



### Delrapport

Simulering af migration i eksperimenter og vandbaner

Knud Dideriksen<sup>1</sup>, Sachin Karan<sup>1</sup>, Lone T. Karlby<sup>2</sup> og Per S. Rosshaug<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GUES, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland og <sup>2</sup> HOFOR A/S.

Denne delrapport er udarbejdet som en del af VUDP-projektet: *Bedre vandkvalitet til forbrugerne* (ID 3404.2018). Projektet er udført i perioden november 2018 til december 2021 med støtte fra VUDP (Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram). Projektet er et samarbejde mellem 3Vands partnere: HOFOR A/S, Aarhus Vand og VandCenter Syd, samt forskningsinstitutionerne: GEUS (De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland), KU PLEN, Institut for Plante og Miljøvidenskab på Københavns Universitet og DTU Sustain, Institut for Miljø- og Ressourceteknologi på Danmarks Tekniske Universitet.

Forskning udført med finansiel støtte fra Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram (VUDP-Projekt ID 4304.2018), Dansk Vand- og Spildevandsforening, DANVA.



# Simulering af migration i eksperimenter og vandbaner

## Bilag 3

Bidragere fra GEUS: Knud Dideriksen og Sachin Karan Bidragere fra HOFOR: Lone Tolstrup Karlby og Per Sand Rosshaug

GEUS

DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER FOR DANMARK OG GRØNLAND

#### Simulering af migration i eksperimenter og vandbaner

#### INTRODUKTION

Intentionen med simuleringsaktiviteterne i Arbejdspakke 3 var at omsætte stofmigration for tilsætningsstoffer i plastik bestemt i forsøg til migrationsrater i vandbaner for at vurdere i hvilken grad vandkvalitet kunne påvirkes af stoffrigivelse fra HDPE rør. Til dette mål opsattes modeller til simulering af 1) migrationsforsøg for at udlede parametre for migration fra HDPE rør og 2) af rørføring i vandbaner for at estimere hvilke koncentrationer frigivelse af tilsætningsstoffer ville give anledning til. På grund af en række uheldige omstændigheder resulterede den empiriske del af projektet ikke i tilstrækkelige mængder kvantitativt data, der tillod kalibrering af migrationsrater, hvilket udelukkede meningsfuld modellering af stoffrigivelse fra rør til vandbaner. I denne rapport beskrives således blot de udviklede modeller og de simuleringer, der udførtes for at teste modellernes integritet og brugbarhed, så de ville have været klar til brug.

#### METODER TIL SIMULERING AF MIGRATION

Der er bred enighed om at bevægelse af substanser i plastik sker ved diffusion (se f.eks. Begley et al., 2005 og referencer deri). Tilsvarende forventer vi at diffusion vil være den dominerende proces i stillestående vand og i laminart strømmende vand vinkelret på strømningsretning. Hvis substansen er uladet og dens koncentration i mediet er relativ lav, vil netto massoverførsel via diffusion oftest følge Ficks love:

$$J_{i,m} = -D_{i,m} \nabla_{C_{i,m}} \quad , \tag{1}$$

og:

$$\frac{\partial c_{i,m}}{\partial t} = D_{i,m} \, \nabla^2_{C_{i,m}}.$$
(2)

Her henfører *i* til identiteten af den diffunderende substans og *m* til fasen, hvor igennem diffusion foregår, henholdsvis plastik (*p*) og vand (*v*). *J* henfører til flux (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>); *D* til diffusion koefficient (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>); og *C* til koncentration (mol m<sup>-3</sup>).

Udover masseoverførslen i plastik og vand overskrider substanserne også kontaktfladen mellem de to faser. Fordi substanser har forskellig affinitet for vand og plastik, udgør kontaktfladen en diskontinuitet i koncentration, der oftest repræsenteres med en fordelingskoefficient,  $K_{Di}$ , der beskriver koncentrationsforskelle over kontaktfladen ( $C_{KF i,m}$ ):

$$K_{D_i} = \frac{C_{KF\,i,p}}{C_{KF\,i,w}} \tag{3}$$

Kombineret tillader disse ligninger beregning af den masseoverførsel, der forekommer i et simpelt system, hvor substanser ikke produceres eller forbruges som følge af reaktioner, osv. Figur 1 giver en skematisk repræsentation af modellen. Udførsel af beregningerne kræver at  $D_p$ ,  $D_v$  og  $K_{Di}$  er kendt og at den rumlig fordeling af substanser er givet. Nylige studier præsenterer målte værdier for  $D_p$  and  $K_D$  for en række substanser og kalibrerede beregningsmetoder for at estimere værdierne for andre stoffer (Mercea et al., 2018 og 2019).



