

Afgivelse af stoffer fra filtermaterialer til drikkevand

Ivan Christensen og Susan Christensen
Teknologisk Institut

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

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

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

Indhold

FORORD	5
1 BAGGRUND OG FORMÅL	7
2 PROJEKTETS UDFØRELSE	9
2.1 INDLEDENDE UNDERSØGELSER	9
2.2 ANVENDTE FILTERMATERIALER	10
2.3 RESULTATER FRA INDLEDENDE UNDERSØGELSER SAMT FASTLÆGGELSE AF FORTSATTE UNDERSØGELSER	11
3 RESULTATER AF MIGRATIONSUNDERSØGELSERNE	13
3.1 VOC OG PAH	13
3.2 pH OG NVOC	13
3.3 GRUNDSTOFFERNE SB, AS, PB, CD, CO, CR, CU, MO, NI, SE, V OG ZN	14
4 RØNTGENANALYSER	17
5 KOMMENTARER OG RESULTATVURDERING	18
5.1 MIGRATIONSFORLØBET	18
5.2 VOC OG PAH	18
5.3 pH OG NVOC	18
5.4 GRUNDSTOFFERNE SB, AS, PB, CD, CO, CR, CU, MO, NI, SE, V OG ZN	19
5.5 PÅVIRKNING AF DRILKEVANDSKVALITETEN I FULDSKALAANLÆG	20
5.6 RELATION TIL RØNTGENANALYSER	20
 BILAG	
Bilag 1	Afsnit fra projektansøgningen
Bilag 2	EN 852-1
Bilag 3	Afsnit fra PrEN 12902
Bilag 4	Datablad for produkt nr. 1
Bilag 5	Datablad for produkt nr. 2
Bilag 6	Datablad for produkt nr. 3-6
Bilag 7	Datablad for produkt nr. 7
Bilag 8	Datablad for produkt nr. 8
Bilag 9	Datablad for produkt nr. 9
Bilag 10	Datablad for produkt nr. 10
Bilag 11	Bestemmelse af pH og TOC i ekstrakterne fra migrationsundersøgelser af filtermaterialer
Bilag 12	Bestemmelse af PAH
Bilag 13	Bestemmelse af grundstoffer

Forord

Denne rapport beskriver udførelsen og resultaterne af migrationsundersøgelser af 10 filtermaterialer til vandforsyningsanlæg.

Arbejdet er udført af Teknologisk Institut og finansieret af Vandrådet. Grundlaget for undersøgelserne har været et oplæg fra Vandrådets sekretariat. Indholdet i oplægget er gengivet i projektansøgningen fra Teknologisk Institut til Vandrådet, og disse afsnit i ansøgningen er medtaget som bilag til denne rapport.

De anvendte filtermaterialer er endvidere undersøgt ved røntgenteknik.

Projektet er udført uden anvendelse af underleverandører. Projektleder har været laboratorieleder Ivan Christensen, Kemiteknik.

Følgende laboratorier i Kemiteknik har været involveret i projektarbejdet:

- *Laboratoriet for materiale- og procesanalyser, Århus:*
Fremstilling af migrationsvand, analyse af pH og total organisk kulstof, røntgenanalyser og samlet rapportering
- *Uorganisk laboratorium, Taastrup:*
Grundstofanalyser
- *Organisk laboratorium, Taastrup:*
Analyser af polyaromatiske hydrocarboner

Miljøstyrelsen har nedsat en styregruppe med følgende deltagere:

- Bente Villumsen, Miljøstyrelsen (formand)
- Susanne Rasmussen, Miljøstyrelsen
- Birgitte Palle, Nordjyllands Amt
- Tage Selchau, Kampsax International A/S
- Ivan Christensen, Teknologisk Institut

1 Baggrund og formål

Vandrådet har i henhold til lov nr. 325 af 14. maj 1997 om støtte til forureningstruede vandindvindinger udarbejdet Programmet til sikring og forbedring af vandkvaliteten. Et af indsatsområderne er afsmitning af stoffer fra rør og materialer.

Visse filtermaterialer til flermediefiltre samt aktivt kul i kulfiltre afgiver sporstoffer til drikkevandet. Vandrådet har ønsket belyst omfanget af denne afgivelse for en række produkter, der har været brugt i danske filtre, eller som tænkes brugt til filtrering og til fjernelse af organiske stoffer, bl.a. pesticider.

Afgivelse af sporstoffer har negativ indflydelse på kvaliteten af drikkevandet og kan desuden give problemer med overholdelse af grænseværdierne for de enkelte stoffer. Grænseværdierne er fastlagte i EU-kommissionens drikkevandsdirektiv suppleret med nationale bestemmelser og gælder det vand, der tappes fra hanen ude hos den enkelte forbruger. Da der kan være sporstoffer i grundvandet, som unddrager sig vandværkernes renseprocesser, og der endvidere kan afgives sporstoffer fra ledningsnet og installationer, kan afgivelse fra filtermaterialet give netop det bidrag, der medfører overskridelse af en eller flere grænseværdier i drikkevandet.

Afgivelse af sporstoffer er belyst ved undersøgelse af en række udvalgte materialer ved ekstraktionsforsøg. Ekstraktionsvandet analyseres, og herved fås et mål for afgivelsen fra filtermaterialet.

