
| | |
|----------------------|---|
| Tilaaaja | Are Lining Oy Arto Turkulainen Kaivokselantie 9 PL 160 01611 Vantaa |
| Tilaus | Christian Kläusler, 29.1.2009 |
| Yhteyshenkilö | VTT Expert Services Oy Markku Honkala Biologinkuja 7, Espoo PL 1001, 02044 VTT Puh. 020 722 4694 Faksi 020 722 7026 Sähköposti markku.honkala@vtt.fi |

| | |
|-----------------------------|---|
| Näyte | Epoksinnoite Tubeprotect-D, näyte valmistettu pinnoittamalla teräsputkia sekä lasilevyjä. Putkien halkaisija 32 mm, ja pituus noin 100 cm (4 kpl) ja noin 50 cm (2 kpl). Näytepinnoite on valmistettu tätä tutkimusta varten, näytettä ei ole otettu kenttäolosuhteissa. Pinnoitenäytteet toimitettiin tutkittavaksi 28.8.2009. |
| Tehtävä | Tutkia laboratorio-olosuhteissa, soveltuuko pinnoite kosketukseen talousveden kanssa |
| Suoritus ja tulokset | <u>Koostumustietojen arviointi</u> Tuotteen Tubeprotect-D valmistaja on toimittanut yksityiskohtaiset tiedot tuotteen sisältämistä raaka-aineista 21.4.2009 ja 29.5.2009. Saatujen tietojen perusteella käsityksemme on, että tuotteen valmistuksessa on käytetty ainoastaan sellaisia raaka-aineita, jotka on maittu KTM:n asetuksen 953/2002 (direktiivi 2002/72/EY) mukaisissa aineluetteloissa elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvista muovisista tarvikkeista. Edellä mainitussa direktiivissä ja Euroopan komission asetuksessa 1895/2005 tiettyjen epoksidijohdannaisten käytön rajoittamisesta elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvissa materiaaleissa ja tarvikkeissa on asetettu raja-arvo viiden raaka- tai lähtöaineen sekä yhden aineryhmän ainekohtaiselle siirtymälle. Yhden aineen jäämän enimmäismäärä lopputuotteessa on rajattu. |

Kemiallinen tutkimus

Kemiallisessa tutkimuksessa sovellettiin standardissa SFS-EN 12873-2:2005 'Influence of materials on water intended for human consumption. Influence due to migration. Part 2: Test method for non-metallic and non-cementitious site-applied materials' kuvattua menettelyä. Veteen mahdollisesti siirtyvien aineiden toteamiseksi pinnoitetuissa putkissa (2 rinnakkaisnäytettä) seisotettiin puhdistettua vettä 72 tuntia 23 ± 2 °C lämpötilassa. Seisotuskoe tehtiin yhteensä kolme kertaa. Testivesistä tehdyt analyysit ja tulokset on koottu taulukkoon 1.

Epikloorihydriini määritettiin vesinäytteistä kaasukromatografia-massaspektrometrisesti SIM (selected ion monitoring)- ja purge-and-trap (P&T/GC-MS-SIM) tekniikoita käyttäen. Kvantitatiivisessa määrittämisessä käytettiin ulkoisen standardin menetelmää. Määrittämisraja vesinäytteille oli 0,1 µg/l. Testivesien epikloorihydriinipitoisuus oli alle 0,1 µg/l.

Pinnoitteen sisältämät epikloorihydriinijäämät määritettiin lasilevyiltä irrotetusta pinnoitteesta. Määrittäminen tehtiin kaasukromatografia-massaspektrometrisesti SIM (selected ion monitoring)- ja dynaamista head-space (Dyn-HS/GC-MS-SIM)- tekniikoita käyttäen. Kvantitatiivisessa määrittämisessä käytettiin ulkoisen standardin menetelmää. Määrittämisraja pinnoitteenäytteelle oli 0,05 mg/kg. Epikloorihydriinin määrä pinnoitteessa oli alle 0,05 mg/kg.

Bisfenoli A määritettiin suoraan testivesinäytteistä nestekromatografisesti UV-detektiolla (280 nm). Kvantitatiivisessa määrittämisessä käytettiin ulkoisen standardin menetelmää. Määrittämisraja vesinäytteille oli 0,1 mg/kg. Testivesien bisfenoli A -pitoisuus oli alle 0,1 mg/kg.

Siirtyneiden BADGE-, BADGE.H₂O-, BADGE.2H₂O-, BADGE.HCl-, BADGE.2HCl-, BADGE.H₂O.HCl-, BFDGE- ja NOGE- yhdisteiden määrät analysoitiin Eurofinsin laboratoriossa Saksassa Hampurissa käyttäen nestekromatografiomassaspektrometristä (LC-MS) menetelmää. Näytteiden esikäsittely suoritettiin ohjeen "Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §35 LMBG" mukaisesti. Mitään yhdisteistä BADGE-, BADGE.H₂O-, BADGE.2H₂O-, BADGE.HCl-, BADGE.2HCl-, BADGE.H₂O.HCl-, BFDGE- ja NOGE ei havaittu testivesissä. Menetelmän määrittämisraja BADGE- ja BFDGE-yhdisteille on 0,2 mg/kg ja NOGE-yhdisteille 0,5 mg/kg.

