Downloaded from orbit.dtu.dk on: Apr 23, 2024

DTU Library

Hvordan sikre god vannkvalitet helt frem til forbruger? - Trusler og løsninger

Arvin, Erik

Publication date:
2016

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Link back to DTU Orbit

Citation (APA):
Arvin, E. (Author). (2016). Hvordan sikre god vannkvalitet helt frem til forbruger? - Trusler og løsninger. Sound/Visual production (digital), DTU Environment.

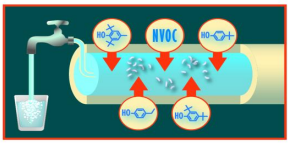
General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Hvordan sikre god vannkvalitet helt frem til forbruker? – Trusler og løsninger

Prof. Erik Arvin, DTU Miljø



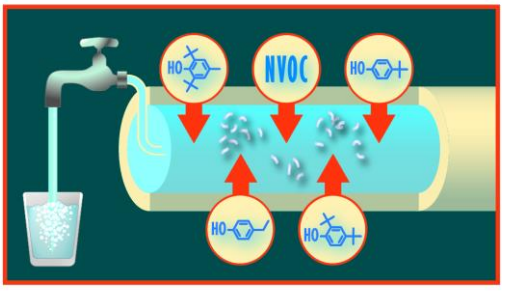
I samarbejde med kolleger:

- Hans-Jørgen Albrechtsen
- Daniella Brocca
- Martin Denberg
- Ole Hassager
- Hans-Christian Holten Lützhøft
- Hans Mosbæk
- Michael Emil Olsson
- Zuzana Procházková
- Sune Thyge Ryssel
- Christopher Kevin Waul

Indhold

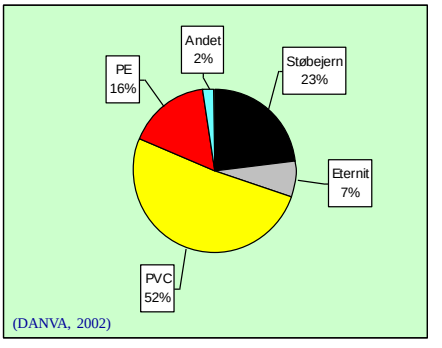
- Baggrund
- Additiver i plast
- Undersøgelser over migration fra plastrør
- Egenskaber af migrationsstoffer
- Trusler
- Løsninger
- Konklusioner
- Spørgsmål

Migration fra plast



Næsten alle nye vandrør i Danmark er polyethylenrør (PE)

Fordeling af ledningsmaterialer, DK, 2002



Additiver (KIWA*)

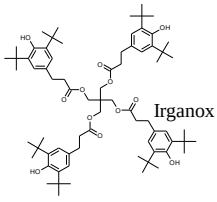
*Guideline quality of materials and chemicals for drinking water. Min. of Housing 94-01

- Initiators
- Catalysts
- Polymerization control agents
- Emulsifiers
- Emulsion stabilizers
- Stabilizers and antioxidants
- Blowing agents
- Lubricants
- Antistatics
- UV-absorbers/light stabilizers
- Plasticizers
- Crosslinkers
- Dyes and pigments
- "Other additives"

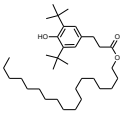
Oversigt over anvendte additiver i PE. I rapport udarbejdet for Vandpanelet, 2004.

