

Für Mensch & Umwelt

Umwelt 
Bundesamt

Migration von spezifischen Stoffen aus PE-Rohre: Einfluss der Rohrlagerung und der analytischen Methode

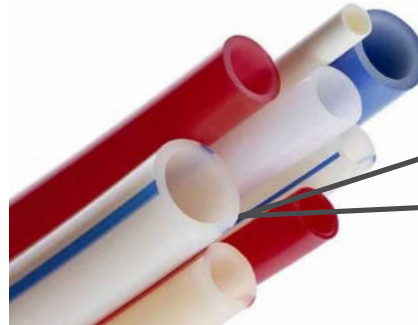
Dr. Cynthia Kalweit
Sven Unger

FG II 3.4 / Trinkwasserverteilung

Einleitung

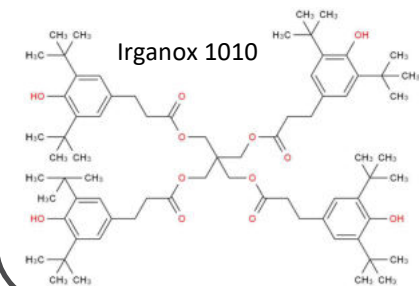
- Kunststoffe: Aus Monomeren, Additiven z.B. Antioxidationsmittel
- Vernetzte Kunststoffe
 - Peroxide (PE-Xa)
 - Silane (PE-Xb)
 - Energiereiche Strahlung (PE-Xc)
- Druck- und temperaturstabil, korrosionsfrei, flexibel, langlebig usw.

Kunststoffrohren



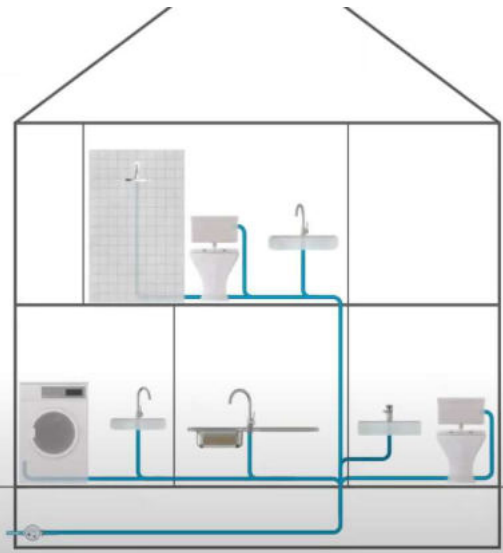
Source: Hewing, Ochtrup

Beispiel: Antioxidationsmittel



Trinkwasserhygienische Anforderungen an organische Materialien

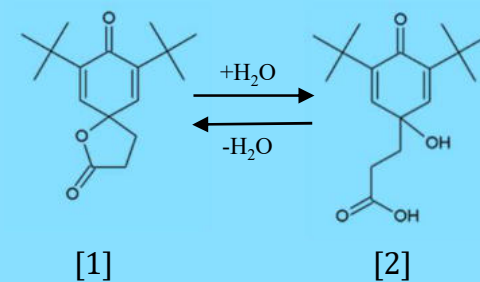
- Geruch - C. Kalweit, E. Stottmeister, T. Rapp, *Water Res.*, 2019
- Stoffübergang



Source: Umweltbundesamt



Zahlreiche Substanzen
– Ausgangsstoffe,
Reaktions- und
Abbauprodukte –



[1]: 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione

[2]: 3-(3,5-di-tert-butyl-1-hydroxy-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-yl)propionic acid

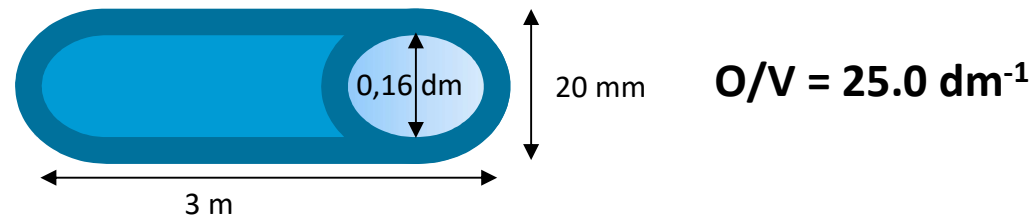
Methoden

GEPRÜFTE ROHRE

- PE-Xa (2016); PE-Xb (2014 / 2022); PE-Xc (2009)
 - Untersucht: Kaufdatum, 2019 und 2022
 - Bei Raumtemperatur, ohne Wasser gelagert, Enden mit Alufolie geschlossen

