	Ja	Nej	Ja

Denne teoretiske vurdering indikerer at migrationstest af større rør ikke giver et repræsentativt billede af den maksimalopnåelige koncentration af migrationsstoffer i forbrugernes drikkevand. Dette kan også være tilfældet i de migrationsforsøg hvor PE rør eksponeres med vand på både den indre og ydre rørvæg. Yderligere undersøgelse anbefales før der kan konkluderes noget herom.

Ekstraheringsforsøget af et PEX rør indikerer at der er mulighed for afvigelser i koncentrationen af antioxidanter og nedbrydningsprodukter i længderetningen af et rør. Det kan af de publicerede resultater ikke konkluderes at dette er gældende for alle PE rør og PEX rør. Det anbefales derfor at heterogeniteten i det rør der skal udarbejdes migrationstest på skal vurderes individuelt.

Udvaskning af nedbrydningsprodukter

Det er i litteraturen ofte diskuteret hvor lang tid der går før nedbrydningsprodukter dannet under produktion er udvasket fra et rør. Dette er belyst i ph.d.-afhandlingen ved nogle diffusionsberegninger, der fortæller hvor lang tid der vil gå før 90 % af 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone i et PEX⁵ rør og HDPE rør er udvasket til vand med en konstant turbulent strømning. Resultatet er vist i tabel 5-C. Korte PE-kæder med en mindre molekylvægt end 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone har statistisk set en mindre diffusionskoefficient, hvormed der kan forventes en kortere udvaskningstid. Det modsatte gør sig gældende for antioxidanter, da disse generelt har større molekylvægt end 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone.

TABEL 5-C
TIDSINTERVAL HVOR DER MED 95% SANDSYNLIGHED ER UDVASKET 90 % AF 2,6-DI-TERT-BUTYL-P-BENZOQUINONE AF HHV. ET PEX OG MDPE/HDPE RØR MED EN KONSTANT TURBULENT VANDSTRØMNING

	PEX ⁴ , Indre og ydre diameter: 14 mm og 18 mm.	MDPE & HDPE, Indre og ydre diameter: 18 cm og 20 cm.
Udvaskningstid	300 dage til 18 år	170 år til 900 år

Rent praktisk betyder disse beregninger (Tabel 5-C) at de nedbrydningsprodukter (phenoler og quinoner) som er vist i Brocca *et al.* /35/ vil være udvasket af et PEX³ rørs inden røret skal skiftes pga. brud (efter ca. 50 år). Dette vil med andre ord betyde at alle stoffer (det være sig nedbrydningsprodukter og additiver) der har en molekylvægt der er mindre eller af samme størrelsesorden som 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone vil have i forbrugernes drikkevand. Det skal

⁵ Data bygger på diffusionsdata for LLDPE og LDPE hvorfor det forventes at udvaskningstiden er mindre da diffusion koefficienten er mindre i PEX materialer end den er i LDPE materialer. Denberg 2009. /18/

understreges at der kræves validerende beregninger for at sammenfatte en identisk konklusion for PEX rør med større dimensioner end angivet i Tabel 5-C.

For et HDPE rør betyder resultatet i Tabel 5-C at alle stoffer (det være sig nedbrydningsprodukter og additiver) der har en molekylervægt der er mindre eller af samme størrelsesorden som 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone ikke nødvendigvis når at migrere til forbrugernes drikkevand inden der er opstået brud på røret. Dette brud haves typisk efter 50 til 100 år. For HDPE rør med mindre dimensioner end angivet i Tabel 5-C kræves der validerende beregninger for at sammenfatte en identisk konklusion.

Kvantificering af antioxidanter og nedbrydningsprodukter i et PE rør

Meget litteratur har fokus på identificering af organiske stoffer i vand. Derfor er der i /18/ udviklet en teknik til at kvantificere og identificere nedbrydningsprodukter i en PE rørvæg. Plasten skæres i skiver af 5 µm og ekstraheres i chloroform i 1 døgn. Der er dog muligt at anvende et mindre sundhedsskadelig solvent fx en 50:50 opløsning af cyclohexan og isopropanol. /26/ Den ekstraherede prøve identificeres og kvantificeres vha. en GCMS (Gas-Chromatography – Mass-Spectrometry). \18\

Kvantificerings- og detektionsgrænserne for denne ekstraktionsteknik er præsenteret i tabel 5-D.