Testivesiin siirtynyt tetrafluorietyleenin määrä analysoitiin Eurofinsin laboratoriossa Tanskassa Galtenissa käyttäen head-space -kaasukromatografista (HS/GC-MS) menetelmää. Analyysit tehtiin vain ensimmäisestä testivedestä. Menetelmän määrittämisraja oli 0,01 mg/kg. Tetrafluorietyleenin pitoisuus vesinäytteissä oli alle 0,01 mg/kg.

1,3-bentseenidimetanamiini ja 4-tert-butyylifenolin pitoisuudet testivesissä analysoitiin Eurofinsin laboratoriossa Tanskassa Galtenissa. 1,3-bentseenidimetanamiini analysoitiin nestekromatografiomassaspektrometrisesti (LC-MS) ja

4-tert-butyylifenoli analysoitiin kaasukromatografiamassaspektrometrisesti (GC-MS). 1,3-bentseenidimetanamiinin pitoisuudet testivesissä olivat alle 0,002 mg/kg. 4-tert-butyylifenolin tulokset ovat taulukossa 1. Määrittäysraja 4-tert-butyylifenolille oli 0,5 µg/kg.

Testiveteen siirtyneen bariumin määrä analysoitiin plasma-atomiemissiospektrometrisesti (ICP-AES) typpihapolla hapotetusta näytteestä. Bariumin pitoisuus kaikissa kolmessa testivedessä oli 1,0 mg/kg.

Pinnoitteesta siirtyneiden orgaanisten yhdisteiden määrä orgaanisena kokonaishiilenä (TOC) määritettiin menetelmän SFS-EN 1484:1997 mukaisesti. TOC-pitoisuus oli ensimmäisen seisotuksen testivedessä 0,13 mg/l ja sekä toisen että kolmannen seisotuksen testivedessä alle 0,1 mg/l. Siirtyneiden orgaanisten aineiden määrä TOC:na laskettuna vuorokautta ja veden kanssa kosketuksessa ollut putken sisäpinnan pinta-alaa kohti ($M^{23}_{24;1;2;3}$) on kussakin seisotuskokeessa alle 0,01 mg/(dm² · 24 h).

Taulukko 1. Testivesistä tehdyt analyysit ja tulokset kahden rinnakkaisnäytteen keskiarvona

| Analyysi | Yksikkö | 1. testivesi | 2. testivesi | 3. testivesi | Raja-arvo |
|----------------------------|-------------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------------|
| Epikloorihydriini | µg/l | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 ^{a)} |
| Bisfenoli A | mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 3 ^{b)} |
| Tetrafluorietyleeni | mg/kg | < 0,01 | ei analysoitu | ei analysoitu | 0,05 ^{b)} |
| BADGE | mg/kg | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 9 ^{c)} |
| BADGE.H ₂ O | mg/kg | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 9 ^{c)} |
| BADGE.2H ₂ O | mg/kg | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 9 ^{c)} |
| BADGE.HCl | mg/kg | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 1 ^{c)} |
| BADGE.2HCl | mg/kg | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 1 ^{c)} |
| BADGE.H ₂ O.HCl | mg/kg | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 1 ^{c)} |
| BFDGE | mg/kg | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | - |
| NOGE | mg/kg | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | - |
| 1,3-bentseenidimetanamiini | mg/kg | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | 0,05 ^{b)} |
| 4-tert-butyylifenoli | µg/kg | 3,8 | 9,5 | 2,4 | 50 ^{b)} |
| Barium | mg/kg | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1 ^{b)} |
| TOC | mg/l | 0,13 | < 0,1 | < 0,1 | - |
| TOC | mg dm ⁻² d ⁻¹ | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,025 ^{d)} |

a) Direktiivin 98/83/EY raja-arvo juomavedelle

b) Direktiivin 2002/72/EY ainekohtaisen siirtymän raja-arvo

c) Euroopan Komission asetus 1895/2005, yhteenlaskettu siirtymän enimmäismäärä

d) Raja-arvo 3. testivedelle A-luokan materiaaleille (putket) KTW:ssä (Kunststoff-Trinkwasser-Empfehlungen, Saksa)

Lyijyn (Pb), kadmiumin (Cd), arseenin (As), kromin (Cr), antimoinin (Sb) ja elohopean (Hg) siirtymisen määrittämiseksi sovellettiin standardin SFS 3450 'Plastic pipes. Extractability of lead and tin' menettelyä. Esipestyissä pinnoitetuissa putkissa seisotettiin hiilidioksidia sisältävää puhdistettua vettä 23 ± 2 °C lämpöti-

lassa 3 x 48 tuntia. Metallipitoisuudet määritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuuniteknikalla (GFAAS) ensimmäisestä ja kolmannelta testivedestä. Tulokset ovat taulukossa 2.