- O/V: Verhältnis benetzte Oberfläche zu Wasservolumen nach **DIN EN 12873**

- Beispiel mit PE-Xb

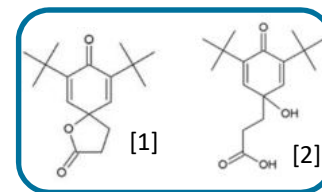


- Berechnung der am Wasserhahn zu erwartenden Konzentration: C_{tap}

$$C_{tap} = \frac{F_c \times C_{gemessen}}{\frac{O}{V} \times t}$$

F_c: dient zur Berechnung von c_{tap} und basiert auf worst case-Annahmen zu Kontaktzeiten des Trinkwassers mit den jeweiligen Produkten oder Bauteilen und deren O/V-Verhältnissen in der Trinkwasserverteilung (KTW-Bewertungsgrundlage)

Methoden



HERSTELLUNG DER MIGRATIONSWÄSSER

Nach EN 1420 und EN 12873-1

Warmwasser (60°C)		
Gesamte Kontaktzeit (Tag)	Migration	
1	0*	24 h Stagnation*
2	1	24 h Stagnation
3	2	24 h Stagnation
4	3	24 h Stagnation
5	4*	72 h Stagnation*
6		
7	5*	24 h Stagnation*
8		
9	6	24 h Stagnation
10	7	24 h Stagnation

* Nicht analysiert

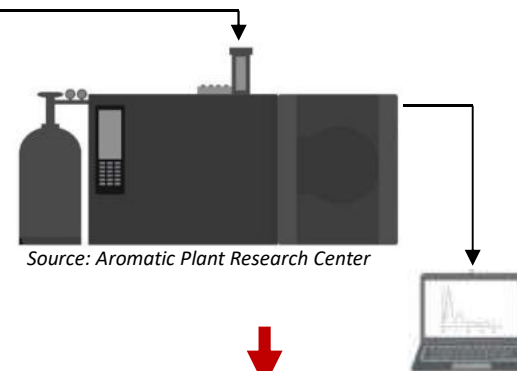
Nach EN 15768

Migrationswasser + Interner Standard (d₁₀-phenanthrene)

Extraktion:
2 X at pH 2
2 X at pH 10
Dichlormethan



4 Extrakten Verdampft:
Endvolumen 500 µL



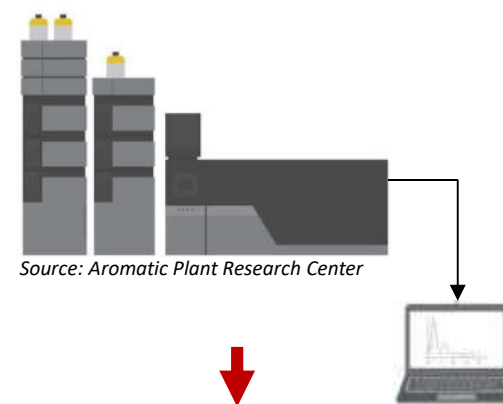
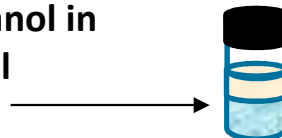
**Halbquantifizierung [1]
Quantifizierung [1]**

GC - MS

vs.

