

KWR 08.022
13 juni 2008

De permeatie van MTBE en ETBE door PVC, PE en AC leidingmaterialen

Mechanismen, berekeningen en signaalwaarden

KWR 08.022
13 juni 2008

De permeatie van MTBE en ETBE door PVC, PE en AC leidingmaterialen

Mechanismen, berekeningen en signaalwaarden

© 2008 Kiwa Water Research
Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag
worden verveelvoudigd,
opgeslagen in een
geautomatiseerd
gegevensbestand, of
openbaar gemaakt, in enige
vorm of op enige wijze, hetzij
elektronisch, mechanisch,
door fotokopieën, opnamen,
of enig andere manier, zonder
voorafgaande schriftelijke
toestemming van de uitgever.

Kiwa Water Research

Groningenhaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

Tel. 030 606 95 11
Fax 030 606 11 65
www.kiwawaterresearch.eu

Colofon

Titel

De permeatie van MTBE en ETBE door PVC, PE en AC leidingmaterialen

Projectnummer

A30.7755

Projectmanager

Mevr. drs. M.N. Mons

Opdrachtgever

SenterNovem Bodem+

Kwaliteitsborgers

Dr.ir. J. Vreeburg, mevr. drs. P.G.G. Slaats en dr. P. de Voogt

Auteur

Ing. M.A. Meerkerk

Verzonden aan

Dit rapport is niet openbaar en slechts verstrekt aan de opdrachtgevers van het adviesproject. Eventuele verspreiding daarbuiten vindt alleen plaats door de opdrachtgever zelf.

Samenvatting

In deze notitie zijn signaalwaarden afgeleid voor MTBE (methyl-t-butylether) en ETBE (ethyl-t-butylether) in grondwater waarbij voor PE, PVC en AC (asbest-cement) drinkwaterleidingen concentraties van 1 µg/l en 15 µg/l in (doorstromend) drinkwater worden overschreden, als gevolg van mogelijke permeatie door de leidingwand. Eerst is daarom de vraag beantwoord óf er voor de twee genoemde stoffen permeatie door PE, PVC en AC (asbest-cement) drinkwaterleidingen optreedt op basis van de mechanismen. Als daarvan daadwerkelijk sprake is, is de permeatie vervolgens gekwantificeerd waarbij tevens signaalwaarden zijn afgeleid. De uitkomst van de verschillende evaluaties is als volgt.

- Beide ethers permeëren door PE.
- Afhankelijk van de aard van het PE (LDPE of HDPE) zijn op basis van concentraties in drinkwater van 1 en 15 µg/l, een nacht stilstand en aansluitleidingen met de kleinste diameter (worst case) signaalwaarden berekend volgens de laatste twee kolommen van de volgende tabel.

Stof	Materiaal	Signaalwaarde (in grondwater) bij een concentratie in drinkwater van	
		1 µg/l	15 µg/l
MTBE	LDPE	306 µg/l	4.600 µg/l
	HDPE	4.600 µg/l	69.000 µg/l
ETBE	LDPE	110 µg/l	1.600 µg/l
	HDPE	1.650 µg/l	25.000 µg/l

- Van MTBE en ETBE wordt verwacht dat die in concentraties van 10% van de maximale concentratie in (grond)water of van de maximale dampconcentratie in (bodem)lucht en hoger (respectievelijk 3.500 mg/l en 1.000 mg/l in water) PVC zullen 'verweken'. In tegenstelling tot permeatie betekent verweken in dit verband dat een kunststof leidingmateriaal bij blootstelling aan een of meer organische stoffen in zodanige mate zijn mechanische eigenschappen verliest dat een leiding zijn oorspronkelijke functie als drinkwaterleiding verliest. Bij lagere concentraties van die stoffen zal er geen significante permeatie optreden.
- Door de eigenschappen van het materiaal zal de permeatie van organische stoffen en dus ook van beide ethers door AC onder praktijkomstandigheden verwaarloosbaar klein zijn.
- De aanwezigheid in PVC en AC leidingen van verbindingen waarbij een rubber afdichtingsring wordt toegepast kán vooral bij relatief grote contactoppervlakken, een hoge frequentie van voorkomen in een leiding en een betrekkelijk geringe dikte van de afdichtingsring toch leiden tot verhoging van de concentraties MTBE en ETBE in drinkwater.

