

# Afsmitning til drikkevand fra plastrør anvendt til vandforsyningsformål

- Identifikation af potentielle stoffer

ISBN: 87-90455-43-6

Rapport udarbejdet for Vandpanelet

September 2004

## **INDHOLDSFORTEGNELSE:**

<b>INDHOLDSFORTEGNELSE:</b> .....	<b>2</b>
<b>FORORD</b> .....	<b>3</b>
<b>INDLEDNING</b> .....	<b>5</b>
<b>ANVENDELSE AF PLASTRØR TIL DRILKEVANDSFORSYNING</b> .....	<b>6</b>
PVC rør.....	6
PE rør.....	6
PEX rør.....	7
Mængden af plastrør anvendt til ledningsnet i jord og installationer i bygninger .....	7
<b>DANSKE GODKENDELSESORDNINGER FOR PLAST RØR</b> .....	<b>10</b>
DS-mærkning .....	10
Hygiejniske parametre.....	12
Sundhedsmæssige parametre.....	12
Typiske undersøgelser .....	17
Drikkevandskvalitetskrav for phenoler. ....	17
<b>OVERSIGT OVER ADDITIVER I DANSKE PLASTRØR</b> .....	<b>18</b>
Additiver i plastrør .....	18
<b>AFGIVELSE AF ORGANISKE STOFFER FRA DRILKEVANDSRØR</b> .....	<b>24</b>
Afgivelse af organiske stoffer til vand fra PE-rør .....	24
Afgivelse af organiske stoffer til vand fra PEX-rør .....	29
Afgivelse af organiske stoffer til vand fra PVC-rør .....	30
Afgivelse af AOC .....	30
Sundhedsmæssig vurdering.....	31
<b>ARBEJDSGRUPPENS KONKLUSIONER</b> .....	<b>33</b>
<b>BILAG 1:</b> .....	<b>35</b>
<b>FORSLAG TIL FELTMÅLING</b> .....	<b>35</b>
Forslag til analysepakke .....	35
Forslag til principper for udvælgelse af ledningsstrækninger .....	36
Program for måling på PVC og PE ledningsanlæg .....	37
Program for feltmåling på PEX rør i bygningsinstallationer. ....	38
<b>LITTERATUR:</b> .....	<b>40</b>

## FORORD

I efteråret 2002 kom der fokus på forskningsresultater, som pegede på, at der kunne afgives uønskede stoffer til drikkevand fra de plastrør, der anvendes til vandforsyningsformål. Dette gav anledning til en del omtale i dagspressen. På møde den 14. maj 2003 i Vandpanelet blev sagen drøftet mellem Miljøstyrelsen og repræsentanter for DANVA, FVD og en række større danske vandforsyninger. Fra vandforsyningernes side blev der lagt vægt på, at usikkerheden, som omtalen i pressen havde skabt omkring brugen af plastrør, gjorde det nødvendigt at undersøge, om der rent faktisk sker afsmitning fra de rør, som vandforsyningernes ledningsnet er opbygget af.

På baggrund af drøftelsen konkluderede Vandpanelet følgende:

- for så vidt angår nye plastrør forventes det, at den nye europæiske godkendelsesordning vil sikre, at der ikke er miljø- eller sundhedsmæssige problemer forbundet med anvendelsen af disse.
- for så vidt angår eksisterende rør nedsættes en arbejdsgruppe, hvis kommissorium er:

*At identificere relevante stoffer, der kan afgives fra plastrør, og som kan være problematiske. Der skal i denne forbindelse tages hensyn til at stoffer, der i forvejen er godkendt til anvendelse i emballager til fødevarer er vurderet sundhedsmæssigt, og derfor ikke forventes at være relevante.*

Der foreligger en VA godkendelsesordning for PEX rør og en DS certificeringsordning for PE og PVC rør.

En EU godkendelsesordning med fælles regler for godkendelse af plastrør forventes tidligst at blive indført i 2006.

Der udarbejdes en rapport til Vandpanelet, hvori der identificeres de stoffer, som forventes at kunne afgives fra plastrør, og for hvilke det kan være relevant at gennemføre undersøgelser af eksisterende veldefinerede ledninger m.h.t. afsmitning til drikkevand. Rapporten har samtidig som intention at sammenstille den eksisterende viden om dette emne på en let forståelig vis, som så forhåbentlig vil kunne danne en fælles ramme for den videre diskussion.

Vandpanelet vil træffe beslutning om evt. at iværksætte yderligere undersøgelser.

Arbejdsgruppens sekretariat har været DANVA.

Deltagere i arbejdsgruppen har været:

Gert Nielsen, TRE-FOR Vand A/S (formand)

Torlei Thomsen, DANVA (sekretær)

Søren Lind, Københavns Energi

Bo Lindhardt, Gentofte Kommune

Erik Arvin, Miljø & Ressourcer DTU

Kristian Medom Hansen, FORCE Technology

Helle Westphal, Dansk Toksikologi Center

Lars Blom, Plastindustrien i Danmark

Henning Espersen, Nordisk Wavin

Arne Scheel Thomsen, Embedslægeforeningen

Xenia Thorsager Trier / vikar: Jens Højslev Petersen , Danmarks Fødevare-  
forskning

Susanne Rasmussen, Miljøstyrelsen

Dorte Schmiege Toft, Foreningen af Vandværker i Danmark , FVD.

Ivan Christensen, Teknologisk Institut

Rapportens konklusioner afspejler alene arbejdsgruppens holdning.

Der har været afholdt 5 møder.

## INDLEDNING

Nyere forskningsresultater (Arvin et al., 2000, Brocca et al., 2000, Arvin, 2001a, Arvin et al., 2001b, Brocca et al., 2002, Brocca et al., in rev. og Skjevraak et al., 2003) har peget på, at der kan afgives en lang række specifikke organiske stoffer fra plastrør til drikkevand. Undersøgelserne peger tillige på, at den hidtidige godkendelsesordning ikke i tilstrækkelig grad har omfattet undersøgelse for disse stoffer. Der foreligger ikke i dag undersøgelser, der belyser om der sker en betydende afsmitning fra de eksisterende rørsystemer, der distribuerer drikkevandet i Danmark.

Fra DANVAs og en række vandforsyningers side er der blevet efterlyst undersøgelser, som vil kunne afklare, om der er et reelt sundhedsmæssigt og eller teknisk problem ved anvendelse af plast rør i drikkevandsforsyningen.

Arbejdsgruppen har haft til formål at identificere potentielle organiske stoffer, der vil kunne afgives fra de plastrør der *indtil i dag* har været anvendt til distribution af drikkevand i Danmark, og som vil være relevant at medtage i en konkret analyse af drikkevand, der distribueres gennem plastledninger.

I første fase er det vigtigt at identificere de relevante stoffer, som en undersøgelse bør omfatte.

- Kilden til denne identifikation er en kortlægning af de stoffer (og relevante nedbrydningsprodukter heraf), som tilsættes polymeren med det formål at give det færdige plastprodukt de ønskede egenskaber.
- En søgning i tidsskrifter og internet med det formål at afdække, hvorvidt der internationalt er konstateret afsmitning fra plast rør, fx fra urenheder, stoffer dannet under fremstillingen eller fra en løbende nedbrydning af plasten.

Det var arbejdsgruppens opgave at sammenstille eksisterende viden fra gruppens medlemmer. Gruppen var sammensat så bredt, at alle relevante danske myndigheder, forskningsinstitutioner, producenter og vandforsyninger skulle være repræsenteret, hvorved der skulle være skabt mulighed for at problemstillingen bliver belyst så bredt så muligt. Der har ikke været allokert specifikke økonomiske midler til udarbejdelse af denne rapport.

Det indgik i arbejdsgruppens arbejde at evt. ny viden skulle kunne føre frem til vurdering af kravene i VA godkendelsesordningen og DS certificeringsordningen.

## **ANVENDELSE AF PLASTRØR TIL DRILKEVANDSFORSYNING**

Omkring 1960 begyndte man i de danske vandforsyninger at anvende rør af plastmateriale til forsyningsledninger. Der er med få undtagelser tale om rør fremstillet enten af PVC eller PE. I '80erne blev der introduceret plastrør til installationer inde i bygninger, her anvendes PEX-rør.

### **PVC rør**

De første plastrør der blev introduceret til vandforsyningsledninger, var fremstillet af PVC (Polyvinylchlorid). De blev hurtigt populære og anvendt i mange vandforsyninger. De er primært anvendt til forsyningsledninger, og kun i meget begrænset omfang til stikledninger.

Til vandforsyning anvendes der alene hård PVC. Dette består for ca. 95 % af selve polymeren mens resten er additiver i form af stabilisatorer, fyldstoffer og farvestoffer. Der anvendes ikke blødgørere i disse rørtypen. Rørene er normalt leveret i hvide eller grå nuancer.

Rørene blev normalt leveret i 6 meter længder og samlet med krympe- og indstiksmuffer med gummiringe eller ved limning. Fra omkring 1970 udelukkende med indstiksmuffer med gummiringe. Gummiringene var indtil sidst i '90erne fremstillet af SBR (Styren-butadien gummi), hvor man skiftede til EPDM (Ethylen propylen terpolymer gummi).

Helt frem til sidst i 1980erne var PVC, det hyppigst anvendte rørmateriale inden for vandforsyningsledninger.

### **PE rør**

Rør fremstillet af polyethylen (PE) er anvendt til vandledninger fra først i 1960erne. I starten blev de primært anvendt til stikledninger i små dimensioner. Samling af rørene skete med mekaniske koblinger.

PE rørene har siden gennemgået en udvikling fra at være et forholdsvis svagt men fleksibelt rør frem til i dag, hvor det er et stærkt og robust rør, som bliver anvendt i hele vandledningsnettet. I starten leveredes rørene i to kvaliteter klassificeret ved deres vægtfylde, enten som lav, PEL (low density polyethylen, LDPE) eller som høj, PEH (high density polyethylen, HDPE). I midten af '70erne kom 2. generation af materialet. Herefter blev rørene leveret i 3 kvaliteter og som hidtil klassificeret ved deres vægtfylde, som lav, PEL (LDPE), medium PEM (MDPE) og høj, PEH (HDPE).

Først i 1990erne kom 3. generation af PE materialet. De kendte betegnelser PEL (LDPE), PEM (MDPE) og PEH (HDPE) var ikke længere dækkende for klassificering af rørmaterialer, da betegnelsen kun dækkede materialets densitet og ikke langtidsstyrken. Derfor indførtes et nyt klassifikationssystem baseret på materialets langtidsstyrke. Almindelige betegnelser var herefter PE 80 (identisk med MDPE og HDPE) og PE 100 (identisk med HDPE). Betegnelserne er afledt af materialets langtidsstyrke angivet i MPa. Klassifikationssystemet er beskrevet i standarden ISO 9080.

Rørene leveres normalt i 12 m længder og for de mindre dimensioners vedkommende i større ruller. Samling af rørene sker ved spejl- eller elektrosvejsning. De mindre dimensioner samles også mekanisk.

PE rørene leveredes fra starten i sort farve. Fra midt i 1980'erne blev der også leveret blå rør. Indenfor de seneste år er der kommet rør til, som indvendigt ikke er farvet, men beskyttet af en udvendig blå kappe.

### **PEX rør**

Fra midt i 80'erne begyndte man at anvende plastrør til vandinstallationer inde i ejendomme. De anvendes både til koldt og varmt vand. PEX rør anvendes ikke i vandforsyningernes ledningsnet.

Rørene er fremstillet af krydsbundet polyethylen (PE) uden tilsætning af farvestoffer. Ved krydsbindingen fikserer man PE'ens naturlige krystallinske zoner, så man får et tredimensionelt gitterværk af molekylekæder. Det øger rørets styrke og modstandsbestandighed over for mekaniske påvirkninger og temperatur.

Rørene anvendes hovedsageligt i mindre dimensioner i enfamiliehuse og i de enkelte lejligheder i etagebyggeri. Den foretrukne installationstype er "Fordelerrørs" - installationen, hvor der fra centralt placerede fordelerrør føres PEX rør frem til det enkelte tapsted. De samles med kompressionsfittings.

Der findes tre fremstillingsmetoder for PEX rør.

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

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

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

### **Mængden af plastrør anvendt til ledningsnet i jord og installationer i bygninger**

Der findes ikke en national opgørelse over hvilke materialer og/eller mængder, der har været anvendt eller anvendes inden for opbygningen af distributionsnettet for drikkevand i Danmark.