Som en idé til en enkel produktkontrol af filtermaterialer blev der udført røntgenanalyse af filtermaterialerne. En røntgenanalyse giver oplysninger om totalmængden af grundstoffer i materialet. Værdien af røntgenanalysen afhænger af korrelationen til afgivelsen fra filtermaterialet fundet ved ekstraktionsforsøg.

2 Projektets udførelse

2.1 Indledende undersøgelser

Projektet blev igangsat med et styregruppemøde den 23. september 1998 hos Miljøstyrelsen. Her blev det aftalt, hvilke 10 produkter der skulle undersøges. Idet analyseparametre og analysemetoder var fastlagte, som det fremgår i projektansøgningen (Bilag 1), manglede således kun fastlæggelse af ekstraktionsproceduren til fremstilling af migrationsvand til de forskellige analyser.

I projektansøgningen var regnet med følgende procedure:

Hvert produkt henstår i tre perioder à 24 timer i vand ved almindelig rumtemperatur. Efter 24 timer aftappes vandet, og produktet henstår herefter i en ny portion vand. Proceduren er taget fra den europæiske standard EN 852-1, der beskriver fremstilling af migrationsvand til analyse for plastprodukter, der anvendes i vandforsyningen (Bilag 2).

Fra en arbejdsgruppe i den europæiske standardiseringsorganisation (CEN TC/164/WG9) blev der 21. august modtaget en undersøgelsesmetode for filtermaterialer, PrEN 12902 (Bilag 3). Det blev på styregruppemødet vedtaget at følge dette standardforslag i hovedtræk.

Fra side 18 i standardforslaget anføres her en dansk oversættelse af procedure 6.3.4.1.

Ekstraktionsprocedure:

Testen skal udføres på materialet i den form, det normalt leveres fra leverandøren. Omgivelsestemperaturen skal holdes på $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ under hele testen.

Placer ét bed-volumen ekstraktionsvand i glascylinderen og lad det henstå i 30 min. Vandet opsamles i en glasflaske og henstår, til analysen foretages. Denne prøve udgør blindprøven.

Ekstrakterne forberedes, som følger:

En prøve testmateriale placeres i glascylinderen, så der opnås en bed-dybde på mindst 30 cm. Tilsæt ét bed-volumen ledningsvand og lad det henstå i (15 ± 1) timer, så materialet bliver vædet. Tilbageskyl med ledningsvand med en flowhastighed, så der opnås $(25 \pm 5)\%$ bed-ekspansion i i alt (30 ± 5) min. Justér vandniveauet til top af bed-volumen. Testmaterialet renses to gange - hver gang med ét bed-volumen ekstraktionsvand, i alt 10 min for hver rensning. Vandet bortkastes.

Tilsæt yderligere ét bed-volumen ekstraktionsvand og lad det henstå i (30 ± 2) min. Vandet drænes ned i en glasbeholder og udgør ekstraktet. Analysér ekstraktet og blindprøven i henhold til prøvningsprogrammet.

Ekstraktionsvandet er det i standardforslagets punkt 6.3.2.4 nævnte vand med saltene natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3 , 0,5 mmol/l), calciumchlorid (CaCl_2 , 0,3 mmol/l) og magnesiumsulfat (MgSO_4 , 0,2 mmol/l). Det blev vedtaget at udføre én ekstraktion med ekstraktionsvand justeret til pH 5 samt tre successive ekstraktioner med vand justeret til pH 8 med analyse af ekstrakt nr. 1 og 3. Herved blev pH-

afhængigheden belyst, samtidig med at migrationsforløbet (normalt et fald fra første til tredje ekstraktion) også blev belyst.

Af filtermaterialerne blev til hvert forsøg anvendt 1,1 liter. Materialet blev påfyldt en glascylinder med en indvendig diameter på 6,4 cm, hvilket gav en bed-dybde på 33-34 cm. Udløbet ved glascylinderens bund var forsynet med en vatprop for at tilbageholde evt. partikler.

2.2 Anvendte filtermaterialer

Der blev i projektet undersøgt 6 kulbaserede og 4 mineralbaserede filtermaterialer. De er i resultatskemaerne nummereret fortløbende fra 1 til 10. Nedenfor er givet en kort beskrivelse af de enkelte materialer. En mere omfattende beskrivelse er givet i databladene for de enkelte produkter i bilagene 4-10.

Produkt nr. 1: Chemviron kul, Filtrasorb 400

Kullene er af aktivt kul-typen (varmebehandlet) og er fremstillet ud fra stenkul. Middeldiameter ca. 1 mm. Leverandør: Flemming Zwicky ApS, Nørregade 43, 1165 København K.

Produkt nr. 2: Everzit kul, Anthrazit N

Kullene er antracitkul direkte opgravet fra jorden. Middeldiameter ca. 4,6 mm. Leverandør: Grejsdalens Filterværk, Kjeld Abels Vej 7, Grejsdal, 7100 Vejle.

Produkt nr. 3: Lurgi kul, Hydraffin 30

Kullene er aktivt kul fremstillet fra stenkul. Middeldiameter ca. 1,8 mm.

Produkt nr. 4: Lurgi kul, Hydraffin C 30

Kullene er analoge med produkt nr. 3, men med større porevolumen og aktiv overflade. Middeldiameter ca. 2,4 mm.