Inhoud

	Samenvatting	1
	Inhoud	2
1	Inleiding	3
1.1	Doel	3
1.2	Achtergrond	3
1.3	Relevante normering in het beleid	3
2	Permeatiemechanismen	5
2.1	Inleiding	5
2.2	Polyetheen (PE)	5
2.3	Polyvinylchloride (PVC)	6
2.4	Asbest-cement (AC)	7
3	Verweking van PVC	8
4	Permeatieberekeningen voor PE en PVC	9
4.1	Introductie	9
4.2	PE	10
4.3	PVC	11
5	Signaalwaarden	13
6	Literatuur	16

1 Inleiding

1.1 Doel

Indien qua permeatie van toepassing, zijn in deze notitie signaalwaarden afgeleid voor de stoffen MTBE (methyl-t-butylether) en ETBE (ethyl-t-butylether) in grondwater waarbij voor PE (polyetheen, ook aangeduid als polyethyleen), PVC (polyvinylchloride) en AC (asbest-cement) drinkwaterleidingen concentraties van 1 µg/l en 15 µg/l in (doorstromend) drinkwater worden overschreden.

1.2 Achtergrond

In veel stedelijke gebieden wordt het (freatische) grondwater niet benut voor specifiek gevoelig gebruik als winning ten behoeve van drinkwaterbereiding. Daar waar dit wel het geval is, is er grote zorg over de belasting van het grondwater met MTBE, vooral vanuit benzinepomp-stations.

Als het stedelijke grondwater niet voor drinkwaterbereiding bestemd is, blijft wel de vraag bestaan in hoeverre in dit grondwater aanwezige verontreiniging met MTBE (dan wel ETBE) kan permeëren door drinkwaterleidingen van kunststof en andere materialen. Deze leidingen liggen vaak in het grondwater en bestaan veelal uit PE, PVC of AC.

MTBE (en ETBE) zijn niet betrokken in het Kiwa-onderzoek naar stoffen als benzeen of chlooroplosmiddelen, die kunnen permeëren door kunststof drinkwaterleidingen, zoals dit in de tachtiger jaren van de vorige eeuw is uitgevoerd [1]. Wel kan op basis van het toen ontwikkelde permeatiemodel worden gerekend aan permeatie-sigitaalwaarden voor nieuwe relevante stoffen.

1.3 Relevante normering in het beleid

In het Waterleidingbesluit is geen normwaarde voor MTBE in drinkwater opgenomen. Wel stelt dit besluit dat verontreinigende stoffen niet mogen leiden tot gezondheidsproblemen met drinkwater, dan wel een afwijkende geur, smaak of kleur mogen veroorzaken. Op basis van dit algemene zorgartikel hebben de waterbedrijven, naar aanleiding van acute problemen met dreigende MTBE-verontreiniging van winputten, in overleg met de regionale VROM-inspecties een voorlopige normwaarde voor drinkwater afgeleid voor MTBE van 1 µg/l. Het Ministerie van VROM is in het kader van hersteldoelen momenteel bezig met het formuleren van richtwaarden voor het ruwwater in waterwingebieden voor het nemen van verdere acties of sanering.

MTBE en ETBE zijn uitsluitend biologisch afbreekbaar bij zuurstof-oververzadiging, wat zich niet van nature voordoet in de bodem. Door inbrengen van zuurstofonderdruk dan wel ozon, peroxide of 'Fenton's reagens' is waarschijnlijk een zekere zuurstofoververzadiging te bereiken in de bodem. Een alternatief is 'pump and treat', omdat MTBE zich nauwelijks

aan de bodem-matrix (humus, klei) hecht en zich even snel als het grondwater verplaatst.

2 Permeatiemechanismen

2.1 Inleiding

Permeatie in kunststof drinkwaterleidingmaterialen wordt bepaald door twee onafhankelijke fysische processen [1]:

- Enerzijds stelt zich aan de oppervlakte van het materiaal (het grensvlak water/materiaal) een partitie-evenwicht in, zowel aan de buitenkant (grondwater) als aan de binnenkant (drinkwater);
- Anderzijds treedt stoftransport op binnen het materiaal als gevolg van diffusie.

In de navolgende paragrafen wordt voor de twee kunststof materialen kort op deze processen ingegaan. In de laatste paragraaf wordt het mechanisme voor AC beschreven.

2.2 Polyetheen (PE)

PE is bij kamertemperatuur een semi-kristallijn rubberpolymeer (de 'glastemperatuur' van dit materiaal bevindt zich beneden de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) waarvan de polymeerketens in de 'amorfe gebieden' (waarin de ketens niet-geordend voorkomen in onderscheid met de 'kristallijne gebieden') een relatief hoge mate van beweeglijkheid hebben. Daardoor is het mogelijk de diffusie van organische stoffen door PE te beschrijven met de twee diffusiewetten van Fick¹.

