

# Utlekking av organisk stoff fra plastmaterialer i husinstallasjoner

Av Ingun Skjevraak

Ingun Skjevraak er PhD, Fagleder organisk kjemi, Næringsmiddeltilsynet for Midt-Rogaland

Innlegg på Fagtreff 18. mars 2002

## Innledning

Utlekking av komponenter fra materialer og gjenstander i kontakt med drikkevann kan forurense vannet og resultere i overskridelse av helsemessige risikogrensener, eller forårsake estetiske problemer i form av lukt og smak [1,2], som vanligvis skyldes flyktige organiske komponenter (VOC). Materialer brukt i rør- ledninger og overflatebelegg kan også fremme mikrobiell vekst på grunn av utlekking av ulike kjemiske forbindelser som tjener som lettomssettelige næringsstoffer for mikroorganismer [3,4].

Ved Næringsmiddeltilsynet for Midt-Rogaland har vi i løpet av de siste årene bygget opp analysekompetanse spesielt med hensyn på utlekking av organiske forbindelser fra plast, syntetiske overflatebelegg og biofilm som etablerer seg på overflaten av slike materialer når de står i kontakt med vann. Dette har vært mulig med økonomisk støtte fra Statens Næringsmiddeltilsyn og Norges Forskningsråd. I denne

artikkelen beskrives endel resultater fra analyser utført på gjenstander og materialer som er i kontakt med drikkevann i husinstallasjoner, og omfatter:

1. Innendørs vannrør framstilt av PEX (kryssbundet polyetylen) hvor det er utført undersøkelser med hensyn på utlekking av flyktige organiske forbindelser (VOC) til vann, samt totalmengde organisk materiale og om utlekking av VOC kan påvirke lukteegenskaper ved vannet.
2. Smøremidler som brukes ved sammenføyning av rør er undersøkt med hensyn på avgivelse av VOC som kan påvirke vannkvaliteten
3. Rester av olje som finnes i koblinger og rørstusser som vaskes ut i kranvann etter nyinstallasjoner.
4. Vannrenseutstyr for husholdningsformål som i endel tilfeller avgir fremmedstoffer eller forårsaker framvekst av bakterier.

## Metoder

Migrasjonsforsøk med PEX-rør er utført i henhold til en standard utgitt av CEN for vurdering av organoleptiske egenskaper ved vann som har stått i kontakt med plastrør [5]. CEN-metoden er basert på statiske forsøk hvor vann står i kontakt med røret i perioder på tre døgn før analyse. Disse tredøgnstestene gjentas tre ganger. Smøremidler har stått i kontakt med vann i 24 timer ved romtemperatur før uttak av vannprøve til analyse, mens vannrenseutstyr er testet i henhold til bruksanvisning. Analyse av VOC er utført ved at flyktige komponenter drives av en 1-liters vannprøve og fanges opp på en Tenax adsorbent. Tenax adsorbenten overføres til et Perkin Elmer ATD 400 instrument hvor VOC desorberes termisk og analyseres ved hjelp av GCMS. Luktintensiteten, threshold odour number (TON), er bestemt kvantitativt etter NS-ISO-1622. Kjemisk oksygenforbruk (KOF) er bestemt i hht. NS-4759, og totalt organisk karbon (TOC) i hht. ISO-8245.

### 1. Migrasjon fra PEX-rør

Kryssbundet polyetylen (PEX) er i økende grad tatt i bruk som erstatning for kobberør i innendørs installasjoner. Vi er ikke kjent med litteratur som i detalj beskriver utlekking fra PEX-rør. Danske anbefalinger for testing av plastrør sier at TOC skal avta fra første til tredje test til en verdi  $< 0,3$  mg/l [6]. Kryssbundet polyetylen er framstilt ved kryssbinding av polyetylenkjeder oftest ved hjelp av peroksid. Dette muliggjør dannelse av

oksygenerte reaksjonsbiprodukter. Areal til volum forhold i de undersøkte PEX-rørene var  $4000 \text{ cm}^2/1000 \text{ ml}$ , altså 4:1. Rør fra to produsenter ble undersøkt.

I testvann fra tredøgnstestene utført med to ulike fabrikat av PEX-rør ble det påvist mange VOC i tildels høye konsentrasjoner fra begge rør. Identifiserte VOC fra testvann er vist i tabell 1. Mange VOC kunne imidlertid ikke identifiseres med rimelig grad av sikkerhet ut fra massespektrometriske data. I testvann fra begge PEX-rør var metyl-tert-butyleter (MTBE) en svært framtreddende flyktig komponent.