Produkt nr. 5: Lurgi kul, Hydraffin P 110

Kullene er aktivt kul fremstillet ud fra brunkul. Middeldiameter ca. 2,9 mm.

Produkt nr. 6: Lurgi kul, Hydraffin CC 8 x 30

Kullene er aktivt kul fremstillet ud fra kokosnødder. Middeldiameter ca. 2,6 mm.

Produkterne nr. 3-6 leveres fra HOH Vand og Miljø A/S, Michael Drewsens Vej 23, 8270 Højbjerg.

Produkt nr. 7: Akdolit filtermateriale, Hydrolit-Mn

Materialet anvendes til absorption og efterfølgende oxidation af manganioner. Middeldiameter 3,2 mm.

Produkt nr. 8: Dana Kvarts, Kis C

Materialet er standard kvartssand. Middeldiameter 1,8 mm.

Produkt nr. 9: Kløv Kær Luxovit

Materialet er sort flint brændt ved 1200°C. Middeldiameter 1,3 mm. Leverandør: Superfos Råstoffer, Tangrimme 19, Kløv Kær, 7700 Thisted.

Produkt nr. 10: Akdolit filtermateriale, Magno-Dol

Materialet er dolomitkalk og anvendes til behandling af surt vand. Middeldiameter ca. 2,6 mm.

Produkterne nr. 7, 8 og 10 leveres af Silhorko, Århusvej 79, Stilling, 8660 Skanderborg.

2.3 Resultater fra indledende undersøgelser samt fastlæggelse af fortsatte undersøgelser

Indledende undersøgelser udført på filtermaterialerne nr. 1-4 afslørede to problemstillinger. Udløbshastigheden fra glascylindrene var meget varierende og umuliggjorde samme kontakttid på 30 minutter ved alle forsøg, og filtermaterialernes bufferkapacitet viste sig så høj, at materialet selv fastlagde pH-værdien i ekstraktionsvandet uagtet pH i det tilførte vand.

På senere styregruppemøder besluttedes det, at efter kontakttiden på 30 minutter skulle ekstraktionsvandet trykkes ud af glascylindren med overtryk af kvælstof. Herved blev cylinderen tømt for ekstraktionsvand i løbet af et par minutter. Endvidere blev det opgivet at indstille pH-værdien. Det tilførte ekstraktionsvand blev herefter fremstillet som anført i standardforslagets punkt 1.3.2.4 og havde en pH-værdi på 7,5-8. Der blev tilført ekstraktionsvand seks på hinanden følgende gange. Ekstraktionsvandet fra 1., 3. og 6. ekstraktion blev aftappet til senere analyse, idet pH-værdibestemmelsen dog blev udført straks efter aftapningen.

Alle ekstraktionsforsøg blev udført som dobbeltforsøg (mærket henholdsvis a og b i resultatskemaerne i bilag 11-13).

På ekstraktionsvandet blev udført følgende bestemmelser:

1. Bestemmelse af pH, flygtige organiske kulstofforbindelser (VOC) og ikke-flygtige organiske kulstofforbindelser (NVOC)
2. Bestemmelse af grundstofferne arsen (As), cadmium (Cd), cobolt (Co), chrom (Cr), kobber (Cu), molybdæn (Mo), nikkel (Ni), bly (Pb), antimon (Sb), selen (Se), vanadium (V) og zink (Zn)
3. Bestemmelse af 16 EPA PAH for produkterne 1-6 samt 1. ekstrakt af produkt nr. 9. Analyserne omfatter de 16 polyaromatiske hydrocarboner (PAH), som er udvalgt af den amerikanske miljøstyrelse (EPA) som særligt betydningsfulde.

På hver portion fremstillet ekstraktionsvand blev ligeledes foretaget analyse. Migrationsværdien fås som indholdet målt i ekstraktionsvandet efter ekstraktionen minus en eventuel blindværdi stammende fra reagenser og/eller håndtering.

Analyseresultater for alle vandprøverne findes i bilag 11-13, hvor også de anvendte analysemetoder er beskrevet.

3 Resultater af migrationsundersøgelserne

3.1 VOC og PAH

VOC samt PAH kunne ikke detekteres i de målte ekstrakter. Migrationsværdierne for disse stoffer angives således som under detektionsgrænserne.

Tabel 3.1 Resultater for afgivelse af VOC og PAH for alle 10 filtermaterialer

Stof	Migrationsværdi, µg/l
VOC	< 20
Naphthalen	< 0,02
Acenaphthylen	< 0,01
Acenaphthen	< 0,01
Fluoren	< 0,01
Phenanthren	< 0,02
Anthracen	< 0,01
Fluoranthren	< 0,02
Pyren	< 0,02
Benz(a)anthracen	< 0,01
Chrysen	< 0,01
Benz(b+k)fluoranthren	< 0,02
Benz(a)pyren	< 0,02
Indeno(1.2.3.c.d)pyren	< 0,02
Benz(ghi)perylene	< 0,02
Dibenz(a.b)anthracen	< 0,02

VOC blev bestemt i alle ekstrakter. PAH blev bestemt i ekstrakt nr. 1, 3 og 6 for materialerne 1-6 samt ekstrakt nr. 1 for materiale nr. 9.