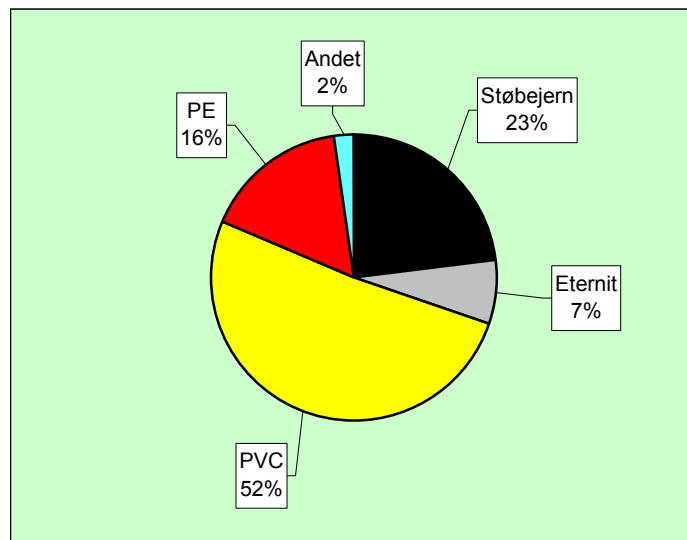
Den løbende udvikling af plastmaterialet har betydet, at der jævnlig kommer nye typer rør og handelsnavne til. I en opgørelse over det eksisterende ledningsnet, vurderer arbejdsgruppen, at det kun er meningsfuldt at skelne mellem de tre hovedtyper: PVC, PE og PEX. Selv inden for PE rør, hvor der er sket den største udvikling, vurderes det ikke at være muligt at foretage en underopdeling. Dels er de additiver der anvendes i PE rør stort set de samme fra type til type og over tid. Og dels forligger der ikke offentligt tilgængelig viden om den præcise sammensætning af de enkelte generationer af rør. Hertil kommer, at de enkelte vandforsyninger heller ikke normalt har en tilstrækkelig detaljeret dokumentation om de rør, der er lagt.

I Vandstatistikken fra 2002 (DANVA, 2003) foreligger der oplysninger om mængden og sammensætningen af distributionsnettet hos 78 af landets største vandforsyninger. Disse 78 vandforsyninger står for leveringen af ca. 178 mio. m<sup>3</sup> pr. år. De leverer drikkevand til knap 2,5 mio. forbrugere. Dette svarer til ca. 45 % af den samlede vandforsyning i Danmark. Den samlede længde af hoved- og forsyningsledninger for disse 78 vandforsyninger er opgjort til 17.216 km.

De 78 vandforsyningers ledningsnet er opdelt på 5 materialetyper. PVC udgør 52 % af det samlede ledningsnet, støbejern udgør 23 %, PE 16 %, eternit 7 % og andre materialer 2 %.

Forudsættes det at de 78 vandforsyninger er repræsentative for hele branchen, kan et groft overslag på den samlede længde af vandforsyningernes ledningsnet anslås til 38.000 km., hvilket medfører, at der i dag skulle ligge ca. 20.000 km PVC ledning og 6.100 km PE ledning.

De beregnede længder dækker kun hoved og forsyningsledninger og således ikke stikledninger. Den samlede længde af stikledningerne kan overslagsmæssigt beregnes som 8 meter stik for hver målerinstallation hvilket under forudsætning af 0,24 måler pr. dansk indbygger giver 2,3 mio. installationer svarende til 18.400 km. stikledning. Stikledningerne består i overvejende grad af PE rør.



**Figur 1:** Fordelingen af materiale anvendt til vandforsyningsledninger i Danmark, opgjort for 78 vandforsyninger, som svarer til 45 % af den samlede udpumpede vandmængde, data for 2002, DANVA.

Konkret oplyser Plastindustrien i Danmark at de 3 danske rørproducenter i 2002 leverede 3.223 tons PE tryk rør og 784 tons PVC tryk rør til det danske marked.

Plastindustrien skønner, at der i 2002 blev anvendt ca. 1.350 km PE rør og ca. 400 km PVC rør i Danmark til renovering og udbygningen af distributionsnettet for drikkevand. Det vurderes, at der er anvendt den samme mængde i de foregående år. Fordelingen mellem PVC- og PE rør har ændret sig markant gennem de sidste 5 – 10 år fra primært at være PVC til PE rør, hvilket også ses af den samlede sammensætning af ledningsnettet.

I Vandstatistikken for 2002 foreligger der oplysninger om renoveringsomfanget for 78 vandforsyninger. Disse forsyninger oplyser, at de har renoveret 180 km forsyningsledning i



2002. Hvis de vurderes at være repræsentative for hele landet, renoveres der i størrelsesordenen ca. 400 km forsyningsledning årligt. Hertil skal lægges en tilsvarende længde af stikledninger.

PEX rør anvendes ikke til vandforsyningsledninger i jord, men udelukkede til installationsledninger i bygninger. Det har ikke været muligt at fremskaffe præcise informationer om de anvendte mængder af denne plasttype, hvorfor følgende opgørelse udelukkende er baseret på en vurdering.

På grundlag af oplysninger fra Danmarks Statistik er der i perioden 1981 til 2002 fuldført ca. 448.000 boliger i Danmark. Forudsættes en gradvis stigende anvendelse af PEX rør i bygningsinstallationer fra 10 % til 90 % i den nævnte tidsperiode er der ca. 220.000 boliger i Danmark hvor koldt og varmtvands installationen er udført af PEX rør. Under forudsætning af at 2,2 personer pr. bolig er der således 484.000 personer i Danmark som dagligt kan drikke vand eller bade i vand som er fremført i denne type plast rør.

## DANSKE GODKENDELSESORDNINGER FOR PLAST RØR

Alle produkter, der er beregnet til drikkevandsinstallationer i ejendomme skal være godkendte for at måtte installeres. I Danmark eksisterer to godkendelsesordninger for plastrør, som anvendes til drikkevandsformål.

VA-godkendelsesordningen omfatter alle ikke-standardiserede plastrør, der anvendes i drikkevandsinstallationer i ejendomme. Denne ordning tager sit afsæt i bygningslovgivningen og omfatter f.eks. PEX-rør.

DS-mærkning er en certificeringsordning, som de enkelte fabrikanter selv kan vælge at lade deres produkter underlægge. Der findes DS-mærkning for rør af typerne PVC og PE.

For rør og fittings, som anvendes i distributionsnettet til drikkevand (indtil skellet ved ejendommen), er der ikke noget formelt krav om at materialerne skal være DS-mærkede. Der foreligger alene en mulighed for at anvende DS-mærkede produkter, hvis vandforsyningerne ønsker det.

I de danske normer DS 441 og DS 442 for henholdsvis ikke-almene og almene vandforsyningsanlæg er det anført, at de anvendte rørmaterialer mv. skal være i overensstemmelse med gældende normer og standarder. Det betyder, at de plastrør som vandforsyningerne anvender i anlæg til produktion og distribution af drikkevand bør være DS-mærkede.

### DS-mærkning

Det er Dansk Standard, som står for udformningen af de krav som skal gælde, for at et produkt kan opnå en DS-mærkning. Dansk Standard er tillige den instans der sikrer at kravene i mærkningsordningen overholdes. I de nuværende DS-ordninger for rør til drikkevand er der endvidere krav om, at rørene skal være accepteret uden anmærkning af Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsens baggrund for at deltage i denne ordning er Vandforsyningslovgivningen, der giver ministeren mulighed for at godkende materialer som drikkevand kommer i kontakt med. Retningslinierne for Miljøstyrelsens sagsbehandling er formuleret i en intern vejledning (Miljøstyrelsen, 1995). I denne vejledning er der formuleret, at den egentlige vurdering kan gennemføres af Dansk Toksikologi Center (DTC), på vegne af producenterne.

I det følgende er der givet en kort beskrivelse af proceduren for at en producent kan få godkendt et plastprodukt, som skal anvendes til drikkevandsrør:

1. Rørfabrikanten beslutter sig for hvilken råvare denne ønsker at producere sine produkter af. Typisk for PE er det én leverandør og ét handelsnavn. Typisk for PVC er det én leverandør af PVC råvaren og én leverandør af stabilisatorpakke (farvestof og kridt).
2. Rørfabrikanten meddeler kombinationen af råvarefabrikant(er) og handelsnavn(e) til Dansk Toksikologi Center (DTC) med anmodning om undersøgelse med henblik på drikkevandsgodkendelse.
3. DTC kontakter råvarefabrikanten(erne) og får, under fortrolighed, oplysninger om råvarernes specifikke kemiske sammensætning. Normalt skal både producenten af plastgranulatet og producenten (erne) af additiverne kontaktes. (Rørfabrikanten kender derfor ikke den specifikke kemiske sammensætning i detaljer).
4. Ud fra kendskabet til den kemiske sammensætning angiver DTC en kort toksikologisk profil og vurderer, om det er sandsynligt, at der kan afgives stoffer, som er sundhedsmæssigt uønskede i forbindelse med drikkevand.

5. Hvis dette er tilfældet undersøges, om afgivelse af stofferne vil kunne ske i et omfang, der kan være sundhedsmæssigt problematisk. Dette sker f.eks. på baggrund af grænseværdier og i hvilke mængder, de indgår i rørmaterialet.
6. DTC udarbejder forslag til prøvningsprogram. Som standard testes for smag og lugt, TOC og turbiditet. Ud fra vurderingen vurderer DTC endvidere, om der skal analyseres for andre specifikke stoffer eller stofgrupper, f.eks. phenoler.
7. DTC sender forslaget til Miljøstyrelsen (MST) sammen med en redegørelse for baggrunden for deres forslag.
8. MST vurderer forslaget og meddeler enten accept af programmet eller hvilke yderligere oplysninger eller supplement af test, der kræves for accept af programmet.
9. Det af MST godkendte prøvningsprogram sendes til rørfabrikanten.
10. Rørfabrikanten gennemfører prøvningen på et anerkendt prøvningsinstitut i henhold til vedtagne prøvningsmetoder for de enkelte elementer i prøvningsprogrammet.
11. Prøvningsresultaterne sendes DTC, der sender disse videre til MST med en indstilling om resultaterne vurderes at være acceptable. MST tager herefter stilling til om resultaterne er tilfredsstillende for accept af materialet til brug for drikkevandsrør.
12. MST meddeler rør fabrikanten accept/ikke accept af materialet. I tilfælde af accept kan rør fabrikanten så, om ønsket, fortsætte med opnåelse af DS licens eller VA godkendelse.
13. DS/VA godkendelse kan ikke opnås uden accepten fra MST.
14. En accept (og en DS/VA-licens) gælder et givent rørprodukt produceret af en given producent. Såvel produktionsprocessen som råvarevalget vurderes at have betydning for rørets påvirkning af drikkevandskvaliteten. Hvis en eller flere andre rørfabrikanter beslutter sig for at benytte samme råvare i forbindelse med drikkevandsrør, skal de hver især gennem hele den beskrevne procedure.

For produkter der vurderes at kunne godkendes, gennemgås der altid en egentlig test af afsmittningen. Denne prøvningsprocedure omfatter i princippet 2 forskellige prøver:

1. En smag og lugt prøve
2. En kemisk analyse efter de kemiske stoffer, der er specificeret i prøvningsprogrammet.

Forbehandling af røret og ekstraktionsproceduren er ens for de to prøveprincipper og foregår i henhold til DS/EN 852-1.

1. Røret fyldes med vand og står i 24 timer ved 23 °C.
2. Herefter skylles med rent vand i 1 time.
3. Røret fyldes med prøvevand og står i 72 timer ved 23 °C for koldtvarsrør og 24 timer ved 60 °C for varmtvarsrør. Dette kaldes 1. ekstraktion.
4. Røret tømmes og proceduren gentages for anden, tredje o.s.v. ekstraktion.
5. Vandet fra første og tredje (samt evt. 6. og 9.) ekstraktion anvendes til prøvning.

For at Miljøstyrelsen vil kunne godkende et produkt skal en række hygiejniske og sundhedsmæssige parametre være overholdt.

### **Hygiejniske parametre**

Der må ikke frigives væsentlige mængder organisk stof fra plasten, da dette vil kunne fungere som næring for bakterievækst og dermed påvirke vandkvaliteten i negativ retning. Plastens påvirkning af vandets bakteriologiske kvalitet måles som afgivelse af organisk stof TOC bestemt som NVOC (ikke flygtigt organisk kulstof eller Non-Volatile Organic Carbon) og VOC (flygtigt organisk kulstof). Kravet er, at afgivelsen af NVOC ikke må være mere end 0,3 mg C/l mere end referenceprøven (eller en migrationshastighed på 1 mg/m<sup>2</sup>/dag), i den 3. ekstraktion.