For PEX-rør nr. 1 var konsentrasjonen av MTBE etter den første tredøgnstesten  $48 \mu\text{g/liter}$  og etter tredje tredøgnstest  $34 \mu\text{g/liter}$ . MTBE er velkjent i forbindelse med miljøforurensning fra drivstoff og er i tillegg kjent for å ha en sterk effekt på lukt og smak av vann [7,8]. US EPA har foreslått en veiledende grenseverdi for MTBE på  $20\text{--}40 \mu\text{g/liter}$  for lukt og smak i drikkevann. Denne grenseverdien er betydelig lavere enn grenseverdien for toksiske effekter av MTBE, som av EPA er klassifisert som et mulig humant karsinogen. Mesteparten av forskningen omkring helseeffekter av MTBE har imidlertid vært rettet mot inhalasjon av MTBE og ikke mot inntak.

Konsentrasjonen av MTBE i testvann fra PEX-rør 1 (tabell 1) ved de statiske forsøksbetingelsene som er brukt i våre undersøkelser er høye i forhold til denne veiledende grenseverdien for lukt og smak. Det er derfor sannsynlig at denne forbindelsen

bidrar betydelig til intens lukt av vann, hvor  $TON \geq 5$  i testvann fra alle tredøgnstester (tabell 1).

Undersøkelse av PEX-rør nr. 2 (tabell 1) viste at MTBE-konsentrasjonen i testvann fra første tredøgnstest var  $6 \mu\text{g/l}$  og etter tredje tredøgnstest  $5 \mu\text{g/l}$ . Disse verdiene er lavere enn US EPA's veiledende grenseverdi for lukt og smak. Luktintensiteten av testvann var allikevel høy også for PEX-rør nr. 2, med  $TON \geq 5$  for testvann fra alle tredøgnstester i likhet med testvann fra PEX-rør nr. 1.

Øvrige VOC som er identifisert i PEX-rørene hadde en konsentrasjon tilsvarende eller lavere enn  $2,5 \mu\text{g/l}$  i alle tester. Flere av de identifiserte flyktige forbindelsene er oksygenater, i overensstemmelse med hva som kan forventes fra PEX-materialet. Det er sannsynlig at uidentifiserte VOC også bidro til luktnintrykket av testprøvene.

### KOF og TOC

TOC-verdiene for testvann fra PEX-rør nr. 1 (tabell 1) viste at betydelige mengder organisk stoff i tillegg til VOC hadde lekket ut i testvannet. En TOC-verdi på  $1,6 \text{ mg C/l}$  i første tredøgnstest ble redusert til  $1,3 \text{ mg C/l}$

i tredje tredøgnstest. KOF-verdiene var imidlertid mindre entydige og viste en økning fra første til tredje test. TOC verdier i testvann fra PEX-rør nr. 2 var høyere enn fra rør nr. 1. TOC steg fra  $2,1 \text{ mg/l C}$  i første test til  $2,5 \text{ mg/l}$  i tredje test, mens KOF verdien avtok fra første til tredje test. Høyere verdier for TOC og KOF i testvann fra PEX-rør nr. 2 viser at totalmengden utlekket organisk materiale er større i PEX-rør nr. 2 enn i rør nr. 1. Mangel på samsvar mellom TOC og KOF var ikke uventet siden KOF bare måler det lettest oksiderbare organiske materialet. TOC-verdiene for begge typer PEX-rør var høyere enn den danske anbefalingen på  $0,3 \text{ mg/l}$  i tredje tredøgnstest.

Årsaken til høye konsentrasjoner av VOC og annet organisk stoff i testvann skyldes sannsynligvis det høye forholdet mellom areal og volum (4:1) i de undersøkte PEX-rørene i tillegg til materialkvaliteten. Høye migrasjonsnivå for organiske forbindelser fra PEX-rør brukt ved innendørs temperatur kan gi grunnlag for mikrobiell vekst, og bør undersøkes videre. Utlekking i tidsrom utover slike tredøgnstester som er beskrevet her bør også undersøkes ytterligere.