Zodra een PE drinkwaterleiding wordt blootgesteld aan een organische stof (in pure (vloeibare) vorm, opgelost in water of in dampvorm) stelt zich aan de buitenzijde daarvan een verdelingsevenwicht in tussen de organische stof en de polymeermatrix. Onder invloed van de ontstane concentratiegradiënt zal de stof vervolgens diffunderen binnen de buiswand. In het geval van de aanwezigheid van een organische stof in het grondwater en/of in de bodemlucht rond een leiding, zal de stofstroom gericht zijn van de buiten- naar de binnenzijde. In eerste instantie zal de buiswand worden opgevuld totdat die is verzadigd en een stationaire toestand is bereikt waarbij er sprake is van een continue stofstroom door de buiswand naar het drinkwater.

De mate waarin de organische stof oplost in de polymeermatrix is onder meer afhankelijk van de affiniteit die de kunststof heeft voor de stof en van de concentratie. Vanwege het lipofiele karakter van PE is de oplosbaarheid van lipofiele organische stoffen tot enkele duizenden malen groter dan die van hydrofiele stoffen. De permeatie van polaire organische stoffen als MEK

¹ De eerste wet is gebaseerd op de hypothese dat de hoeveelheid stof die per tijdseenheid en oppervlakte-eenheid door een dwarsdoorsnede van een stuk kunststof diffundeert, evenredig is met de concentratiegradiënt loodrecht op die dwarsdoorsnede. Als het diffusieproces een duidelijk meetbaar tijdsafhankelijk verschijnsel blijkt te zijn, wordt de verandering van de concentratie per tijdseenheid in een volume-element bepaald door de som van de partiële gradiënten de stofstromen (de tweede wet van Fick). De basis van deze wet is het gegeven dat de netto diffusie in een volume uiteindelijk de concentratietoename van dat volume bepaalt.

(methylethylketon) en fenol door PE leidingen zal daarom betrekkelijk gering zijn [1].

2.3 Polyvinylchloride (PVC)

In tegenstelling tot PE behoort PVC tot de zogenoemde amorfe glaspolymere (de glastemperatuur is circa 80 °C) waarvan de ketens onder normale omstandigheden vrij star en onbeweeglijk zijn. Dit verschil in eigenschappen is er de oorzaak van dat de permeatie van organische stoffen door PVC leidingen een andere beschrijving vereist dan die door PE. Afhankelijk van de omstandigheden kan in het geval van PVC een van de drie hieronder genoemde typen van diffusie optreden.

Fickse diffusie

Als het permeatieproces bij PVC verloopt zoals hierboven bij PE is beschreven, is de diffusiecoëfficiënt van organische stoffen vanwege het glasachtige karakter van het materiaal zeer klein. Dit impliceert dat die permeatie ten gevolge van Fickse (volgens de wetten van Fick, zie eerder) diffusie verwaarloosbaar is.

Front-diffusie

In het geval van front-diffusie is er sprake van een tijdsafhankelijk verwekingsproces waarbij de scherpe overgang van gezwollen naar glasachtig PVC zich geleidelijk in de tijd verplaatst van de buiten- naar de binnenzijde van een leiding. Onder deze omstandigheden kan significante permeatie optreden. De beweeglijkheid van de polymeerketens in verweekt 'rubberachtig' PVC is vrij groot terwijl de pakking van de ketens minder dicht is dan die voor glasachtig PVC. Front-diffusie kan in PVC slechts dan optreden wanneer een organische stof in staat is de wisselwerkingskrachten tussen de polymeerketens onderling zodanig te verminderen dat het materiaal kan overgaan van een glas- in een rubberpolymeer. Dit wordt verweking genoemd.

Anomale diffusie

Onder het begrip 'anomale diffusie' worden die vormen van diffusie in glasachtig PVC verstaan die een niet-Ficks gedrag vertonen. Ten gevolge van de wisselwerking tussen een permeërende stof en polymeerketens kan op microschaal enige verweking van de matrix optreden terwijl vanuit macroschaal gezien, de glasstructuur van het materiaal behouden blijft. Door het verschijnsel van verweking op microschaal verwijden de polymeerketens zich enigszins van elkaar met als gevolg dat een diffusiestroom wordt geïnduceerd. Naast deze diffusiestroom is er ook nog een Fickse diffusiestroom. Anomale diffusie kan in zeker opzicht dan ook worden beschouwd als een intermediaire vorm van Fickse en front-diffusie. Significante permeatie door PVC ten gevolge van anomale diffusie kan derhalve op voorhand niet worden uitgesloten.