Figur 1. Skematisk præsentation af modellen i 1D

Til beregningerne baseret på ligning 1-3 brugtes programmet Comsol multiphysics version 5.5. Programmet er baseret på Finit element metode (FEM) og er for nyligt demonstreret velegnet til simulering af migration af antioxidanter fra PEX rør, inklusive deres reaktioner (Holder et al., 2019). Begyndelseskoncentrationen af substanserne i plastik,  $C_{i,p}(0)$ , blev antaget at være uniform, baseret på resultater fra Denberg et al. (2009). I vores simuleringer har vi benyttet målte værdier for  $D_p$ ,  $D_v$  og  $K_{Di}$  hvor muligt og estimeret de resterende værdier ved at benytte proceduren givet i Mercea et al. (2018 og 2019; for "best fit") samt vandopløselighed fra Mercea et al. (2019) eller fra EPI-suite (v4.11). For estimering af diffusion i vand,  $D_w$ , har vi benyttet den veletablerede metode givet i Wilke og Chang (1955). Tabel 1 viser værdierne brugt i vores beregninger for migrationsforsøg.

		KD		D <sub>v</sub> (x10 <sup>-10</sup> m²/s)		D <sub>p</sub> (x10 <sup>-15</sup> m <sup>2</sup> /s)	
Navn	Forkortelse	23 °C	37 °C	23 °C	37 °C	23 °C	37 °C
2,4-Di-tert-butylphenol	2,4DTBP	302	336	5.4.	7.6	0.38	4.1
2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6- bis(1,1-dimethylethyl)-	2,5CDBDM	157	121	5.5	7.7.	1.5	9.7
3,5-di-tert-Butyl-4- hydroxyacetophenon	3,5DTBHA	34	26	5.0.	7.0.	0.67	4.8
3,5-di-tert-Butyl-4- hydroxybenzaldehyd	3,5DTBHB	233	179	5.2.	7.3.	0.11	1.3
3,5-di-tert-Butyl-4- hydroxyphenylpropionsyre	3,5DTBHPA	93	71	4.7.	6.6.	0.30	2.4
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca- 6,9-dien-2,8-dion	7,9DTBODDD	573	443	4.9.	6.9.	0.32	2.5
Benzenpropansyre, 3,5-bis(1,1- dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	ВР	528	408	4.6.	6.5.	0.21	1.7
Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	P2,6DM	839	650	5.4.	7.6.	2.3	14
Phenol, m-tert-butyl-	РТВ	3.1	2.4	6.8.	9.5.	15	77

#### Detaljer for simulering af migrationseksperimenter. Vores simuleringer af

migrationseksperimenter blev foretaget med en geometri med 1D aksial symmetri for intakte rør (med de faktiske rørdimensioner) og en celle størrelse varierende fra 10 nm ved plastik-vand kontaktfladen til 340 µm længst fra kontaktfladen (se skitser af geometri i Figur 2). Dette gav en model med 2241 celler. For forsøg med trevlet plastikrør blev simuleringerne udført i 2D geometri. I disser simuleringer blev spånerne forsimplet til en række parallelle plader med en tykkelse på 1 mm og en højde på 5 cm. Hver plade var adskilt af 4 mm vand. Området under plastikpladerne indeholdt 7,5 cm vand. Denne formulering af systemet repræsenterer en 3D geometri med et forhold mellem overflade og vandvolumen på 17.5 dm<sup>-1</sup>. I simuleringerne brugtes celler med en bredde vinkelret på kontaktfladen fra 10 nm til 250 µm langt fra kontaktfladen og en længde på 250 µm. Dette gav 42362 celler i alt. Denne repræsentation af spånerne er naturligvis simplificeret, men tillader os at fange flere aspekter af forsøget: 1) at vandet i toppen af forsøget indeholdt alt plastik samt en betragtelig mængde vand, og 2) at plastikken havde meget højere overfladeareal. Dette ville lede til højere frigivelseshastigheder samt længere diffusionsdistancer.



Figur 2. Skematisk repræsentation af typen af geometri og forenklinger.