Funktion	Kemisk navn	CAS nr.	TDI (mg/kg/dag)	Molvægt (dalton)	Hyppigt anvendt 1)	Anvendte mængder, %	Eksempler på handels navne
Stabilsator	Tetrakis[methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat]methan	6683-19-8	3	1178	x	0.15 - 0.2	Irganox 1010
	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	2082-79-3	0,1	531		< 0.1	Irganox 1076
	1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzen	1709-70-2	1	775	x	0.5	Irganox 1330
	2,2'-oxamido bis-(ethyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionat)	70331-94-1	10	988	x	0,2	NOBUX-ODB
	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit; Phenol	31570-04-4	1	647	x	0.1 - 0.2	Irgafos 168
	Dimethyl succinat-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin copolymer	65447-77-0	0,5	3.100-4.000	x	0.2 - 0.3	
	1-Propen, 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-, polymer med 1,1-difluoroethen	9011-17-0	-	>7.000		0,01	
	Ethylen-vinylacetat copolymer		-			0,5	
	Fluoro elastomer / polyethylen blanding	0/9002-88-7	-			0,01	
	Phtalocyaninato(2-)-n(29),n(30),n(31),n(32)]	14832-14-5	-			0,0138	
	2-hydroxy-4-n-octoxy-benzophenon	1843-05-6	0,1	326		max 0.25	Chimasorb 81
	2-(2'- hydroxy -3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol	3896-11-5	0,5	316			
	Poly[oxiran-co-(1,2-epoxypropan)]	06-11-9003	-			0,0007	
	Polydimethylsiloxan	9016-00-6		6.800		0,0013	
	Polytetrafluoroethylen	9002-84-0	-			max 0.01	
Hjælpestof	Calcium stearat	1592-23-0	>1	607	x	0.1 - 0.2	
	Zink stearat	557-05-1	>1	632	x	max 0.1	
	Silicumdioxid, amorf	112945-52-5	-		x	op til 25	
	Titanium dioxid	13463-67-7	-		x	< 0.5	
	Aluminium oxid	1344-28-1	1	102		0,0044	
	Vinyl acetat	108-05-4	0,2	86		0,5	
	Calciumsalte af fedtsyrer C16-C18	85251-71-4	-			max 0.15	
	Polyethylenglycol	25322-68-3	5			0,025	
	Hydrocarboner (C6-C7)		-				
Farvestof	Carbon Black	1333-86-4	-		x	Op til 2.5	
	Kobber phthalocyanin	147-14-8	-			Op til 2.5	
	Ultramarine Blue	57455-37-5	-			max 0.5	

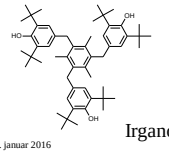
Antioxidanter i plastrør



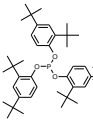
Irganox 1010



Irganox 1076



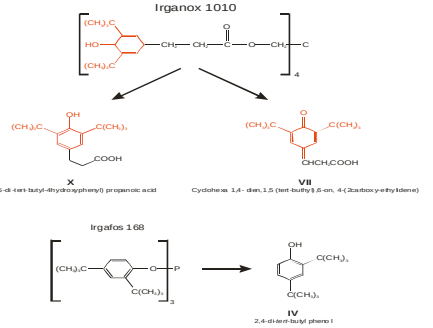
Irganox 1330



Irgafos 168

Nedbrydningsprodukter fra antioxidanter

Vandpanelet, 2004



Migration fra plastrør

- Additiver
- Nedbrydningsprodukter
  - fra reaktioner inde i plasten (antioxidanter, mv.)
  - dannet under ekstruderingen (termisk nedbrydning)

Identificerede organiske stoffer i drikkevand i kontakt med PE rør

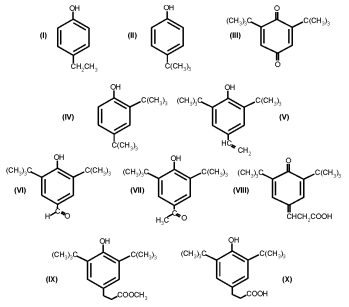
Mere end 100 kemiske forbindelser er påvist i drikkevand i kontakt med PE:

- Alkanes
- Alkenes
- Aromatic hydrocarbons
- Alcohols
- Aldehydes
- Cyclohexanes
- Esters
- Ethers
- Ketones
- Organic acids
- Peroxides
- Phenols
- Phtalates
- Quinones
- Terpenoids

Anselme et al. (1985).
Can polyethylene pipes impart odors in drinking water?
Env. Techn. Letters. 6, 477-488

- Alkylnaphthalen
- 4-ethyl-2,5-di-tert-butyl-phenol
- 4-methyl-2,6-di-tert-butylquinone
- Alkylthiophen
- Aldehyder
- 2,2,4-trimethyl-pentan
- 1,3-diol-di-isobutyrat
- Tributyl-phosphat
- Phthalater

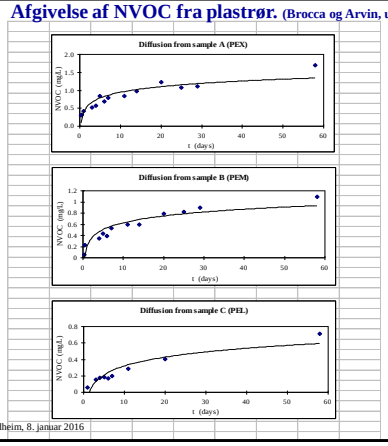
Organiske stoffer fundet i vandekstrakt fra PE-rør



Brocca,D., Arvin,E. & Mosbæk,H.
Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water.
Water Research, 2002, 36, 3675-3680.

