



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand

UDKAST

Marts 2012

**Titel: Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand**

**Redaktion:**

Line Mørkebjerg Fischer NIRAS  
Martin Denberg

Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand

**Udgiver:**

Miljøstyrelsen  
Strandgade 29  
1401 København K  
www.mst.dk

**Foto:**

[Navn]

**Illustration:**

[Navn]

**År:**

2012

**Kort:**

[Navn]

**ISBN nr.**

[xxxxxx]

**Ansvarsfraskrivelse:**

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Forord</b> .....   | <b>4</b>  |
| <b>Sammenfatning</b> .....  | <b>5</b>  |
| <b>Summary and Conclusion</b> .....                                   | <b>7</b>  |
| <b>1. Indledning</b> .....  | <b>8</b>  |
| <b>2. Plastrør</b> .....  | <b>9</b>  |
| 2.1 Materiale typer.....  | 9         |
| 2.2 Additiver i plastrør.....   | 9         |
| 2.3 Drikkevands naturlige indhold af organiske stoffer .....          | 11        |
| 2.4 Produkttest og godkendelsesordninger .....                        | 11        |
| <b>3. Danske erfaringer</b> .....                                     | <b>12</b> |
| 3.1 Feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør .....             | 12        |
| 3.2 Undersøgelse af PEX rør til drikkevandsbrug .....                 | 13        |
| 3.3 Projekter fra Danmarks Tekniske Universitet .....                 | 15        |
| 3.3.1 Ph.d. projekt .....   | 15        |
| 3.3.2 Eksamensprojekt.....  | 20        |
| 3.3.3 Bachelorprojekt .....   | 21        |
| 3.4 Forsyningernes erfaringer .....                                   | 22        |
| 3.4.1 Målinger på ledningsnettet.....                                 | 22        |
| 3.4.2 Rørleverancer .....   | 22        |
| <b>4. Udenlandske erfaringer</b> .....                                | <b>24</b> |
| 4.1 Norske erfaringer .....   | 24        |
| 4.2 Amerikanske erfaringer .....                                      | 24        |
| 4.3 Svenske erfaringer .....  | 25        |
| 4.3.1 Nedbrydning af antioxidanter i aerobe og anaerobe forhold ..... | 25        |
| 4.4 Franske erfaringer .....  | 26        |
| 4.4.1 Klorering af vand og effekten på polyethylenrør .....           | 26        |
| <b>5. Resultat af videns opsamling</b> .....                          | <b>27</b> |
| 5.1 Anvendte additiver og afsmitning til drikkevand.....              | 27        |
| 5.2 Forsyningsnettet og bygningernes vandinstallationer .....         | 28        |
| 5.3 Egnede analysemetoder .....                                       | 29        |
| <b>6. Forslag til anbefalinger</b> .....                              | <b>30</b> |
| <b>Referencer</b> .....   | <b>32</b> |

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

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

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

# Forord

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

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

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

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

Følgegruppen har bidraget med erfaringsudveksling og data til rapporten.

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

# Sammenfatning

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

Denne viden skal danne baggrund for, at Miljøstyrelsen og Naturstyrelsen kan udpege de organiske stoffer, der vil være mest relevante at få undersøgt mht. sundhedsmæssige påvirkninger.

Denne statusvurdering omhandler PE rør til ledningsnettet og PEX rør til vandinstallationer i bygninger og tager udgangspunkt i den viden, som allerede er frembragt i feltundersøgelser af plastrør jf. Miljøprojekt nr. 1049 og 1167. Herudover inddrager rapporten den nyeste viden fra danske og udenlandske forskningsprojekter.

Der er udarbejdet en liste over de additiver, der indgår i råprodukter til fremstilling af PE og PEX rør, hvortil der er søgt tilladelse. Indenfor de seneste år er der ikke sket ændringer af hvilke antioxidanter rørproducenterne anvender i plastrørene.

Desuden er der ud fra tidligere undersøgelser fremvist en liste af stoffer som er målt i vand, der har været i kontakt med PE materialer. Listen angiver over 100 stoffer fordelt på stofgrupper.

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

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

Undersøgelser har vist at migrationstesten er mere repræsentativ for PEX rør end for PE rør med store dimensioner. Tidligere undersøgelser påpeger at migrationstesten for nye rør bør eksponere et langt PEX rør for at opnå en repræsentativ migrantkoncentration i det eksponerede vand. Sammensætningen af antioxidanter er ikke ens i længde retningen af et rør. Det betyder at der er varierende migrationer af organiske stoffer langs røret.

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

DTU har desuden en teknik for måling af NVOC med en detektionsgrænse på 45 µg/l, hvilket er lavere end efter DS/EN 1484.

De tidligere undersøgelser viser, at der er en række stoffer, der er fundet i koncentrationer på niveau med Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering af stofferne. Den sundhedsmæssige

vurdering er dog baseret på et begrænset videns grundlag for stofferne og det anbefales, at disse stoffer bliver undersøgt yderligere mht. sundhedsmæssige påvirkninger.

Det anbefales, at der foretages en screening i forhold til den sundhedsmæssige risiko af de stoffer, der er listet i denne statusvurdering. Efterfølgende kan analyseprogrammet som anbefales ved migrationstests udvides med de stoffer, der er kritiske ud fra et sundhedsmæssigt synspunkt.

Litteraturstudiet viser, at der grundlag for at kortlægge hvor meget et givent rør med en given additivsammensætning vil sende af migrationsstoffer til de danske vandforbrugere i hele rørets levetid. Det bør overvejes at køre dette kortlægningsprojekt idet Miljøstyrelsen i så fald kan stille præcise krav til produktionsforhold og additivsammensætning for rør til anvendelse i det danske forsyningsnet. På denne måde kan Miljøstyrelse sikre en høj kvalitet af nye PE- og PEX rør set fra et sundhedsmæssigt synspunkt.

# Summary and Conclusion

[Tekst]

# 1. Indledning

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

Miljøstyrelsen har i 2007 vurderet, at afsmitning fra drikkevandsplastrør til drikkevandet ikke udgjorde en risiko for forbrugerne.

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

Denne viden skal danne baggrund for, at Miljøstyrelsen og Naturstyrelsen kan udpege de organiske stoffer, der vil være mest relevante at få undersøgt mht. sundhedsmæssige påvirkninger.

Nærværende rapport tager udgangspunkt i den viden, som allerede er frembragt i de omtalte rapporter fra Miljøstyrelsen, samt nyeste viden fra danske og udenlandske forskningsprojekter.



# 2. Plastrør

## 2.1 Materialetyper

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

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

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

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

## 2.2 Additiver i plastrør

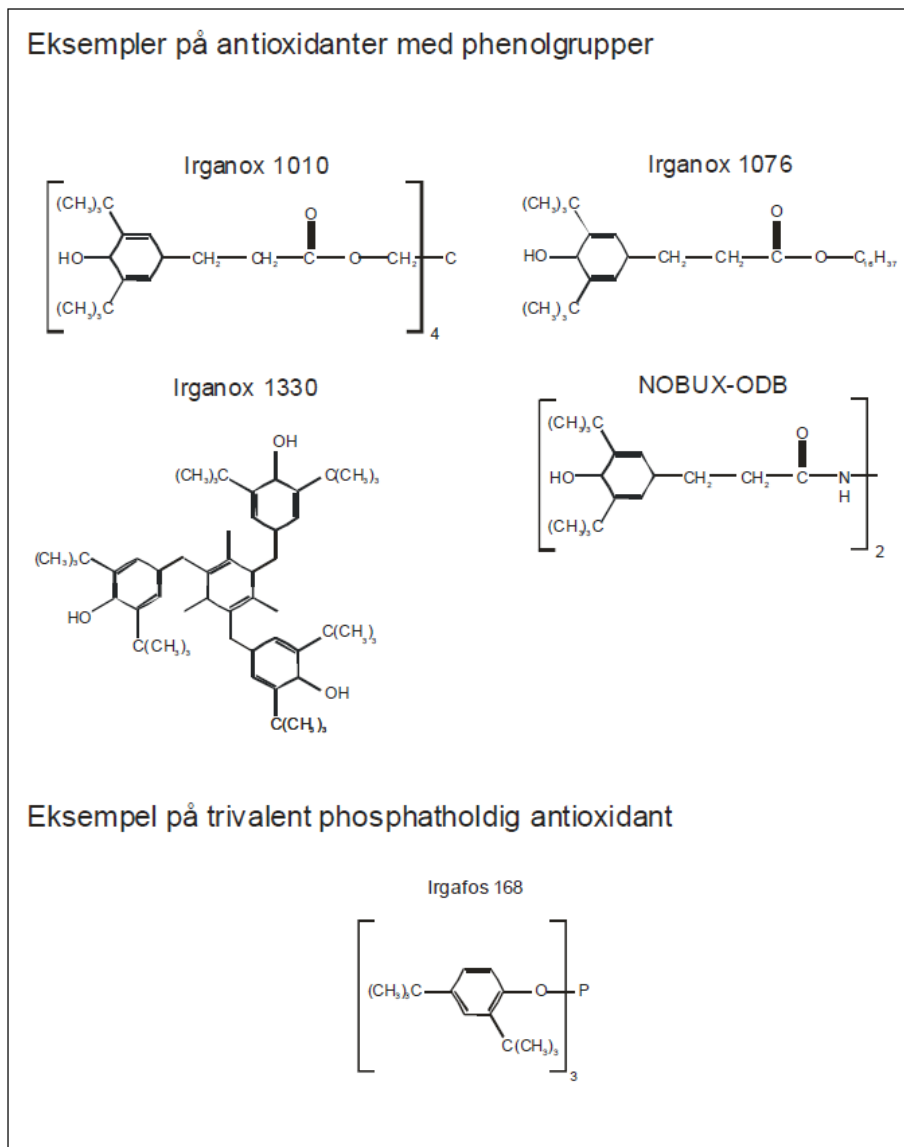
Plastmateriale er opbygget af en polymer matrix, som er dannet ud fra en monomer, evt. flere forskellige monomere (copolymer). /2/