Migrationseksperimenter kan være udført på forskellig vis men består oftest af en række trin med skylning og henstand efterfulgt af prøvetagning. Flertallet af vores beregninger simulerer accelererede forsøg udført på DTU, hvor proceduren bestod af: i) 1 times skylning, ii) 24 timers vandfyldt henstand ved 23 °C efterfulgt af prøvetagning (migrationstrin 1), iii) 1 times skylning og 2 minutters vask, iv) 72 timers vandfyldt henstand ved 37 °C efterfulgt af prøvetagning (migrationstrin 2) og v) 168 timers vandfyldt henstand ved 37 °C efterfulgt af prøvetagning (migrationstrin 3). En række simuleringer blev også udført for den typisk anvendt standard metode, hvor migrationstrin 2 og 3 blev erstattet af en række migrationstrin med en temperatur på 23 °C og længde på 72 timer. Alle trin i migrationseksperimenterne var inkluderet i vores

beregninger. Skylning, og vask blev simuleret ved introduktion af en reaktion i vandvasen med rate R (mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) for at bringe koncentrationen af substanser i vandfasen tæt på nul for disse trin:

Figur 3. Skematisk repræsentation af model for vandbaner.

Detaljer for simulering af stoffrigivelse fra rør i vandbaner. Simulering af frigivelse af stoffet 2,4-ditert-butylphenol fra HDPE rør i vandbaner blev baseret på nylagte rør i Herlev Nord, hvor projektet udførte en analysekampagnen. I beregningerne simuleredes de første 100 m af rørføringen indtil brandhanen hvor prøver udtoges (skematisk repræsentation givet i Fig. 3). Indløbsmængde og dens døgnvariation ved blev estimeret fra den gennemsnitlige vandføring i området (Figur 4). Dette gav anledning til strømningshastigheder op til ca. 0.04 m/s, udtrykt som gennemsnit gennem hele rørets areal. Disse strømningshastigheder svarer til Reynolds tal på 300-2600, hvilket betyder at strømningen overvejende er laminar, men at overgangsregionen til turbulent strømning nås i de relativt korte perioder med højest vandstrømning. I vores simuleringer har vi antaget at strømningen udelukkende er laminar. Dette betyder at strømningshastighed, *u*, varierer som funktion af afstand fra rørets overflade, her udtrykt som afstand fra centrum af røret (*r*) i forhold til rørets radius (*R*) og multipliceret med det dobbelte af den gennemsnitlige hastighed (*V<sub>GS</sub>*):

$$u(r) = 2V_{GS} \left[ 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \right]$$
(5)

Denne sammenhæng giver anledning til en hastighedsprofil som funktion af radius vist i Figur 4C, der blev implementeret i beregningerne. Rørføringen i Herlev Nord forsyner 32 forbrugere. For at redegøre for betydningen af deres forbrug for strømningshastigheder i røret antoges det at hver forbruger brugte 1/32 del af den forsynede vandmængde og at udtagene til forbruger var ligeligt fordelt gennem røret. Dette medførte en nedsættelse af strømningshastighed langs rørets akse givet i Figur 4B. Bemærk at forbrugere befinder sig nedstrøms fra brandhanen ved 100 m, hvilket bevirker at strømningen er væsentlig større end for den sidste forbruger på strengen.

I vores beregninger har vi antaget at transport i vandfasen langs rørets akse udelukkende tilskrives vandstrømning. Givet vandstrømningens hastighed i forhold til transporthastigheder via diffusion,

ville denne antagelse i mærkbart påvirke resultater. Desuden har vi antaget at transport vinkelret på rørets akse udelukkende forekommer via diffusion. I vores beregninger har vi således negligeret at strømningshastigheder når overgangsregionen mellem laminar og turbulent strømning, hvilket kunne give anledning til en yderligere, strømningsbaseret komponent i transport vinkelret på aksen. For at kompensere for denne mangel har vi benyttet en svagt forhøjet D<sub>v</sub> på 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s. Herudover er brugt parametre for 10 °C for *2,4-di-tert-butylphenol*, hvor K<sub>D</sub> = 270 og D<sub>p</sub> = 3.4 x 10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>/s baseret på Mercea et al. (2018 og 2019).