3.2 pH og NVOC

Resultaterne af enkelte migrationsbestemmelser er vist i Bilag 11. Blindkorrigerede gennemsnit er beregnet for henholdsvis 1., 3. og 6. ekstrakt og angivet i tabel 3.2.

I tabel 3.2 er endvidere anført antal ml ekstrakt, der blev aftappet fra de 1,1 liter filtermateriale ved hver ekstraktion. Disse tal var fælles for alle analyseparametrene. Detektionsgrænsen for migration af NVOC var 0,05 mg C/l.

Tabel 3.2**Migrationsværdier for pH og NVOC i ekstrakter og ekstraktvolumener**

Produkt	pH			NVOC, mg/l			ml ekstrakt
	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	
Chemviron	8,1	7,8	7,8	0,46	0,42	0,42	300
Everzit	7,9	7,8	7,8	0,20	0,14	0,07	430
Lurgi (3)	7,8	7,9	7,8	0,74	0,84	0,90	370
Lurgi (4)	8,5	8,4	8,5	0,74	0,58	0,55	350
Lurgi (5)	7,8	7,7	7,8	1,0	1,0	0,82	320
Lurgi (6)	8,9	8,8	8,7	1,6	1,5	1,2	370
Akdolit (7)	11,9	12,0	11,9	1,1	0,85	0,46	280
Kvarts	7,9	7,9	7,8	0,22	0,14	0,07	330
Luxovit	9,1	9,1	9,3	0,15	0,12	0,09	390
Akdolit (10)	12,0	12,0	12,0	<0,05	<0,05	<0,05	380

3.3 Grundstofferne Sb, As, Pb, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, V og Zn

Resultaterne af enkelte migrationsbestemmelser er vist i Bilag 13. Blindkorrigerede gennemsnit er bestemt for henholdsvis 1., 3. og 6. ekstrakt og angivet i tabel 3.3 til tabel 3.6. De anførte detektionsgrænser for migrationsværdierne er bestemt ud fra analysedetektionsgrænserne, Bilag 13, samt størrelsen af blindværdierne.

Tabel 3.3 Migrationsværdier for Sb, As og Pb med detektionsgrænsen DL

Produkt	Antimon, Sb, µg/l			Arsen, As, µg/l			Bly, Pb, µg/l		
	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.
Chemviron	1,6	1,8	2,0	5,2	6,7	6,4	<0,02	<0,02	<0,02
Everzit	0,24	0,23	0,21	0,8	0,6	0,6	<0,02	<0,02	<0,02
Lurgi (3)	2,6	3,1	3,5	8,6	11	14	<0,02	<0,02	<0,02
Lurgi (4)	3,0	3,2	3,6	2,1	2,2	2,6	<0,02	<0,02	<0,02
Lurgi (5)	1,04	0,93	0,95	2,2	1,7	1,5	<0,02	<0,02	<0,02
Lurgi (6)	<0,1	<0,1	<0,1	0,7	0,4	0,2	<0,02	<0,02	<0,02
Akdolit (7)	<0,1	<0,1	<0,1	0,9	0,5	0,4	1,0	0,53	0,83
Kvarts	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,3	0,2	<0,02	<0,02	0,05
Luxovit	0,13	0,13	0,16	0,7	0,6	0,4	<0,02	<0,02	<0,02
Akdolit (10)	0,10	0,11	<0,1	0,9	0,7	0,4	0,18	0,19	0,18
DL	0,1			0,1			0,02		

Tabel 3.4 Migrationsværdier for Cd, Co og Cr med detektionsgrænsen DL

Produkt	Cadmium, Cd, µg/l			Cobolt, Co, µg/l			Chrom, Cr, µg/l		
	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.
Chemviron	<0,01	<0,01	<0,01	0,70	0,86	0,96	<0,1	<0,1	<0,1
Everzit	<0,01	<0,01	<0,01	5,1	3,8	2,7	<0,1	<0,1	<0,1
Lurgi (3)	<0,01	<0,01	<0,01	0,41	0,64	0,86	<0,1	<0,1	<0,1
Lurgi (4)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1
Lurgi (5)	<0,01	<0,01	<0,01	0,96	1,0	1,0	<0,1	<0,1	<0,1
Lurgi (6)	0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1
Akdolit (7)	0,02	0,02	0,02	0,24	0,22	0,19	27	26	22
Kvarts	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1
Luxovit	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1	<0,1
Akdolit (10)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	0,08	<0,05	8,3	8,1	6,3
DL	0,01			0,05			0,1		

Tabel 3.5 Migrationsværdier for Cu, Mo og Ni med detektionsgrænsen DL

Produkt	Kobber, Cu, µg/l			Molybdæn, Mo, µg/l			Nikkel, Ni, µg/l		
	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.
Chemviron	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	0,6	0,6	2,5	2,8	3,0
Everzit	<0,1	<0,1	<0,1	0,9	0,8	0,7	7,1	5,5	4,0
Lurgi (3)	<0,1	<0,1	<0,1	0,6	0,7	0,8	2,7	3,9	4,7
Lurgi (4)	<0,1	<0,1	<0,1	1,4	1,5	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Lurgi (5)	0,3	0,2	0,3	0,5	0,4	0,3	5,5	5,9	5,8
Lurgi (6)	0,6	0,7	0,3	0,5	0,3	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Akdolit (7)	1,0	0,9	0,7	6,9	6,7	5,6	<0,1	<0,1	0,3
Kvarts	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Luxovit	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5
Akdolit (10)	0,6	0,6	0,5	1,4	1,3	0,9	<0,1	<0,1	<0,1
DL	0,1			0,1			0,1		