De verwekingseigenschappen van PVC voor een organische stof en de concentratie van een permeërende (in (grond)water of in (bodem)lucht) bepalen welke van de drie geschetste typen van diffusie in PVC zal optreden.

PVC blijkt nagenoeg inert voor alcoholen, alifatische koolwaterstoffen en organische zuren. Een aantal stoffen uit de groep van de gealkyleerde aromaten, gechloreerde koolwaterstoffen, ketonen, anilines en nitrobenzenen kunnen PVC doen overgaan van een glas- naar een rubberpolymeer vanaf concentraties van 10% en hoger van de maximale concentratie in (grond)water of van de maximale dampconcentratie in (bodem)lucht.

2.4 Asbest-cement (AC)

Asbest-cement en ook beton zijn enigszins poreuze materialen die onder invloed van water dichter worden in de tijd. Door de waterdruk in een leiding kunnen zeer geringe hoeveelheden drinkwater door de poriën naar buiten treden. Onder invloed van water wordt de porositeit van deze materialen echter steeds kleiner zodat de buiswand dichter wordt in de tijd. Beïnvloeding van de drinkwaterkwaliteit door organische bodemverontreinigende stoffen zou kunnen optreden als die stoffen tegen de waterstroom in door de poriën van buiten naar binnen kunnen diffunderen. Uit onderzoek [1] is gebleken dat na een periode van 80 dagen vrijwel geen organische stoffen meer door AC permeëren. Op grond daarvan en gezien de eigenschappen van AC is geconcludeerd dat permeatie van organische stoffen en dus ook van MTBE of ETBE in dit materiaal onder praktijkomstandigheden verwaarloosbaar klein zal zijn.

3 Verweking van PVC

Uit de beschrijving van de aard van het materiaal in het voorgaande komt naar voren dat verweking bij PE geen issue is omdat dit materiaal onder normale omstandigheden geen glaspolymeer is.

In het vorige hoofdstuk is een aantal groepen van organische stoffen genoemd die PVC onder bepaalde omstandigheden zouden kunnen doen verweken. Ethers komen daarbij echter niet voor. In Kiwa-Mededeling 85 [1] blijken er vrijwel geen onderzoeksresultaten te zijn gerapporteerd van etherverbindingen in contact met PVC. De enige uitzondering daarop wordt gevormd door methoxybenzeen. Deze stof blijkt in aanzienlijk grotere mate (een factor van meer dan 2,5) door PVC te worden geabsorbeerd dan benzeen. Op grond van het verschil voor de twee stoffen zou kunnen worden geconcludeerd dat de ethergroep voor wat betreft de beïnvloeding van de wisselwerkingskrachten tussen de polymeerketens behoorlijk relevant is. Deze conclusie lijkt te worden ondersteund door het feit dat PVC door een tweetal qua eigenschappen aanverwante ketonen (om precies te zijn MEK en di-isopropylketon) wordt verweekt.

Uit de literatuur blijkt verder [2] dat PVC bij 20 °C niet bestendig is tegen de stoffen diëthylether, dimethylether en dibutylether. 'Bestendig' staat hierbij in relatie tot de vraag of de inwerking van een chemische stof op een kunststof materiaal wel of geen significante invloed heeft op de mechanische eigenschappen van dat materiaal. Omdat dit nauw verwante stoffen betreft, lijkt de conclusie gerechtvaardigd dat dat ook voor de stoffen MTBE en ETBE het geval zal zijn. Deze ethers zullen PVC dus doen verweken.

De vraag is of ook voor de stoffen MTBE en ETBE de conclusie uit Kiwa-Mededeling 85 geldt, dat er geen significante permeatie optreedt bij concentraties kleiner dan 10% van de maximale concentratie in (grond)water of van de maximale dampconcentratie in (bodem)lucht. Die conclusie is getrokken voor onder meer ketonen. Gezien de overeenkomstige chemische structuur van de stoffen zal dat naar verwachting het geval zijn.