Beregningerne blev udført således at de simulerede den faktiske indkørselsprocedure efter rørlægning, der bestod af 3 døgns vandstrømning med udskiftning af 1 rørvolumen per døgn efterfulgt af 2 døgns stilstand (efterhvilken en prøve udtogs til analyse). Herefter antoges vandstrømningen for hvert døgn i et år at være som givet i Figur 4B. Beregningerne blev udført i 2D med aksial symmetri havende rektangulære celler af en størrelse varierende fra 50 nm nær plastik-vand overfladen til 1 mm i centrum af røret. Højden på cellerne var 10 cm. Dette gav ~200.000 celler i alt. Test udført for kortere simulerede tidsrum med ændrede celledimensioner (± faktor 10) gav ikke anledning til væsentlig anderledes resultater.



Figur 4. A) Estimeret døgnvariation i vandføring ved indløb i Herlev Nord. Venstre y-akse angiver vandmængde, og højre y-akse, den gennemsnitlige strømningshastighed. B) Relativ nedsættelse i strømningshastighed langs rørets akse som resultat af udtag til forbruger. C) Profil for strømningshastighed vinkelret på rørets akse forventet for laminar strømning.

#### **RESULTATER og DISKUSSION**

#### Indledende test af simulerede migrationsforsøg

For at sikre os at vores modellerede resultater ikke var åbenlyst fejlagtige, udførtes en række simuleringer. 1) Test med mindre celle størrelse gav tilsvarende resultater, hvilket tyder på at celledensiteten var tilstrækkelig. 2) Simuleringer viste at resultater for 1D og 2D simulationer var sammenfaldne med simulation i 2D og 3D, hvilket indikerer at reduceringen i dimension ikke påvirker udfald betydeligt. 3) Endvidere kunne simuleringer med 1D geometri reproducere den målte og beregnede tidsudvikling i koncentration i eksperimenter rapporteret i Mercea et al. (2018), når de blev udført med værdierne for  $D_p$  og  $K_D$  givet i Mercea et al. (2018 og 2019). 4) Test af usikkerheder i den estimerede  $D_v$  indenfor realistiske afvigelser gave resultater indenfor ±20%. Alt dette peger på at vores simuleringer tillader rimeligt retvisende beregning af masseoverførsel i migrationseksperimenter i det omfang antagelser er korrekte og geometri er veletableret.

#### Simulering af migrationsforsøg

For det første viste simulationer at den beregnede gennemsnitlige koncentration af en given substans i vandfasen i slutningen af et migrationstrin ( $C_{i,v}(slut)$ ) var proportional med begyndelseskoncentrationen af substansen i plastik ( $C_{i,p}(0)$ ). Dette gjaldt begge geometrier og alle simulerede substanser. Dette viser at resultater for en given substans er selvlignende (self-similar) i forhold til begyndelseskoncentration og betyder at den relative koncentration ved slutningen af et migrationstrin,  $C_{i,v}(slut)/C_{i,p}(0)$ , er uafhængig af  $C_{i,p}(0)$ . Således vil koncentrationer af substanser i simulering af migrationsforsøg herefter angives som normaliseret med begyndelseskoncentrationen i plastik. Endvidere betyder resultaterne at simulerede relative udviklinger kan sammenlignes med målt relativ udvikling.

Figur 5A viser de simulerede koncentrationer af substanser i vandfasen ved de tre migrationstrin udtrykt i relative termer,  $C_{i,v}(\operatorname{slut})/C_{i,p}(0)$ . Kurveformen for den normaliserede koncentration,  $C_{i,v}(\operatorname{slut})/C_{i,p}(0)$ , for migrationstrinene er meget ensartede. Forskellige i D<sub>v</sub>, D<sub>p</sub> og K<sub>D</sub> giver sig således primært udtryk som en forskydning i koncentration for alle trin. De relative koncentrationer spænder over en størrelsesorden og for den mest mobile substans, *phenol, m-tert butyl*, er en betragtelig mængde migreret fra plastik, således at dem simulerede koncentration i vandfasen er over 1% af den i plastik (volumenbaseret). *Phenol, m-tert butyl* besidder lav K<sub>D</sub> værdi (høj vandopløselighed) og høj D<sub>p</sub>; for stoffer med sådanne karakteristik forudser simulationerne at migration vil være ekstensiv. For de fleste stoffer giver den simulerede migrationen dog ikke anledning til betydelig forarmelse af stoffet i plastikfasen; typisk er den overfladenære region med nedsat koncentration omtrent 100-200 µm dyb (eksempel i Fig. 5B).