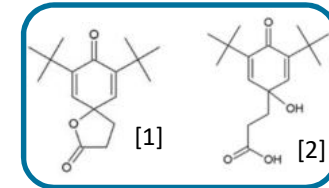
LC – MS/MS

Migrationswasser + Isopropanol in 1,5 mL Vial



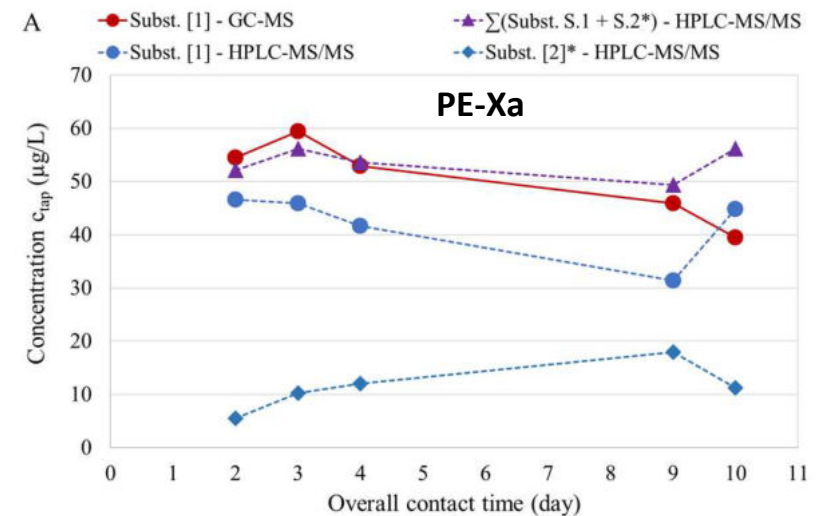
Quantifizierung [1] + [2]

Ergebnisse



WELCHE SUBSTANZEN SIND IM WASSER VORHANDEN?

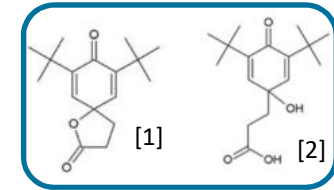
- Erstellung einer Kalibrierung: GC-MS und LC-MS/MS
- Mit GC-MS → nur [1]
 - [2] ist thermisch instabil
- Mit LC-MS/MS → [1] + [2]
 - Konzentrationen [2] niedriger als die von [1]
 - Konzentrationen [1] mit LC-MS/MS sind niedriger als im GC-MS
- Konzentrationen von [1] gemessen mit GC-MS sind äquivalent zu der molaren Summe von [1] und [2] gemessen mit LC-MS/MS
 - 94% für PE-Xa
 - 107% für PE-Xb
 - 114% für PE-Xc



➔ GC-MS: [1] ist nicht 100% [1], sondern enthält 22% von [2]

➔ Konzentrationen sind hoch!

Ergebnisse



HALBQUANTIFIZIERUNG vs. QUANTIFIZIERUNG

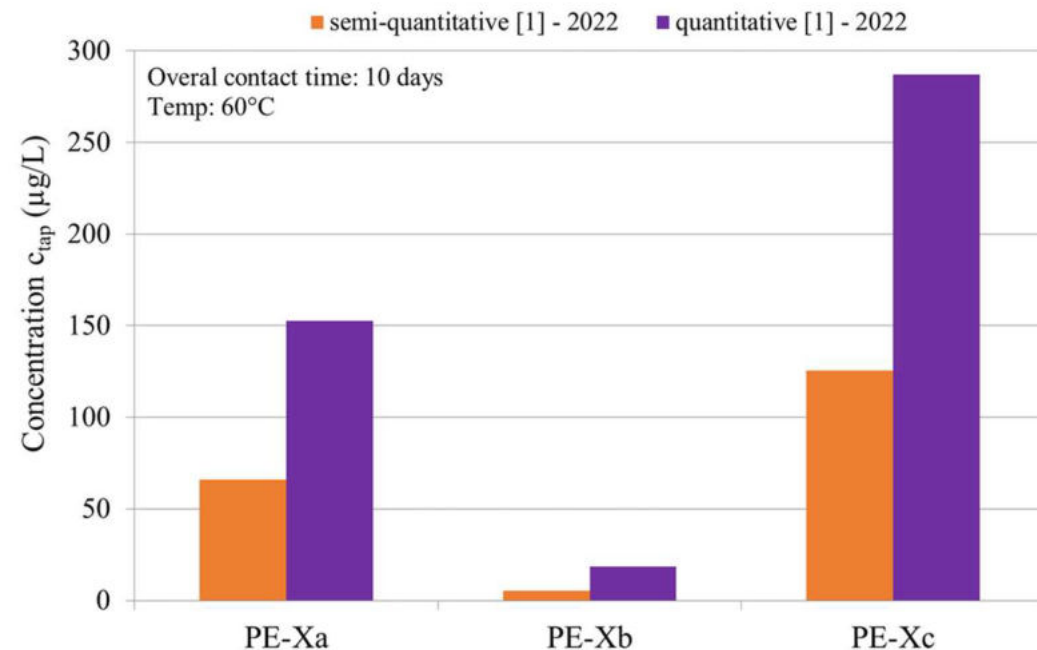
Die Quantifizierung erfolgt mit einer Kalibrierung des Standards: [1]