Da plastmateriale til bl.a. vandrør skal opfylde en lang række krav til styrke, stabilitet, bearbejdelighed, farve, m.v. tilsættes en række additiver til monomeren inden polymeriseringen og til polymeren under fremstillingen af selve produktet. Alle disse stoffer går under fællesbetegnelsen additiver. Man kan inddele additiverne i 3 hovedgrupper: stabilisatorer, farvestoffer og hjælpestoffer, jf. bilag 1. Det er en opdeling efter funktionalitet og ikke efter kemisk sammensætning. Inden for hver gruppe findes ofte et stort antal forskellige kemiske enkeltstoffer. Blødgørere (fx pthalater) anvendes ikke ved fremstilling af vandrør af PE eller PEX. /2/

**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. Ilt kan diffundere ind i plasten, og vil kunne oxidere polymeren. Der er derfor tilsat antioxidant, der inhiberer en mulig nedbrydning af PE og PEX rør. I figur 1 er der vist struktur for udvalgte antioxidant. Antioxidanter stabiliserer plastrører ved at de reagerer med ilt og nedbrydes, hvorved der løbende dannes en række nedbrydningsprodukter. De forskellige typer af nedbrydningsprodukter er vist i figur 2 samt bilag 3. /2/

**Farvestoffer** tilsættes polymeren for at give den ønskede farve. De anvendte farvestoffer er som udgangspunkt kemisk stabile stoffer. /2/

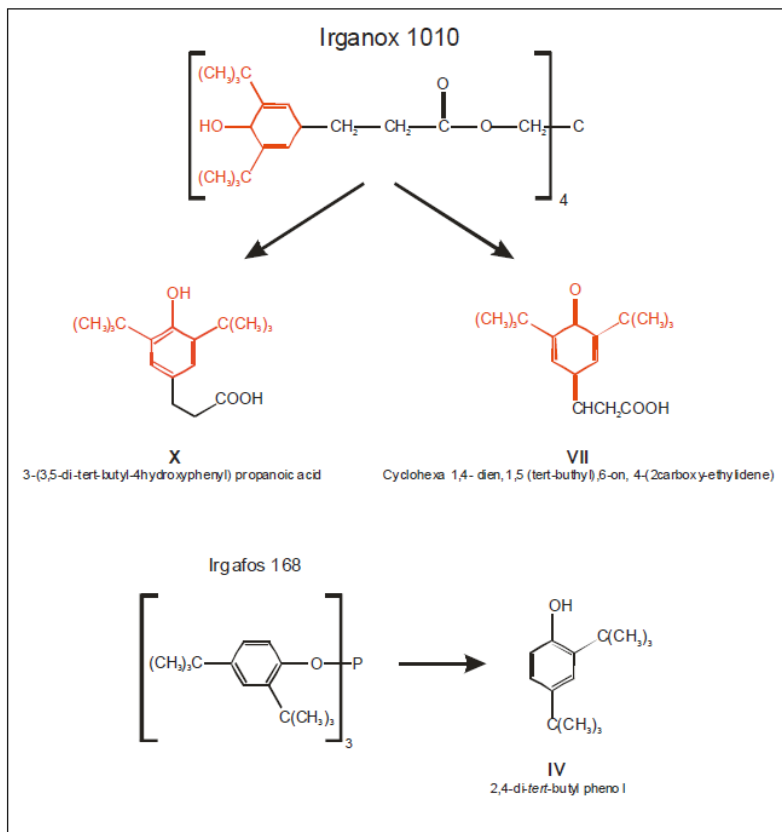
Gruppen af **hjælpstoffer** dækker over en meget bred gruppe af stoffer, med meget forskellig funktion og kemisk sammensætning. Det er fx stoffer, der skal igangsætte polymeriseringen, stoffer der skal accelerere polymeriseringen, stoffer der skal tilsættes under forarbejdelse af polymeren til det færdige produkt så det for eksempel slipper støbemaskinerne o.l. /2/



Figur 1: Strukturen af udvalgte antioxidanter /2/

Vedrørende den konkrete sammensætning af de plastmaterialer, der anvendes til drikkevandsrør findes der ikke oplysninger, da recepturerne er fortrolige. Derfor foreligger der ikke offentligt tilgængelig information om typisk tilsatte koncentrationer af de forskellige additiver. /2/

Stoffer med en di-*tert*-butyl phenol gruppe er meget udbredt som stabilisator i mange polymerer. Strukturen af disse phenolholdige antioxidanter er gengivet i figur 1. Trivalente phosphat forbindelser, er en anden stor gruppe antioxidanter, her repræsenteret ved et enkelt stof; 2,4-di-*tert*-butylphenol (Irgafos 168). Til HDPE (høj densitet polyethylen), LDPE (lav densitet polyethylen) og MDPE (mellem densitet polyethylen) rør anvendes der typisk en blanding af antioxidanter, som indeholder både phenolholdigt antioxidanter og phosphat forbindelser. Eksempel på nedbrydningsprodukter fra to antioxidanter er vist på figur 2. /2/



Figur 2: Eksempel på nedbrydningsprodukter fra to antioxidanter, se også bilag 3. /2/

### 2.3 Drikkevands naturlige indhold af organiske stoffer

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

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

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

### 2.4 Produkttest og godkendelsesordninger

Den lovpligtige VA-godkendelse omfatter de PEX rør der indgår i drikkevandssystemer. Ifølge bygningsreglementet skal fabriksfremstillede produkter, der indgår i eller tilsluttes vandinstallationer være godkendt af Klima-, Energi-, og Bygningsministeriet ved ETA-Danmark A/S. Der er i dag 33 gældende VA godkendelser af PEX rør. /14/

De enkelte producenter af PE rør kan vælge at lade deres produkter DS-certificere. 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 Naturstyrelsen. /2/

Typisk vil godkendelse og certificering omfatte krav om migrationstests som beskrevet i afsnit 3.2.

# 3. Danske erfaringer

## 3.1 Feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør

Miljøstyrelsen gennemførte i 2005 en feltundersøgelse af vandforsyningernes plastrør.

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

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

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

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

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

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

### *Laboratorietesten (migrationstests)*

Ved laboratorietesten blev PE rørene fyldt med testvand, der stod i rørene 3x3 døgn ved 23°C, kaldet 1., 2. og 3. ekstraktion.

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

### *Feltundersøgelsen*

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

### *Konklusion*

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

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

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

## **3.2 Undersøgelse af PEX rør til drikkevandsbrug**

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

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

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

### *Laboratorietesten (migrationstests)*

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

Resultaterne af de gennemførte laboratorietest (migrationstest) af 7 rørfabrikater viste, at der kan måles en afgivelse af nedbrydningsprodukter af de antioxidanter, som er tilsat PEX rør. Der blev fundet 6 af de 10 nedbrydningsprodukter (oplistet på side 13) i koncentrationer, som overstiger detektionsgrænsen.

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

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon, der blev fundet i prøver fra 5 af rørene i koncentrationer mellem 0,5 og 12 µg/l.
- 2,4-di-tert-butylphenol, der blev fundet i prøver fra 2 rør i koncentrationer mellem 0,07 og 1,2 µg/l.

- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd, der blev fundet i prøver fra alle 7 rør i koncentrationer mellem 0,05 og 1,5 µg/l.
- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9 dien-2,8-dion, der blev fundet i prøver fra 5 rør i koncentrationer mellem 1,7 og 33 µg/l.
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat, der blev fundet i prøver fra 2 rør i koncentrationer mellem 1,1 og 1,6 µg/l.

Ved laboratorietesten blev der i 6 ud af 7 rør målt MTBE-koncentrationer i 3. ekstrakt mellem 0,04 og 0,37 µg/l. I prøverne fra et enkelt fabrikat blev der dog målt koncentrationer på henholdsvis 47 µg/l ved 1. ekstraktion, 12 µg/l ved 3. ekstraktion og 5,1 µg/l ved 4. ekstraktion.

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

#### *Feltundersøgelsen*

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

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

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

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

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

#### *Konklusion*

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

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

For MTBE blev der ved laboratorietesten generelt påvist indhold af MTBE over detektionsniveau, men under drikkevandskvalitetskravet. For NVOC blev der ved laboratorietesten indikationer på, at afgivelsen af NVOC er større end det tilladelige 0,3 mg/l, jf. VA-godkendelsesordningen.

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

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

Undersøgelsen viste også, at der er forskel i afsmitningen af nedbrydningsprodukter af de tilsatte antioxidanter i de forskellige rørstykker. Undersøgelsen var dog for begrænset til at kunne konkludere, om forskellen kan tilskrives det enkelte rør.

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

### **3.3 Projekter fra Danmarks Tekniske Universitet**

Resultaterne fra de nyeste projekter på DTU vedr. additiver og nedbrydningsprodukter fra plastrør til drikkevand er gennemgået i nedenstående afsnit. Det drejer sig om et ph.d projekt, et eksamensprojekt samt et bachelorprojekt udgivet i årene 2009-2011.