Tabel 3.6 Migrationsværdier for Se, V og Zn med detektionsgrænsen DL

Produkt	Selen, Se, µg/l			Vanadium, V, µg/l			Zink, Zn, µg/l		
	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.	1. ekst.	3. ekst.	6. ekst.
Chemviron	<0,2	<0,2	<0,2	1,2	1,1	1,0	14	15	13
Everzit	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	2	1	<1
Lurgi (3)	0,2	<0,2	<0,2	1,6	1,6	1,7	16	20	22
Lurgi (4)	<0,2	<0,2	<0,2	2,0	2,0	2,2	2	<1	2
Lurgi (5)	<0,2	<0,2	<0,2	1,3	1,0	0,8	14	10	7
Lurgi (6)	<0,2	<0,2	<0,2	0,7	0,4	0,3	4	3	2
Akdolit (7)	0,5	0,5	0,4	3,3	2,0	1,3	<1	<1	5
Kvarts	<0,2	<0,2	<0,2	<0,4	<0,4	<0,4	1	<1	<1
Luxovit	<0,2	<0,2	<0,2	26	20	16	3	1	2
Akdolit (10)	0,7	0,7	<0,2	1,5	0,8	0,6	4	1	<1
DL	0,2			0,2			1		

4 Røntgenanalyser

De 10 filtermaterialer blev analyseret for totalindhold af grundstoffer ved bølglængdedispersiv røntgenteknik (Phillips PW 2400/UNIQUANT ver. 4.14).

Udstyret blev kalibreret med rene grundstoffer eller salte og er herefter i stand til at måle indholdet af grundstofferne fra natrium til uran fra nogle få mg/kg op til 100% med en præcision på 3-15% rel.

Materialerne blev pulveriseret og homogeniseret i agatmorter, og analysen blev foretaget på en presset tablet af pulveret.

Resultater af røntgenanalyserne er anført i tabel 4.1 og tabel 4.2. Der er medtaget de samme grundstoffer som ved migrationsundersøgelserne. Herudover var svovlværdierne interessante, hvorfor disse også er medtaget. De fleste kulprodukter indeholder en del organisk svovl, mens svovl i produkt nr. 7 overvejende findes som sulfat.

Tabel 4.1 Totalindhold af grundstoffer i filtermaterialerne bestemt ved røntgenteknik

Produkt	Grundstof i mg/kg					
	Sb	As	Pb	Cd	Co	Cr
Chemviron	14	14	4	<3	12	4
Everzit	<3	<3	13	<3	10	7
Lurgi (3)	<3	25	5	<3	<3	4
Lurgi (4)	11	<3	8	<3	<3	<3
Lurgi (5)	12	<10	6	<3	7	<3
Lurgi (6)	<3	<10	<3	<3	<3	<3
Akdolit (7)	<3	42	900	<3	17	9
Kvarts	<3	<15	37	<3	10	53
Luxovit	<3	<3	26	<3	<3	77
Akdolit (10)	<3	<10	14	<3	<3	3

Tabel 4.2

Produkt	Grundstof i mg/kg						
	Cu	Mo	Ni	Se	V	Zn	S
Chemviron	9	<3	12	<3	26	<3	8500
Everzit	13	<3	14	<3	23	23	5800
Lurgi (3)	13	<3	12	<3	34	<3	10000
Lurgi (4)	<3	<3	<3	<3	6	6	1900
Lurgi (5)	<3	<3	19	<3	7	6	2800
Lurgi (6)	<3	<3	<3	<3	<3	5	250
Akdolit (7)	290	15	44	<3	100	72	1100*)
Kvarts	<3	<3	<10	<3	<3	30	<10
Luxovit	<3	11	31	<3	18	25	<10
Akdolit (10)	<3	<3	7	<3	<5	17	50*)

*) Iltningstrin +6; de øvrige produkter indeholder hovedsagelig svovl i iltningstrin -2.

5 Kommentarer og resultatvurdering

5.1 Migrationsforløbet

Ved migrationsundersøgelser foretaget efter EN 852-1 ses normalt et tidsafhængigt fald i koncentrationen af migrerede stoffer i ekstrakterne, således at de højeste koncentrationer findes i det første ekstrakt. Ved disse undersøgelser, der oftest udføres på plastrør til vandforsyningen, haves et veldefineret forhold mellem materialeoverflade og ekstraktionsvolumen. Der tilstræbes et forhold på 1 cm²/ml, og kontakttiden er 72 timer pr. ekstraktion.

Ved undersøgelsen af filtermaterialerne var kontakttiden 30 minutter pr. ekstraktion. Overfladevolumenforholdet har været betydeligt højere end 1 cm²/ml. Kun undtagelsesvis er konstateret faldende koncentrationer fra 1. ekstrakt til 6. ekstrakt, fx ved de højeste koncentrationer af kobolt, chrom og vanadium. Stigende koncentrationer er også konstateret, fx arsen og antimon. NVOC har for de fleste materialer vist faldende koncentrationer.