Det danske krav til plastrørens afgivelse af NVOC er blandt de skrappeste i Europa. Det er fastsat af hensyn til, at det kun er i særlige situationer, at det danske drikkevand desinficeres. De europæiske godkendelser for rør er ikke alle opbygget efter de samme testprincipper, og det er derfor ikke umiddelbart muligt at sammenligne kravene i andre lande. I Tyskland testes produktet som i Danmark, men kravet er udtrykt som fluxen. Fluxen af TOC skal være mindre end 2,5 mg/m<sup>2</sup>/dag, hvor der dog tages højde for rørdimensionen. I Frankrig må vandet efter de første 24 timers henstand ikke indeholde mere end 1 mg C/l, og i Holland er der krav til migration i 3. eluat ikke må være mere end 3 mg C/l.

Med hensyn til smag og lugt er kravet, at intet materiale må give anledning til mærkbare forandringer i lugt og smag til vandet. Testen udføres efter Slagteriernes Forskningsinstituts analyseforskrifter.

- Smag: ANF 301-03 som er baseret på ISO 4120-1983
- Lugt: ANF 303-03 som er baseret på ISO 5495-1983

### **Sundhedsmæssige parametre**

Plastrørs sundhedsmæssige indflydelse på drikkevandet vurderes ud fra de toksikologiske egenskaber for de stoffer der indgår til fremstilling af plasten dvs. oplysninger om indhold af plastmonomer og rester heraf, samt additiver i form af antioxidanter og farvestoffer m.m. Ved den toksikologiske vurdering tages der så vidt muligt højde for potentielle nedbrydningsprodukter, der kan forventes dannet under produktion af røret (fx. ved opvarmning i forbindelse med ekstruderingen) og gennem dets levetid.

Oplysninger om stoffernes toksikologiske egenskaber hentes fra litteraturen via datasøgning samt fra oplysninger, der ligger til grund for fastsættelsen af migrationsgrænser for materialer og genstande beregnet til at komme i kontakt med fødevarer. Der er sjældent fastsat drikkevandskrav for de additiver, der anvendes i plast. Men langt hovedparten af de additiver, der anvendes til plastrør, er identiske med de additiver, der anvendes til plast beregnet til kontakt med fødevarer.

Det såkaldte synoptiske dokument (Synoptic Document, DG SANCO D3/LP 2003) er et nyttigt værktøj, idet dokumentet indeholder lister over de udgangsstoffer og additiver, der overfor EU-kommissionen har været fremsat ønske om at anvende til plast mv. beregnet til fødevarerkontakt. For hver enkelt stof på listen fremgår det, hvor meget viden man har om stoffets toksikologi mv. Kommissionen har udformet en vejledning til ansøgeren om hvilke krav om data fra bl.a. toksikologiske forsøg og migrationstest der skal opfyldes for at en

vurdering kan finde sted. Fremsender ansøgeren tilstrækkeligt datagrundlag kan EU's videnskabelige komité (nu EFSA) fastsætte et Tolerabelt Dagligt Indtag (TDI-værdi), som udtrykkes i indtag af milligram stof per kg. kropsvægt per dag. Man anvender TDI-værdier for stoffer, man ellers helst er fri for, men som man i et vist omfang må acceptere tilstedeværelsen af. Den tolerable daglige indtagelse er den mængde af stoffet, som et menneske vurderes at kunne indtage dagligt hele livet igennem uden sundhedsmæssig risiko.

På basis af denne TDI-værdi kan Kommissionen fastlægge en specifik migrationsgrænse (SMG) for den maksimale migration der må finde sted til fødevarer. Normalt sker denne omregning under antagelse af at en standard EU-borger

- vejer 60 kg
- spiser 1 kg mad pr. dag
- og at maden kommer i kontakt med 6 dm<sup>2</sup> plast.

Den derved fastlagte SMG optræder på positivlisterne for monomere og andre udgangsstoffer samt additiver, som findes i Fødevareministeriets Bekendtgørelse nr. 111 af 20-02-2003 om Materialer og Genstande bestemt til at komme i kontakt med fødevarer.

Er der ikke fremkommet tilstrækkelige data til at en TDI-værdi kan fastlægges eller er stoffet fx kræftfremkaldende, kan der fastlægges en SMG ud fra andre kriterier. Typisk vil begrænsningen så være en meget lav migrationsgrænse (fx 0,05 mg/kg hvis der kun er udført det laveste niveau af toksikologiske tests), eller at stoffet er "ikke påviseligt" i fødevaren (gælder visse kræftfremkaldende monomere).

For de fleste stoffer, hvor der er fastsat et dansk kvalitetskrav til drikkevand i tilsynsbekendtgørelsen, vurderes testresultatet for et produkt til drikkevandskontakt som udgangspunkt i forhold til 1/10 af kvalitetskravet, hvis det kan forventes, at der også er andre kilder til stoffet i drikkevandet. For phenoler er kravet, at der ikke må påvises afgivelse af phenoler med DS 281, hvor detektionsgrænse er 0,5 µg/l (Miljøstyrelsen 2001). Hvis der ikke er andre oplagte kilder til stoffet, foretages vurderingen i forhold til drikkevandskravet.

Er der ikke fastsat kvalitetskrav for drikkevand, kan dette beregnes såfremt der eksisterer pålidelige TDI-værdier. I så fald tildeles 1/10 af TDI-værdien som bidrag fra drikkevand, og den sædvanlige omregning fra TDI til drikkevandskrav sker efter en forudsætning om, at en voksen person på 70 kg drikker 2 liter vand dagligt. Da der kræves en del toksikologiske data for at kunne fastsætte drikkevandskvalitetskrav er det kun et fåtal af stoffer, hvor denne er fastsat. Der anvendes derfor de tilgængelige data fra toksikologiske opslagsværker i sammenhæng med en konkret vurdering for det enkelte stof/produkt.

Ud over den forbrugerbeskyttelse der foreligger i kvalitetskravene, er det en forudsætning for godkendelsen af plastrørene, at stofafgivelsen aftager over tid.

I tabellerne nedenfor er dels angivet kravene til drikkevandskvalitet i Europa (98/83/EF) og de tilsvarende danske krav (Miljøministeriet Bekendtgørelsen nr., 871 af 21/09/2001). WHO har opstillet en lang række guidelines for drikkevandskvalitet (WHO, 1996), hvor der bl.a. er opstillet sundhedsbaserede grænseværdier for en række stoffer. Danske krav til de tilsvarende parametre for rør er endvidere forsøgt angivet i et skema. Der er tillige anført typiske måleværdier for testede rør. Det skal bemærkes, at der kan være store udsving i de målte parametre, men de typiske værdier er angivet for et normalt produceret dansk rør af god kvalitet.

Som støtte for vurderingen anvendes endvidere ofte de tyske anbefalinger fra BfR. (Bundesinstitut für Risikobewertung), der er de tyske myndigheders videnskabelige institution på området.

**Table 1: Requirements for drinking water quality**

<b>Parameter</b>	<b>WHO guideline<sup>1</sup></b>	<b>EU directive (how water is to be made available for users)</b>	<b>Danish drinking water approval (871) (Upon entry into force)</b>
<b>Taste and odor</b>	There is no proposed health-based guideline value	Acceptable for users and no abnormal change	Subjective assessment. Must not have an off-taste and odor, disinfectants are exempted.
<b>TOC</b>	There is no proposed health-based guideline value	TOC: no abnormal change	NVOC (non-volatile organic compounds): 4 mg C/l
<b>Turbidity (FTU)</b>	< 5 FTU can normally be accepted	Acceptable for users and no abnormal change	1 FTU
<b>Total nitrogen</b>	No total nitrogen for total nitrogen Ammonium: occurs from sources in concentrations under which, it can be observed toxic effects. Nitrate: 50 mg NO <sub>3</sub> /l for protection against methemoglobinemia in susceptible children (short-term exposure)	Nitrate: 50 mg/l Nitrite: 0,5 mg/l	Nitrate: 50 mg NO <sub>3</sub> /l Nitrite: 0,1 mg NO <sub>2</sub> /l
<b>Phenols</b>	Pentachlorophenols: 9 µg/l (interim) Chlorophenols: health-based guideline value: 200 µg/l	<sup>2</sup>	Sum of octylphenol and nonylphenol: 20 µg/l For other phenols 0,5 µg/l for each Pentachlorophenols 0,01 µg/l and other chlorophenols 0,1 µg/l for each type of chlorophenol
<b>Phthalates:</b>	DEHP: 1 µg/l Sum of other phthalates: 1 µg/l		DEHP: 1 µg/l Sum of other phthalates: 1 µg/l

<sup>1</sup> WHO guideline values are health-based guideline values.

<sup>2</sup> Member states can set values for other parameters, which are not mentioned in Table 1, if this is necessary to ensure the quality of drinking water production, distribution and control.

**Table 2: Requirements for migration from plastic pipes to drinking water supply**

<b>Stoffegenskab</b>	<b>Administrativt krav i Danmark</b>	<b>Typisk værdi for godkendt standardrør af PE</b>
<b>Smagskarakter</b>	< 1,5 efter 3. ekstrakt (triangeltest, svarer til at forskellen i smagen netop må erkendes)	1-1,2* Jævnligt værdier på 1,4-1,6
<b>Lugtkarakter</b>	< 1,5 efter 3. ekstrakt (triangeltest, svarer til at forskellen i smagen netop må erkendes)	0,8-1,2* Jævnligt værdier på 1,4-1,8
<b>TOC (=NVOC +VOC)</b>	0,3 mg C/l i 3. ekstrakt	0,1* mg/l
<b>Turbiditet (FTU)</b>	Under detektionsgrænsen på normalt 0,1 FTU	<0,1 FTU
<b>Total kvælstof</b>	< 10 mg/l	<10 mg/l
<b>Phenoler (Sum af phenoler bestemt ved DS 281)</b>	< 0,5µg/l	<2 µg/l (svarer til detektionsgrænsen i 1. ekstrakt for de rør, der normalt testes) Enkelte rør afgiver op til 10-20 gange mere og kan derfor ikke accepteres.
<b>Bemærkninger</b>		PVC-rør vil normalt ligge på samme niveau for TOC eller lavere. For øvrige parametre er værdierne sammenlignelige med PE-rør

\* Enkelte rør afgiver over grænsen, men kan accepteres ved fældende værdi og overholdelse af grænsen ved senere ekstrakter (afhængig af rørdimension)



## Typiske undersøgelser

Mange af de antioxidanter, der anvendes i plastmaterialer, indeholder en phenolgruppe. Nedbrydningsprodukterne fra disse forventes tillige at indeholde en phenolgruppe. Strukturen af disse phenoler har været baggrund for, at antage at nedbrydningsstofferne kunne bestemmes som phenoler ved DS 281. Ved denne metode analyseres for phenoler i eluatet ved anvendelse af en fotometrisk metode. Den metode angiver summen af dampdestillerbare phenoler, der reagerer med 4-aminoantipyrin. Detektionsgrænsen for denne metode er ca. 0,5 µg/l, udtrykt som phenol. Denne metode skelner ikke mellem forskellige phenolforbindelser. Resultaterne kan derfor alene sige noget om den samlede koncentration. En række phenolforbindelser vil ikke blive medanalyseret ved denne metode.

Den anvendte phenolmetode i forbindelse med DS-godkendelsen giver ikke en viden om hvilke specifikke stoffer, der afgives fra produkterne. I hvilket omfang der foreligger undersøgelser for afsmitningen af andre specifikke organiske stoffer er ikke mulig at få kendskab til, da undersøgelsesresultaterne ligesom selve recepturen er fortrolig. Phenolbestemmelsen j.f. DS281 er begrundet i den type af phenoler, som også kriteriet i drikkevandskvalitetskravene er fastsat på baggrund af. Det var den oprindelige vurdering, at DS281 ville inkludere de væsentligste nedbrydningsprodukter af antioxidanterne.

### Drikkevandskvalitetskrav for phenoler.

I bekendtgørelse 871 af 21. september 2001 er kvalitetskravet til phenoler fastsat til 0,5 µg/l for hver enkelt phenol, som ikke er octylphenol eller nonylphenol hvor kvalitetskravet er 20 µg/l som sum af de to stoffer.