(I) 4-ethyl phenol (P)
(II) 4-*tert*-butyl phenol (P)
(III) 2,6-di-*tert*-butyl-p-benzoquimone (P)
(IV) 2,4-di-*tert*-butyl phenol (p)
(V) 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy styrene (T)
(VI) 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy benzaldehyde (P)
(VII) 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy acetophenone (P)
(VIII) Cyclo hexa 1,4 dien, 1,5-bis (tert-butyl), 6-on,4-(2-carboxy-ethylidene) (T)
(IX) 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy) methyl propanoate (P)
(X) 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy) propanoic acid (P)

Afgivelse af NVOC fra plastrør. (Brocca og Arvin, upubl.)



Stoffer identificerede i PEX-a rør

- 2,6 di-tert-butyl-p-benzoquinon: 8-27 mg/kg PE
- 2,4-di-tert-butyl-phenol: 1-16 mg/kg PE
- Irganox 1076: 1-6 g/kg
- Inhomogen fordeling i rør!

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

Skjevrak et al. (2003). Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water.
Water Research **37,** 1912-1920

- Phenoler, estre, aldehyder, ketoner, terpenoider og aromatiske hydrocarboner
- Koncentrationsniveauer, total VOC: 1-8 µg/L
- MTBE afgivet fra PEX-rør
- Væsentlig lugt (TON)
- Meget ringe afsmitning fra PVC

Skjevrak et al. (2003). Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water.
Water Research **37,** 1912-1920

Tabel 3: Koncentrationen af 2,4-di-tert-butyl-phenol (2,4-DTBP) i eluatet fra udvasknings test af 7 forskellige HDPE-rør.

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

Max. koncentrationer (µg/l) – PE rør

Målinger i felt (HOFOR, 230 stk, 2004-2011) og i migrationstest

Nr.	Stof	Felt max	Mig. test max	Max, test DANVA	Max test MS/DK
1	2,4-DTBP	0.3	3.1	5	20
2	2,6-DTBBQ	1.2	0.45	5	20
3	3-(3,5-DTB-4-HP)MP	0.09	1.4	1	1
4	3,5-DTB-4-HBA	0.15	0.62	1	1
5	3,5-DTB-4-HAP	0.27	0.47	2	20
6	7,9-DTB-1-OS(4,5)-D-6,9D-2,8-D	0.58	0.09	1	1
7	5-M-2-H	0.42	0.11	1	10
8	4-EP	-	< 0.05	0.5	-
9	4-TBP	3.7	0.34	0.5	-
10	3,5-DTB-4-HS	-	0.24	0.5	-
11	4-M-2,5-DTBP (BHT)	0.75	< 0.05	0.5	-

Målinger fra detektionsgrænse, ca. 0.05 µg/l, til max. koncentration

Max. koncentrationer (µg/l) – PEX rør

Målinger i felt og i migrationstest (DK & NO målinger)

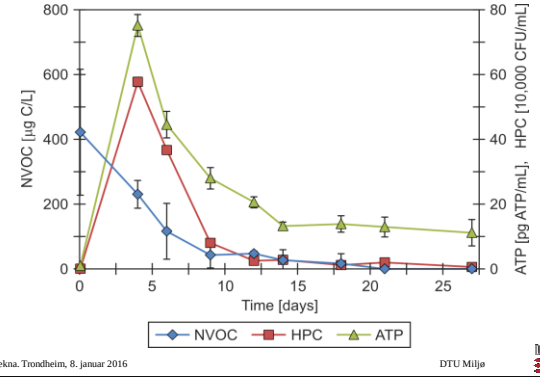
Nr.	Stof	Felt max	Mig. test max	Max, test DANVA	Max test MS/DK
1	2,4-DTBP	<0.05	16	5	20
2	2,6-DTBBQ	5.6	12	5	20
3	3-(3,5-DTB-4-HP)MP	<0.05	1.6	1	1
4	3,5-DTB-4-HBA	0.72	1.5	1	1
5	3,5-DTB-4-HAP	<0.05	0.5	2	20
6	7,9-DTB-1-OS(4,5)-D-6,9D-2,8-D	0.09	33	1	1
7	5-M-2-H	<0.05	16	1	10
8	4-EP	0.05	<0.05	0.5	-
9	4-TBP	0.05	<0.05	0.5	-
10	3,5-DTB-4-HS	0.05	<0.05	0.5	-
11	4-M-2,5-DTBP (BHT)	0.2	<0.05	0.5	-

Målinger fra detektionsgrænse, ca. 0.05 µg/l, til max. koncentration

Hvor stor en del af de afgivne stoffer fra PE rør kan vi identificere?

- Ca. 2% af NVOC!
- Hvad er de resterende 98%??

Nedbrydning af organisk stof fra PEX



Nedbrydning af "plastphenoler"

14 dage, drikkevand, 20 gr. C i mørke.