Die Halbquantifizierung (**EN 15768**) erfolgt mit einer Ein-Punkt-Kalibrierung des internen Standards:

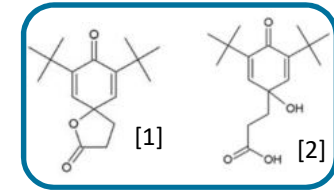
d_{10} -Phenanthrene at 4 $\mu\text{g/L}$ → **WIE REALISTISCH SIND DIE GEMESSENEN KONZENTRATIONEN?**

- Zahlreiche Studien haben [1] halbquantifiziert : Unterschätzung
- Werte, die sich um etwa den Faktor 2 unterschieden, werden als akzeptable angesehen
- Die halbquantitative Methode wird verwendet, um die relative Häufigkeit der spezifischen Substanz zu bestimmen
- Spart Zeit + Kostengünstiger
- Abschätzung, ob die Konzentration der Substanz im Bereich des Prüfwertes liegt oder nicht.

WENIGER ALS 50%



Ergebnisse



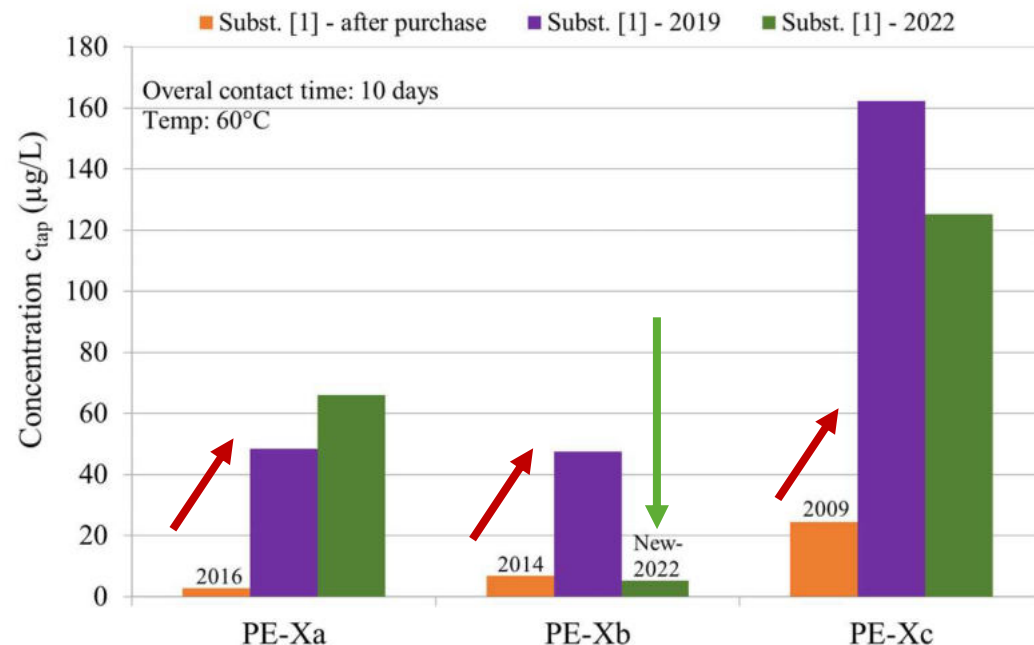
LAGERUNGSEFFEKT

Rohren wurden erstmal im Kaufjahr halbquantitativ untersucht – dann in 2019 und 2022

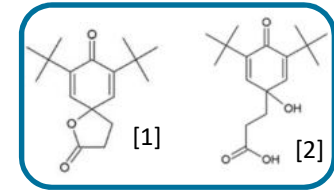
Lagerung erfolgt ohne Wasser (Luft, dunkel, Extremitäten mit Alufolie abgedeckt)

- Eine eindeutige Erhöhung der Konzentrationen zwischen Kaufdatum und 2019
 - PE-Xa: 2,8 µg/L → 48,5 µg/L PE-Xb: 6,9 µg/L → 47,5 µg/L PE-Xc: 24,5 µg/L → 162,3 µg/L
 - In 2022 die Konzentrationen in PE-Xc sind leicht gesunken, aber immer noch 100 µg/L mehr als 2009
- Die neue Charge für PE-Xb zeigt wieder niedriger Konzentrationen
- Es wurde (*Beißmann et al., 2013*) gezeigt, dass Stabilisatoren im Kontakt mit Luft abnehmen → Oxidierung
- Erhöhung [1]: Oxidierungsprodukt
 - **Anreicherung in Wasser oder in Material?**