Kravet er overført fra den tidligere bekendtgørelse fra 1988 og EU's drikkevandsdirektiv fra 1980 (80/778/EEC). For de tidligere fastsatte kvalitetskrav var naturligt forekommende phenoler, som ikke reagerer med klor undtaget.

Kvalitetskravet er ikke sat ud fra toksikologiske hensyn, men ud fra hygiejnisk/æstetiske hensyn. Dvs. ud fra et ønske om en sikkerhed for, at der ikke vil være afsmag fra chlorphenoler, hvis vandet desinficeres med klorforbindelser .

Smagsgrænsen for phenol er i tidligere sundhedsmæssige vurderinger fra Miljøstyrelsen angivet til 0,3 - 1 mg/l og en toksikologisk grænseværdi baseret på LOAL for dyr på 40 mg/kg svarende til 1,4 mg/l.

Udover få phenoler - som pentachlorphenol - er der ikke fastsat sundhedsmæssigt baserede kvalitetskrav til drikkevandet.

Kvalitetskravet for pentachlorphenol er 0,01 µg/l.

Toksikologisk er det vurderet, at de hygiejnisk/æstetiske hensyn er afgørende, da stofferne giver kraftig afsmag. En overholdelse af den gældende sum-værdi for øvrige phenoler på 0,5 µg/l vil sikre mod smagsgener.

I forbindelse med vurdering og godkendelse af plastrør, har det været kravet om mulig kloring af phenoler, som har bestemt analysemetoden.

## OVERSIGT OVER ADDITIVER I DANSKE PLASTRØR

### Additiver i plastrør

Plastmateriale er opbygget af en polymer matrix, som er dannet ud fra en monomer, evt. flere forskellige monomere (copolymer). I det færdige plastmateriale vil der være en meget lille rest af monomeren, som materialet er dannet ud fra.

Da plastmateriale til bl.a. vandrør skal opfylde en lang række krav til styrke, stabilitet, bearbejdelighed, farve, m.v. tilsættes en række kemikalier til monomeren inden polymeriseringen og til polymeren under fremstillingen af selve produktet. Alle disse stoffer går under fællesbetegnelsen additiver. Man kan inddеле additiverne i 3 hovedgrupper: a) stabilisatorer, b) farvestoffer og c) hjælpestoffer. 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 pthalater) anvendes ikke i de recepturer, som anvendes til vandrør.

**Stabilisatorer** 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. Ilten kan diffundere ind i plasten, og vil kunne oxidere polymeren. Der er derfor tilsat en række forskellige stoffer, antioxidant, der lettere reagerer med ilten, således at den ikke vil nedbryde selve polymeren. I stedet nedbrydes additiverne, hvorved der løbende dannes en række nedbrydningsprodukter, alt efter hvilke additiver der er anvendt. En række af stabilisatorerne er altså aktive kemiske stoffer gennem hele produktets levetid.

**Farvestoffer** tilsættes polymeren for at give den ønskede farve. Rent PVC er for eksempel helt glasklart. De anvendte farvestoffer er som udgangspunkt kemisk stabile stoffer.

Gruppen af **hjelpestoffer** dækker over en meget bred gruppe af stoffer, med meget forskellig funktion og kemisk sammensætning. Det er fx stoffer, der skal igangsætte polymeriseringen, stoffer der skal accelerere polymeriseringen, stoffer der skal tilsættes under forarbejdelse af polymeren til det færdige produkt så det for eksempel slipper støbemaskinerne o.l.

Yderligere information om kemikalier i plast kan findes i ”Guideline for quality of materials and chemicals for drinking water supplies”, Kiwa (1994).

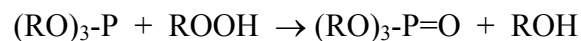
Vedrørende den konkrete sammensætning af de plastmaterialer, der anvendes til drikkevandsrør findes der ikke oplysninger, da recepturerne er firmahemmeligheder. Derfor foreligger der ikke offentligt tilgængelig information om typisk tilsatte koncentrationer af de forskellige additiver.

Dansk Toksikologi Center har uarbejdet en liste over de additiver, der har indgået i de råprodukter, til fremstilling af PE og PEX-rør, hvortil der er søgt tilladelse inden for de sidste 2-3 år, (se tabel 3 og 4).

Der er ikke søgt om anvendelse af nye råprodukter til fremstilling af PVC rør inden for denne periode.

De 4 først anførte stabilisatorer til PE-rør og PEX-rør er de samme. Disse 4 har alle den samme funktionelle gruppe (di-tert-butyl phenol gruppe). Strukturen af disse 4 phenolholdige antioxidanter er gengivet i figur 2. Den sterisk skærmede phenol gruppe er effektiv H-donor, hvorfor stoffer med denne struktur er meget udbredt som stabilisator i mange polymerer. ROO\* radikaler bliver deaktiveret ved reaktion med phenol, se figur 3.

Trivalente fosfat forbindelser, er en anden stor gruppe antioxidanter, her repræsenteret ved et enkelt stof; Tris(2,4-di-tert-butylphenol (Irgafos 168). Disse er gode hydroperoxid nedbrydere, via følgende generelle reaktion:



Der vil kunne ske en videre hydrolyse hvorved der dannes syreforbindelser.

Til PE rør anvendes der typiske en blanding af antioxidanter, som indeholder et phenolholdigt antioxidant (fx Tetrakis[methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat]methan )) og en fosfat forbindelses (fx tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite)) i forholdet 1:1.

**Table 3: Oversigt over anvendte additiver i PE- (Kilde DTC og MST)**

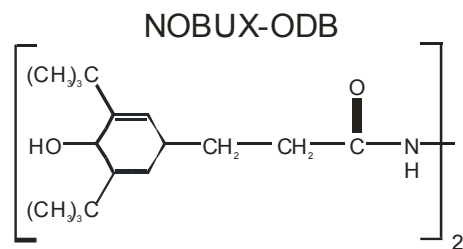
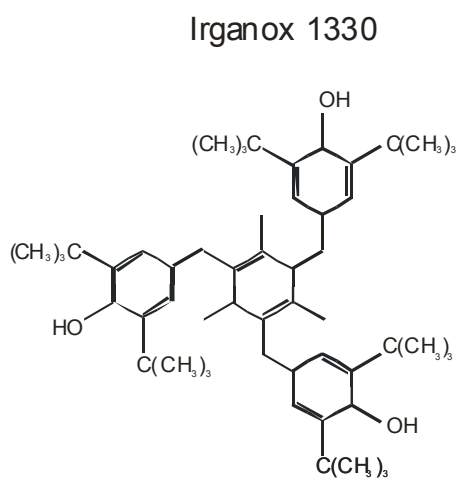
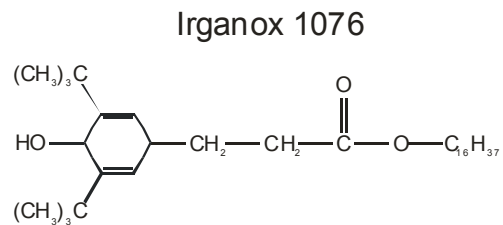
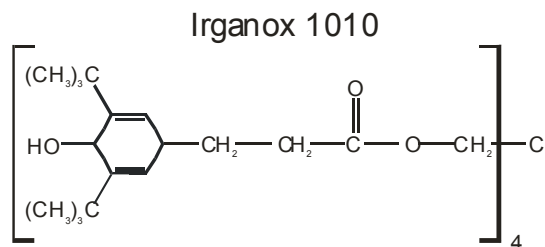
<b>Funktion</b>	<b>Kemisk navn</b>	<b>CAS nr.</b>	<b>TDI (mg/kg/dag)</b>	<b>Molvægt (dalton)</b>	<b>Hyppigt an- vendt 1)</b>	<b>Anvendte mængder, %</b>	<b>Eksempler på handels navne</b>
Stabilisator	Tetrakis[methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)hydrocinamat]methan	6683-19-8	3	1178	X	0,15 – 0,2	Irganox 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	9011-17-0	-	>7.000		0,01	
	Ethylen-vinylacetat copolymer		-			0,5	
	Fluoro elastomer / polyethylen blanding	0/9002-88-7	-			0,01	
	Phtalocyaninato(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	-	6.800		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	
	Silicumdioxid, amorf	112945-52-5	-		x	op til 25	
	Titanium dioxid	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	-			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	

**Tabel 4: Oversigt over anvendte additiver i PEX rør (Kilde DTC og MST).**

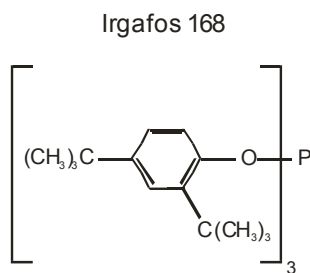
Funktion	Kemisk navn	CAS nr.	TDI (mg/kg/dag)	Molvægt (dalton)	Hyppigt an- vendt 1)	Anvendte mængder, %	Eksempler på handels navne	
Stabilisator	Tetrakis[methyl(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat]methan	6683-19-8	3	1.178	x	0,2	Irganox 1010	
	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	2082-79-3	0,1	531	x	> 0,1	Irganox 1076	
	1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-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-ODB-1	
	Pentaerythritol tris ester med 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl) propionsyre	84633-54-5	-			0,001		
	tert-Butylperoxid	110-05-4						
	Trimethylpropan trimethacrylat	3290-92-4						
	Hjælpestof	Vinyl acetat	108-05-4	0,2	86		0,5	

1) Stoffer som DTC har set i mere end 5 ansøgninger

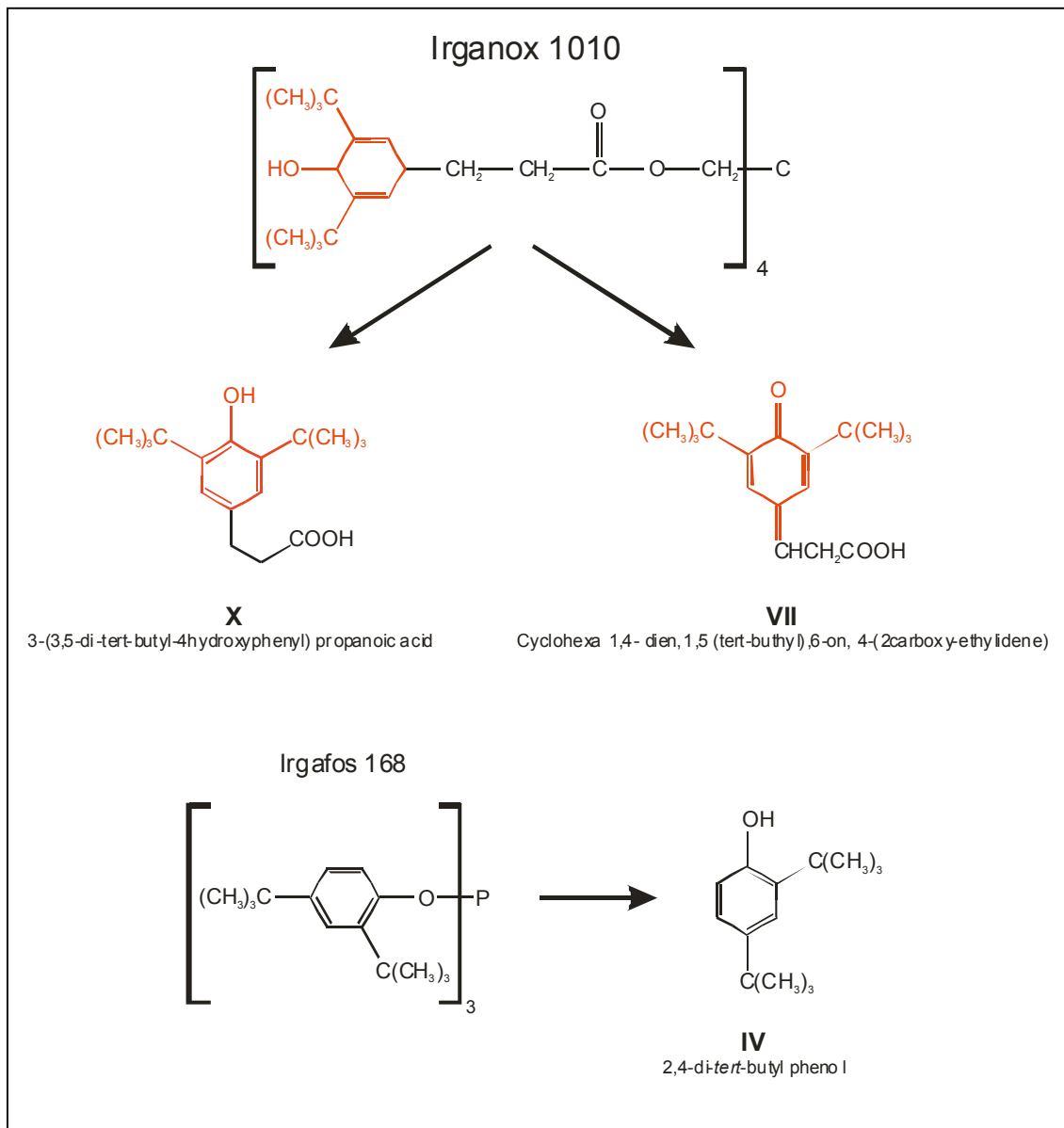
## Eksempler på antioxidanter med phenolgrupper