Figur 5. A) Simuleret slutkoncentration af substanser i accelererede migrationseksperimenter for HDPE Rør 1 givet relativt til begyndelseskoncentration i plastik, C<sub>i,v</sub>(slut)/ C<sub>i,p</sub>(0). B-E) Koncentrationsprofiler for *3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon* efter tredje migrationstrin for 2D simuleringer i A) vand og B) plastik og for 1D aksi-symmetriske simulering af HDPE Rør 1 i C) vand og D) plastik. Farvebar er givet øverst i Figur B og C.

#### Sammenligning af resultater fra non-target analyser og simulering

Absolutte koncentrationer kan ikke udledes af non-target målinger, hvilket udelukker bestemmelse af migrationshastigheder. Derimod kan typen af korrelation mellem målte koncentrationer af substanser give information om migranters opførsel ved sammenligning mellem den simulerede. I vores behandling af data til dette formål har vi antaget at for en given substans, i, vil dens koncentration [i] være lineært korreleret med den målte baggrundskorrigerede intensitet gennem følsomhedsfaktoren a<sub>i</sub>:

$$[i] = a_i * I_i$$
,

og for substans j:

$$[j] = a_j * I_j.$$
 (2)

Endvidere antager vi, at daglige variationer eksisterer for værdierne for  $a_i$  og  $a_j$ , men at ændringer påvirker parameterværdierne ligeligt, således at  $a_i/a_j$  vil være konstant under målingen af alle prøver fra et eksperiment og tage værdien  $\alpha$ . Dette betyder at ændringer af relative koncentrationer kan sammenlignes fra de målte intensiteter for forskellige migrationstrin:

$$[i]/[j] = a_i/a_j * I_i/I_j = \alpha * I_i/I_j$$
(3)

Baseret på denne sammenhæng, forventes at en lineær korrelationsanalyse vil afsløre i hvilken grad koncentrationer er korrelerede, hvilket kunne give information om migrationsopførselen for substanserne i sig selv. Endvidere vil sammenligning af korrelationerne med dem fra simulering afsløre om den målte relative frigørelse svarer til det teoretisk forventede.

Figur 6 viser korrelationsmatricer for et begrænset udsnit af substanser, der udviser de mest signifikante resultater i forhold til variation i blankværdier. Matricerne er for de to eksperimenter udført med intakte rør og de fire eksperimenter udført med trevlede rør. Eksempler på den underliggende data for korrelationerne er givet i Figur 6B-E (oprindelse markeret på matricer). Det er tydeligt at positiv korrelation eksisterer for nogle stoffer (f.eks. *3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon, 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyd* og *Benzenpropansyre, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester,*) og for tre eksperimenter mellem *2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-* og *7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion.* På den anden side er det også klart at korrelationer ofte er forskellige i forsøgene for mange af stofferne og at nogle stoffer udviser ringe korrelation (f.eks. *3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon og 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-*). For Rør 4, eksistere stærk negativ korrelation mellem *2,4-Di-tert-butylphenol* og alle andre substanser.

Korrelationsmatricer baseret på simulerede relative koncentrationer for Rør 1 og de trevlede rør er givet i Figur 6F. Resultater for Rør 4 er identisk. Resultaterne indikerer at den relative koncentration ved slutning af migrationstrinene,  $C_{i,v}(slut)/C_{i,p}(0)$ , burde have høj korrelation for alle stoffer. Dette reflekterer de ensartede kurveforløb i Figur 5A. Selvom simulationerne forudsiger at betragtelige koncentrationsgradienter udvikler sig i vandfasen for forsøg med trevlede rør (eksempel i Fig. 5B for *3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon*), giver dette sig ikke udslag i betydeligt afvigende korrelationer. Simulationerne er baseret på en række antagelser og estimerede værdier for visse parametre og resultaterne er naturligvis underlagt en vis usikkerhed, specielt for forsøg med trevlede rør hvor geometrien blot er en tilnærmelse. Dog tyder den høje grad af korrelation, der er uafhængig af substansidentitet og simuleringsgeometri, på at variationer på grund af fejlkilder er lille sammenlignet med den eksperimentelt observerede variation i korrelationer.