4 Permeatieberekeningen voor PE en PVC

4.1 Introductie

De stofstroom van een organische stof door een kunststof drinkwaterleiding in de stationaire toestand is modelmatig te beschrijven met de vergelijking [1]:

$$Q = D * C_p / e \quad (1)$$

$$\text{met } K_w = C_p / C_w \quad (2)$$

$$\text{en } C_p = S * \rho_p \quad (3)$$

In deze vergelijkingen is:

D = diffusiecoëfficiënt (m²/s);

C_p = concentratie van de organische stof in het materiaal (mg/m³);

e = dikte van de buiswand (m);

Q = stofstroom (mg/m².s);

C_w = concentratie van de organische stof in het grondwater (mg/m³);

K_w = verdelingscoëfficiënt (-);

S = oplosbaarheid van een organische stof in een kunststof materiaal (g/g);

ρ_p = dichtheid van een kunststof materiaal (g/l).

Vermenigvuldiging van de stofstroom Q met de tijdsduur gedurende welke een leiding wordt blootgesteld aan een stof én met de oppervlakte/volume-verhouding van de buis levert vervolgens de concentratie van de bewuste stof in drinkwater op.

De concentratie van een permeërende stof in een kunststof materiaal dient bekend te zijn vanuit onderzoek of op grond daarvan te worden geschat. Deze concentratie is afhankelijk van de affiniteit van een materiaal voor een organische stof.

Voor de berekening van de diffusiecoëfficiënt van een organische stof in een kunststof materiaal kan gebruikgemaakt worden van in de achterliggende jaren in de literatuur beschikbaar gekomen modellen. Die modellen (mogen) worden ingezet overeenkomstig de huidige Europese regelgeving op het gebied van de migratie uit verpakkingsmiddelen voor voedsel [3]. In deze literatuurbron wordt voor een aantal polyolefinen (LDPE, LLDPE, HDPE en PP²) zowel de vergelijking als de waarden van een tweetal daarin gehanteerde materiaalafhankelijke parameters gegeven om de diffusiecoëfficiënt te berekenen als functie van de temperatuur en van de relatieve molecuulmassa van een stof. De diffusiecoëfficiënt is daarbij

² LDPE = Lage Dichtheid PolyEthyleen, LLDPE = Lineaire Lage Dichtheid PolyEthyleen (niet van toepassing voor drinkwater), HDPE = Hoge Dichtheid PolyEthyleen, PP = PolyPropyleen.

concentratieonafhankelijk verondersteld. Inmiddels zijn ook de parameters voor PVC beschikbaar gekomen³. Bij een temperatuur van 10 °C (gemiddelde bodemtemperatuur) is voor beide te evalueren ethers met deze vergelijking en de materiaalafhankelijke parameters de diffusiecoëfficiënt berekend in PE en PVC (zie onder).

4.2 PE

Concentraties in PE materialen

Van de oplosbaarheid van de stoffen MTBE en ETBE in PE leidingmaterialen wordt in de Kiwa-Mededeling 85 [1] niets vermeld. Dat is wel het geval voor een drietal aanverwante stoffen te weten di-isopropylether, methylethylketon en di-isopropylketon. Op basis van 'liquid-immersion-experimenten' met pure stoffen zijn de volgende oplosbaarheden vastgesteld:

- Di-isopropylether = 55 mg/g voor LDPE en 39 mg/g voor HDPE;
- Methylethylketon = 19 mg/g voor LDPE en 18 mg/g voor HDPE;
- Di-isopropylketon = 32 mg/g voor LDPE en 26 mg/g voor HDPE.

Om een indruk te geven van de affiniteit van deze stoffen voor PE materialen ter vergelijking de oplosbaarheden van een (lipofiele) aroma-at en alfa-at:

- Tolu-een = 116 mg/g voor LDPE en 76 mg/g voor HDPE;
- Octaan = 79 mg/g voor LDPE en 53 mg/g voor HDPE.

Op grond van deze onderzoeksresultaten wordt voor MTBE en ETBE een maximale oplosbaarheid in PE (algemeen) van 40 mg/g geschat. Uitgaande van een dichtheid van PE van 0,95 kg/l komt dat overeen met 38 g/l voor onderdompeling van PE in de twee pure stoffen. Fysisch-chemisch komt die situatie overeen met een 100% verzadigde oplossing van deze stoffen in water.

Op basis van de geschatte oplosbaarheid in het materiaal kan de maximale waarde van de verdelingscoëfficiënt voor beide ethers worden afgeleid. Voor een dichtheid van PE van 950 g/l is die **verdelingscoëfficiënt** (via de vergelijkingen 2 en 3) voor **MTBE** met een maximale oplosbaarheid in water van 34,9 g/l bij een bodemtemperatuur van 10 °C [4] **1,09**.