## Eksempel på trivalent phosphatholdig antioxidant



**Figur 2:** Strukturen af udvalgte antioxidanter.



**Figur 3:** Eksempler på nedbrydningsprodukter fra to antioxidanter.

## AFGIVELSE AF ORGANISKE STOFFER FRA DRIKKEVANDSRØR

### Afgivelse af organiske stoffer til vand fra PE-rør

#### *Modelberegninger af afsmitningen*

Mange eksperimentelle undersøgelser har vist at migration fra plast til omgivelserne er styret af forudsigelige fysiske processer. Ved vurderinger af om der kan ske en problematisk afsmitning fra emballager til fødevarer, anerkendes det i lovgivningen, at man kan anvende modelberegninger baseret på Fick's love for diffusion. For at beregningsresultaterne kan accepteres som dokumentation for at migrationsgrænserne er overholdt, skal modellen være "kalibreret" således at resultatet er mindst lige så højt, som det man ville opnå ved eksperimentel afprøvning i laboratoriet. Programmet "Migrate Lite 2001" er et kommercielt software, som kan anvendes til denne type "worst case" beregninger (Brandsch et al, 2002).

Danmarks Fødevarer- og Veterinærforskning har afprøvet dette beregningsværktøj til estimering af migrationen fra PE rør til drikkevand. Som model blev der taget udgangspunkt i rør af typen PE 80, (PEM) Trykklasse PN 10 -SDR 11 med ydre diameter på henholdsvis 32 og 50 mm og godstykkelser på hhv. 2,9 og 4,6 mm. Rørene er ifølge producenten fremstillet af PE med en densitet på 0,945 g/cm<sup>3</sup>. Der blev beregnet på 2 eksponeringsituationer 1) 23 °C i 3 døgn og 2) 10 °C i 3 døgn. Der beregnedes kun på hvad der svarer til "1. ekstraktion" i DS/EN 852-1, idet den stofmængde som migrerer i testperioden kun er en meget lille del af den samlede mængde additiv, der er tilstede i rørene (op til ca. 2000 mg/liter volumen). Som anvendte startkoncentrationer for additiverne i rørene blev der brugt værdier fra kolonnen "Anvendte mængder i %" i Tabel 3.

Kombinationen af en høj startkoncentration og en lav molvægt giver logisk nok den højeste migration. I nogle tilfælde er dette sammenfaldende med at stoffet har en lav TDI-værdi. Beregninger peger således på at der vil kunne ske en betydelig afsmitning af flere af de stoffer (eller mere lavmolekylære nedbrydningsprodukter herfra) som anvendes, set i relation til grænseværdierne i drikkevand.

Den beregnede migration er for flere af stofferne mange gang højere end den acceptable frigivelse af NVOC (som måles i forbindelse med DS-godkendelsen). Det vides dog samtidig at mange af de stoffer som der er regnet på er meget lidt vandopløselige, hvilket kommer i konflikt med en af modellens "worst case" udgangsindstillinger, som bygger på at fordelingen af additivet mellem plast og vand til tiden "uendelig" vil være 1000: 1. De opnåede, og formentlig for de fleste stoffers vedkommende urealistiske høje, værdier skyldes således, at den anvendte programpakke ikke uden en egentlig kalibrering af denne parameter, vil kunne anvendes til at simulere afsmitningen fra drikkevandsrør fremstillet af PE. En sådan kalibrering ligger uden for det arbejdsgruppen har haft ressourcer til, idet der ikke umiddelbart har kunnet fremskaffes realistiske data for dette fordelingsforhold.

Det skal understreges at det af lovgivning om plast til fødevarer fremgår, at modelberegninger som viser overskridelse af en migrationsgrænse ikke i sig selv kan tjene som "bevis", men skal verificeres ved eksperimentel prøvning.



### Laboratoriemålinger

Detaljeret information om en evt. afsmitning fra plastrør vil alene kunne fremskaffes fra den åbne videnskabelige litteratur. I 1985 offentliggjorde Anselem et al. en undersøgelse af afsmitningen fra vandledninger fremstillet af PE. Inden for de sidste par år er der fremkommet en række artikler (Brocca et al., 2002, Brocca et al., in rev. og Skjevraak et al., 2003), der undersøger afsmitningen af organiske stoffer fra PE-rør, som anvendes til vandforsyningsformål.

Brocca et al. har undersøgt to forskellige PEM rør (betegnet B; id 28 mm og D; id 25 mm jf. artiklen) og et PELM rør (C; id 31 mm); se tabel 5. Der er gennemført en udvaskningstest, som er modificeret i forhold til den metode, der anvendes i forbindelse med godkendelsesproceduren. Efter at rørene har været vasket én gang, er de fyldt med nyt vand, der har henstået i 7 dage ved 23 C. De specifikke organiske stoffer i vandfasen er analyseret ved en chloroform ekstraktion efterfulgt af en GC/MS analyse /identifikation.

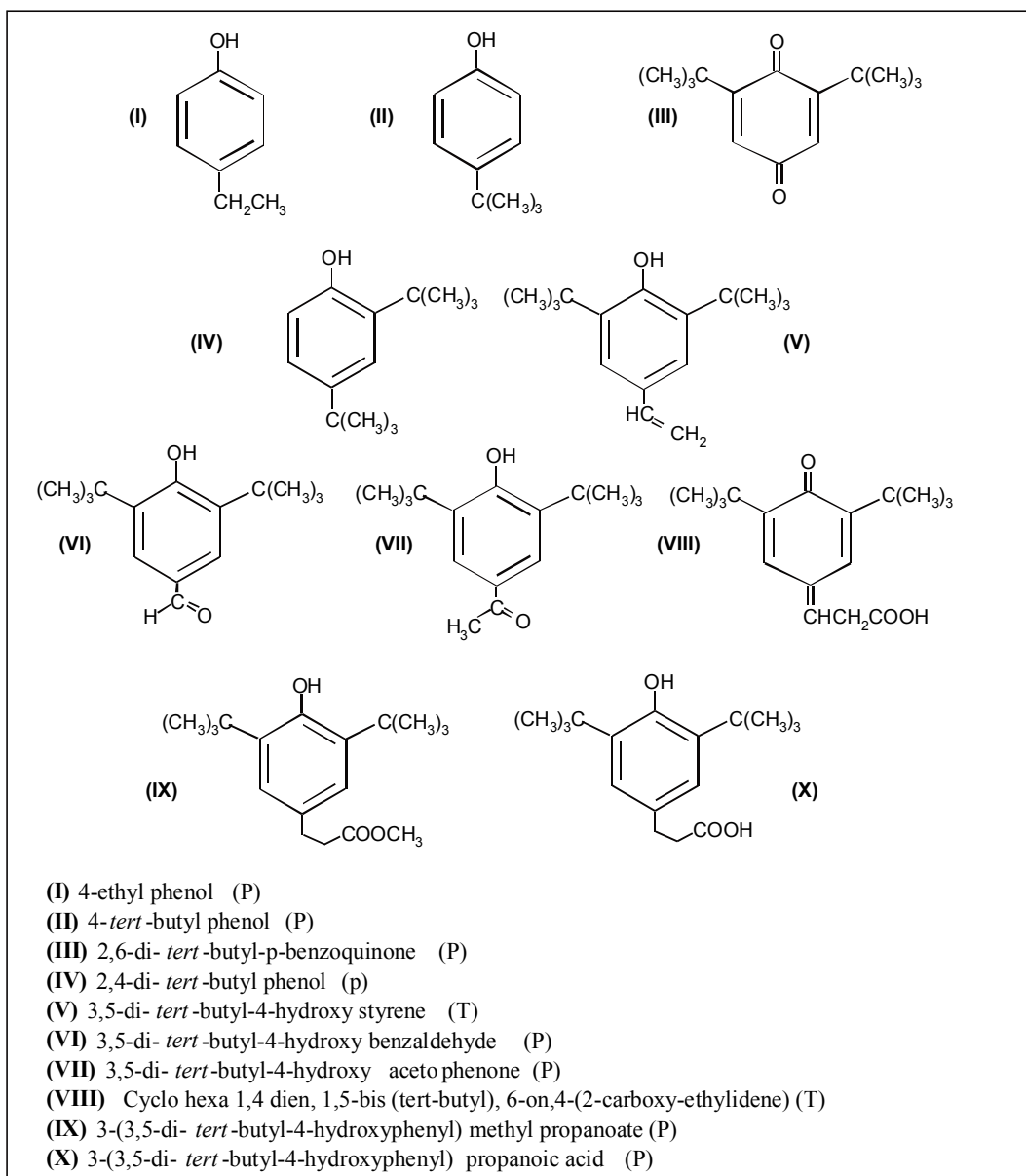
**Tabel 5:** Produktoplysninger for de undersøgte rør i Brocca et al., 2002.

<b>Rørtype</b>			
<b>A</b> PEX	<b>B</b> PEM	<b>C</b> PELM	<b>D</b> PEM
PEX 15 x 2.5 70/95°C 1MPa (SITAC 1422 SB059902)	PEM/A 32 x 2.0 PN 6.3 DS 2119 515379 98/38/2 404760	PELM/a 40 x 3,0 PN 10 DS 2119 (45 98)	PE-MD PN 10 PE 80 DS 2119 32 x 2.9 SDR 11,0-71-1005 39-98 1

GC/MS analysen indikerer, at der er mellem 20 og 30 stoffer i ekstraktet fra de undersøgte rør. Der er gennemført en identifikation af de 10 mest markante toppe.

Stofferne I, II og IV er i sig selv additiver, der kan være anvendt til rørene. De øvrige identificerede stoffer må med stor sandsynlighed antages at være nedbrydningsprodukter fra anvendte antioxidanter. De 5 af stofferne er alkylphenoler (V, VI, VII, IX og X), der vedrørende 2,4-di-tert-phenol delen svarer til de funktionelle grupper i de phenolholdige antioxidanter. Mens de to ketoner (III og VIII), med stor sandsynlighed tillige er nedbrydningsprodukter fra de samme stoffer. 2,4-di-tert-butyl-phenol (IV) forventes at være et nedbrydningsprodukt fra en trivalent fosphat antioxidant (Irgafos 168).

Det må derfor anses for sandsynligt, at disse stoffer er nedbrydningsprodukter fra de additiver, der er tilsat PE polymeren. Spørgsmålet er så på hvilket trin i processen de



**Figur 4:** Strukturen og navne på de 10 organiske stoffer der blev identificeret fra ekstraktet af 3 udvalgte PE-rør (kopi fra Brocca et al., 2002)..

dannes; er det som urenheder i selve de additiver der anvendes, er det under forarbejdningen fx under ekstruderingen som foregår ved 200-250 C, eller er det som følge af den løbende reaktion med ilt, at de dannes.

For at besvare disse spørgsmål har Brocca et al. undersøgt tre additiver (Irganox 1035, Irganox 1010 og Irganox 1076) samt det granulat, der er anvendt til rør B. De finder en række af de samme stoffer i selve additiverne og i granulatet, men undersøgelsen giver ikke et entydigt svar på, hvor dannelsen af nedbrydningsprodukterne sker.

Brocca et al. har efterfølgende kvantificeret indholdet af 10 identificerede stoffer i vand, som havde været i kontakt med de 3 PE rør.

**Table 5:** Koncentrationer ( $\mu\text{g/l}$ ) af de undersøgte organiske stoffer og total phenoler i vand efter 7 dages migrationstest ved 23 °C. Stofferne III og VIII er ikke phenoler. (Brocca et al., in rev.).