Im realen Einsatz wird das Material regelmäßig gespült, sodass keine tatsächliche Anreicherung erfolgen kann → weniger Stoffübergang



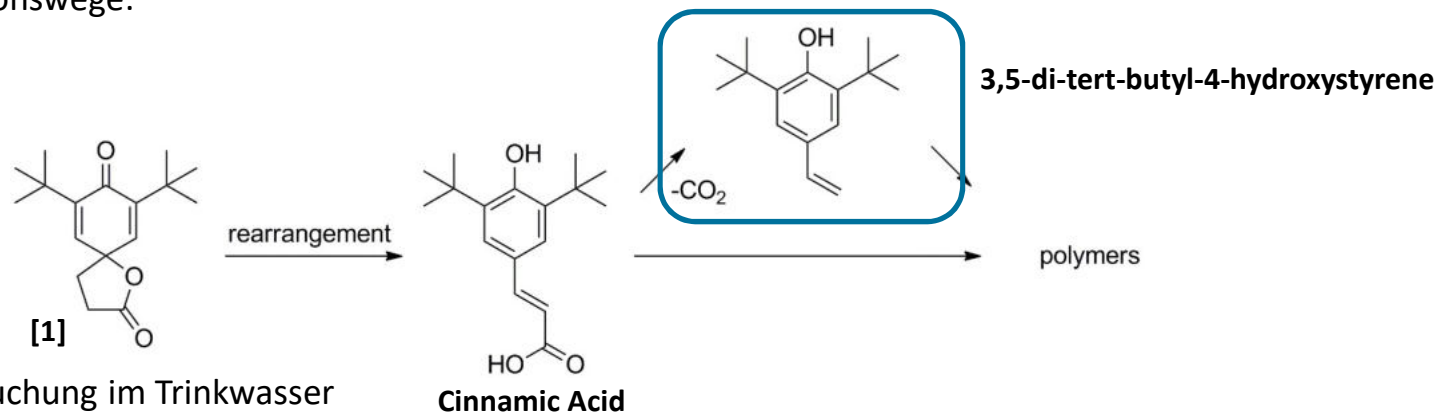
Fazit



- [1]: 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione ist definitiv ein Produkt, das in hohen Konzentration im Stagnationswasser vorkommen kann.
- Je länger das Material vor dem Einbau gelagert wird, desto höhere Konzentration werden gefunden
- Bis jetzt gilt kein Prüfwert
 - eine Fütterungsstudie wurde gestartet um **[1]** toxikologisch zu bewerten. **Diskussion um Grenzwerte festzulegen.**

Wie geht es weiter?

1. Wird **[1]** im Rohre angereichert? Extraktion des Materials → Untersuchungen der Stabilisatoren (LC)
2. Gibt es einen Präkursor, der im Rohre vorkommt und **[1]** sowie **[2]** werden im Trinkwasser gebildet?
3. Weitere Reaktionswege:



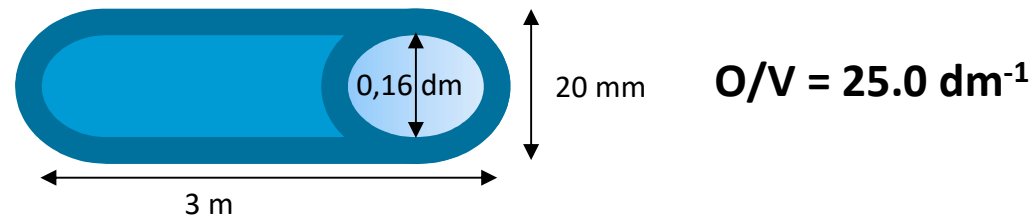
4. Langzeituntersuchung im Trinkwasser

Migriert 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyrene [3] aus den Rohren oder ist der Stoff ein Artefakt der Analyse von dem Stoff [1]

GEPRÜFTE ROHRE

- PE-Xa (2011); PE-Xb (2008 / 2023); PE-Xc (2010 / 2023); PE-RT (2010)
- Bei Raumtemperatur, ohne Wasser gelagert, Enden mit Alufolie geschlossen
- O/V: Verhältnis benetzte Oberfläche zu Wasservolumen nach **DIN EN 12873**