#### **3.3.1 Ph.d. projekt**

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

##### **3.3.1.1 Hvilke grupper af stoffer vil migrere til vand.**

Der er i ph.d.-studiet fundet frem til at de organiske migrationsstoffer kan inddeles i 3 grupper:

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

Denne inddeling skyldes følgende processer:

Polyethylen er en plast som er følsom over for ilt, varme, lys, fysisk/mekanisk kraft, katalytiske stoffer som metaller og urenheder. Disse parametre initierer en kædereaktion hvortil PE kæder knækkes og PE røret mister dens mekaniske modstandsdygtighed med brud til følge. Ved denne nedbrydning dannes der hhv. alkoholer, ketoner, aldehyder og karboxylsyrer af forskellige størrelser. Det er ligeledes set at der kan dannes to funktionelle grupper, en i hver ende, af den afkortede PE kæde. /19/

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

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

Størrelsen af de nedbrydningsprodukter der dannes når en antioxidant laver en stabiliserende reaktion kendes ikke. Der er 4 følgende muligheder; antioxidant kan enten få en a) mindre, b) samme eller c) større størrelse ligeledes kan antioxidant d) binde sig til polymeren hvormed produktet ikke kan migrere ud i vandet.

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

### 3.3.1.2 Maksimal koncentration i drikkevand

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

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

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

I Denberg *et al.* /18/ er  $c_p$  i et PEX-A<sup>1</sup> rør fra Wirsbo (i dag Uponor) fundet eksperimentelt ved ekstraktion. Resultatet er vist i tabel 1. Vand/plast fordelingskoefficienten er beregnet på basis af n-octanol/vand fordelingskoefficienter (/22/) og eksperimentelle data præsenteret i Gasslander *et al.* /23/. På baggrund af disse data er den maksimale udløbskoncentration bestemt. Resultatet er vist i tabel 1.

---

<sup>1</sup> JRG Sanipex® 16x2.2 Trinkwasser 70°C/10bar SVGW/DVGWAS2141/ÖVGW W1.183 PE-Xa DIN-16892/93 WIRSBO SB14050823



|  | Koncentration i nyt PEX-A rør<br><br>( $c_p$ )<br>mg/kg | n-octanol/vand fordelingskoefficient /22/<br><br>( $K_{o/p}$ ) | vand/plast fordelingskoefficient<br><br>( $K_{v/p}$ ) | Beregnet maksimal koncentration i vand i kontakt med PEX-A rør<br>( $c_{max,v}$ )<br>µg/L |
|--|---|--|---|---|
| 2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -benzoquinone | 8 og 27   | $10^{-5.2}$  | $10^{-2.3}$   | 39 og 132   |
| 2,4-di- <i>tert</i> -butyl phenol                  | 0,02 og 0,05  | $10^{-4.4}$  | $10^{-1.7}$   | 0,4 og 0,9  |

Tabel 1: Data for 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone og 2,4-di-*tert*-butyl phenol samt målte koncentrationer i et PEX-A rør.

### 3.3.1.3 Effekt af strømningsforhold

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

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

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

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

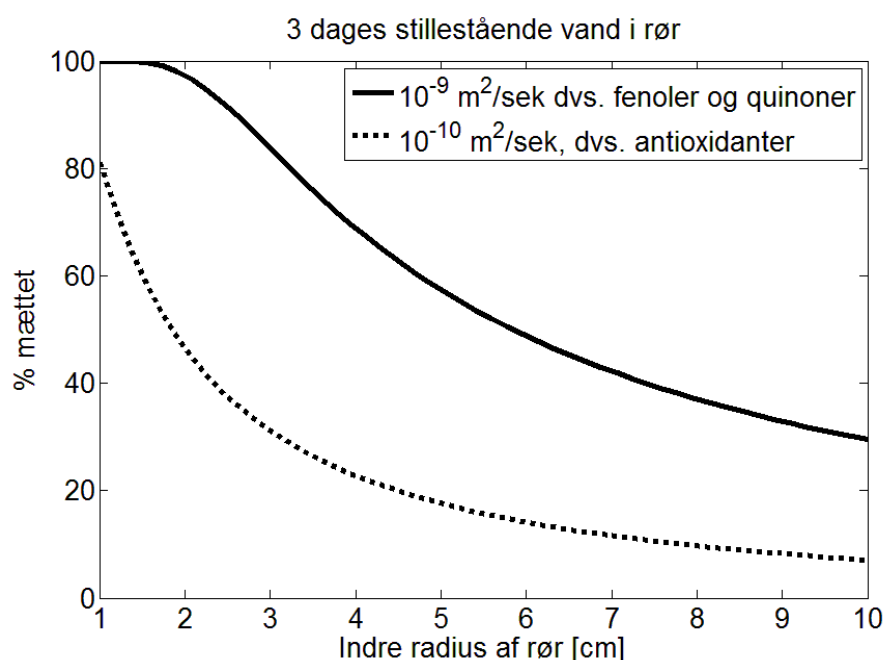
Et konkret eksempel er vist i Denberg *et al.* /24/; et rør med en indre diameter på 20 cm, længde på 1 km og vandet har en opholdstid på 12 timer. For en 2,4-di-*tert*-butyl phenol eller 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone som beskrevet i Tabel 1 er udløbs koncentrationen beregnet til ca. 2 % af  $c_{v,max}$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

### 3.3.1.4 Migrationstest fra en teoretisk vinkel

Det faktum at koncentrationen i udløbet af et rør ikke kan overstige  $c_{v,max}$  gjorde det interessant at vurdere om migrationstesten (DS/EN 12873-1), med at have stillestående vand liggende i et rør i 3

døgn, giver et sandt billede af hvad drikkevand maksimalt kan indeholde af fx phenoler og quinoner.

I Denberg *et al.* /9, 18, 24/ er der fremvist en model til at beregne diffusionen i fx stillestående vand. Dette gøres ved at antage at koncentrationen af et givent stof fx en phenol er konstant nær plastoverfladen og migrationsstofferne vil migrere fra plast til vand indtil der er opnået en ligevægtskoncentration. I figur 3 er det vist hvordan koncentrationen af et givet stof i plastrøret fx en quinon eller antioxidant er repræsenteret i det vand der har været i et plastrør i 3 døgn under stillestående forhold. Figuren skal tolkes på den måde, at hvis 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone har en koncentration på mellem 8 mg/kg i et HDPE rør med en radius på 10 cm vil man kun kunne måle 30 % af  $c_{v,max}$  i en migrationstest. Dvs. hvis  $c_{v,max} \approx 39 \mu\text{g/L}$  (Tabel 1) i migrationstesten vil koncentrationen være målt til 12  $\mu\text{g/L}$ .



Figur 3: Angivelse af hvor mange procent af  $c_{v,max}$ , koncentrationen af hhv. phenoler, quinoner og antioxidant der er i det vand der har været i et vandrør under stillestående forhold ved stuetemperatur. Rørets indre radius er mellem 9 og 10 cm. (Denberg *et al.* /25/).

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

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

Tabel 2: Koncentrationer af Irganox® 1076 og 2 nedbrydningsprodukter målt i et PEX-A rør. /18/

### 3.3.1.5 Udvaskning af nedbrydningsprodukter

Det er i litteraturen ofte diskuteret hvor lang tid der går før nedbrydningsprodukter dannet under produktion er udvasket fra et rør. Dette er belyst i ph.d.-afhandlingen ved nogle diffusionsberegninger, der fortæller hvor lang tid der vil gå før 90 % af 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone i et PEX<sup>2</sup> rør og HDPE rør er udvasket til vand med en konstant turbulent strømning. Resultatet er vist i tabel 3. Korte PE-kæder med en mindre molekylvægt end 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone har statistisk set en mindre diffusionskoefficient, hvormed der kan forventes en kortere udvaskningstid. Det modsatte gør sig gældende for antioxidanter da disse generelt har større molekylvægt end 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone.

|              | PEX2, Indre og ydre diameter: 14 mm og 18 mm.   |          | MDPE & HDPE, Indre og ydre diameter: 18 cm og 20 cm. |        |
|--------------|---|----------|--|--------|
| Øvre grænse  | $D_p = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ | 300 dage | $D_p = 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$      | 170 år |
| Middel       | $D_p = 7,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ | 800 dage | $D_p = 2,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$      | 220 år |
| Nedre grænse | $D_p = 5,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ | 18 år    | $D_p = 8,9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$      | 900 år |

Tabel 3: Øvre, middel og nedre statistiske grænse for hvornår 90 % af 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone er udvasket af hhv. et PEX og MDPE/HDPE rør med en konstant turbulent vandstrømning.

### 3.3.1.6 Kvantificering af antioxidanter og nedbrydningsprodukter i et PE rør

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

Kvantificerings- og detektionsgrænserne for denne ekstraktionsteknik er præsenteret i tabel 4.

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

Tabel 4: Detektions- og kvantificeringsgrænse for 5 nedbrydningsprodukter og en antioxidant i PE-materiale.

<sup>2</sup> Data bygger på diffusionsdata for LLDPE og LDPE hvorfor det forventes at udvaskningstiden er mindre da diffusion koefficienten er mindre i PEX materialer end den er i LDPE materialer. Denberg 2009. /18/

### 3.3.2 Eksamensprojekt

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

I projektet blev der udført feltundersøgelser af PEX rør i tre husinstallationer i Hillerød med en opholdstid svarende til en weekend. Der blev analyseret for følgende stoffer:

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

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

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

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

| Stof  | LOD <sub>calc</sub><br>(µg/l) | LOD (µg/l)<br>Lützhøft et al | LOQ <sub>calc</sub><br>(µg/l) | LOQ (µg/l)<br>Lützhøft et al |
|---|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 4-ethylphenol   | 0,31                          | 0,32                         | 1,0                           | 2,0                          |
| 4-tert-butylphenol                                    | 0,01                          | 0,53                         | 0,02                          | 0,69                         |
| 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone                      | 0,04                          | 0,38                         | 0,12                          | 1,9                          |
| 2,4-di-tert-butyl-phenol                              | 0,03                          | 0,53                         | 0,09                          | 2,2                          |
| 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde               | 0,02                          | 0,91                         | 0,06                          | 2,2                          |
| 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon                | 0,02                          | 1,2                          | 0,06                          | 5,0                          |
| 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoate | 0,02                          | 2,1                          | 0,07                          | 5,8                          |
| 2-tert-butylphenol                                    | 0,01                          | 0,21                         | 0,03                          | 1,3                          |
| 2-tert-butyl-4-methoxyphenol                          | 0,30                          | 0,31                         | 0,99                          | 0,89                         |
| 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)                | 0,11                          | -                            | 0,35                          | -                            |

Tabel 5: Sammenligning af LOD (limits of detection) og LOQ (limits of quantification) beregnet i eksamensprojektet /4/ i kalibreringsinterval 0,1-6 µg/l og LOD og LOQ beregnet af Lützhøft et al /17/ i kalibreringsinterval 1-30 µg/l.