Stof	A (PEX)	B (PEM)	C (PEL)	D (PEM)	In situ (PEX)
	$\mu\text{g/l}$				
I	-	-	10,7	-	-
II	-	1,6	0,1	6,6	-
III	-	-	7,0	0,5	-
IV	-	4,0	-	162,9	-
V	-	0,4	0,6	0,3	3,9
VI	1,7	0,9	4,6	0,7	2,9
VII	6,6	0,8	3,2	1,7	1,9
VIII	320,9	9,3	538,5	311,0	36,1
IX	-	2,2	3,5	3,5	-
X	-	64,7	26,6	39,0	-
Total phenoler	8,3	74,6	49,3	214,7	8,7

Den målte koncentration i denne test, kan ikke direkte overføres til, hvad der vil findes i drikkevand, der distribueres gennem PE rør, men resultaterne peger på, at der kan være en uacceptabel afgivelse af udvalgte stoffer. I alle tre PE rør er det stoffet VIII der optræder i højeste koncentration. Der er meget markant forskel i koncentrationen i vandet fra de tre PE-rør. Denne keton-forbindelse vil ikke blive medanalyseret i DS-281. For stoffet VIII er der tale om en mulig overskridelse af den administrative sum-grænse for TOC på 300  $\mu\text{g/l}$

I samme undersøgelse er der gennemført en test over ca. 60 dage, hvor man har undersøgt afgivelse af organiske stoffer, målt med samleparameteren NVOC. Denne viser, at der sker en frigivelse over hele undersøgelsesperioden. Dette kunne peges på, at der sker en løbende frigivelse som følge af den løbende nedbrydning af antioxidanterne.

Skjevrak et al., 2003 undersøgte 7 forskellige fabrikater af HDPE rør (PN 10, PE50, 63 mm med en godstykkelse på 5,8 mm) for afgivelse af flygtige organiske stoffer (VOC). Undersøgelsen er gennemført som beskrevet i EN-1420-1, der i store træk svarer til den prøveprocedure, der anvendes i Danmark. Stofferne blev ekstraheret fra testvandet ved anvendelse af ”purge and trap”, efterfulgt af analyser og identifikation på GC/MS. Ved anvendelse af ”purge and trap” til ekstraktion, vil man kun få analyseret for lavmolekylære stoffer med begrænset vandopløselighed, idet metoden forudsætter at stofferne kan strippe ud af vandfasen.

Skjevrak et al., 2003 identificerer en lang række organiske stoffer, der grupperes i følgende 6 klasser:

- nedbrydningsprodukter fra antioxidanter,
- estere,
- aldehyder,
- ketoner,

- terpenoider og
- aromatiske hydrocarboner.

Det er nedbrydningsprodukter fra antioxidanter, der er de dominerende stoffer i de fleste prøver. Der er identificeret 3 stoffer inden for gruppen af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter, det er

- 2,4-di-tert-butyl-phenol (2,4-DTBP, IV),
- 2,6-di-tert-butyl benzoquinon (2,6-DTBQ, III) og
- 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT).

Indholdet af BHT i eluaterne var ikke signifikant over baggrundskoncentrationen hvorfor forfatterne ikke vurderer, at der sker en væsentlig afsmitning af dette stof. 2,6-DTBQ er som nævnt et muligt nedbrydningsprodukt fra phenolholdige antioxidanter, det forekom i relativt lave koncentrationer i de undersøgte eluater, mellem 0,06 og 0,6 µg/l. 2,4-DTBP er som tidligere nævnt et kendt nedbrydningsprodukt fra bl.a. Irgafos 168. 2,4-DTBP var det af de tre nedbrydningsprodukter, der forekom i højeste koncentration. I tabel 6 er der gengivet de bestemte koncentrationer.

I 2 ud af de 7 testede rør ses der kun en beskedent reduktion i den samlede koncentration af VOC mellem den første og tredje ekstraktion. Der er ingen signifikant forskel mellem koncentrationen af 2,4-DTBP i det 3. eluat fra de rør, som udviste den største afsmitning. Dette peger på at der vil ske et meget langsomt fald i udvaskningen, hvis der overhoved vil ske et fald over tid.

**Tabel 6:** Koncentrationen af 2,4-DTBP i eluatet fra udvasknings test af 7 forskellige PE-rør (Skjervak et al., 2003).

Rør nr.	Test 1	Test 2	Test 3	Total
	µg/l			
1	1,95	1,32	1,57	4,84
2	0,14	0,06	0,04	0,24
3	0,63	0,94	0,58	2,15
4	0,06	0,04	0,02	0,12
5	5,00	4,80	4,20	14,00
6	0,70	0,61	0,91	2,22
7	1,60	1,92	2,47	5,99

Der er en meget stor forskel i udvaskningen fra de 7 forskellige fabrikater af PE-rør, der er i størrelsen en faktor 100 til forskel mellem den højeste og den laveste koncentration. To fabrikater udviser en relativt lav afgivelse, koncentration i eluatet er i størrelsen 0,1 µg/l, mens 3 rør afgiver betydelige mængder, der resulterer i koncentrationer på 4-5 µg/l. 2,4-DTBP udgjorde mellem 1 % og 79 % af det målte indhold af VOC. DS-281 medtager ikke en række forbindelser, hvor substitutionen sidder i position 2,4 (fx 2,4-

dimethyl-phenol og *p*-tert-butyl-*o*-cresol), hvorfor det er yderst tvivlsomt, om 2,4-DTBP vil blive medanalyseret.

Påvirkningen af lugt er også undersøgt. Undersøgelserne er udført efter EN 1622, hvor påvirkning opgøres i TON (Threshold Odour Number), vurderingen går fra 0 til 5, hvor 0 er ingen påvirkning. Resultaterne viser, at kun et af fabrikaterne (nr. 6) ville kunne accepteres efter danske normer, de øvrige har for stor afgivelse af lugt stoffer.

Undersøgelserne fra Brocca et al. og Skjevraak et al. viser samstemmende, at der må formodes at ske en udvaskning af nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter, der er anvendt i plastmaterialet til PE-rørene. De identificerede stoffer er med stor sandsynlighed nedbrydningsprodukter fra de hyppigst anvendte antioxidanter. Forskellen i de stoffer som identificeres i de to undersøgelser, kan begrundes i forskellige analyse metoder, hvor Brocca anvender en væskeekstraktion, mens Skjevraak anvender en ”purge and trap” metode, som kun vil medtage de mindste nedbrydningsprodukter.

De beskrevne undersøgelser viser, at den anvendte analysemetode til bestemmelse af phenoler i eluatet i DS-godkendelsen ikke vil give et retvisende indtryk af den potentielle afsmitning af nedbrydningsprodukter fra antioxidanterne.

Undersøgelserne peger på, at der vil kunne ske en frigivelse af mange forskellige nedbrydningsprodukter, og de vil forekomme i meget forskellig koncentration mellem de forskellige fabrikater af rør. Selv i undersøgelsen af Skjevraak, hvor der er testet rør af samme type (PN10, PE50), ses der en meget markant forskel i afsmitningen. Begge undersøgelser påviser afgivelse af 2,4-DTBP.

### **Afgivelse af organiske stoffer til vand fra PEX-rør**

Både Brocca et al. og Skjevraak et al. har begge tillige undersøgt afsmitning fra PEX-rør. Henholdsvis et rør med indvendig diameter på 10 mm og 12 mm.

Brocca et al. identificerer tre nedbrydningsprodukter (VI, VII og VIII) fra antioxidanter. Ligesom ved PE-rørene er det stoffet VIII der afgives i de største koncentrationer. Afgivelsen ligger i samme størrelseorden som for de to PE-rør, der havde den største frigivelse af nedbrydningsprodukter, se tabel 5..

Skjevraak et al. finder at det alt dominerende stof, der afgives fra PEX er methyl-tert-butyl ether (MTBE), der er målt henholdsvis 33,5 µg/l og 5,0 µg/l i de to testede rør. Herudover er der identificeret tert-butanol, 4-butoxy phenol, 5-methyl-2-hexanon. Disse stoffer forekommer i koncentrationer op til 2,2 µg/l.

Herudover er der kvantificeret indhold af tert-butanol, 4-butoxy phenol, 5-methyl-2-hexanone, mesityl oxid og tert-butyl isobutyl ether.

For begge rør forekom der en uacceptabel afgivelse af lugtstoffer (TON  $\geq$ 5). Forekomsten af MTBE og andre iltholdige biprodukter vurderes at stamme fra processen med krydsbinding, der gennemføres med peroxid.

## Afgivelse af organiske stoffer til vand fra PVC-rør

Skjevraak et al. har medtaget to fabrikater af PVC-rør i deres undersøgelse. Der er identificeret et mindre antal VOC. De er identificeret som aldehyder (hexanal, octanal, nonanal og decanal). Hexanal og octanal forekom i meget lave koncentrationer, mens nonanal og decanal forekom i koncentrationer fra under detektionsgrænsen og op til 0,28 µg/l. Disse stoffer forekom i meget højere koncentrationer i det vaskevand, som havde været anvendt til at vaske rørene inden den egentlige test. Dette peger på, at disse stoffer sidder på rørenes overflade og hurtigt vil udvaskes.

Jones-Lepp et al., 2001 har undersøgt afgivelse af organiske tinforbindelser fra 2 fabrikater af PVC-rør. Diorganotin har en udbredt anvendelse som varme og UV stabilisator i hård PVC. Dibuthyltin (DBT) har vist sig at kunne have neurotoksiske effekter på celtekulturer ned til koncentrationer på 30 µg/l. Jones-Lepp et al. gennemførte 4 på hinanden efterfølgende ekstraktioner af rørene. Der gennemførtes en fast-fase ekstraktion af første prøve, og DBT identificeredes og kvantificeres efterfølgende på LC/MS. Koncentrationen af DBT lå mellem 0,4 og 1,3 µg/l. Forfatterne finder, at deres resultater ligger i samme niveau som to tidligere undersøgelser.

## Afgivelse af AOC

### *Mikrobiel vækst på polymerer i drikkevandssystemer*

Organiske stoffer afgivet fra polymere materialer kan ofte udnyttes af mikroorganismer som væksts substrat, hvilket giver risiko for eftervækst og biofilmdannelse i ledningsnettet. Dette er påvist i en del udenlandske undersøgelser.

En sådan bakterievækst har navnlig stor betydning i distributionssystemer som de danske, der ikke desinficeres. Bakterievækst er derfor undersøgt i 5 polymermaterialer: to PEM-materialer (sort og blå) og tre PVC-materialer (med henholdsvis bly-, zink/calcium- eller organiske stabilisatorer) (Corfitzen et al., 2002). Undersøgelsen var baseret på kontakt mellem testmaterialet og sterilt drikkevand i en ekstraktionsperiode, hvorefter testmaterialet blev fjernet og mængden af biotilgængeligt organisk stof blev målt som AOC (Assimiable Organic Carbon). Dvs. der blev målt hvor mange bakterier, der kunne vokse frem på det organiske stof i vandet. Undersøgelsen viste, at alle de undersøgte polymer-materialer afgav biotilgængeligt organisk stof. I og med der ikke har været kontakt mellem testmateriale og bakterier, er der altså i disse tilfælde ikke tale om biocorrosion, dvs., at bakterier angriber og nedbryder materialerne, men en passiv diffusion af stofferne ud i vandfasen. Undersøgelsen af et enkelt materiale viste også, at afgivelsen af organisk stof stort set var uændret i over 60 døgn.

Denne undersøgelse var baseret på en korttidstest, og det er naturligvis vanskeligt at overføre disse resultater til virkelighedens ledningsnet. De målte bakterie tilvækster kan omregnes til biotilgængeligt organisk stof og baseret på overflade/volumen-forholdet i testsystemet svarer afgivelsen på ét døgn til 1-3 µg/l AOC i dimensioner svarende til forsyningsledninger. Sammenlignes dette med AOC-indholdet i vand i afgang fra 9 danske vandværker (Jørgensen et al., 2002) er dette grupperet omkring 4-6 µg/l AOC og 20-39 µg/l AOC. Afgivelsen fra det polymere materiale vil have mindre betydning i

vand fra den sidste gruppe, men ved længere opholdstider (fx i forsyningsledninger til landlokaliteter eller i stillestående vand i en husinstallation over en weekend) vil afgivelserne kunne mere end fordoble vandets AOC-indhold i vand fra den første gruppe vandværker. Grænsen for biostabil vand ligger på ca. 10 µg/l. (van der Kooij, D. (1992). Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth. Journal of the American Water Works Association, vol. 84, no. 2, pp. 57-65).