- Beispiel mit PE-Xb



- Berechnung der am Wasserhahn zu erwartenden Konzentration: C_{tap}

$$C_{tap} = \frac{F_c \times C_{gemessen}}{\frac{O}{V} \times t}$$

F_c: dient zur Berechnung von c_{tap} und basiert auf worst case-Annahmen zu Kontaktzeiten des Trinkwassers mit den jeweiligen Produkten oder Bauteilen und deren O/V-Verhältnissen in der Trinkwasserverteilung (KTW-Bewertungsgrundlage)

Methoden

HERSTELLUNG DER MIGRATIONSWÄSSER

Nach EN 1420 und EN 12873-1

Kaltwasser (23°C)		
Gesamte Kontaktzeit (Tag)	Migration	
1	0*	24 h Stagnation*
2	1	72 h Stagnation
3		
4		
5	2	72 h Stagnation
6		
7		
8	3	72h Stagnation
9		
10		

Warmwasser (60°C)		
Gesamte Kontaktzeit (Tag)	Migration	
1	0*	24 h Stagnation*
2	1	24 h Stagnation
3	2	24 h Stagnation
4	3	24 h Stagnation
5	4*	72 h Stagnation*
6		
7		
8	5*	24 h Stagnation*
9	6	24 h Stagnation
10	7	24 h Stagnation

* Nicht analysiert

Bestimmung von Substanzen aus organischen Trinkwasserrohren

Methoden

HERSTELLUNG DER MIGRATIONSWÄSSER



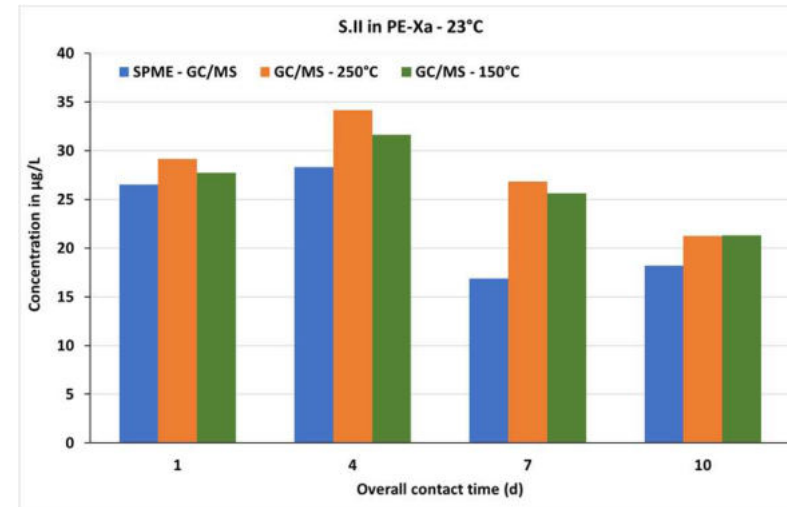
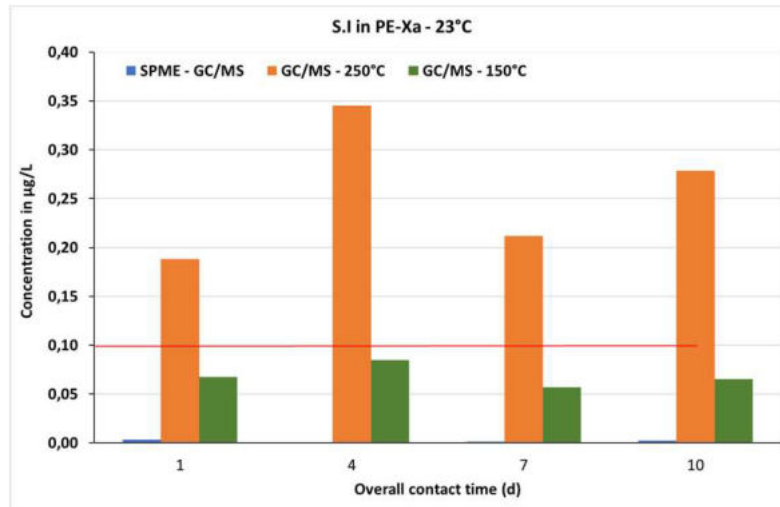
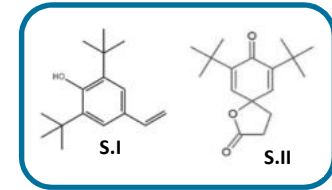
Liquid SPME – GC-MS