Det fundne migrationsforløb tyder på, at migration af grundstoffer kan finde sted i lang tid. Det ligger uden for projektets rammer at undersøge dette forhold nøjere.

Filtermaterialernes bufferkapacitet har styret pH ved de i denne rapport beskrevne migrationsundersøgelser. Ved anvendelse af filtermateriale i praksis vil bufferkapaciteten på et eller andet tidspunkt være opbrugt, og andre migrationsværdier opnås måske efterfølgende.

5.2 VOC og PAH

Flygtige organiske forbindelser (VOC) og de 16 EPA PAH er ikke fundet i ekstrakterne fra migrationsundersøgelserne.

Såfremt disse stoffer er til stede i materialerne, er de bundet så hårdt, at de ikke frigives til vandet, og de har således ikke indflydelse på vandkvaliteten.

5.3 pH og NVOC

Migrationsværdierne for pH er meget høje for akdolitprodukterne (nr. 7 og 10). EU-grænseværdien for pH i drikkevand er 9,5.

Værdierne for NVOC er høje for alle kulprodukterne med undtagelse af antracitkul (Everzit, nr. 2). Værdierne for Akdolit (nr. 7) er ligeledes høje, men med stærkt faldende tendens fra 1. til 6. ekstrakt.

En grænseværdi for NVOC i drikkevand er ikke fastlagt. NVOC-indholdet i drikkevand i Danmark er omkring 1 mg/l. NVOC-indholdet forøges således betydeligt for fem af kulprodukterne.

5.4 Grundstofferne Sb, As, Pb, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, V og Zn

Otte af de nævnte grundstoffer har EU-grænseværdier for indholdet i drikkevand.

For kulprodukter findes et forslag til en europæisk produktstandard (prEN 12915). Heri er anført grænseværdier for indholdet af grundstofferne i ekstraktionsvand fremkommet efter den i projektet anvendte procedure.

Tabel 5.1 Grænseværdier

Grundstof	EU-kommissionens grænseværdi for drikkevand $\mu\text{g/l}$	Grænseværdi i ekstraktionsvand $\mu\text{g/l}$
Antimon, Sb	5,0	3
Arsen, As	10	10
Cadmium, Cd	5,0	0,5
Chrom, Cr	50	5
Kobber, Cu	2000	-
Bly, Pb	10	5
Nikkel, Ni	20	5
Selen, Se	10	3

Det fremgår ikke af produktstandarden, hvorledes de heri anførte grænseværdier er fastlagte. I Danmark er de dog uden betydning, idet Miljøstyrelsen vurderer udvaskningen af de enkelte grundstoffer under hensyntagen til bidrag fra grundvandet, vandforsyningsnettet samt rørinstallationerne.

Indflydelsen på vandkvaliteten for de enkelte produkter er anført efterfølgende.

Chemviron kul

Der udvaskes antimon, arsen, nikkel og zink i betydelige mængder. Udvasningen må antages at finde sted i lang tid, idet der ikke er fald fra 1. ekstraktion til 6. ekstraktion.

Everzit antracit kul

Der udvaskes cobolt og nikkel samt små mængder antimon og arsen. Udvasningen er faldende hen gennem ekstraktionsforløbet. Afgivelse af de fire grundstoffer til drikkevandet vurderes at være uden betydning for drikkevandskvaliteten.

Lurgi stenkul, 1,8 mm

Der udvaskes antimon, nikkel, zink og store mængder arsen i lang tid, ekstraktionsværdierne er stigende hen gennem ekstraktionsforløbet.

Lurgi stenkul, 2,4 mm

Kun antimon og evt. arsen er et problem, formentlig i lang tid.

Lurgi brunkul

Der udvaskes store mængder nikkel i lang tid. Endvidere udvaskes arsen, men i et aftagende ekstraktionsforløb.

Lurgi kokosnødkul

Der udvaskes ikke grundstoffer af betydning for vandkvaliteten.

Akdolit Hydrolit-Mn

Der udvaskes grundstoffer i høje koncentrationer (bly, chrom, molybdæn, vanadium) i lang tid. Endvidere udvaskes arsen og cadmium.

Kvartssand

Der udvaskes ikke grundstoffer af betydning for vandkvaliteten.

Luxovit

Der udvaskes vanadium, men i et aftagende ekstraktionsforløb. På lang sigt vurderes produktet ikke at påvirke vandkvaliteten.

Akdolit Magno-Dol

Der udvaskes små mængder bly og chrom, formentlig i lang tid.

5.5 Påvirkning af drikkevandskvaliteten i fuldskalaanlæg

En migrationsundersøgelse på et plastrør foretaget efter EN 852-1 giver som resultat en migrationsværdi i to enheder. Dels en koncentration i migrationsvandet i f.eks. $\mu\text{g/l}$ og dels en migrationshastighed i stofmængde pr. arealenhed pr. tidsenhed f.eks. $\mu\text{g/m}^2/\text{døgn}$.