Måling af mikrobiel vækst på polymermaterialer har i en længere årrække indgået som et led i godkendelsesprocedurerne i en række lande, fx England, Holland, Tyskland og Østrig der bruger hver sin test i denne godkendelse. Der er imidlertid i forbindelse med byggevarerdirektivet påbegyndt et fælles europæisk arbejde om EAS (European Acceptance Scheme), som fremover skal fastlægge godkendelsen af alle byggematerialer, der kommer i kontakt med drikkevand (Construction Products in contact with Drinking Water - CPDW). I denne forbindelse er der foreslået en ny fælles metode til at måle mikrobielvækst, baseret på vækst af bakterier i kontakt med testmaterialet og hvor denne vækst måles i form af ATP. Der er i øjeblikket ved at blive udarbejdet et metodeforslag i CEN.

Som led i udviklingen af denne metode er der udført et EU-forskningprojekt (van der Kooij et al., 2003) som pre-normativ forskning, dvs. at en række af forsøgsparametrene blev undersøgt, fx, kvalitet af testvand, effekt af vandudskiftning under inkuberingen, inkuberingstemperatur, ATP-målemetoden, samt metodens reproducerbarhed. Det blev konkluderet, at den foreslåede metode var lovende, selv om der udestår nogle enkelte optimeringer.

Der måles over 16 uger under semi-statiske forhold, dvs. at vandet udskiftes en gang om ugen. Der benyttes såvel negative kontroller (glas, rustfrit stål) som positive kontroller (PVC-P, dvs. blødgjort PVC). I projektet blev der undersøgt HDPE, Nitril-gummi, PVC-C, silikone og gummi. I forhold til de negative kontroller blev der ikke påvist noget vækstpotentiale på PVC-C, hvorimod de øvrige materialer resulterede i en signifikant højere bakterievækst end på de negative kontroller.

### **Sundhedsmæssig vurdering**

De foreliggende undersøgelser har påvist en række nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter, som er anvendt i PE rørene. De additiver der anvendes til plastrør til drikkevand adskiller sig ikke væsentligt fra de additiver, der anvendes til plast i kontakt med fødevarer, herunder emballager. Mens der for en række af additiverne er foretaget toksikologiske studier, er der kun meget få toksikologiske undersøgelser af de stoffer, der kan dannes ved nedbrydning.

Miljøstyrelsen har fået foretaget en foreløbig toksikologisk vurdering af et af de nedbrydningsprodukter, der er påvist i større koncentrationer - 2,4-di-tert-butylphenol (IV, 2,4-DTBP). Der foreligger kun få undersøgelser til at vurdere en sundhedsmæssigt baseret grænseværdi for stoffets tilstedeværelse i drikkevand. Den kritiske effekt af 2,4-DTBP er fundet som leverpåvirkning i form af forstørrelse af levercellerne. De foreløbige overvejelser peger i retning af et forslag om en grænseværdi for drikkevand fra en sundhedsmæssig synsvinkel bør ligge i størrelsesordenen 20 µg pr. liter drikkevand. Den omtalte leverpåvirkning ses også ved andre kemiske stoffer, der strukturelt ligner

2,4-di-tert-butylphenol, og hvor samme niveau for sundhedsmæssigt kvalitetskriterium forventes.

Med den nuværende toksikologiske viden vil et tilsvarende niveau for grænseværdi kunne fastlægges for de øvrige tert-butyl-phenoler. Da flere af stofferne tilsyneladende har samme kritiske effekt kan overvejes en sum-værdi, hvor de enkelte nedbrydningsprodukter tilsammen ikke overstiger niveauet for kvalitetskriteriet. Tilsvarende niveau eller højere er fastsat for stoffer der mistænkes for hormonforstyrrende effekter nonyl- og octylphenoler i drikkevand (drikkevandsbekendtgørelsen).

I eluatet fra den ene type rør (D) som Brocca undersøgte blev der målt en koncentration af 2,4-DTBP på 162 µg/l, og summen af phenoler blev bestemt til 214 µg/l. Samtidig hermed blev der bestemt den samme koncentration af ketoner. Dette peger på, at der muligvis vil kunne findes afsmitning under faktiske forhold, der er i samme størrelsesorden som de omtalte kvalitetsniveauer ud fra sundhedsmæssige overvejelser.

En afgivelse af organisk materiale i denne størrelsesorden vil kunne være kilde til mikrobiologisk vækst i røret. Ud fra et hygiejnisk synspunkt er afgivelse af organisk materiale i størrelsesordenen 300 µg/l derfor uønsket, uanset om dette ikke findes betænkeligt ud fra en toksikologisk vurdering. Selv om drikkevand i Danmark primært består af grundvand med et meget lavt potentiale for bakterievækst, vil der altid være naturlige bakterier til stede. Såvel disse som evt. uønskede bakterier vil have gode vækstbetingelser i et rørmateriale med høj afgivelse af organisk materiale som næringsstof.



## ARBEJDSGRUPPENS KONKLUSIONER

Arbejdsgruppen har bearbejdet problemstillingerne omkring afsmitning fra rør af plast til drikkevand og vurderer, at nærværende rapport synliggør den nuværende viden. Arbejdsgruppen har således konstateret:

- At kortlægningen af afsmitningen af specifikke organiske stoffer fra plastrør i det eksisterende distributionsnet er en meget kompleks opgave.
- Der foreligger ikke nogen national opgørelse over rørtyper anvendt til opbygningen af distributionsnettet for drikkevand. Det nuværende danske system er opbygget over 100 år. Gennem de sidste 40 år har der været anvendt plastmaterialer. Skønnet ud fra en opgørelse af de 78 største forsyninger, består ca. 50 % af distributionsnettet af PVC-rør og ca. 15 % af PE-rør.
- En egentlig kortlægning af de tilsætnings stoffer der indgår i fremstillingen af de PE-rør, der ligger i jorden i dag, er ikke mulig. For det første er recepturen til de anvendte plastmaterialer firmahemmeligheder, for det andet har sammensætningen ændret sig over tid, og for det tredje findes der kun få tilstrækkelig detaljerede registreringer af hvilke fabrikater, der har været anvendt. Der findes en fortegnelse over de mest anvendte antioxidanter.
- Det har ikke været muligt at finde publicerede feltundersøgelser af afsmitningen fra eksisterende PE-/PVC-/PEX-rør nationalt eller internationalt.
- Det har heller ikke været muligt at finde publicerede undersøgelser, som kunne give en større forståelse af de processer, der er styrende for afsmitningen af organiske stoffer fra drikkevandsrør af plast.
- Ud fra den foreliggende viden vil der kun ske en meget begrænset afsmitning fra forsyningsrør af PVC. Den foreliggende information peger på, at der vil kunne forekomme afsmitning af dibutyltin.
- De foreliggende laboratorieundersøgelser af afsmitningen fra PE-rør peger på, at der er en målbar afsmitning af nedbrydningsprodukter fra de anvendte antioxidanter. Undersøgelserne peger samtidig på, at der er en betydelig variation i såvel hvilke stoffer der afgives, som mængderne de afgives i, selv inden for samme type rør. Ud fra de foreliggende undersøgelser kan det ikke afvises, at denne afsmitning vil kunne foregå over hele rørens levetid. Ud fra litteraturen kan der identificeres 11 specifikke stoffer, der potentielt kan give afsmitning fra PE rør.
- En kortlægning af afsmitningen fra de eksisterende PE rør er kun mulig ved at gennemføre egentlige analyser på det eksisterende system.
- Selvom de anvendte antioxidanter måtte være godkendte til anvendelse i emballager til fødevarer, omfatter den sundhedsmæssige vurdering i denne forbindelse ofte ikke mulige nedbrydningsprodukter af stofferne.
- Der foreligger kun få undersøgelser, som vurderer de sundhedsmæssige konsekvenser af de miljøfremmede stoffer, der kan frigives til drikkevand. Der foreligger kun toksikologisk vurdering af ét af de 11 nedbrydningsprodukter, som er

påvist i testen af PE rørene. Denne vurdering peger på, at en grænseværdi for drikkevand vil komme til at ligge i størrelsesordenen 20 µg/l. Ud fra analog betragtning vurderer Miljøstyrelsen, at der vil gælde en tilsvarende grænseværdi for de øvrige påviste nedbrydningsprodukter. De påviste koncentrationer af nedbrydningsprodukter i eluatet i laboratorieforsøgene ligger for ét enkelt rør væsentligt over denne værdi, hvorfor det kan være relevant at klarlægge koncentrationen af nedbrydningsprodukter i det eksisterende ledningsnet.

- Den nuværende DS-certificering af PE-rør tager ikke højde for frigivelse af de specifikke nedbrydningsprodukter, da den anvendte metode til analyse af phenoler (DS281) ikke medtager alle disse stoffer.
- Såfremt man ved fremtidige godkendelser af PE og PVC rør ønsker en godkendelsesordning som medtager nedbrydningsprodukterne vil de være nødvendigt at indføre specifikke analyser som kan påvise de omtalte nedbrydningsprodukter.
- Det kan konstateres at der i dag ikke er lovkrav om, at vandforsyningerne skal anvende DS-mærkede plastrør til anlæg for produktion og distribution af drikkevand.
- Ud fra ønsket om at minimere potentialet for eftervækst (biofilm) i ledningssystemet, bør bidraget til AOC fra vandledninger være væsentligt under de 10 µg/l, som er den anbefalede grænse for biostabilt vand.
- Såfremt der ønskes mere viden om den faktiske afsmitning fra et repræsentativt udsnit af PE og PVC ledninger i det eksisterende vandledningsnet, samt PEX rør i eksisterende ejendomme, skal der gennemføres egentlige feltundersøgelser. I rapportens bilag 1 er beskrevet et forslag til sådanne feltundersøgelser.

## Bilag 1:

### FORSLAG TIL FELTMÅLING

Arbejdsgruppen finder ud fra det fremlagte materiale, at der er behov for at få undersøgt den faktiske afsmitning fra de plastrør, der har været anvendt i Danmark, og herunder hvorledes afsmitningen udvikler sig over tid. I det følgende er der angivet forslag til analysepakker for sådanne undersøgelser, samt principper for udvælgelse af repræsentative ledningsstrækninger.

#### Forslag til analysepakke

##### *PE rør*

Brocca et al. har identificeret og kvantificeret 10 nedbrydningsprodukter fra de antioxidanter der antages at være tilsat PE-rør. Skjevraak et al. har tilsvarende identificeret 3 stoffer og angivet koncentrationen af det, som forekom i højeste koncentration. To af disse stoffer er identiske med dem Brocca har påvist. På nuværende tidspunkt forligger der ikke information om andre relevante stoffer. Arbejdsgruppen anbefaler, at der som minimum skal analyseres for følgende 11 stoffer:

1. 4-ethyl phenol
2. 4-tert-butyl phenol
3. 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone
4. 2,4-di-tert-butyl phenol
5. 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy styrene
6. 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzaldehyde
7. 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy aceto phenone
8. Cyclo hexa 1,4 dien, 1,5-bis (tert-butyl ), 6-on, 4-(2-carboxy-ethylidene)
9. 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methyl propanoate
10. 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoic acid
11. 4-methyl-2,5-di-tert-butyl-phenol (BHT).

Det forventes, at disse stoffer vil kunne analyseres ved en ekstraktion med efterfølgende identifikation og kvantificering på GC/MS. Der ønskes en detektionsgrænse på 0,1 µg/l.

I forbindelse med undersøgelse bør det vurderes, om det er muligt at gennemføre en screening for beslægtede stoffer og eventuelt for selve antioxidanterne. En sådan screening vil kunne gennemføres ved anvendelse af både GC/MS og LC/MS.

Udover at gennemføre analyser for de specifikke stoffer anbefales det, at der analyseres for:

NVOC

AOC (Assimilerbar Organiske Carbon)

pthalater(udvalgte fx DEHP)

Udvidet drikkevandskontrol

De to første parametre kan i sig selv give et udtryk for, om der sker en frigivelse af organisk stof fra rørene. Begrundelse for at medtage pthalater er at kunne underbygge udsagnet om, at der ikke anvendes blødgørere i drikkevandsrør. Begrundelsen for at anbefale at gennemføre en udvidet drikkevandskontrol samtidig er at få beskrevet de aktuelle vandtyper og deres mikrobiologi.