- Abiotisk, kemisk nedbrydning: 14-33%
- Biotisk: abiotisk & mikrobiologisk: 5-38%
- Mikrobiologisk: "ringe"
- Generelt begrænset nedbrydelighed!
- Forbehold: mangler studier med biofilm

Ryssel, T.R., Arvin, E., Lützhøft, H.-C. H., Olsson, M.E., Procházková, Z., Albrechtsen, H.J. (2015). Degradation of specific aromatic compounds migrating from PEX pipes into drinking water. Water Research. 81, 269-278.

Toksicitet af "plastphenoler"

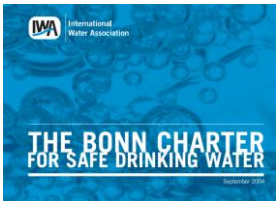
- Ingen eksperimentelle bestemmelser
- Kun QSAR beregninger.
  Ingen sundhedsproblemer med kendte koncentrationer.
- "Plastphenolerne" er bioakkumulerende eller tæt på: log Kow >= 4
- Meget ringe viden om toksicitet, da kun ca. 2% af stofferne er identificerede

Migration fra PE/PEX - Sammenfatning

- PE rør afgiver en lang række kemiske forbindelser til drikkevand, bl.a. phenoler, normalt i koncentrationer < 1µg/l
- "Plastphenolerne" er påvist i ledningsnet og ved migrationstest
- Kun ca. 2% er identificerede
- "Plastphenolerne" nedbrydes ikke let
- Mangelfuld viden om stofferne toksicitet
- "Plastphenolerne" er bioakkumulerende eller tæt på
- PE rør afgiver stoffer i mange år, op til 50-100 år?

Trusler

- Rent vand?
- Sundhed?
- Æstetik – lugt & smag
- Miste forbrugernes tillid til at:
  "Vi leverer vand af høj kvalitet"



"Good safe drinking water that has the trust of consumers"

Løsninger?

- Loft over migration fra PE rør til drikkevand !!!

Uddrag af danske krav til godkendelse

Bekendtgørelse om udstedelse af godkendelser for byggevarer i kontakt med drikkevand. J. Nr. 3011/3033-0172. Dato: 23.10.2014. Bilag 1. Skema 1.

- Farve, Turbiditet, Smag & Lugt:
  Ingen ændringer i forhold til blindprøve
- TOC (VOC + NVOC): < 0,3 mg/l og < 1 mg/m2/dag
  for rør > 2 meter
- NVOC: < 1,5 mg/l og < 15 mg/m2/dag
  for rør < 2 meter

X:
- Phenoler: Ingen påvisning af summen af phenoler i 1. og 3. ekstraktion (DS 281:1975)
- Andre stoffer: < 10% af differensen mellem kvalitetskravet til drikkevand ved indgang til ejendom og taphane

- X: (DS 281:1975) er irrelevant og sidste krav ulogisk!

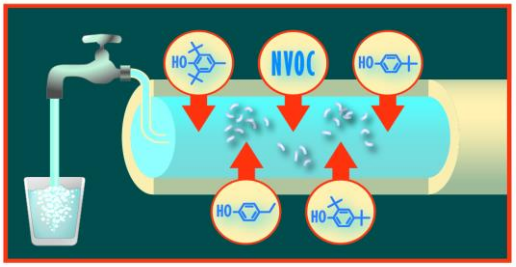
Løsninger, fortsat

- Migrationstest - med tilhørende grænseværdier - ved køb af rør:
  - DANVA: http://www.danva.dk/Medlemmer/Udbudsparadigmer.aspx
  - HOFOR: http://www.hofor-tekniskdesign.dk/wp-content/uploads/2013/11/Materialer-Vandledningsnettet-v1-PDF.pdf
- Afklaring af de ~ 98% uidentificerede stoffer, deres egenskaber, og grænseværdier i drikkevand
- ***Åbenhed*** omkring fordelene ved PE/PEX og hvordan man håndterer potentielle ulemper.

Konklusioner

- PE-rør i drikkevandsledninger afgiver en lang række organiske stoffer, bl.a. ”plastphenoler” og lugt- og smagsstoffer.
- Generelt ringe viden om stoffernes identitet og egenskaber.
- Den nuværende viden maner til forsigtighed samt regulering i forbindelse med køb af PE/PEX rør.

Tak for opmærksomheden!



Kontaktinformation:
Erik Arvin, DTU Miljø
Miljøvej, Bygning 113, 2800 Kgs. Lyngby
+4540628153; erar@env.dtu.dk