TABEL 5-D
DETEKTIONS- OG KVANTIFICERINGSGRÆNSE FOR 5 NEDBRYDNINGSPRODUKTER OG EN ANTIOXIDANT I PE-MATERIALE

	Detektions- grænse [mg/kg]	Kvantificerings- grænse [mg/kg]	Standard afvigelse [mg/kg]
2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -benzoquinone	8	27	3
2,4-di- <i>tert</i> -butyl phenol	0,9	3,1	0,3
3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy benzaldehyde	0,8	2,7	0,3
3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy aceto phenone	0,4	1,5	0,1
3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy- phenyl)methyl propanoate	0,5	1,8	0,2
Irganox® 1076	25	84	8

Bilag 6: Projekter fra DTU

Eksamensprojekt

I november 2011 blev der udgivet et eksamensprojekt på DTU vedrørende nedbrydningsprodukter fra antioxidant tilsat plast. Projektet har titlen: "Investigation of antioxidant degradation products from PE and PP drinking water bottles and PEX pipes into drinking water" /4/. Projektet er ikke publiceret i anerkendt faglitteratur.

I projektet blev der udført feltundersøgelser af PEX rør i tre husinstallationer i Hillerød med en opholdstid svarende til en weekend. Der blev analyseret for stofferne i nedenstående tabel.

TABEL 6- A

LISTE OVER STOFFER DER BLEV ANALYSERET FOR I FELTUNDERSØGELSEN AF PEX RØR. /4/

Nedbrydningsprodukter fra antioxidant
4-ethylphenol
4-tert-butylphenol
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone
2,4-di-tert-butylphenol
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenone
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoate
2-tert-butylphenol
2-tert-butyl-4-methoxyphenol
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)

Det stof der blev målt i flest prøver var 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (0,12 - 5,6 µg/l). Desuden blev der målt:

- 2,4-di-tert-butylphenol (0,1 - 0,31 µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (0,12-0,72 µg/l)
- 2-tert-butyl-4-methoxyphenol (0,78 - 0,91 µg/l) (i enkelte prøver)
- 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) (0,15 - 0,2 µg/l) (i enkelte prøver)

I projektet blev det vist, at en ny analysemetode (HS-SPME-GC/MS) er velegnet til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidant i koncentrationer under 1 µg/l. Der kræves ikke tidskrævende prøveforarbejdning ved denne teknik. Detektionsgrænsen for de enkelte stoffer er vist i nedenstående tabel.

TABEL 6-B

SAMMENLIGNING AF DETEKTIONSGRÆNSE OG KVANTIFICERINGSGRÆNSE BEREGNET I EKSAMENSPROJEKTET /4/
I KALIBRERINGSINTERVAL 0,1-6 µG/L OG BEREGNET AF LÜTZHØFT EL AL /17/ I KALIBRERINGSINTERVAL 1-30 µG/L.

Stof	Detektions- grænse /4/ (µg/l)	Detektions- grænse /17/ (µg/l)	Kvantificerings- grænse /4/ (µg/l)	Kvantificerings- grænse /17/ (µg/l)
4-ethylphenol	0,31	0,32	1,0	2,0
4-tert-butylphenol	0,01	0,53	0,02	0,69
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone	0,04	0,38	0,12	1,9
2,4-di-tert-butyl-phenol	0,03	0,53	0,09	2,2
3,5-di-tert-butyl-4- hydroxybenzaldehyde	0,02	0,91	0,06	2,2
3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyacetophenon	0,02	1,2	0,06	5,0
3-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxyphenyl) methylpropanoate	0,02	2,1	0,07	5,8
2-tert-butylphenol	0,01	0,21	0,03	1,3
2-tert-butyl-4-methoxyphenol	0,30	0,31	0,99	0,89
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)	0,11	-	0,35	-

Bachelorprojekt

I marts 2011 blev der udgivet et bachelorprojekt om afgivelse og bionedbrydning af organiske stoffer fra PEX rør /5/. I projektet blev der udviklet en metode, som kombinerer ekstraktion og bakteriel nedbrydning af organiske stoffer fra PEX rør. Projektet er ikke publiceret i anerkendt faglitteratur. Ud fra analyse af NVOC blev det konkluderet, at det testede rør afsmittede 422 µg C/L ved ekstraktion i 3 døgn ved 37 °C. Der blev analyseret for følgende specifikke stoffer:

TABEL 6-C

LISTE OVER STOFFER DER BLEV ANALYSERET FOR VED MIGRATIONSTEST AF PEX RØR. /5/

Nedbrydningsprodukter fra antioxidant
4-ethylphenol
4-tert-butylphenol
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone
2,4-di-tert-butylphenol
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenone
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoate
2-tert-butylphenol
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)

Efter ekstraktionen kunne der påvises 6 stoffer, hvoraf 3 stoffer kunne kvantificeres. De 3 kvantificerede stoffer var:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon ($6,1 \pm 2,3$ µg/l)
- 2,4-di-tert-butylphenol ($0,6 \pm 0,2$ µg/l)
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd ($1,7 \pm 0,3$ µg/l)

Desuden blev der påvist 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon, 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoat og 2-tert-butyl phenol.