### 3.3.3 Bachelorprojekt

I marts 2011 blev der udgivet et bachelorprojekt om afgivelse og bionedbrydning af organiske stoffer fra PEX rør /5/. I projektet blev der udviklet en metode, som kombinerer ekstraktion og bakteriel nedbrydning af organiske stoffer fra PEX rør.

Ud fra analyse af NVOC blev det konkluderet, at det testede rør afsmittede 422 µg C/L ved ekstraktion i 3 døgn ved 37°C. Der blev analyseret for følgende specifikke stoffer:

- 4-ethylphenol
- 4-tert-butylphenol
- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon
- 2,4-di-tert-butylphenol
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd
- 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon
- 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoat
- 2-tert-butyl phenol
- 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol (BHT)

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

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

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

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

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

### 3.4 Forsyningernes erfaringer

#### 3.4.1 Målinger på ledningsnettet

Københavns Energi har udtaget vandprøver på ledningsnettet i områder med PE rør i Københavns Kommune. /12/ I perioden fra november 2005 og frem til august 2011 er der udtaget 268 vandprøver, som er analyseret for 9 nedbrydningsprodukter fra antioxidanter jf. tabel 6. I 56 vandprøver blev der målt nedbrydningsprodukter over detektionsgrænsen. Der er hovedsageligt målt koncentrationer under 1 µg/l. Stoffet 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon er fundet i flest prøver. Resultaterne er samlet i tabel 6. Detektionsgrænsen var 0,05-0,1 µg/l for stofferne.

| Stof  | Konc. (µg/l) | Antal prøver over detektionsgrænsen | Sundheds mæssig vurdering /3/ |
|---|--------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 2,4-di-tert-butylphenol                           | 0,06-0,3     | 11                                  | 20                            |
| 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon                   | 0,1-1,2      | 36                                  | 20                            |
| 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropan | 0,09         | 1                                   | 1                             |
| 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyacetophenon            | 0,05-0,27    | 7                                   | 20                            |
| 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd           | 0,06-0,15    | 4                                   | 1                             |
| 4-tert-butylphenol                                | 0,25-3,7     | 4                                   | -                             |
| 5-methyl-2-hexanon                                | 0,26-0,42    | 4                                   | 10                            |
| 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien    | 0,05-0,58    | 8                                   | 1                             |
| BHT(4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol)             | 0,05-0,75    | 20                                  | -                             |

Tabel 6: Analyseresultater (µg/l) fra vandprøver i Københavns Energi/12/

#### 3.4.2 Rørleverancer

DANVA har udarbejdet et koncept, som vandforsyningerne kan benytte ved udbud af rørleverancer. I vejledningen til udbud af rørleverancer foreslås det, at der kræves dokumentation for afsmitningen ved migrationstest af rør. Der måles på den samlede afgivelse af organiske stoffer samt på specifikke nedbrydningsprodukter fra antioxidanter tilsat PE rørene. I vejledningen er der opstillet maksimalt tilladelige niveauer for afgivelsen af organiske stoffer efter 3. ekstraktion. Flere forsyninger har afprøvet dette koncept.

Erfaringerne fra fire forsyninger er samlet i tabel 7. Resultaterne er en sammenfatning af 19 migrationstests. /13/ Der blev målt på 12 specifikke stoffer, hvoraf 3 stoffer ikke blev fundet. Kun to stoffer (2,4-di-tert-butyl-phenol og 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoate) blev målt i koncentrationer over 1 µg/l. Der var to rør der ikke overholdt kravet til den samlede afgivelse af organiske stoffer (NVOC) på max 300 µg/l jf. den danske godkendelsesordning. Desuden var der to rør, hvor koncentrationen af 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoate oversteg 1 µg/l jf. Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering /3/.

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

Tabel 7: Analyseresultater (µg/l) fra migrationstest efter 3. ekstraktion /13/

# 4. Udenlandske erfaringer

## 4.1 Norske erfaringer

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

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

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

MTBE blev målt i forholdsvis høje koncentrationer op til 213 µg/l efter 3 døgns ekstraktion. Efter 5 måneders brug af rørene blev der målt op til 11 µg/l, hvilket er højere end drikkevandskvalitetskriteriet på 5 µg/l. /7/

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

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

## 4.2 Amerikanske erfaringer

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

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

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

- Diffusionskoefficienten er større (hurtigere) i PEX rør end i HDPE rør.
- Polariteten af nedbrydningsproduktet har indflydelse på diffusionshastigheden. Polære stoffer, f.eks. dem med en alkohol, keton eller aldehyde gruppe diffunderer hurtigere i ikke-polære materialer end polære materialer. Nye HDPE rør betragtes som ikke-polære.



Nye PEX-A og PEX-B forventes at være mere polære end nye PEX-C rør, fordi PEX-A og PEX-B indeholder oxygen i det krydsbindende led, hvilket ikke er tilfældet for PEX-C.

- Når et rør ældes så oxideres materialet. Enten pga. klor /28/ i vandet eller oxygen /9/ der er involveret i ældnings/nedbrydningsreaktionerne af et rør. Dette medfører at diffusionshastigheden af polære stoffer øges med ca. 50 % i ældet plast sammenholdt med en ny plast. For ikke-polære stoffer øges diffusionshastigheden med 5 % i ældet plast sammenholdt med ny plast.

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

### 4.3 Svenske erfaringer

#### 4.3.1 Nedbrydning af antioxidanter i aerobe og anaerobe forhold

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

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

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

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

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

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

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

#### **4.4 Franske erfaringer**

##### **4.4.1 Klorering af vand og effekten på polyethylenrør**

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

Studier vedrørende dannelse af nedbrydningsprodukter når desinficerende stoffer, fx  $\text{ClO}_2$  og HOCl (hypochlorit), nedbryder plast er begrænset. I Bannikov *et al.* /39/ er det konkluderet at HOCl reagerer med den reaktive phenolgruppe på en antioxidant og danner en ortho- eller para-quinochlorider. Dertil er der resultater i flere artikler der indikerer at kloropløsninger resulterer i klorforbindelser på polyethylen molekylerne. Med andre ord kan der dannes klorforbindelser som fx chlorpentan og chlorpentanol.

# 5. Resultat af videns opsamling

Gennemgangen af nyere danske og udenlandske forskningsprojekter jf. afsnit 3 og 4 har resulteret i en opdateret viden om anvendte additiver og afgivelse af organiske stoffer til drikkevand. Konklusioner af den nye viden vedrørende anvendte additiver og afsmitning til drikkevand samt hvorvidt afgivelsen primært sker i ledningsnettet eller i bygningernes vandinstallationer er beskrevet i nedenstående afsnit. Desuden er analysemetoderne for de relevante stoffer beskrevet.

## 5.1 Anvendte additiver og afsmitning til drikkevand

Der er udarbejdet en liste over de additiver, der indgår i de råprodukter, til fremstilling af PE og PEX rør, hvortil der er søgt tilladelse i Danmark (se bilag 1). /2/ Indenfor de seneste år er der ikke sket ændringer af hvilke antioxidant rørproducenterne anvender i plastrørene.

I nærværende statusvurdering er der desuden udarbejdet en oversigt over hvilke nedbrydningsprodukter, der kan dannes ud fra additiverne Irgafos® 168 og Irganox® 1010, 1076, 1330, BHT og HAS (Hindered Amine Stabilizers) jf. bilag 3.

Et litteraturstudie over stoffer som er målt i vand, der har været i kontakt med PE materialer er vist i bilag 2, hvor der samles op på tidligere undersøgelser. Listen angiver omkring 130 stoffer fordelt på stofgrupper. Nærværende statusvurdering har givet anledning til at tilføje flere stoffer til listen over målte stoffer i vand fra plastrør.

Resultaterne over fund af additiver og nedbrydningsprodukter i vand baseret på de nyeste danske og norske undersøgelsesresultater er samlet i nedenstående tabel 8. Tabellen sammenfatter resultaterne fra Miljøstyrelsens projekter /10, 11/ og de danske forsyningers erfaringer dels fra målinger på ledningsnettet og dels fra migrationstest i forbindelse med rørleverancer. Desuden sammenfatter tabellen resultater fra nyere projekter på DTU /4/ samt nyere Norske undersøgelser /6/.

Undersøgelserne har vist, at afsmitningen fra PE- og PEX rørene var betydelig mindre ved feltundersøgelserne end ved laborietestene. Den forholdsvis store afgivelse af organiske stoffer, der blev påvist i laborietestene, blev ikke bekræftet i vandprøver fra feltundersøgelserne. I feltundersøgelserne blev der målt koncentrationer af specifikke stoffer primært under 1 µg/l, hvorimod der i migrationstest er blevet målt koncentrationer af specifikke stoffer over 10 µg/l efter 3x3 døgn ekstraktion. Forskellene skyldes forhold som alder på rørene, vandets temperatur og vandets indhold af mikroorganismer.