2,4DTBP 2,5CDBDM 3,5DTBHA 3,5DTBHB 3,5DTBHPA 7,9DTBODDD BP P2,6DM PTB	2,4-Di-tert-butylphenol 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)- 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyd 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenylpropionsyre 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion Benzenepropansyre, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)- Phenol, m-tert-butyl-
	Mellemprodukt, inkl. 3,5DTBHA
	Sut produkt



Figur 6. A) Korrelationsmatricer for ni substanser i seks eksperimenter. For Rør 2 blev 7 stoffer udelukket af analysen, fordi målte intensister blev dømt utilstrækkelige i forhold til variation af baggrundsværdier. For Rør 5 blev 2 stoffer udelukket. Korrelationer for disse stoffer er markeret med hvidt i plot. Hvide kasser i matricer indikerer mellemprodukter og slutprodukter i nedbrydningsmodelen af Löschner et al. (2011). B-E) Eksempler på korrelationer indikeret med bokstaver i Figur 1A. F) Eksempler på korrelationsmatricer fra simulation af Rør 1 og af trevlede rør

Vi konkluderer således, at for nogle substanser er korrelationerne i målt data sammenfaldne med dem fra simulering. Dette ville være konsistent med migration i forsøgene gennem diffusion fra en plastikfase hvor substansen er homogen fordelt. For andre substanser, såsom 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-, er uoverensstemmelsen stor. Dette tyder på at deres migration ikke forekommer som forventet for et simpelt diffusionsdomineret system med homogen fordeling i plastfasen, men eksempelvis kunne være underlagt nedbrydningsreaktioner eller overfladenær koncentrationsberigelse i plastik.

Detaljer i de målte korrelationsmatricer giver yderligere information. En gruppe af substanser bestående af 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon, 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5di-tert-Butyl-4-hydroxyphenylpropionsyre og Benzenepropansyre, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4hydroxy-, methyl ester, udviser målte intensiteter, der er højt korreleret internt (stoffer indikeret med hvide kasser i Fig. 6A). I den forgrenede nedbrydningsmodel for antioxidanten irganox 1010 af Löschner et al. (2011) er 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-di-tert-Butyl-4hydroxyphenylpropionsyre og Benzenepropansyre, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester mellemprodukter. Givet korrelationen i denne gruppe, kunne dette også gøre sig gældende for 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon. På den anden side er gruppen af mellemprodukter dårligt korreleret i intensitet med 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-, der er en af to slutprodukter i nedbrydningsmodellen. For det andet slutprodukt, 7,9-Di-tert-butyl-1oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion, eksistere variable korrelation med gruppen af mellem produkter.

Hvis den forgrenede nedbrydning fra Löschner et al. (2011) var ved stationær uligevægt ("steadystate") ved eksperimenternes afslutning, ville mellemprodukter have bygget sig op til en konstant koncentration, hvor dannelsesraten fra substanser opstrøms ville være lig med nedbrydelsesraten. I modsætning hertil ville slutprodukter for nedbrydningen stige gennem eksperimentet. Hvis begyndelseskoncentrationen af stofferne i plastik var lille sammenlignet med mængden dannet gennem reaktion, ville det være rimeligt at antage at korrelationer kunne findes mellem mellemprodukter og mellem slutprodukter, men ikke mellem de to grupper. En sådant nedbrydningsscenarie ville give anledning til stigende relativ koncentration af slutprodukter ved øget migrationstid, såsom det observeret for den målte intensitet for 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-, I<sub>2,5CDBDM</sub>, i forhold til I for mellem produkter (Eksempel i Fig. 6D). Vi konkludere således at resultaterne kunne indikere at at 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6-bis(1,1dimethylethyl)- blev produceret i eksperimenterne gennem nedbrydning. Substanserne 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyacetophenon, 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-di-tert-Butyl-4hydroxyphenylpropionsyre og Benzenepropansyre, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester kunne også være nedbrydningsprodukter, men kan også blot have diffunderet fra en plastfase med homogen fordeling af stofferne.