Het van Internet afkomstige programma TOXNET van de United States National Library of Medicine geeft voor ETBE een oplosbaarheid in water van 12 g/l bij 20 °C. Aan de hand van de verhouding tussen oplosbaarheid in water van MTBE bij 10 °C en bij 20 °C [4] is daaruit voor ETBE de oplosbaarheid in water bij 10 °C berekend: 9,96 g/l (afgerond 10 g/l). Op vergelijkbare wijze als hierboven wordt **voor ETBE een maximale verdelingscoëfficiënt van 3,8** berekend.

De verdelingscoëfficiënten van 1,09 en 3,8 voor respectievelijk MTBE en ETBE betekenen dat PE een grotere affiniteit voor ETBE dan voor MTBE heeft.

³ Presentatie van dhr. Rainer Brandsch van de firma FABES Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergangen in München (Duitsland) d.d. 8 maart 2007 tijdens een vergadering van AHG2 van W3 van CEN/TC164 bij Kiwa Certificatie en Keuringen in Rijswijk.

Diffusiecoëfficiënten

Een rekenslag met het hierboven genoemde, uit de literatuur [3] afkomstige model levert voor de materialen LDPE en HDPE de volgende resultaten op:

materiaal	Diffusiecoëfficiënt (m ² /s)	
	MTBE	ETBE
LDPE (PE 40)	8,0 * 10 ⁻¹³	6,4 * 10 ⁻¹³
HDPE (PE 100)	6,1 * 10 ⁻¹⁴	4,9 * 10 ⁻¹⁴

Voorbeeldberekeningen (uitgaande van vaste concentraties in grondwater)

Stel dat een DN 25 PE drinkwaterleiding met een wanddikte van 2,5 mm gedurende een nacht stilstand (8 uur) wordt blootgesteld aan een verzadigde concentratie van de twee stoffen in water dan resulteert dat voor het systeem LDPE/MTBE in een concentratie van bijna 590 mg/l in het drinkwater.

Bij MTBE-concentraties in het grondwater van 1, 100 en 10.000 µg/l en de afgeleide maximale waarde van de verdelingscoëfficiënt leidt een en ander voor LDPE tot concentraties in het drinkwater van respectievelijk 2 ng/l, 0,2 µg/l en 20 µg/l. Op grond van het verschil in diffusiecoëfficiënt zijn die waarden voor HDPE een factor 10 lager.

Dezelfde rekenslagen leveren voor de blootstelling van een LDPE leiding aan ETBE concentraties in drinkwater op van respectievelijk 5,6 ng/l, 0,56 µg/l en 56 µg/l.

N.B. In hoofdstuk 5 zijn concentraties in grondwater berekend uitgaande van vaste concentraties in drinkwater.

4.3 PVC

Concentratie in PVC

In hoofdstuk 3 is aangegeven dat er in Kiwa-Mededeling 85 [1] behalve voor methoxybenzeen geen onderzoeksresultaten blijken voor te komen van etherverbindingen in contact met PVC. Bij expositie aan de pure stof blijkt er van die ether 1,28 g per g PVC op te lossen. Voor benzeen, toluen en de xylenen is dat ongeveer 500 mg/g PVC en voor alkanen en alcoholen (waarbij geen verweking optreedt, zie hoofdstuk 2 en 3) is een oplosbaarheid van 1 mg/g PVC vastgesteld. Op grond van deze resultaten én rekening houdend met het feit dat het gaat om concentraties kleiner dan 10% van de maximale concentratie in (grond)water of van de maximale dampconcentratie in (bodem)lucht, wordt een concentratie van MTBE en ETBE in PVC van 25 mg/g⁴ aangenomen (overeenkomend met 36 * 10⁶ mg/m³ bij een dichtheid van 1,44 kg/l). Vermoedelijk is dit een conservatieve waarde maar die wordt niet uitgesloten gezien de mogelijkheden voor anomale diffusie.

Diffusiecoëfficiënten

Met het beschikbare model [3] kunnen de volgende diffusiecoëfficiënten worden berekend:

- MTBE: 3,0 * 10⁻¹⁸ m²/s;

⁴ Op grond van de beschikbare gegevens én de verwachte verwantschap tussen beide stoffen voor permeatie door PVC wordt dezelfde waarde toegekend.

- ETBE: $2,4 * 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$.