De danske erfaringer viser, at kravet til den samlede afgivelse af organiske stoffer (NVOC) på 0,3 mg/l i enkelte migrationstest ikke kan overholdes både for PE rør og PEX rør. I feltundersøgelserne kunne det ikke afgøres om en ændring af NVOC skyldes afsmitning fra plastrør eller en variation i vandkvaliteten fra vandværket. Det skyldes den store naturlige variation i NVOC indholdet i drikkevand.

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

Tabel 8: Sammenfatning af danske og norske undersøgelsesresultater /4/ /6/ /10/ /11/ /12/ /13/

I den norske undersøgelse er der fundet væsentlig højere koncentrationer af MTBE og 5-methyl-2-hexanon i forhold til de danske undersøgelser af PEX rør. De norske undersøgelser omfatter desuden test over en længere periode. Undersøgelsen konkluderer, at afgivelsen har en negativ effekt på vandet selv efter rørene har været i brug i 1 år.

I ph.d. projektet på DTU jf. afsnit 3.3.1 er der udviklet en ny solventekstraheringsteknik, således at Irgafos® 168 og Irganox® 1076 samt fem af antioxidanternes nedbrydningsprodukter kan kvantificeres. Projektet har desuden vist, at massetransporten fra plasten til vandet er markant højere under turbulent strømning end under laminare strømningsforhold.

International forskning vedrørende nedbrydning af PE rør i drikkevandsforsyning har meget fokus på kloreret vand. Det skyldes, at levetiden af rør eksponeret med kloreret vand reduceres markant sammenlignet med rør eksponeret af vand uden klor.

## 5.2 Forsyningsnettet og bygningernes vandinstallationer

Migrationstestene viser, at afsmitningen kan være større i bygningernes vandinstallationer end i forsyningsnettet. I de danske undersøgelser er der målt en samlet afgivelse fra PEX rør på op til 3,5 mg/l /11/, hvor der i PE rør er målt op til 0,5 mg/l efter 3x3 døgn ekstraktion. Desuden er omfanget af afgivelsen af specifikke stoffer større ved PEX rør end ved PE rør jf. tabel 8. I migrationstest af PEX rør er der målt koncentrationer over 10 µg/l af specifikke stoffer, hvorimod der i migrationstest af PE rør er målt koncentrationer under 4 µg/l af specifikke stoffer.

Undersøgelser har dog vist, at migrationstesten er mere repræsentativ for PEX rør end for PE rør med store dimensioner. Undersøgelsen har vist, at det er sandsynligt at sammensætningen af antioxidanter og nedbrydningsprodukter ikke er ens i længderetningen af et rør (/18/). Det betyder, at der er varierende migrationer af organiske stoffer langs røret. Det skal dog understreges at denne konklusion er baseret på et PE(X) vandrør. Det anbefales derfor, at der laves flere test for heterogenitet på PE(X) rør. Indtil det er bevist, at det er overvejende sandsynligt at PE(X) rør har en homogen sammensætning af hhv. additiver og nedbrydningsprodukter, anbefales det at udføre migrationstest på et langt PE rør (fx 10 meter). På denne måde opnås en overvejende repræsentativ migrationskoncentration i det eksponerede vand.

### **5.3 Egnede analysemetoder**

Nedbrydningsprodukter fra phenolbaserede antioxidanter analyseres ved fastfase ekstraktion (SPE-solid phase extraction), efterfulgt af inddampning og GC-MS-analyse. Ved metoden bestemmes 12 "phenolforbindelser" – de 10 fra analysepakken til PE rør jf. /11/ samt 4-butoxy phenol og 5-methyl-2-hexanon. Metodens detektionsgrænse er 0,05-0,2 µg/l. Komponenterne 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren og 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion kan ikke fremskaffes som standardstoffer, og identifikationen af de to stoffer er derfor alene baseret på forholdet mellem udvalgte massespektrometriske ioner samt omtrentlige retentionstider - og ikke på en sammenligning af retentionstiden for stoffet i prøven og et certificeret standardstof.

Indholdet af 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren og 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)-deca-6,9 dien-2,8-dion i vandprøverne er beregnet i forhold til henholdsvis 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyd og 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropanoat. Dette indebærer, at koncentrationerne for disse to komponenter er bestemt på en veldefineret måde, men at de ikke er eksakt bestemt. Den korrekte koncentration vil derfor kunne afvige fra den rapporterede. Usikkerhed: 15% RSD (relativ standardafvigelse).

På DTU er der udviklet en ny analysemetode (HS-SPME-GC/MS) (SPME- solid phase micro extraction) til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter. Metoden er udviklet til måleområdet 1-30 µg/l. Analysemetoden er også velegnet til måling af nedbrydningsprodukter fra antioxidanter i de lave koncentrationer (0,01-0,31 µg/l). /4/

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

NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof) bestemmes efter DS/EN 1484 med en detektionsgrænse på 0,1 mg C/l. Usikkerhed: 5% RSD. DTU har en teknik for måling af NVOC med en detektionsgrænse på 45 µg carbon/l. /5/

# 6. Forslag til anbefalinger

Resultaterne af vidensopsamlingen skal danne baggrund for, at Miljøstyrelsen og Naturstyrelsen kan udpege de kemiske stoffer, der vil være mest relevante at få undersøgt mht. sundhedsmæssige påvirkninger.

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

Anbefalingen for det videre arbejde er derfor opdelt i flere trin svarende til vidensniveauet fra undersøgelser og litteraturstudier.

## ***Yderligere studier af de sundhedsmæssige effekter for de mest signifikante stoffer***

De tidligere undersøgelser viser, at der er en række stoffer, der er fundet i koncentrationer på niveau med Miljøstyrelsens sundhedsmæssige vurdering. Samtidig var den sundhedsmæssige vurdering baseret på et begrænset vidensgrundlag for stofferne.

Det anbefales, at nedenstående stoffer bliver undersøgt mht. sundhedsmæssige påvirkninger:

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

Disse stoffer er fundet i migrationstest både fra PE rør og PEX i koncentrationer over 1 µg/l, som var den værdi Miljøstyrelsens sammenligner med iht. QSAR vurderingen.

## ***Yderligere sundhedsmæssige screeninger af stoffer som findes i vand***

I denne statusvurdering er der givet en liste over stoffer som er målt i vand, der har været i kontakt med PE rør og PEX rør jf. bilag 2. Det anbefales, at der foretages en screening af disse stoffer i forhold til den sundhedsmæssige risiko. Efterfølgende kan analyseprogrammet udvides med de stoffer, der er kritiske ud fra et sundhedsmæssigt synspunkt.

## ***Kortlægning af forhold som påvirker mængder og sammensætning af stoffer som afgives fra PE og PEX rør samt deres sundhedsmæssige relevans***

Den tredje mulige fremadrettede aktion er at køre et kortlægningsprojekt, der finder sammenhængen mellem produktionsformer, additiver, dannelse af nedbrydningsprodukter, effekten af strømningforhold og den sundhedsmæssige risiko. Dette er teknisk muligt idet der er i dag haves:

Analysemetoder til at kvantificere de hidtil kendte additiver og nedbrydningsprodukter i både plasten (LOD ≈ 1mg/kg PE) og i vandet (LOD = 0,01-0,30 µg/L). Ligeledes kan NVOC i vand måles (LOD = 45 µg C/L).

Matematiske modeller, der gør det muligt at anvende eksperimentelle resultater til at bestemme nedbrydningshastigheden af additiver, produktionshastigheden af nedbrydningsprodukter samt udløbskoncentrationen af migrationsstoffer.

Statistiske værktøjer til at fastslå hvilke parametre der har indflydelse på udløbskoncentrationen af de individuelle migrationsstoffer.

Mulighed for at lave BOD (Biochemical Oxygen Demand) analyser, baseret på mikrobielle organismer fra dansk drikkevand, på de nedbrydningsprodukter der er identificeret. På denne måde kan hastigheden for den biologiske omsætning fastsættes. /5/

Den største udfordring ved dette kortlægningsprojekt ligger i identificeringen og kvantificering af ukendte nedbrydningsprodukter. Dette er fordi der skal ligges meget analytisk arbejde i at studere reaktionsmønstre for hvert enkelt additiv. Samt sammenholde det med eksperimentelle resultater fra nedbrydningsforsøg med det enkelte additiv i et PE(X)-rør uden andre forstyrrende additiver. Cocktaileffekten der haves ved at have flere additiver i samme PE(X)-rør skal vurderes efterfølgende.

Hvis dette projekt initieres anbefales det, at Naturstyrelsen og Miljøstyrelsen ikke godkender nye additiver til PE- og PEX-drikkevandsrør før projektet er afsluttet. På denne måde kan Miljøstyrelsen fastsætte rammer for produktionsforhold, additivtilsætning og additivkoncentrationer for rør, der må anvendes i det danske vandforsyningsnet. Derefter skal producenterne kunne dokumentere at de overholder de fastsatte rammer. Hvis producenterne ønsker at indføre nye additiver eller produktionsteknikker skal det testes på lige fod med de allerede anvendte produktionsformer og additiver.

En tilsvarende anbefaling har Whelton og Nguyen givet som anbefaling til US-EPA (United States - Environmental Protection Agency) i /29/.