Den empiriske data koblet med vores simuleringer tillader os også at undersøge alternative forklaringer for afvigelserne mellem beregning og observation. Beregningerne forudsiger, at eksperimenterne overvejende leder til migration af substanser fra de overfladenærmeste 200 µm plastik, afhængig af substansens mobilitet og typen af forsøg (eksempel i Fig. 5C og E). Vi ville forvente at en uhomogen fordeling af substansen i denne region ville lede til stærkt forskellige profiler for migrationstrin 1, 2 og 3. En uhomogen fordeling nær overfladen kunne opstå på mindst to måder: 1) Ekstrudering af rørene kunne have forårsaget særlig høj grad af nedbrydning af antioxidanterne i regionen tættest på overfladen. 2) Ekstruderingen kunne have fået plastikken nærmest overfladen til at have anderledes egenskaber, således at K<sub>D</sub> og D<sub>p</sub> er anderledes i denne region end i den resterende HDPE. Hvis dette skulle være tilfældet, ville det ikke have påvirket forsøgene med trevlet plastik, hvor det indre HDPE også blevet eksponeret til vand. Disse forsøg udviser ofte den mest afvigende korrelationsfaktorer mellem 2,5-Cyclohexadien-1,4-dion, 2,6bis(1,1-dimethylethyl)- og de mellemprodukter. Endvidere tyder simulering på at ujævn fordeling af stofferne pga. extrudering ville have undergået væsentlig homogenisering som følge af diffusion i de tre måneder rørene henstod før eksperimenter. Vi konkluderer derfor at afvigelser ikke stammer fra ekstruderingseffekter.

Sammenfattende indikerer de simulerede resultater at migrationen for en række stoffer kan beregnes med en model baseret på diffusion og fordelingskonstant for at redegøre for stoffers affinitetsforskelle mellem plastik og vand. Det er dog ligeledes klart at processer, der ikke er inkluderet i modellen, udspiller sig i eksperimenterne - i alt fald for nogle substanser. Af disse processer forekommer nedbrydningsreaktioner at være de mest sandsynlige; antioxidanter er trods alt tilsat plastik for at reagere med radikaler i redoxreaktioner og hermed beskytte polyethylenen.

For den simple, diffusionsdomineret model vi har udviklet ville kalibrering gennem eksperimenter blot kræve estimering af en enkelt parameter, begyndelseskoncentrationen i plastik ( $C_{i,p}(0)$ ). Givet at resultater for en given substans er selvlignende når de udtrykkes som  $C_{i,v}(\text{slut})/C_{i,p}(0)$ , ville estimering af  $C_{i,p}(0)$  have været relativt ukompliceret, hvis kvantitative data havde været til rådighed. Vores resultater tyder dog på at nedbrydning spiller en rolle under migrationseksperimenterne. Om denne nedbrydning foregår i plastik- eller vandfasen vides ikke for indeværende; med kvantitative data kunne simple modeller for nedbrydning være testet. Endelig antager modellen at plastikfasens egenskaber er homogene, i.e., at der ikke er skabt et overfladelag med ændret affinitet for substanser. Kvalitative implikationer af tilstedeværelsen af sådanne lag for migrationsopførsel kunne også være testet.

#### Simulation af vandbaner

I mangel på data til kalibrering af migrationsrater fra forsøg blev simuleringerne af frigivelse af 2,4di-tert-butylphenol foretaget baseret på målte koncentrationer i vandfasen i Herlev Nord og de forhold der gjorde sig gældende her. Først blev  $C_p(0)$  for 2,4-di-tert-butylphenol fastsat således at de 2 døgns stilstand under indkørsel gav samme simulerede koncentration i vandfasen som den målte (0.6 µg/L). Dette gav en værdi for stoffets koncentration i plastik på omtrentligt 9.4 mg/kg. Hernæst forlængedes den simulerede periode til at indeholde 1 års normalt vandforbrug. Filmen i det elektroniske anneks viser den rumlige fordeling af 2,4-di-tert-butylphenol i vand fasen fra i de første 3 dage af den normale gennemstrømning efter stilstand. Modellen repræsenteret regionen fra rørets centrum (længdeaksen er yderst til højre) til plastik-vand overfladen. Den er kraftigt skaleret langs y-aksen, som repræsenterer 100 meters længde, hvorimod x-aksen repræsenterer radius på 4 cm (lig med Skitsen i Figur 3). Vand strømmer ind fra bunden, høje koncentrationer er angivet med røde farver og lave koncentrationer figurerer i blåt. I simuleringen opstod numeriske fejl ved plastik-vand overfladen for et lille antal celler. Dette forplantede sig til vandfasen som regioner med lavere koncentration (mest tydelig ved filmens begyndelse). Simuleringer med andre betingelser (lavere tolerance, ændrede celledimensioner og geometri til triangulær) gav anledning til variation i antallet af celler med fejlberegning men afhjalp ikke problemet fuldstændigt. Til trods for variation i antallet at celler med fejlberegning viste beregninger tilsvarende resultater for koncentrationen af *2,4-di-tert-butylphenol* i vandfasen (±1%), hvilket antageligvis reflekterer at antallet af "defekte" celler var relativt lille. Selvom dette tyder på at fejlen ikke har væsentlig indflydelse på resultaterne, ville yderligere arbejde have været krævet for at undgå fejlene under udarbejdelse af en kalibreret model.