Voorbeeldberekening

Stel dat een DN 25 PVC drinkwaterleiding met een wanddikte van 1,5 mm gedurende een nacht stilstand (8 uur) wordt blootgesteld aan een concentratie van de twee stoffen in grondwater waarvan de concentratie ten hoogste 10% is van de maximale concentratie in (grond)water of van de maximale dampconcentratie in (bodem)lucht, betekent dat een concentratie van 0,38 $\mu\text{g}/\text{l}$ en bijna 0,3 $\mu\text{g}/\text{l}$ in het drinkwater voor MTBE respectievelijk ETBE.

5 Signaalwaarden

Onder een signaalwaarde voor een stof in grondwater wordt in dit verband verstaan de concentratie van die stof in grondwater die in een gegeven situatie een bepaalde concentratie in drinkwater kan veroorzaken. In het concrete geval van MTBE en ETBE bedragen deze concentraties in drinkwater 1 µg/l en 15 µg/l voor beide stoffen.

Voor het afleiden van signaalwaarden voor de twee ethers is de worst case situatie als uitgangspunt genomen. Dat is doorgaans het geval bij de kleinste diameter van een leiding (voor niet al te grote verschillen in wanddikte): bij grotere diameters is er een gunstigere oppervlakte/volume-verhouding. De kleinste diameter impliceert de beschouwing van aansluitleidingen van woningen, die de verbinding vormen tussen de 'distributieleidingen' (in de straat) en de watermeter. Een 'stilstandtijd' van 8 uur (een nacht) lijkt daarbij realistisch.

Worst case situatie

De benodigde gegevens van leidingen zijn verzameld uit de beschikbare Kiwa-beoordelingsrichtlijnen [5, 6]. De kleinste diameter met een maximale wanddikte (grootste drukklasse) is:

- voor LDPE: DN 16 en 3,2 mm;
- voor HDPE: DN 20 en 2,3 mm;
- voor PVC: DN 12 en DN 16, beide 1,5 mm.

Signaalwaarden zijn te berekenen met een vergelijking die is afgeleid van de in het vorige hoofdstuk genoemde vergelijkingen (1 en 2) én de omrekening van stofstroom naar concentratie in drinkwater:

$$C_w = C_{dw} * e * d_i / (4 * D * K_w * \Delta t) \quad (4)$$

Met uitzondering van de navolgende wordt voor de betekenis en de dimensie van de diverse parameters verwezen naar het vorige hoofdstuk:

C_{dw} = (maximale) concentratie van een organische stof in drinkwater (mg/l);

d_i = inwendige diameter van een leiding (m);

Δt = expositietijd (s).

De volgende signaalwaarden kunnen worden berekend voor PE materialen:

Stof	Materiaal	Signaalwaarde (in grondwater) bij een concentratie in drinkwater van	
		1 µg/l	15 µg/l
MTBE	LDPE	306 µg/l	4.600 µg/l
	HDPE	4.600 µg/l	69.000 µg/l
ETBE	LDPE	110 µg/l	1.600 µg/l
	HDPE	1.650 µg/l	25.000 µg/l

Voor PVC in contact met ethers is er significante permeatie te verwachten bij concentraties die 10% zijn van de maximale concentratie in (grond)water of van de maximale dampconcentratie in (bodem)lucht. Bij MTBE betekent dit dat bij concentraties in grondwater oplopend tot 3,5 g/l (10% van de maximale oplosbaarheid bij 10 °C) [4] geen problemen ten aanzien van verweking en daarmee van significante permeatie door PVC zijn te verwachten. In het geval van ETBE zijn dat concentraties tot 1 g/l (zie pagina 10).

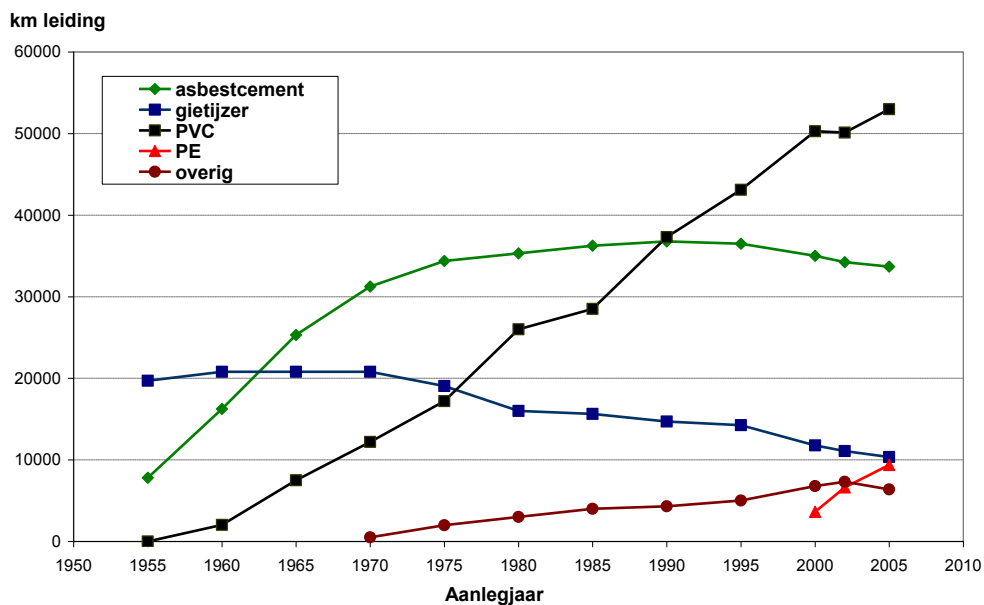
Slotopmerking ten aanzien van verbindingen