På et givet stykke af ledningsnettet med den pågældende plasttype er det herefter teoretisk muligt at beregne påvirkningen af drikkevandet, såfremt opholdstiden af vandet i rørstykket er kendt, og migrationshastigheden regnes konstant.

Ved migrationsundersøgelser på filtermaterialer kendes overfladevolumenforholdet ikke, hvorfor analoge beregninger må gøres på en anden måde, såfremt migrationsværdierne fra laboratorieforsøgene skal anvendes til beregning af filtermaterialernes påvirkning af drikkevandskvaliteten i fuld skala på vandbehandlingsanlægget. Ud over migrationsværdien kendes fra laboratorieforsøget rumfanget af filtermaterialet og rumfanget af ekstraktionsvæsken (svarende til bedvolumen).

Forudsættes migrationshastigheden igen konstant, er det teoretisk muligt at beregne koncentrationsforøgelsen i drikkevandet i fuldskalaanlægget, idet laboratiemigrationsværdierne skal korrigeres for to forhold:

- hvis opholdstiden for vandet i filtret er forskellig fra 30 minutter samt
- en løsere eller tættere pakning af filtermaterialet end anvendt ved laboratorieforsøget.

5.6 Relation til røntgenanalyser

Røntgenbestemmelserne blev udført som screeningsanalyser som en hurtig produktkontrol med henblik på undersøgelse af sammenhæng med migrationen af grundstoffer.

Ved røntgenbestemmelse fås det totale indhold af de enkelte grundstoffer i materialet. Migrationen til vand er bestemt af, i hvilke kemiske forbindelser grundstoffet indgår i materialet samt pH-værdien i vandet. Betydningen af vandets pH-værdi kendes fra ekstraktioner af jord, hvor der er fundet meget forskellige pH-optima for afgivelse af de enkelte grundstoffer.

Høje røntgenanalyseværdier ses for Akdolit (nr. 7) og lave værdier for kokosnødbaseret kul (nr. 6) og kvartssand (nr. 8). Dette er overensstemmende med migrationsværdierne. I kvartssandet (nr. 8) er der ved røntgenanalyser fundet både bly og chrom, men ligesom i glas er det bundet så hårdt i materialet, at der ingen migration forekommer.

For kulprodukterne, hvor pH-værdien i ekstraktionsvandet var omkring 8, ses god overensstemmelse for arsen, cobolt og nikkel, dårlig for zink. Især zink-værdierne er svært forklarlige, ved migrationsundersøgelserne blev produkt nr. 1 og 2 undersøgt parallelt, det samme med nr. 3 og 4 osv.

Bortset fra zink indikerer resultaterne, at lave røntgenværdier giver lave migrationsværdier, høje røntgenværdier giver ikke nødvendigvis høje migrationsværdier.

Røntgenanalysen kan ikke erstatte en migrationsundersøgelse af en ny produkttype. For en godkendt produkttype er røntgenanalysen en hurtig metode til kontrol af, om totalindholdet af grundstoffer holdes uændret. Såfremt der for et grundstof konstateres en stigning i totalindholdet, må en migrationsundersøgelse foretages.

BILAG...

4. Indhold og fremgangsmåde

10 produkter gennemgår en migrationstest, som bygger på princippet i migrationsundersøgelser beskrevet i standarden EN 852-1: Plastics piping systems for the transport of water intended for human consumption - Migration assessment - Part 1: Determination of migration values of plastics pipes, fittings and joints.

4.1 Analyseparametre og -metoder

Produkterne udvælges ved første styringsgruppemøde. Her aftales også de detaljerede prøvningsbetingelser i EN 852-1 (O/V-forhold, temperatur, tid, antal migrationer) samt beregningsmetoder og resultatangivelser.

Migrationsvandet fra kul- og antracitprodukter analyseres for indhold af udvalgte grundstoffer, PAH og TOC.

1. Bestemmelse af indholdet af grundstofferne antimon, arsen, bly, cadmium, cobolt, chrom, kobber, molybdæn, nikkel, selen, vanadium og zink ved flow injection induktivt-koblet-plasma massespektrometri (FI-ICP-MS) under anvendelse af interne standarder.
2. Migrationsvandet tilsættes udvalgte deuteriummærkede PAH som interne standarder og ekstraheres herefter med dichlormethan. Ekstraktet analyseres for 16 stk. EPA PAH: Naphthalen, acenaphthen, fluoren, acenaphthylen, phenanthren, anthracen, fluoranthren, pyren, chrysen, benzo(a)anthracen, benzo(b)-fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, benzo(a)pyren, benzo(ghi)-perylene, dibenzo(a,h)anthracen og indeno(1,2,3-cd)pyren ved HP kapillargaschromatografi med massespektrometrisk detektion (GC-MS).
3. Bestemmelse af TOC. Analysen omfatter først afblæsning og bestemmelse af evt. flygtige organiske forbindelser (VOC). Herefter bestemmes de resterende ikke-flygtige organiske forbindelser (NVOC) på samme prøvemængde. Total organisk kulstof (TOC) fås som summen af VOC og NVOC. VOC og NVOC detekteres som CO₂ efter afbrænding ved 680°C.

Migrationsvandet fra andre filtermaterialer analyseres tilsvarende, idet dog de enkelte parametres relevans afgøres af styringsgruppen. Der tages udgangspunkt i materialernes oprindelse samt evt. røntgenanalyser af de enkelte materialer.