Koncentrationen af 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd oversteg Miljøstyrelsens vurdering på en kvalitetskriterium på 1 µg/l /3/. Det var først ved analyse efter 21 døgn, at koncentrationen af 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd blev analyseret til under grænseværdien. Ud fra nedbrydningsforsøget blev det konkluderet, at dette stof ikke nedbrydes så hurtigt som andre afsmittede forbindelser, og derfor har risiko for at kunne findes i drikkevandet.

Over nedbrydningsperioden (27 døgn) blev ca. 80 % af det afsmittede NVOC nedbrudt af drikkevandsbakterier. Bakterievæksten var ikke udelukkende forårsaget af de specifikke stoffer, der blev testet for til dette projekt. Dette kunne konstateres ud fra at mængden af de specifikke stoffer kun udgjorde lidt over 1 w/w % af den samlede mængde af afsmittet carbon. På baggrund af de løbende koncentrationsbestemmelser under nedbrydningsperioden på 27 døgn, kunne det konstateres, at 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd blev nedbrudt. For de to andre kvantificerede stoffer, blev der observeret en mere stabil koncentration, dog med en tendens til fald.

Bilag 7: Udenlandske erfaringer

Norske erfaringer

Norske forskningsresultater vedrørende afgivelse af organiske stoffer fra PEX rør er beskrevet i artiklen: "Long-term study of migration of volatile organic compounds from cross-linked polyethylene (PEX) pipes and effects on drinking water quality" i 2011 /6/.

I undersøgelsen blev der udført migrationstest på PEX rør efter samme metode som i Danmark (EN 12873-1). Der blev analyseret for flygtige organiske stoffer (VOC) og der blev målt op til 27 specifikke stoffer i vandet. I undersøgelsen blev der målt følgende koncentrationer efter 3 gange 3 døgns ekstraktion:

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon (0,1-3,0 µg/l)
- 2,4-di-tert-butyl-phenol (0,08-2,2 µg/l)
- 5-methyl-2-hexanone (7,8-16 µg/l)
- 2-methyl-2-propanol (0,1-1,8 µg/l)

MTBE blev målt i forholdsvis høje koncentrationer op til 179 µg/l efter 3 døgns ekstraktion. Efter 5 måneders brug af rørene blev der målt op til 11 µg/l, hvilket er højere end det danske drikkevandskvalitetskriterium på 5 µg/l. /7/

Lugt fra rørene målt som TON (threshold odour number) havde en negativ effekt på vandet i rør som havde været i brug op til 1 år.

I artiklen bliver resultaterne sammenlignet med de danske undersøgelser /11/.

Amerikanske erfaringer

I USA er det nyeste arbejde vedrørende migration af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand udført af Whelton *et al.* /27, 28, 29/. Arbejdet præsenteret i Whelton *et al.* /29/ er et litteraturstudie, hvor hovedparten af resultaterne vedrørende PE og PEX rør stammer fra feltundersøgelser udført for den danske miljøstyrelse af Nielsen *et al.* /10, 11/. Dertil er der en beskrivelse af at krydsbindingsreaktionerne, ved produktion af PEX-a og PEX-b rør, kan danne:

- Methyl *tert*-butyl ether (MTBE)
- *Tert*-butanol (TBA)
- Ether-*tert*-butyl ether (ETBE)
- Isobuten
- Ethanol (kun PEX-b)
- Methanol (kun PEX-b)

Whelton *et al.* /27, 28/ har udført en række eksperimenter, der alle har haft fokus på diffusionskoefficienter, opløseligheden for polære og ikke polære nedbrydningsprodukter i hhv. nye og gamle plastrør. Hovedkonklusionen vedrørende diffusionskoefficienten er:

- Diffusionskoefficienten er større (hurtigere) i PEX rør end i HDPE rør.
- Polariteten af nedbrydningsproduktet har indflydelse på diffusionshastigheden. Polære stoffer, f.eks. dem med en alkohol, keton eller aldehyd gruppe diffunderer hurtigere i ikke-polære materialer end polære materialer. Nye HDPE rør betragtes som ikke-polære. Nye PEX-a og PEX-b forventes at være mere polær end nye PEX-c rør, fordi PEX-a og PEX-b indeholder oxygen i det krydsbindende led, hvilket ikke er tilfældet for PEX-c.
- Når et rør ældes, så oxideres materialet. Enten pga. klor /28/ i vandet eller oxygen /9/ der er involveret i ældnings/nedbrydningsreaktionerne af et rør. Dette medfører at diffusionshastigheden af polære stoffer øges med ca. 50 % i ældet plast sammenholdt med

en ny plast. For ikke-polære stoffer øges diffusionshastigheden med 5 % i ældet plast sammenholdt med ny plast.