	PEX rør 1 1.tredøgnstest	PEX rør 1 2.tredøgnstest	PEX rør 1 3.tredøgnstest	PEX rør 2 1.tredøgnstest	PEX rør 2 2.tredøgnstest	PEX rør 2 3.tredøgnstest
<i>Parameter</i>						
Metyl-t-butyleter; MTBE ( $\mu\text{g/l}$ )	48	37	34	6	5	5
Andre VOC	Individuelle	konsentrasjoner	$< 2,5 \mu\text{g/l}$			
Uidentifiserte VOC	++	++	++	++	++	++
TOC ( $\text{mg C/l}$ )	1,6	1,4	1,3	2,1	2,5	2,5
TON	$\geq 5$	$\geq 5$	$\geq 5$	$\geq 5$	$\geq 5$	$\geq 5$

Tabell 1. VOC, TOC og TON målt i testvann fra PEX-rør ved tredøgnstester

## Klagesak

Nylig har vi hatt en klage på lukt og smak av drikkevann i en husholdning hvor det var brukt PEX-rør i innvendige installasjoner. Vi analyserte vann tappet gjennom PEX-rør og undersøkte utlekking av flyktige organiske komponenter fra den PEX-rørkvaliteten som var brukt i dette spesielle tilfellet. I kranvannet fant vi di-tert-butylperoksid som brukes for kryssbinding av polyolefin kopolymerer. Denne forbindelsen ble sammen med flere andre flyktige organiske forbindelser påvist i vann som hadde stått i kontakt med PEX-rør som ble brukt i denne husinstallasjonen.

## 2. Smøremidler

Ved sammenkobling av rør i plast og duktilt støpejern er det nødvendig å

benytte smøremiddel for å hindre at pakningen skades. Det er vanlig å benytte smøremiddel basert på en vegetabilsk såpe. Det er kjent fra litteraturen at smøremidler har vært satt i sammenheng med luktepisoder på drikkevannsforsyningen. Det er også vist at smøremidler i kontakt med vann kan fremme vekst av heterotrofe mikroorganismer [9]. Omfanget av mikrobiell vekst var avhengig av biodegraderbarheten av basis i smøremiddelet som ble rangert slik:

Syntetiske estere > mineralolje > polyalfa-olefiner (syntetisk).

Det er utført rent kvalitative undersøkelser av VOC som avgis til vann fra fire smøremidler, og identifiserte VOC er vist i tabell 2. Kjemisk sammensetning av disse smøremidlene er ikke kjent.

<i>Smøremiddel</i>	<i>VOC i vann</i>
Biwater Vinoleo 80/2	C5-C9-aldehyder metyl-etylketon (MEK) Pentylfuran Uidentifiserte VOC
Liga Gold	MEK Isocineol 1,8-cineol Limonen $\alpha$ -pinen 2-undekanon Difenyleter
Pasta Lubrikante	Butylert hydroksytoluen (BHT) Siloxaner
Forsheda Lub	C6-C11 aldehyder og ketoner

Tabell 2. VOC fra vann som har stått i kontakt med smøremidler i 24 timer ved romtemperatur

Pasta Lubrikante og Forsheda Lub var lite vannløselige. I vann som hadde stått i kontakt med Pasta Lubrikante dominerte antioksydanten BHT, og det ble også påvist siloxaner som sannsynligvis stammer fra en silikonbase i dette smøremiddelet. I

Forsheda Lub, som er et vegetabilsk smøremiddel, ble det påvist flyktige aldehyder, som kan forårsake luktproblemer.

Smøremiddelet Liga Gold skummet svært mye i vannløsning, og det ble påvist luktintense stoffer som metyl-

etylketon (MEK), 1,8-cineol og limonen blant annet. I vann som hadde stått i kontakt med Biwater Vinoleo ble det også påvist flyktige aldehyder og MEK.

### **3. Utvasking av oljeforurensing fra nye koblinger og rørstusser**

Ved nyinstallasjon av messingkoblinger og rørstusser vil man få utvasking av tyngre smøreoljerester i vann. Varigheten av slik utvasking er forskjellig. Utvaskede komponenter består i hovedsak av alisykliske hydrokarboner og isoalkaner med kjedelengder > C20. Slike forurensinger fjernes effektivt ved vask.