4.2 Analysemetodereferencer og detektionsgrænser

Parameter	Metode	Detektionsgrænse µg/l
Antimon	DTI UT010	0,01
Arsen	DTI UT010	0,007
Bly	DTI UT010	0,004
Cadmium	DTI UT010	0,004
Cobolt	DTI UT010	0,01
Chrom	DTI UT010	0,04
Kobber	DTI UT010	0,008
Molybdæn	DTI UT010	0,02
Nikkel	DTI UT010	0,01
Selen	DTI UT010	0,1
Vanadium	DTI UT010	0,007
Zink	DTI UT010	0,04
PAH	DTI OT075	0,05-0,2
TOC	SM 5310 B	20-50

Detektionsgrænserne er bestemt i henhold til Miljøstyrelsens GRUMO-program og er gældende, såfremt der ikke opstår uventede interferenser fra migrerede stoffer.

- DTI UT010: Metode for ICP-AES og ICP-MS i DTI's Metodeliste for Akkreditering nr. 90 vedrørende bestemmelse af grundstoffer ved kemisk analyse af drikkevand, grundvand og vand fra ferske recipienter.
- DTI OT075: Metode for GC-MS i DTI's Metodeliste for Akkreditering nr. 90 vedrørende bestemmelse af organiske forbindelser ved kemisk analyse af drikkevand, grundvand og vand fra ferske recipienter.
- SM 5310 B: Standard Methods, 18. ed. 1992
Metode for TOC i DTI's Metodeliste for Akkreditering nr. 380 vedrørende analyse af vand ved migrationsundersøgelser.

4.3 Oplysninger om kvalitetssikring

Det anvendte testvand er specialrenset, først ved ionbytning og derefter ved omvendt osmosebehandling (Millipore Milli Q A10).

Hvert produkt testes som dobbelt migrationstest. Der udtages særskilt prøve af testvandet.

Ved analyse af testvand og migrationsvand udføres dobbeltbestemmelse.

Ved analyse af grundstoffer anvendes interne standarder.

Ved analyse af PAH tilsættes deuteriummærkede standarder.

Kvalitetssikring foretages i øvrigt efter de retningslinier, der er beskrevet i de akkrediterede metoder.

5. Rapportering

Projektrapporten indeholder beskrivelser af undersøgte produkter og undersøgelsesmetoder. Endvidere opstilling af analyseresultater i tabelform og evt. grafisk.

Rapporten udformes i øvrigt efter retningslinierne i Miljøstyrelsens Standardkontrakt af 15. april 1998.

BILAG 11

Efter aftapning af ekstraktet fra glascylinderen blev pH straks bestemt efter DS 287.

Med et Shimadzu TOC-udstyr blev indholdet af flygtige organiske forbindelser (VOC) samt ikke-flygtige organiske forbindelser (NVOC) bestemt.

På en delmængde af prøven blev først VOC bestemt. På samme delmængde blev herefter indholdet af NVOC bestemt:

I udstyret blev de organiske forbindelser afbrændt ved 680°C. Den dannede CO₂ blev bestemt ved infrarød teknik.

Detektionsgrænsen var 0,02 mg C/l.

Resultater af pH-målinger:

Produkt Nr.	Prøve						
	BLIND	1. ex a	1. ex b	3. ex a	3. ex b	6. ex a	6. ex b
1	0,39	0,82	0,88	0,86	0,76	0,75	0,87
2	0,39	0,59	0,60	0,52	0,56	0,46	0,46
3	0,31	1,04	1,08	1,24	1,06	1,29	1,11
4	0,31	0,99	1,01	0,97	0,80	0,91	0,78
5	0,37	1,29	1,39	1,44	1,30	1,08	1,29
6	0,37	1,88	2,05	1,86	1,80	1,52	1,48
7	0,31	1,28	1,57	1,12	1,18	0,70	0,83
8	0,31	0,53	0,52	0,46	0,43	0,40	0,36
9	0,31	0,56	0,43	0,52	0,41	0,39	0,52

10	0,31	0,42	0,39	0,31	0,30	0,24	0,25
----	------	------	------	------	------	------	------

Resultater af VOC-målinger:

VOC kunne ikke detekteres i nogen af ekstrakterne. Indholdet var under 0,02 mg C/l.

Resultater af NVOC-målinger i mg C/l:

Produkt Nr.	Prøve						
	BLIND	1. ex a	1. ex b	3. ex a	3. ex b	6. ex a	6. ex b
1	7,5	7,9	8,0	7,8	7,9	7,8	7,9
2	7,5	8,0	8,0	8,0	7,9	7,9	7,9
3	7,7	7,7	7,8	7,9	7,9	7,8	7,8
4	7,7	8,4	8,5	8,3	8,5	8,4	8,5
5	7,5	7,7	7,8	7,7	7,7	7,8	7,8
6	7,6	8,9	8,9	8,8	8,8	8,7	8,7
7	7,8	11,9	11,9	12,0	12,0	11,9	11,9
8	7,9	7,8	7,9	7,9	7,9	7,8	7,8
9	8,4	9,0	9,1	9,0	9,2	9,2	9,3
10	8,3	12,0	12,0	11,9	12,0	11,9	11,9