De permeatie van organische stoffen door kunststof leidingmaterialen richt zich gezien de geometrische relevantie doorgaans op de buizen. Leidingen in de bodem bestaan echter uit buizen én verbindingstukken (hulpstukken). Verbindingsstukken bij PE leidingen zijn qua permeatie eigenlijk niet interessant gelet op de daarbij toegepaste verbindingstechnieken (lassen) en het relatief geringe aantal verbindingstukken omdat (kleinere diameters) worden 'gehaspeld'. PVC buizen daarentegen worden gemaakt in vaste lengtes (van bijvoorbeeld 6 m) die aan elkaar worden verbonden met verbindingstukken via lijmen (tot 90 mm) of klemmen (vanaf 90 mm⁵). In het laatste geval wordt er een rubber afdichtingsring toegepast. Voor AC leidingen worden altijd verbindingen met een rubber afdichtingsring toegepast.

Ter illustratie is in dit verband figuur 1 opgenomen (zie onder) waarin de ontwikkeling van de lengte en samenstelling (waaronder PVC en AC) van het transport- en hoofdleidingnet in de periode 1955 tot en met 2005 wordt weergegeven.

Voor wat betreft de kwaliteit van de rubber is er bij genoemde verbindingen sprake van een verscheidenheid aan materialen. SBR (StyreenButadienRubber) en EPDM (EthyleenPropyleenDiMeer) zijn gangbaar. Diffusiecoëfficiënten van organische stoffen in deze rubber materialen zijn grosso modo een factor 100 groter dan in PE materialen. Dat geldt ook voor de oplosbaarheid. Ondanks het beperkte contactoppervlak van rubber afdichtingsringen in PVC en AC leidingen kán een en ander vooral bij relatief grote contactoppervlakken, een hoge frequentie van voorkomen in een leiding en een betrekkelijk geringe dikte van de afdichtingsring toch leiden tot verhoging van de concentraties MTBE en ETBE in drinkwater.

⁵ Leidingen vanaf 90 mm behoren tot het hoofdleidingennet dat een totale lengte van ongeveer 115.000 km heeft. Bijna 80% daarvan bestaat uit AC en PVC.



Figuur 1 De ontwikkeling van de lengte en samenstelling van het transport- en hoofdleidingnet in Nederland in de periode 1955 tot en met 2005.

6 Literatuur

- [1] Vonk, M.W.: 'Permeatie van organische verbindingen door leidingmaterialen', Mededeling nummer 85, KIWA N.V., Nieuwegein, 1985
- [2] Doležel, B.: 'Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi', Carl Hanser Verlag, München en Wenen, 1978
- [3] 'Food Contact Materials; Practical Guide', European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General, 15 april 2003 (met name appendix 1 van annex 1)
- [4] Swartjes, F.A., Baars, A.J., Fleuren, R.H.L.J., en Otte, P.F.: 'Risicogrenzen voor MTBE (Methyl *tertiair*-Butyl Ether) in bodem, sediment, grondwater, oppervlaktewater, drinkwater en voor drinkwaterbereiding', rapport 711701039/2004, RIVM, Bilthoven, 2004
- [5] BRL-K17301: 'Beoordelingsrichtlijn voor het Kiwa productcertificaat voor Leidingssystemen van PVC voor het transport van drinkwater en ruw water', Kiwa N.V. Certificatie en Keuringen, Rijswijk, 2007
- [6] BRL-K533/03: 'Beoordelingsrichtlijn voor het productcertificaat voor Buizen van PE (Polyethyleen) voor het transport van drinkwater', Kiwa N.V. Certificatie en Keuringen, Rijswijk, 1998