### **4. Vannrensere for holdningsformål**

Kullfiltre og keramiske filtre kan være tilsatt antimikrobielle midler som sølv og jod. Det er dokumentert at slike filtre kan forårsake utlekking av sølv [10,11]. Ved utlekking av sølv fra kullfiltre har en utenlandsk produsent av filterkanner vist til at dette skyldes vannkvaliteten i Norge. Nye filtre i kanner fra denne produsenten vil i framtiden inneholde en "Norwegian mixture" som er tilpasset vår vannkvalitet og skal avgi betraktelig mindre sølv.

Tilførsel av antioksydanten BHT (butylert hydroksytoluen) til filtrert vann, sannsynligvis som følge av utlekking fra plast brukt i filter/filterhus, er også observert (interne data). Det er også stilt spørsmål ved mulig migrasjon av fremmedstoffer fra ionebyttermateriale, inklusive avgivelse av natrium [11]. I tillegg kan

enkelte vannfiltre forårsake en oppvekst av bakterier i det filtrerte vannet, slik at vannet tilføres bakterier som opprinnelig ikke er tilstede i kranvannet. I en nyere dansk undersøkelse er det vist at flermediefilter og aktivt kull avgir tildels betydelige mengder ulike metaller (arsen, kobolt, krom, nikkel, kadmi-um, bly etc.) og organisk stoff til filtrert vann [12].

Det er kjent at renseeffekten hos kullfiltre overfor organiske stoffer kan variere med vannkvaliteten [11]. Dette samsvarer med Næringsmiddeltilsynets egne data, hvor renseeffektiviteten av et lite utvalg kullfiltre overfor trihalometaner var variabel [upubliserte data] på tross av at filtertypen refererte til tester som tilsa en større renseeffektivitet.

Det konkluderes derfor med at det er grunn for videre undersøkelser med hensyn på utlekking av fremmedstoffer, mikrobiologisk kvalitet av filtrert vann og renseeffekt av vannfiltre i forhold til ulike vannkvaliteter.

## **Litteratur**

- [1] Suffet I., Mallevalle J. and Kawczynski E. (Editors, 1995) *Advances in Taste and Odor Treatment and Control*. Cooperative research report. American Water Works Association Research Foundation; Lyonnaise des Eaux. ISBN 0-89867-744-0 (pp.296-306)
- [2] Rigal S. and Danjou J. (1999) Taste and odor episodes in drinking water distribution systems related to the use of synthetic materials. *Water Sci. Tech.*, **40**, No.6, 203-208

- [3] LeChevallier MW, Schulz W and Lee RG (1991) Bacterial nutrients in drinking water. *Appl. Env. Microbiol.*, **57**, No.3, , 857-862
- [4] Kerr CJ., Osborn KS., Roboson GD., Handley PS. (1999) The relationship between pipe material and biofilm formation in a laboratory model system *J. of Applied Microbiology*, **85**, 29-38
- [5] CEN EN 1420-1: Influence of organic materials on water intended for human consumption. Determination of odour and flavour assessment of water in piping systems. Part 1: Test method. *CEN/TC-164/WG3*
- [6] Forslund J (1998) Afgivelse af stoffer fra materialer. Forelesning ved den 1.nordiske Vannforsyningskonferansen 26.-28.mai 1998, Kristiansund N, Norge (Arrangør : NIF)
- [7] Gullick RW and LeChevallier M (2000) Occurrence of MTBE in drinking water sources. *J. AWWA*, **92**, No. 1, pp.100-113
- [8] Dale MS, Koch B, Losee RF, Crofts EW and Davis MK (2000) MTBE in Southern California water *J. AWWA*, **92**, No.8, pp.42-51
- [9] Sidorowicz SV (1996) The microbiology of lubricants and oils for water supply applications *J.CIWEM* (Institution of water engineers and scientists, journal), **10**, pp.205-210
- [10] Skjevraak I (2001) Kvalitet av drikkevann etter filtrering. Test av filterkanner, korallsand og kullpose til bruk i husholdningen. SNT rapport 1-2001
- [11] Nordisk Ministerråd (1992) Forprosjekt for etablering av felles nordisk sertifiseringsordning for vannrenseutstyr til enkelthusholdninger. Nordiske seminar og arbeidsrapporter 1992:566
- [12] Christensen I og Christensen S (2000) Afgivelse af stoffer fra filtermaterialer til drikkevand. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen (Danmark) Nr.12, 2000 (*mst@mst.dk*)