I vores simuleringer er både strømning og koncentrationer rumligt fordelt. For at forstå hvilke koncentrationer af 2,4-di-tert-butylphenol kunne eksistere i vand ved brandhanen har vi beregnet den effektive koncentration defineret som fluxen af 2,4-di-tert-butylphenol langs rørets akse divideret med den totale vandstrømning ved 100 m, dvs. gennemsnit koncentrationen for vandet. Den tidsmæssige udvikling af den effektive koncentration efter påbegyndelse af normal vandstrømning er givet i Figur 7 for 12 dage og et år. Begge plot viser døgnvis oscillation på grund af varierende strømhastighed og et gradvist faldende døgngennemsnit. Simuleringerne tyder således på at koncentrationen af 2,4-di-tert-butylphenol hurtigt formindskes til værdier væsentligt under detektionsgrænsen for de målinger der blev foretaget senere i vores analysekampagne.



Figur 7. Den effektive koncentration ved 100 m som en funktion af tid efter stilstand er slut og normal strømning begyndt for A) de første 12 dage og B) 1 år. Bemærk at Figur B har ændret y-akse værdier.

#### KONKLUSION

Vi har opsat en første generation af modeller for stoffrigivelse fra HDPE rør til vandfasen til simulering af migrationseksperimenter og vandbaner. Modellerne er diffusionsbaseret og antager en homogen fordeling af de migrerende stoffer i en matrix af HDPE med homogene egenskaber. Den negligerer således en række processer med mulig indflydelse på resultater, f.eks. stofnedbrydning og eksistensen af lag med andre egenskaber. Modellen for migrationseksperimenter giver resultater der for en række stoffer er konsistente med målte korrelationer mellem relative intensiteter fra non-target data. Dette sammenfald udelukker dog ikke at andre processer end de modellerede kunne have påvirket migrationen for stofferne. For en række stoffer er ringe overensstemmelse mellem måling og beregninger. Modellen for stoffrigivelse fra HDPE rør i vandbaner gav anledning til numeriske fejl for et fåtal af celler ved plastik-vand overfladen. Fejlene vurderedes til ikke at have betydelig indflydelse på simulerede resultater. Simuleringen viste at koncentrationen hurtigt faldt til under detektionsgrænsen ved målepunktet, der var beliggende ved 100 m rørlængde. Vi kan således ikke for indeværende konkludere om simuleringerne er retvisende.

#### Referencer

Begley T., Castle L., Feigenbaum A., Franz R., Hinrichs K., Lickly T., Mercea P., Milana M., O'Brien A., Rebre S., Rijk R. og O. Piringer (2005) Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, Food Additives & Contaminants, 22:1, 73-90.

Denberg M. Mosbæk H., Hassager O. og Arvin E. (2009) Determination of the concentration profile and homogeneity of antioxidants and degradation products in a cross-linked polyethylene type A (PEXa) pipe. Polymer Testing 28, 378-385.

Holder S. L., Hedenqvist M. S. og Nilsson F. (2019) Understanding and modelling the diffusion process of low molecular weight substances in polyethylene pipes. Water Research 157, 301-309.

Löschner D., Rapp T., Schlosser F.-U., Schuster R., Stottmeister E. og Zander S. (2011) Experience with the application of the draft European Standard prEN 15768 to the identification of leachable organic substances from materials in contact with drinking water by GC-MS. Analytical Methods 3, 2547-2556.

Mercea P.V., Kalisch A., Ulrich M., Benz H., Piringer O.G., Toşa V., Schuster R., Aranyi S. og Sejersen P. (2018) Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 1 - Diffusion coefficient estimations. Polymer Testing, 65, 176-188.

Mercea P.V., Kalisch A., Ulrich M., Benz H., Piringer O.G., Toşa V., Schuster R., og Sejersen P. (2019) Modelling migration of substances from polymers into drinking water. Part 2 – Partition coefficient estimations. Polymer Testing, 76, 420-432.

Wilke C.R. og Chang P. (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. AIChE Journal 1, 264-270.

EPI Suite TM 4.11. Estimation Program Interface. US Environmental Agency. https://www.epa.gov/tsca- screening- tools/epi –suitetm- estimation- program- interface