Vedrørende opløselighedsproduktet så har ældning af HDPE plastrør ingen indvirkning på opløseligheden af hhv. polære og ikke-polære stoffer. Derimod øges opløseligheden med 5-17 % for polære stoffer i PEX-a rør, men reduceres i PEX-b rør med 5-40 %. Dette betyder i praksis, at fordelingskoefficienten for nedbrydningsprodukter i et HDPE rør ikke påvirkes af rørets alder. Derimod påvirkes migrationen af polære stoffer fra PEX-a og PEX-b rør til drikkevand af rørets alder. Dette sker ved at opløseligheden i PEX-a og PEX-b rør hhv. reduceres og øges efter at røret har været i anvendelse et ukendt antal år. I praksis betyder dette at et brugt PEX-a rør vil reducere dens afsmitning af polære stoffer med alderen hvis det antages at røret har en konstant koncentration af nedbrydningsprodukter. Det omvendte gør sig gældende for PEX-b rør.

Svenske erfaringer: Nedbrydning af antioxidanter i aerobe og anaerobe forhold

I forskningsverdenen er det stadig uklart hvilke mekanismer der resulterer i antioxidant-nedbrydning i et plastrør i kontakt med vand. Gugumus /30/ har beskrevet at ilt spiller en central rolle i initiering af den kædereaktion, der nedbryder polyethylen. Med andre ord betyder dette, at tilstedeværelsen af ilt resulterer i nedbrydning af antioxidanter, da disse tilsættes for at forhindre den uønskede kædereaktion. Ligeledes er der litteratur, der foreslår at antioxidanter ikke nedbrydes i plasten, men derimod diffunderer til overfladen mellem den indre rørvæg og vandet, hvorved der sker nedbrydning eftersom ilt fra luften ligeledes diffunderer i gennem plast fra den ydre rørvæg til den indre vand-plast overflade. /31, 32/

Dette emne er analyseret i Thörnblom *et al.* /33/ ved at ælde HDPE, HDPEX og EVS (ethylen vinylsilan copolymer) som indeholder hhv. Irganox® 1010, 1076 og 1330. I kvantificering af antioxidanterne i plasten blev plasten ekstraheret i cyclohexan og identificeret/kvantificeret med HPLC (high performance liquid chromatography) teknologien.

Forsøget viste at Irganox® 1076 og 1010 forsvinder fra plasten, når rørene har været i kontakt med anaerobt vand. Dette kan betyde følgende:

- Antioxidanterne nedbrydes inde i plasten og nedbrydningsprodukterne havde en koncentration mindre end analysens detektionsgrænse Thörnblom *et al.* /33/. Det er også muligt at nedbrydningsprodukterne kunne migrere ud i vandet.
- Antioxidanterne bliver nedbrudt på plast/vand overfladen fordi antioxidanternes plast/vand fordelingskoefficient er for lille til at antioxidanterne kan fordeles i målbare koncentrationer i vandet. Det faktum at antioxidanterne er svært opløselige i vand stemmer overens med data præsenteret i /20/ kap. 3. Dermed må antioxidanterne blive nedbrudt på plast/vand grænsefladen. Denne reaktion kan være en hydrolyse af Irganox® 1010 eller 1076, som præsenteret i /34/, der danner: 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoic acid som også er identificeret i vand af Brocca *et al.* /35/.
- Det er også muligt at antioxidanterne danner små organiske perler på grænselaget og dermed frigives som perler i form af en ikke vandopløselig organisk fase. Dette begreb er ikke diskuteret i litteraturen. Derimod er det fremlagt som fysisk muligt at hvis en plastpolymer er overmættet med en antioxidant eller lignende vil antioxidant kunne findes som en fri organisk fase som kan overføres til vandet. /36/

For Irganox 1330 i aerobt og anaerobt vand var der en tydelig nedbrydning i plasten da det for Thörnblom *et al.* /33/ var muligt at identificere nedbrydningsprodukter inde i plasten. Af dette kan det konstateres at:

- Der ikke kræves ilt for at nedbryde Irganox® 1330.
- Irganox® 1330 har ikke nogen ester gruppe, hvorfor Irganox® 1330 ikke kan hydrolysere i vand. Dette kan forklare, at Irganox® 1076 og 1010 har hydrolyseret med vand og har dannet nedbrydningsprodukter på plast/vand overfladen. Hvorimod Irganox® 1330 er blevet nedbrudt inde i plasten. Dette resultat afviser teorien om, at størrelsen af diffusionshastigheden har størst indflydelse på hvor hurtig Irganox® 1076, 1010 og 1330 forsvinder fra plasten, ved ældning i vand. Dette er fordi Irganox® 1330 har en mindre molekylvægt end Irganox® 1010 hvormed der er en overvejende statistisk sandsynlighed for at Irganox® 1330 har en højere (hurtigere) diffusionskoefficient end Irganox® 1010 /37/. Med andre ord, Irganox® 1330 skal forsvinde hurtigere fra plasten end Irganox® 1010 hvis diffusionen afgjorde hvor hurtig en antioxidant skal forsvinde fra en plast.

Konklusionen er at både aerobt og anaerobt vandeksponering resulterer i nedbrydning af Irganox® 1076, 1330 og 1010 i PE(X)-rør materialer. Irganox® 1330 danner identificerbare nedbrydningsprodukter inde i plasten. Irganox® 1076 og 1010 hydrolyserer sandsynligvis med vand på plast/vand grænsefladen, hvormed nedbrydningsprodukterne kan forventes at havne i drikkevandet.

Franske erfaringer: Klorering af vand og effekten på polyethylenrør

International forskning vedrørende nedbrydning af PE rør i drikkevandsforsyning har meget fokus på kloreret vand. Levetiden af rør eksponeret med kloreret vand (en stærk oxidant) reduceres markant sammenlignet med rør eksponeret af klor frit vand. Colin og Verdi fra Arts et Métiers ParisTech vurderes at have bidraget med mest viden vedrørende kortlægning af PE rørs nedbrydningshastighed i kloreret vand. Det er ligeledes fundet at ved $T \approx 15^\circ\text{C}$ og koncentrationen af klordioxid (er blevet anvendt i udland, men ikke i Danmark til klorering af drikkevand), $\text{ClO}_2 \approx 0,15$ ppm er levetiden 5-15 år hvor det var forventet at rørets levetid var 50 år. /38/

Studier vedrørende dannelse af nedbrydningsprodukter når desinficerende stoffer, fx ClO_2 og HOCl (hypochlorit), nedbryder plast er begrænset. I Bannikov *et al.* /39/ er det konkluderet at HOCl reagerer med den reaktive phenolgruppe på en antioxidant og danner en ortho- eller para-quinochlorider. Dertil er der resultater i artikler, der indikerer at kloropløsninger resulterer i klorforbindelser på polyethylen molekylerne /28, 38/. Med andre ord kan der dannes klorforbindelser som fx chlorpentan og chlorpentanol.

Bilag 8: Analysemetoder

Måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter ved SPE-GC/MS

Komponenterne 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren og 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion 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 et certificeret standardstof. Indholdet af 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren og 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion i vandprøverne er beregnet i forhold til henholdsvis 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd og 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat. 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.

Måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter ved HS-SPME-GC/MS

Metoden udføres ved at 10 mL vandprøve i en 20-mL vial forsures til pH 2-3, tilsættes intern standard (n-pentylphenol) og head space ekstraheres med en polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) solid phase microextraction (SPME) fiber. Fiberen analyseres med gas kromatografi på en Zebron ZB-5 HT kolonne. Stofferne detekteres med et massespektrometer (MS) i selected ion monitoring (SIM) mode. Ved feltanalyser opbevares prøverne på køl og analyseres straks efter hjemkomst.

Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand

Rapporten giver ny viden fra dansk og udenlandsk forskning om plastrørs afsmitning til drikkevand, herunder målemetoder og nyere målinger fra vandforsyningen af de mest relevante stoffer, både de der skyldes plastbyggestenene og de der skyldes tilsætningsstofferne i plasten. Afgivelsen af tilsætningsstofferne i plasten er lavere i ledningsnettet end vist i laboratoriemålinger, men er i samme størrelsesorden som de tidligere fastsatte kvalitetskriterier for stofferne.

Da den sundhedsmæssige vurdering er i baseret på begrænsede data for stofferne, lægger rapporten op til en fornyelse af Miljøstyrelsens tidligere sundhedsmæssige vurdering af udvalgte nedbrydningsprodukter fra plastrør.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

[www. mst.dk](http://www.mst.dk)