Taulukko 2. Metallimääritysten tulokset

| Analyysi | 1. testivesi | 3. testivesi | Raja-arvo, µg/l * |
|----------|--------------|--------------|-------------------|
| As, µg/l | < 5 | < 5 | 10 |
| Cd, µg/l | < 0,5 | < 0,5 | 5 |
| Cr, µg/l | < 2 | < 2 | 50 |
| Hg, µg/l | < 0,5 | < 0,5 | 1 |
| Pb, µg/l | < 5 | < 5 | 10 |
| Sb, µg/l | < 3 | < 3 | 5 |

* Direktiivin 98/83/EY raja-arvo juomavedelle

Kemiallinen tutkimus tehtiin 31.9. ja 3.12.2009 välisenä aikana.

Aistinvarainen tutkimus

Pinnoitetuista putkista veteen mahdollisesti siirtyvä virrehaju ja virhemaku sekä niiden voimakkuus tutkittiin standardin SFS 2335 liitteen A menetelmän mukaan (kaksi rinnakkaisnäytettä). Pinnoitetut putket pestiin soveltaen standardia SFS-EN 1420-1:2000 *'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'*. Putkissa seisotettiin huoneenlämpöistä vettä 24 tunnin ajan, minkä jälkeen niissä juoksutettiin 22 °C:sta vettä 60 minuutin ajan. Tämän jälkeen tehtiin standardin SFS 2335 mukainen veden seisotuskoe. Vettä seisotettiin huoneenlämpötilassa 24 tunnin ajan yhteensä neljä kertaa (välissä vesi vaihdettu kolme kertaa). Näistä neljäs, 24 tunnin ajan seisotettu vesi arvioitiin aistinvaraisesti.

Arviointi suoritettiin laajennetulla kolmitestillä (VTT-4439-91), jossa vertailunäytteenä oli 24 tuntia hajuttomassa lasiastiassa huoneenlämpötilassa varastoitunut vesi. Mahdollisen virrehajun ja virhemaun voimakkuus arvioitiin asteikolla 0–3, jossa 0 = ei virrehajua tai -makua, 1 = heikko, 2 = selvä ja 3 = voimakas virrehaju tai -maku. Havaittuja virheitä kuvailtiin myös sanallisesti. Arviointiin osallistui kymmenen aisteiltaan testattua ja aistinvaraiseen arviointiin harjaantunutta henkilöä.

Aistinvaraisen arvioinnin tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Aistinvaraisen arvioinnin tulokset

| Näyte | Poikkeavuuden havaitsi | Tilastollinen merkitsevyys* | Virrehaju 0-3 | Virhemaku 0-3 | Mahdolliset kuvailut |
|---------|------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|----------------------|
| Putki 1 | 4/10 | ns | # | # | # |
| Putki 2 | 6/10 | ns | # | # | # |

* Kolmitestissä tutkittavan näytteen ja vertailunäytteen välisen eron tilastollinen merkitsevyys: $p < 0,001$ = erittäin merkitsevä, $p < 0,01$ = merkitsevä, $p < 0,05$ = melkein merkitsevä ja ns = ei lainkaan merkitsevä.

Virrehajun ja -maun voimakkuus sekä mahdolliset kuvailut esitetty vain tilastollisesti merkitsevästi tunnistettujen kolmitestien näytteistä.

Kumpikaan tutkituista pinnoitetuista putkista ei eronnut tilastollisesti merkitsevästi vertailunäytteestä. Aistinvaraisessa arvioinnissa todettiin, ettei tutkituista putkista siirtynyt virrehajua tai virhemakua niissä seisotettuun veteen.

Putket tutkittiin aistinvaraisesti 3. ja 11.9.2009 välisenä aikana.

Lausunto

Kemiallisten ja aistinvaraisten tutkimustulosten sekä pinnoitteen raaka-aineen koostumustietojen perusteella käsityksemme on, että näytteen mukainen pinnoite Tubeprotect-D täyttää tutkituilta osin Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1935/2004 yleiset vaatimukset. Pinnoite soveltuu siten kylmän talousveden johtamiseen. Bariumin liukenemisen vähentämiseen on syytä kiinnittää huomiota, jotta voidaan varmistaa, ettei sille direktiivissä 2002/72/EY annettu raja-arvo joissakin tilanteissa ylity.

Espoo, 5.2.2010



Markku Honkala
Tutkija
VTT Expert Services Oy



Raija-Liisa Heiniö
Erikoistutkija
VTT

JAKELU

Tilaaaja
VTT / Kirjaamo

Alkuperäinen
Alkuperäinen