Extraktion - GC-MS



Ergebnisse

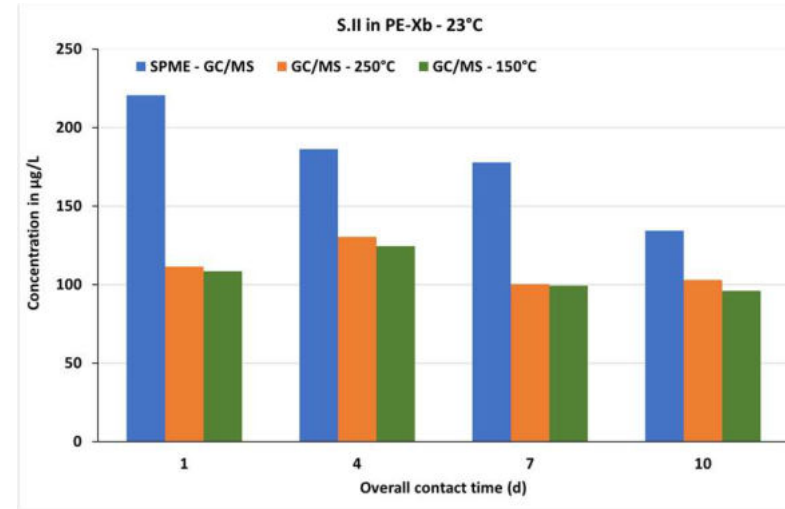
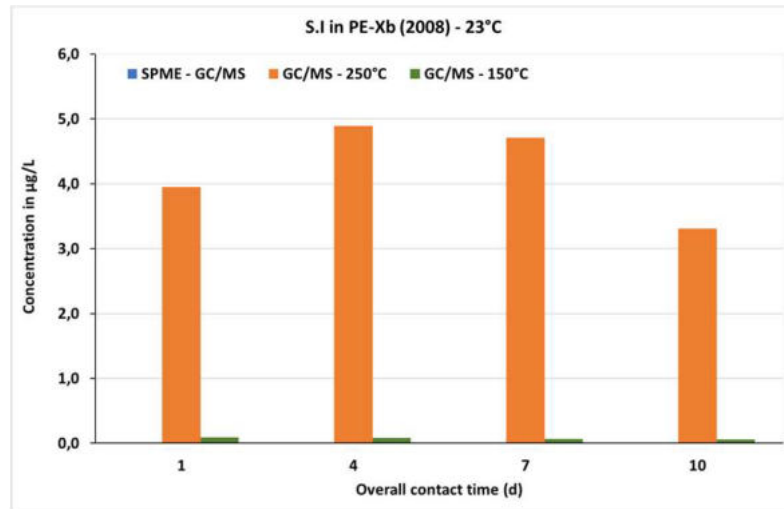
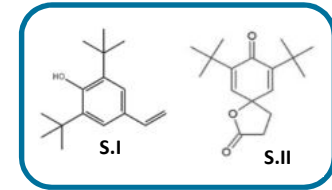


Ergebnisse mit SPME – GC/MS zeigen eindeutig, dass keine S.I aus dem Materialen ins Wasser migriert.

Nach Extraktion und Analyse mit GC/MS: höhere Werte von S.I wenn das Injektor des GC/MS-Gerätes auf 250°C eingestellt ist.

Bei S.II: Weniger Einfluss des Gerätes.

Ergebnisse



Ergebnisse mit SPME – GC/MS zeigen eindeutig, dass keine S.I aus dem Materialen ins Wasser migriert.

Nach Extraktion und Analyse mit GC/MS: höhere Werte von S.I wenn das Injektor des GC/MS-Gerätes auf 250°C eingestellt ist.

Bei S.II: Weniger Einfluss des Gerätes.

FAZIT

- Je länger das Material vor dem Einbau gelagert wird, desto höhere Konzentration werden gefunden
- Die Methode (Extraktion) oder die Analyse ändern die reale Konzentrationen von Substanzen in den Migrationswässern.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Dr. Cynthia Kalweit
Sven Unger

cynthia.kalweit@uba.de

[https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser/
trinkwasser-verteilen](https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser/trinkwasser-verteilen)