# Referencer

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



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

- /31/ Smith, Karlsson & Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer engineering and science*, 32, 658-667, 1992.
- /32/ Colin, Audouin & Verdu. Towards a Non Empirical Kinetic Model for the Lifetime Prediction of Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water. *Macromolecular Symposia*, 286, 81-88, 2009.
- /33/ Thörnblom, Palmlöf & Hjertberg. The extractability of phenolic antioxidants into water and organic solvents from polyethylene pipe materials – Part I. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1751-1760, 2011.
- /34/ Bertoldo & Ciardelli, Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer* 45:26, 8751-8759, 2004.
- /35/ Brocca, Arvin & Mosbæk. Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Research*, 36:15, 3675-3680, 2002.
- /36/ Smith, Karlsson and Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32:10, 658-667, 1992.
- /37/ Helmroth, Rijk, Dekker & Jongen. Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Trends in Food Science & Technology*. 13. 102-109. 2002.
- /38/ Colin, Audouin, Verdu, Rozental-Evesque, Rabaud, Martin & Bourguine. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II – Lifetime prediction. 1642-1652. 2009.
- /39/ Bannikov, Vol'eva & Nikiforov. Reaction of hydrochlorous acid with 2,6-di-tert-butylphenol and its derivatives. *Russian Chemical Bulletin*, 35:2, 446-448, 1986.
- /40/ Corfitzen, Charlotte; Arvin, Erik; Albrechtsen, Hans-Jørgen; Jørgensen, Claus; Boe-Hansen, Rasmus; "Afgivelse af organisk stof fra polymere materialer – mikrobiel vækst", Miljøprojekt nr. 718, Miljøstyrelsen, 2002.
- /41/ Ho Y.C, Yam K.L, Young S.S & Zambetti P.F. 1994. Comparison of Vitamin E, Irganox 1010 and BHT as antioxidants on release of off-flavor from HDPE bottles, *Journal of Plastic film & Sheeting*, vol. 10, p.194-212
- /42/ Anselme, C., N'Guyen, K., Bruchet, A. & Mallevalle, J. 1985 Can polyethylene pipes impact odors in drinking water ? *Environmental Technology Letters* 6, 477-488.
- /43/ Anselme, C., Bruchet, A., Mallevalle, J. & Fiessinger, F. 1986 Influence of polyethylene pipes on tastes and odors of supplied water. In proceedings of the AWWA Annual Conference Water, Key to Life. Denver, 22-26 June 1986. AWWA, Denver, Co. pp. 1337-1359.
- /44/ Skjevraak, I., Due, A., Gjerstad, K.O. & Herikstad, H. 2003 Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research* 37(8), 1912-1920.

- /45/ Koch, A. 2004 Gas chromatographic methods for detecting the release of organic compounds from polymeric materials in contact with drinking water. Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen, Germany.
- /46/ Hametner, Ch. 1999 Polypropylene pipes for drinking water supply, Journal of Macromolecular Science, Part A, vol. 36 no. 11, p. 1751-1758
- /47/ Tomboulian, P., Schweitzer, L., Mullin, K., Wilson, J., Khiari, D., 2004. Materials used in drinking water distribution systems: contribution to taste and odor. Water Science and Techno Vol. 49 No 9 pp. 219-226.

**Bilag 1: Oversigt over anvendte additiver i PE rør og PEX rør /2/**

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

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

**Bilag 2: Liste over stoffer målt i vand fra PE materialer /9/**

| Stofgruppe             | Stof   | PE type  |
|------------------------|--|--|
| Paraffins:             | C-11 to C-18   | HDPE /41/  |
| Olefins:               | C-7 to C-18  | HDPE /41/  |
| Alkanes:               | n-Octane to n-Octadecane<br>2,2,4-trimethyl pentane<br>di- <i>tert</i> -butoxymethane<br>Tridecane<br>Diazadiketo-cyclo-tetradecane  | HDPE /41/<br>HDPE /42,43/<br>PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>HDPE, PEX /47/   |
| Alkenes:               | 1-Octene to 1-Octadecene<br>2,3-dimethyl-1-butene<br>Isobutylene<br>Isobutene  | HDPE /41/<br>PEX /45/<br>HDPE, PEX /47/<br>PEX /29/  |
| Alcohols:              | <i>tert</i> -butanol<br>2-Methyl-2-butanol<br>2-Methyl-2-propanol<br>2-Methyl-3-pentanol<br>3-methyl-2-buten-1-ol<br>2,5-dimethyl-2,5-hexandiol<br>1-methoxy-2-methyl-2-propanol<br>1-octanol<br>2-phenyl-2-propanol<br>2-methyl-2-((2-methyl-2-propenyl)oxy)-1-propanol<br>3,3-dimethyl-2-butanol<br>1,3-dichlor-2-methyl-2-propanol<br>Methanol<br>Ethanol | PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PE /45/<br>PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX /29/ /47/<br>PEX /29/ |
| Ethers:                | Methyl- <i>tert</i> -butyl ether<br>Dimethoxypropane<br><i>tert</i> -butyl isobutyl ether<br><i>tert</i> -butyl-methylether<br><i>tert</i> -butyl-ethylether<br>Tetra-hydrofurane<br>2,5-dihydrofuran<br>di- <i>tert</i> -butoxymethane<br>Nonylcyclopropane<br>Propenyloxymethyl oxirane  | HDPE /44/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX /44/<br>PEX & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX & PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX /45/<br>HDPE, PEX /47/<br>HDPE, PEX /47/   |
| Aromatic hydrocarbons: | Toluene<br>1,4-diacetylbenzene<br>Benzene<br>1-methoxy-2- <i>tert</i> -butyl-6-methylbenzene<br>1,3-di- <i>tert</i> -butylbenzene<br>alpha, alpha-dihydroxy-p-diisopropyl-benzene  | HDPE /44/ + PEX/Al/PE /45/ & PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/<br>PEX/Al/PEX /45/  |

|                          |  |                                      |
|--------------------------|--|--------------------------------------|
|                          | Ethyl benzene  | HDPE /44/                            |
|                          | m-,o- and p-Xylene   | HDPE /44/                            |
|                          | Styrene  | HDPE /44/                            |
|                          | Isopropyl benzene  | HDPE /44/                            |
|                          | n-Propyl benzene   | HDPE /44/                            |
|                          | Ethyl methyl benzene   | HDPE /44/                            |
|                          | 1,3,5-Trimethyl benzene  | HDPE /44/                            |
|                          | 1,2,4-Trimethyl benzene  | HDPE /44/                            |
|                          | Diphenylethylen  | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | p-Isopropyl toluene  | HDPE /44/                            |
|                          | Naphthalene  | HDPE /44/                            |
|                          | Trichloroethylene  | HDPE, PEX /47/                       |
| Cyclohexenes:            | Limonene   | HDPE /44/                            |
| Ketones:                 | 2-Propanone  | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | 2-Decanone   | HDPE /44/                            |
|                          | 2-Undecanone   | HDPE /44/                            |
|                          | 2-Dodecanone   | HDPE /44/+PEX /44/                   |
|                          | 4-Methylpent-3-en-2-one  | PEX /44/                             |
|                          | Dihydrofuran-2(3H)-one   | HDPE /44/                            |
|                          | 4-methyl-2-pentanone   | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | 2-hexanone   | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | 4,4-dimethyl-2-pentanone   | PEX /45/                             |
|                          | 5-methyl-2-hexanone  | PEX /45/                             |
|                          | 1-(4-(1-methylethyl)phenyl)-ethanone                               | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | 7,9-di- <i>tert</i> -butyl-1-oxaspiro[4,5]-deca-6,9-dien-2,8-dione | PE+PEX+PE/Al/PE+PEX/Al/PEX & PP /45/ |
|                          | 2,4-dimethylphenyl-1-propanone                                     | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | 2-methyl-2-(1-methylethoxy)-propane                                | PEX /45/                             |
|                          | 2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylcyclohexadiene-1-one            | HDPE /41/                            |
|                          | 3-(1,1-di-methylethyl)-2,5-furandione                              | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | Acetophenone   | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | 1-(4-ethylphenyl)ethanone  | PEX/Al/PEX /45/                      |
|                          | 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyacetophenon                    | LDPE +PEX+MDPE /35/                  |
|                          | <i>m</i> -Hydroxyacetophenon                                       | PEX/Al/PEX /45/                      |
| 3,3'-dimethyl-1-indanone | PEX/Al/PEX /45/  |                                      |
| Cyclohexadienedione      | HDPE, PEX /47/   |                                      |
| Cyclo-hexanone           | HDPE, PEX /47/   |                                      |
| Cyclopentanone           | HDPE, PEX /47/   |                                      |
| Dicyclopentylone         | HDPE, PEX /47/   |                                      |
| Aldehydes:               | Nonanal  | HDPE /44/                            |
|                          | Decanal  | HDPE /44/                            |
|                          | Hexanal to Decanal   | HDPE /41/                            |
|                          | Benzaldehyde-dimethylacetal  | PE/Al/PE /45/                        |
|                          | 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde                   | PEX & PEX/Al/PEX /45/                |
| Methylbutenal            | HDPE, PEX /47/   |                                      |
| Esters:                  | Butyl acetate  | HDPE /44/                            |