### *PVC rør*

I forbindelse med arbejdsgruppens arbejder er der rejst mistanke om, at der sker en afsmittning af dibutyltin (DBT), derfor vil undersøgelsen primært rette sig om organiske tinforbindelser. Herudover

NVOC

AOC (Assimilerbar Organise Carbon)

pthalater(udvalgte fx DEHP)

Udvidet drikkevandskontrol

Ud fra den samme begrundelse som for PE rør. Alt efter prisen for analysen af nedbrydningsprodukterne fra antioxidanterne, bør det overvejes om disse skal medtages for PVC rør. Det bør overvejes evt. at gennemføre undersøgelsen for PE rør før undersøgelse af PVC rør.

### *PEX rør*

Det fremlagte materiale peger på, at der er anvendt de samme antioxidantter til PEX-rør som til PE-rør, hvorfor der anbefales at anvende den samme analysepakke, suppleret med følgende stoffer, som forventes kun at blive afgivet fra PEX-rør:

1. Methyl-tert-butyl ether (MTBE),
2. Tert-butanol
3. 4-Butoxy phenol
4. 5-methyl-2-hexanon

## **Forslag til principper for udvælgelse af ledningsstrækninger**

Formålet med feltmålingerne er at bestemme niveauet for afsmittning i de marginale forsyningsituationer på det eksisterende ledningsnet. Vandforsyningernes ledningsnet er udbygget over mange år og består normalt af flere årgange og flere typer af materialer, hvorfor der ved feltmålingerne søges lokaliteter med lav udbygningsgrad (fx nye udstykninger) og derfor små vandforbrug og måske kritiske opholdstider. De mere eks-

treme forsyningssituationer med meget lange ledninger til vandforsyning af enkelte forbrugere har ikke generel interesse.

### **Program for måling på PVC og PE ledningsanlæg**

Arbejdsgruppen anbefaler, at der udføres to måleprogrammer på eksisterende ledningsnet, dels et program for måling på ledningsnet i drift og dels et program for måling på udtagne ledningsstykker, som udføres på laboratorium. Alle målinger af afsmitningen bestemmes med et omfang iht. den anbefalede analysepakke. Resultaterne skal afrapporteres både som en koncentration i vandet og som en flux ud af rørene.

Ved fastlæggelse af måleprogram tages der udgangspunkt i de væsentlige faktorer som kan påvirke måleresultatet. Følgende viser en liste over disse faktorer.

1. Fabrikat: Recepturen og fremstillingsprocessen har indflydelse på afsmitningen i rørets levetid. Det anbefales at foretage målinger på 3 rørfabrikanters produkter. Rørene hvorfra prøverne udtages identificeres med hensyn til batch og licensnumre med henblik på fastlæggelse af oprindelsen.
2. Materialetype: Analysepakken er forskellig for PVC og PE. Det anbefales fortrinsvis at foretage målinger på rene PVC rørsystemer, og på rene PE systemer. Kombinerede PVC og PE rørsystemer udelades.
3. Alder: Materialets alder kan være afgørende for niveauet for afsmitningen. Det anbefales at udføre målinger for 2 aldersniveauer. For PVC måles på nye rør (< 1 år) og ca. 15 år gamle rør. For PE måles ligeledes på nye rør (< 1 år) og 3 år gamle rør.
4. Opholdstid: Kontakttiden mellem drikkevand og rørmateriale påvirker størrelsen af afsmitningen. På ledningsnet i drift tilrettelægges driftsforholdene således, at der måles på opholdstider fra 2-3 døgn. Prøveudtagning bør udtages efter en døgnperiode med lavt forbrug, hvorved vandets opholdstid i ledningsnettet har været længst mulig.
5. Overflade/volumen : Dette forhold øges og gøres derved mere kritisk ved de mindre rør dimensioner, hvorfor det anbefales at der for begge materialetyper måles på ledninger i mindre dimensioner - op til Ø110 mm.
6. Baggrunds niveau: Da analysepakken foreskriver måling af enkeltstoffer på lavt niveau anbefales, at der foretages samtidige prøveudtag ved afgang fra vandværket og ved indgang til ejendomsinstallationen. Derudover skal driftssituationen for vandværk og ledningsnet være defineret, således at det er samme vandtype målingerne foretages på.

Endvidere vurderes drikkevandets kemiske sammensætning at have interesse, hvorfor vandkvaliteten i de rørsystemer hvorpå der måles, bestemmes ved samtidig prøve med et omfang som en udvidet drikkevandskontrol.

Vandets temperatur i ledningsnettet varierer fra 8-12 graders celsius i 10 af årets måneder, medens der i juli og august måned kan forekomme temperaturer op til 18 graders

celsius. Temperaturen kan have indflydelse på afsmitningen, men begrundet ikke at der udtages prøver på 2 forskellige årstider. Prøverne søges udtaget i det varmeste halvår.

Arbejdsgruppen vurderer, at det er muligt, ved en rundspørge til vandforsyningerne, at finde ledningssystemer hvor fabrikat, materialetype, alder, opholds tid samt dimension er kendte parametre, således at der kan udføres målinger på ledningsanlæg i drift.

Eksempel på måling på et PVC rør system fra een rør fabrikant.

1. Prøve udtaget i et udstykningsområde på et PVC rørsystem med en alder på 0-1 år med dimensionen op til Ø110 mm efter en opholdstid på 2-3 døgn, udtaget i de varmeste 6 mdr. af året. Omfang iht. analysepakken
2. En samtidig prøve udtaget ved afgang fra vandværk. Omfang iht. analysepakken
3. ( Hvis det er muligt i samme system) Prøve udtages i udstykningsområde på et PVC rørsystem med en alder på ca. 15 år med en dimension op til Ø110 efter en opholdstid på 2-3 døgn, udtaget i de varmeste 6 mdr. af året. Omfang iht. analysepakken.

Under forudsætning af at prøven iht. pkt. 3 kan udtages i samme ledningssystem vil der blive tale om 3 prøver med et omfang som analysepakken og 1 prøve med et omfang som udvidet drikkevandskontrol pr. fabrikat og pr. rør type. Er det ikke muligt at udtage prøven i samme ledningssystem vil det være nødvendigt at udtage i alt 4 prøver pr. fabrikat pr. rør type med et omfang iht. analysepakken.

Det er arbejdsgruppens anbefaling, at der for hver fabrikant foretages dobbelt prøver på såvel PVC som PE, samt at der for begge materialetyper bestemmes værdier ved to forskellige aldre af ledningsnettet, hvilket medfører 12 ( 16 ) prøver per fabrikant med et omfang iht. analysepakken.

Der vil således for de 3 fabrikater blive tale om i alt 36 ( 48 ) prøver for ledningsanlæg i drift.

Efter at det anbefalede måleprogram er udført på de udvalgte ledningsanlæg anbefales det at der fra de samme ledningsanlæg udtages ledningsstykker til test på laboratorium.

Testen på laboratoriet udføres efter metode DS/EN 1268-1 med et prøveomfang svarende til den anbefalede analysepakke.

Prøveprogrammet for udtagne ledningsstykker vil komme til at omfatte 4 bestemmelser fra hver af de 3 leverandører svarende til i alt 12 bestemmelser.

### **Program for feltmåling på PEX rør i bygningsinstallationer.**

Med baggrund i resultaterne fra Brocca et al. og Skjevraak et al.'s undersøgelser anbefaler arbejdsgruppen at der gennemføres feltmålinger for afsmitningen fra PEX rør til drikkevandet i enkelte danske ejendomme, hvor dette rør materiale er anvendt til koldvandsinstallationen.

Feltmålingerne udføres med et omfang og efter en metode som beskrevet under den anbefalede analysepakke for PEX rør.

Opholdstiden i ejendommenes installationer varierer betydeligt. I forbindelse med EU-arbejdet antager man en worst-case situation på 12 timer i installationer. Vandtypen vurderes ikke at have den store indflydelse på migrationen fra PEX rør.

Det er primært PEX-a og PEX-c der er godkendt til drikkevandsbrug i Danmark. I ETA-Danmarks A/S oversigt over gældende VA-godkendelser for PEX rør fremgår, at der findes 12 godkendte PEX/a1 produkter fra 10 forskellige producenter samt at der findes 20 godkendte PEX-/bygning produkter fra 12 forskellige producenter.

På baggrund af det store antal produkter og producenter af PEX rør anbefaler arbejdsgruppen at der inddrages personer med kendskab til dette marked i udarbejdelsen af det endelige program for feltmåling på PEX rør i bygningsinstallationer. De bør grundlæggende følge de principper som er fremlagt ved måling på plastrør i vandforsyningernes distributionsnet.

## LITTERATUR:

- Anselme, C., N'Guyen., K., Bruchet, A. & Mallevalle (1985): Can polyethylene pipes impart odors in drinking water?. *Environmental Technology Letters*, vol. 6. pp. 477-488.
- Arvin, E., Brocca, D. & Mosbæk, H. (2000): Afgivelse af organiske additiver fra rør af polyethylen til drikkevand. In: NVK-2000. 2. Nordiske vandforsyningskonference. Drikkevandets kvalitet, pp. 57-62. Danske Vandværkers Forening, Århus.
- Arvin, E., Brocca, D. & Mosbæk, H. (2001a): Forurening af drikkevand fra plastrør. *Dansk Kemi*, 82, (Tillæg 3), 3-4.
- Arvin, E., Brocca, D. & Mosbæk, H. (2001b): Forurening af drikkevand fra plastrør. *VVS*, 38, 8-20.
- Brandsch J., Mercea P., Rütter M., Tosa V. & Piringer O. (2002): Migration modelling as a tool for quality assurance in food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 19, supplement, 29-41.
- Brocca, D., Arvin, E. & Mosbæk, H. (2000): Migration of organic additives from polyethylene pipelines into drinking water. In: 1st World Water Congress of the International Water Association, Paris, 3-7 July, 2000. CD-ROM, AGHTM, Paris.
- Brocca, D., Arvin, E. & Mosbæk, H. (2002): Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Research*, 36, 3675-3680.
- Brocca, D., Arvin, E. & Mosbæk, H. (in rev.): Quantification of organic compounds being released from polyethylene pipelines into drinking water. *Environmental Science and Technology*, (in rev.).
- Corfitzen, C.B., Albrechtsen, H.-J., Arvin, E., Jørgensen, C. & Boe-Hansen, R., (2002): Afgivelse af organisk stof fra polymere materialer - mikrobiel vækst. *Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt*, 718, 1-154.  
<http://www.mst.dk/udgiv/Publikationer/2002/87-7972-243-1/pdf/87-7972-243-8.PDF>
- Jones-Lepp, T. L., Varner, K.E. & Hilton, B.A. (2001): Speciation and detection of organotins from PVC pipe by micro-liquid chromatography-electrospray-ion trap mass spectrometry. *Applied Organometallic Chemistry* 2001;15, 933-938.
- Jørgensen, C., R. Boe-Hansen, E. Arvin, H.-J. Albrechtsen & C.B. Corfitzen (2002): Undersøgelse af bakterieantal og eftervækstpotentiale i vandværksvand. (Investigation of the ability of various drinking water types to sustain microbial growth, in Danish). *Miljøstyrelsen, København. Miljøprojekt*, 719., 1-87.  
<http://www.mst.dk/udgiv/Publikationer/2002/87-7972-246-6/pdf/87-7972-247-4.PDF>
- van der Kooij, D., H.-J. Albrechtsen, C.B. Corfitzen, J. Ashworth, I. Parry, F. Enkiri, B. Hamsch, C. Hametner, R. Kloiber, H.R. Veenendaal, D. Verhamme, & E.J. Hoekstra. (2003): Assessment of the microbial growth support potential of



- products in contact with drinking water. CPDW project. Development of a **harmonized** test to be used in the European Acceptance Scheme concerning CPDW. (Construction Products in contact with Drinking Water). European Commission. EUR 20832 EN
- Kiwa (1994): Guideline quality of materials and chemicals for drinking water supplies. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Netherlands.
- Miljøministeriet (2001): Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. BEK nr. 871 af 21/09/2001
- Rådets direktiv 98/83/EF af 3. november 1998 om kvaliteten af drikkevand
- SANCO D3/LR (2003): Synoptic Document" Provisional list of monomers and additives notified to european commission as substances which may be used in the manufacture of plastics intended to come into contact with foodstuffs (July 2003)
- Skjevrak, 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 (2003) 1912–1920
- WHO: Guidelines for drinking-water quality, 2nd edition, 1996