|                |   |  |
|----------------|---|--|
|                | Ethyl hexanoate   | HDPE /44/  |
|                | Hexyl acetate   | HDPE /44/  |
|                | Propyl hexanoate  | HDPE /44/  |
|                | Butyl hexanoate   | HDPE /44/  |
|                | Ethyl octanoate   | HDPE /44/  |
|                | Hexamethyl butanoate  | HDPE /44/  |
|                | Isobornyl acetate   | HDPE /44/  |
|                | Hexyl hexanoate   | HDPE /44/  |
|                | Ethyl decadienoate  | HDPE /44/  |
|                | 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol-diisobutyrate                     | HDPE /44/  |
|                | <i>tert</i> -butylisopropylester                                  | PEX /45/   |
|                | Phenylaceticacidethylesters                                       | PEX/Al/PE(X) /45/  |
|                | Hexanonacidmethylester  | PEX/Al/PEX /45/  |
|                | 3,3-thio-bis-propaneaciddimethylester                             | PEX/Al/PEX /45/  |
|                | Acetic acid-1,1-dimethyl-ethylester                               | PEX/Al/PEX /45/  |
| Phtalates:     | -   | -  |
| Quinone:       | 2,6-di- <i>tert</i> -butyl-p-benzoquinone                         | LDPE/35/+MDPE/35/+HDPE /42.43/ /44/,/10/+PE /45/+PEX /45/+PEX/Al/PEX /45/  |
| Organic acids: | 2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylbenzoic acid                         | PEX/Al/PE /45/ & PEX/Al/PEX /45/   |
|                | Octanoic acid   | PEX/Al/PEX /45/  |
|                | Decanoic acid   | PEX/Al/PEX /45/  |
|                | Dodecanic acid  | PEX/Al/PEX /45/  |
|                | 3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)-propionic acid     | PE & PEX & PEX/Al/PEX /45/   |
| Peroxides:     | di- <i>tert</i> -butylperoxide                                    | PEX/Al/PEX & PEX /45/  |
| Phenols:       | Phenol  | PEX/Al/PEX /45/  |
|                | Methyl-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionate | PE/Al/PE & PEX/Al/PEX /45/   |
|                | 4-ethylphenol   | LDPE/35/,/10/  |
|                | 2- <i>tert</i> -butylphenol                                       | PEX & PEX/Al/PEX /45/  |
|                | 3- <i>tert</i> -butylphenol                                       | PEX/Al/PE & PEX/Al/PEX /45/  |
|                | 4- <i>tert</i> -butylphenol                                       | LDPE/35/   |
|                | 2- <i>tert</i> -butyl-6-methyl phenol                             | HDPE /41/  |
|                | 4-methyl-2- <i>tert</i> -butyl phenol                             | HDPE /42.43/   |
|                | 4-Butoxy phenol   | PEX /44/   |
|                | 2,4-di- <i>tert</i> -butyl phenol                                 | MDPE/35/+HDPE /44/,/10/+PP/46/+PE/45/+PEX/45/+PEX/Al/PEX/45/+PEX/Al/PE/45/ |
|                | 2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol                                  | PEX /45/   |
|                | ?-di- <i>tert</i> -butylphenol                                    | PE+PEX+PEX/Al/PEX+PP /45/  |
|                | 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy styrene                      | LDPE7+MDPE7+HDPE /10/  |
|                | 4-Methyl-2,6-di- <i>tert</i> -butyl-phenol (BHT)                  | HDPE /41/,/42.43/,/44/+PE/45/+PEX/45/+PEX/Al/PEX/45/                       |
|                | 2,4-bis (dimethylethyl)phenol                                     | HDPE, PEX /47/   |
|                | Bisphenol A   | HDPE, PEX /47/   |
| Others:        | Benzothiazol  | PEX /45/   |
|                | <i>tert</i> -butylhypochlorite                                    | PE & PEX & PEX/Al/PEX /45/   |
|                | Carbon disulfide  | HDPE, PEX /47/   |

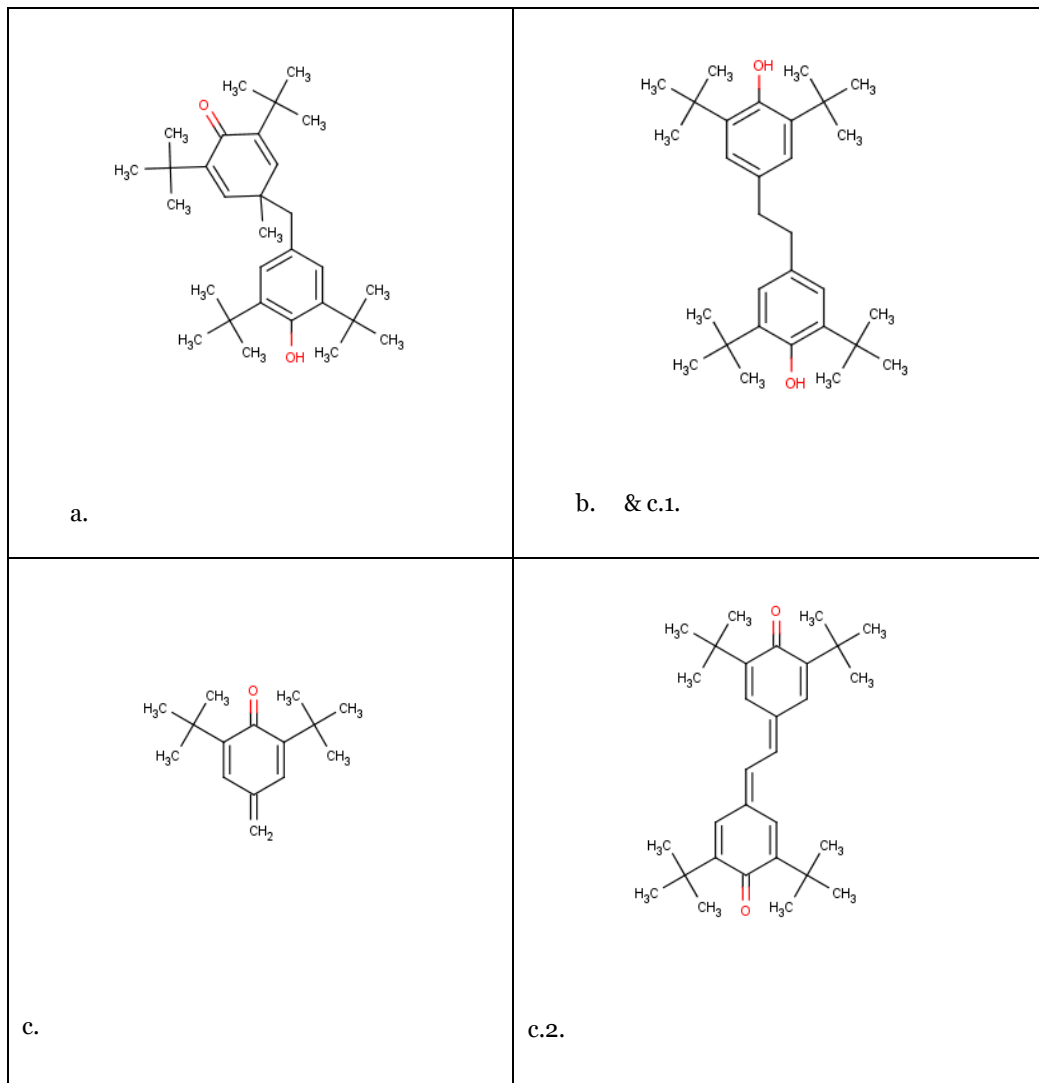


### Bilag 3: Tjekkiske erfaringer

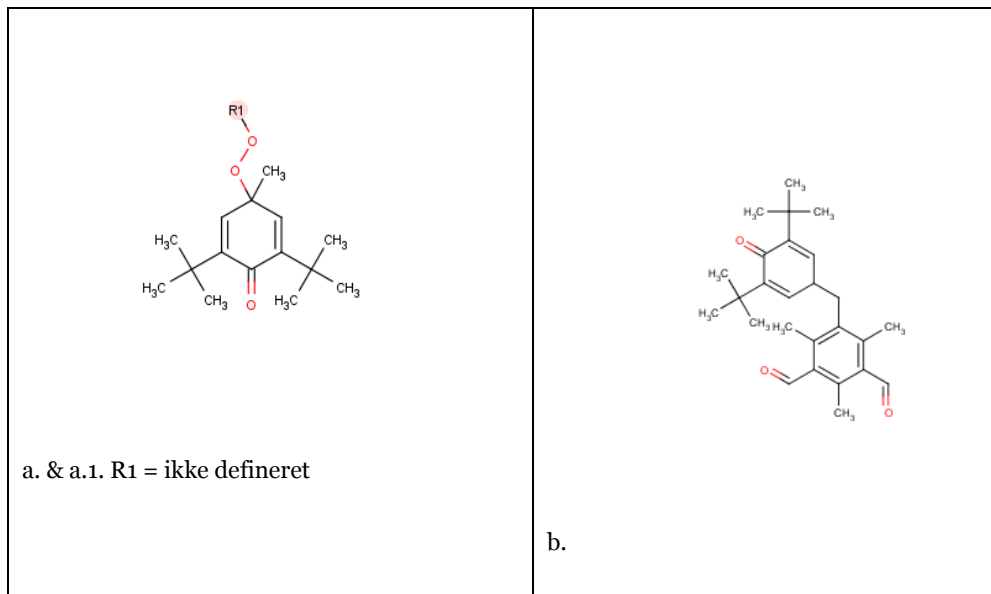
#### Jan Pospíšil, Stanislav Nešpùrek og Hans Zweifel angivelse af mulige nedbrydningsprodukter fra antioxidanter i PE materialer (/20/ kap. 3)

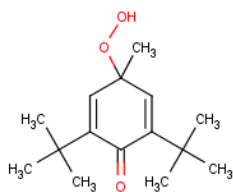
IUPAC navne:

- BHT kan danne:
  - a. 2,6-di-tert-butyl-4-[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl]-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one
  - b. 2,6-di-tert-butyl-4-[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)ethyl]phenol
  - c. 2,6-di-tert-butyl-4-methylidenecyclohexa-2,5-dien-1-one - ustabil og vil danne:
    - 1. 2,6-di-tert-butyl-4-[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)ethyl]phenol
    - 2. 2,6-di-tert-butyl-4-[2-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)ethylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-one
- Irganox® 1076, 1010 & 1330 kan danne:
  - a. 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-4-("Radicalgroup"-peroxy)cyclohexa-2,5-dien-1-one.
    - 1. Ex: 2,6-di-tert-butyl-4-hydroperoxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one
  - b. 5-[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-yl)methyl]-2,4,6-trimethylbenzene-1,3-dicarbaldehyde
  - c. 2,6-di-tert-butyl-4-hydroperoxy-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one
  - d. 3-acetyl-2,5-di-tert-butylcyclopenta-2,4-dien-1-one
  - e. 4-acetyl-5-tert-butylcyclopent-2-en-1-one
  - f. 1,5-di-tert-butyl-3-methyl-6-methylidene-3-nitrocyclohexa-1,4-diene (produkt fra reaktion med atmosfærisk nitrogenoxid i polymer matrixen)
  - g. Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)propanoate
  - h. Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate
  - i. 1,4-dioctadecyl 2,3-bis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl]butanedioate
  - j. 1,4-dioctadecyl 2,3-bis[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methyl]butanedioate
  - k. 1,4-dioctadecyl (2E)-2,3-bis[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methyl]but-2-enedioate
  - l. Ex: 2,6-di-tert-butyl-4-({3-[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methyl]-5-[(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methyl]-2,4,6-trimethylphenyl}methyl)-4-(octadecylperoxy)cyclohexa-2,5-dien-1-one
  - m. 2,5-di-tert-butyl-benzoquinone
  - n. 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
- Irgafos® 168 kan danne:
  - a. Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate
  - b. Bis(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphonate
  - c. 2,4-di-tert-butylphenol
- HAS fx: CAS nr. 65447-77-0 – kan danne:
  - a. Dimethylazanium
  - b. Trimethylazanium
  - c. 1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-one
  - d. 2,6-dimethyl-6-nitrosohept-2-ene
  - e. 1,1,2,2-tetramethylcyclopentane
  - f. 2,6-dimethylhepta-2,5-dien-4-one

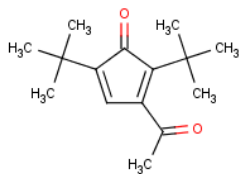


Tabel A: BHT kan danne disse nedbrydningsprodukter.

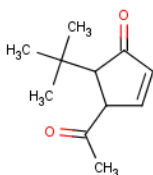




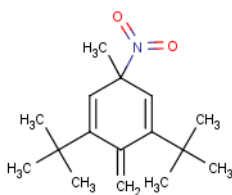
c.



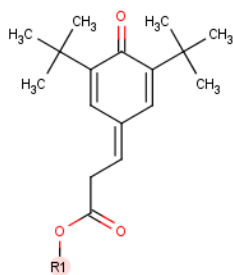
d.



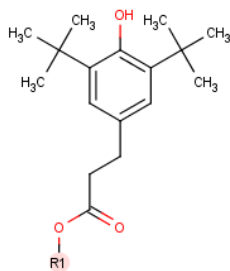
e.



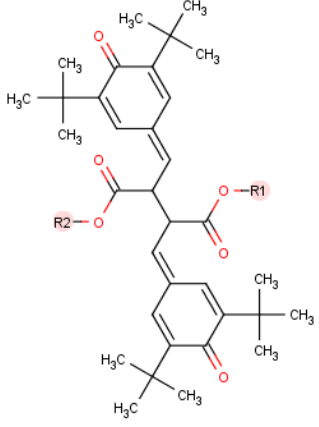
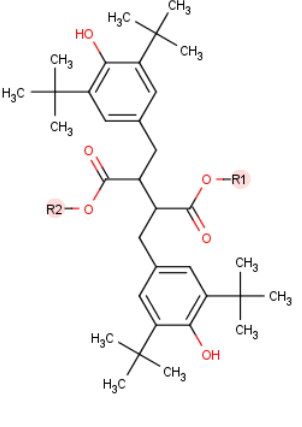
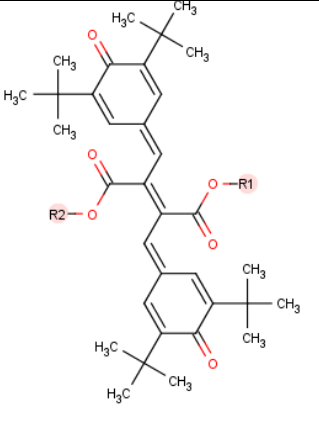
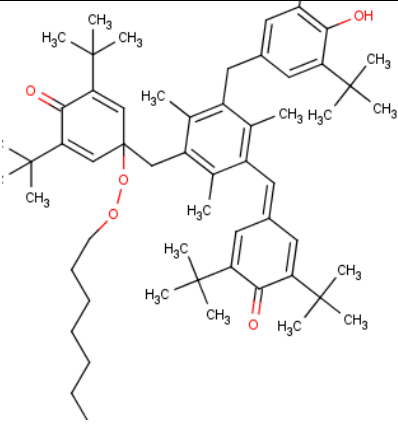
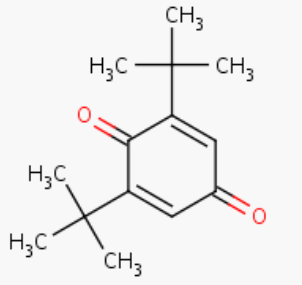
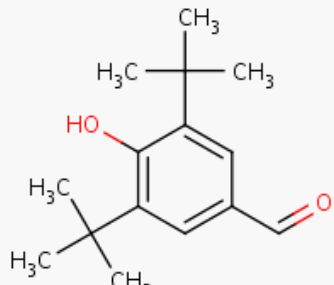
f.



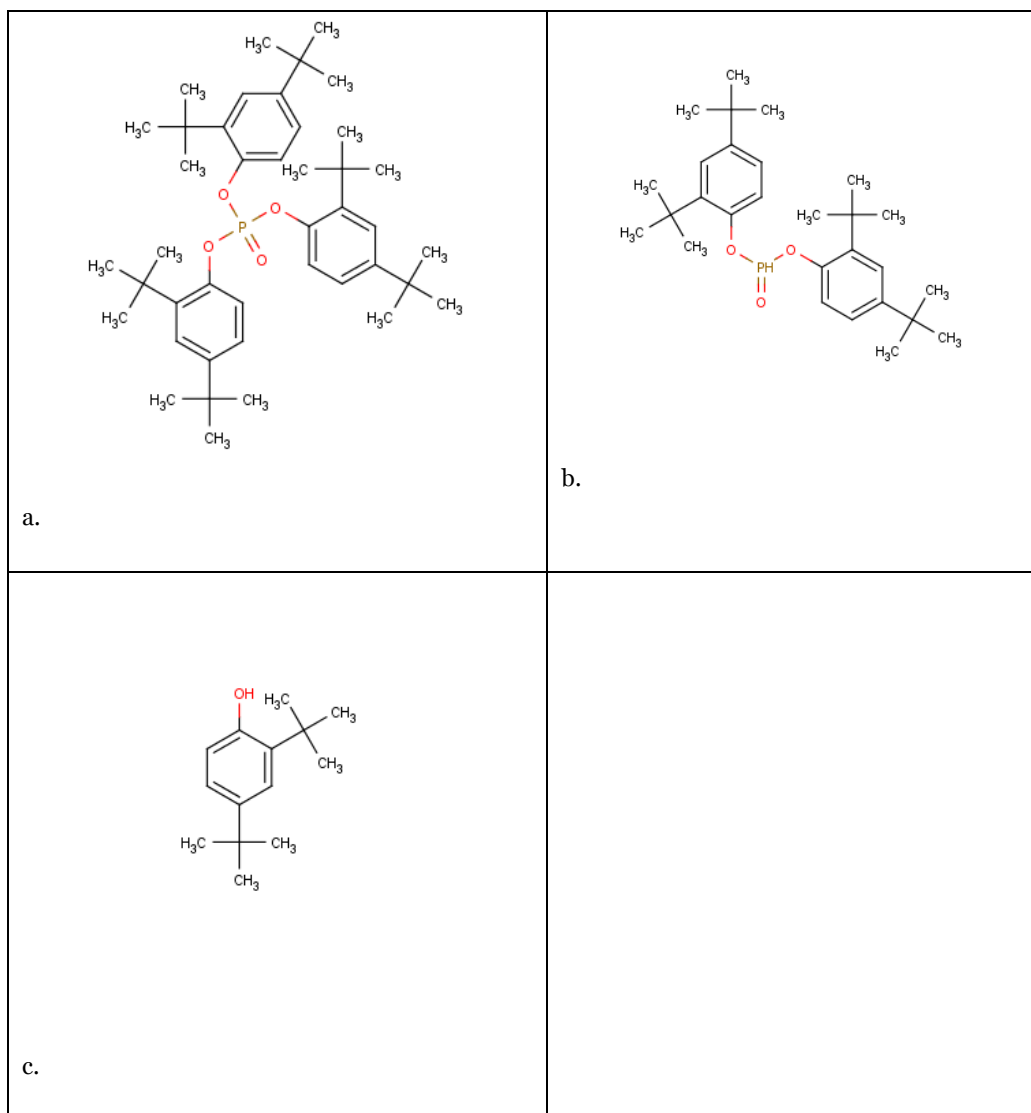
g. & g.1. R1 = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>



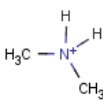
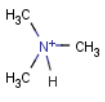
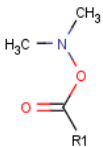
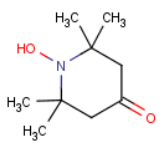
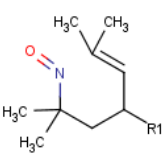
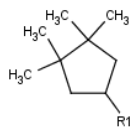
h. R1 = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

|   |   |
|---|---|
|  <p>i. R1 &amp; R2 = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub></p>  |  <p>j. R1 &amp; R2 = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub></p> |
|  <p>k. R1 &amp; R2 = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub></p> |  <p>l.</p>   |
|  <p>m.</p>   |  <p>n.</p>  |

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



Tabel C: Nedbrydningsprodukter dannet af Irgafos® 168

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

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



## Statusvurdering vedr. afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

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

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