



VESI-INSTITUUTIN JULKAISUJA 7

PEX-putkista liukeneva tert-butyylialkoholi (TBA)

TUIJA KAUNISTO, AINO PELTO-HUIKKO,
JARI KIURU ja MARTTI LATVA

Tuija Kaunisto, Aino Peltö-Huikko,
Jari Kiuru ja Martti Latva

PEX-putkista liukeneva tert-butyylialkoholi (TBA)

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Pori

2017

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Sarja B, Raportit 13/2017

ISSN 2323-8356 | ISBN 978-951-633-239-3 (verkkojulkaisu)

Copyright Satakunnan ammattikorkeakoulu ja tekijät

Julkaisija:

Satakunnan ammattikorkeakoulu

PL 1001, 28101 Pori

www.samk.fi

Kannen graafinen suunnittelu: Heidi Valtonen, VidaDesign

SAMKin julkaisut ovat luettavissa ja ostettavissa verkkokirjakaupassa osoitteessa:
<http://samk.pikakirjakauppa.fi/>

Tiivistelmä

PEX-putkimateriaaleista voi liueta veteen putken käyttöönoton jälkeen haihtuvia orgaanisia yhdisteitä eli VOC-yhdisteitä. Tyypillisimmät havaitut VOC-yhdisteet ovat metyyli-tert-butyylietteri (MTBE), etyyli-tert-butyylietteri (ETBE), tert-amyylimetyylietteri (TAME) ja tert-butyylialkoholi (TBA). Näille ei ole EU:ssa asetettu terveysperusteista raja-arvoa juomavedessä.

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli tutkia vesijohtoina käytettävistä PEX-putkista liukenevan TBA:n määrää sekä lyhytaikaisilla laboratoriokeilla VTT Expert Services Oy:ssa että todellista käyttöä simuloivilla pitkäaikaisilla kokeilla Vesi-Instituutti WANDERin pilottiverkostossa. Tutkitut PEX-putkilaadut olivat PEX-a (DTBP-peroksidivusteisesti ristosilloitettu polyeteeni), PEX-b (silaanivusteisesti ristosilloitettu polyeteeni), PEX-c (säteilyttämällä ristosilloitettu polyeteeni) sekä PEX-c/Al/PEX-c (monikerrospotki, jossa on PEX-c sisäkerros). TBA:n lisäksi vesinäytteistä mitattiin MTBE-, ETBE- ja TAME-pitoisuudet. Lisäksi selvitettiin veden ja PEX-muoviputken kontakiajan vaikutusta TBA:n määrään vesinäytteessä, koska tarvitaan ohjeet talousveden laadun valvontaan liittyvien vesinäytteiden ottamiseksi.

TBA:n liukeneminen tutkituista putkista poikkesi merkittävästi eri putkityypeillä. Pilottitestauksessa PEX-a-putkista liukeni TBA:ta kokeen alussa maksimissaan 330 µg/l. Lisäksi PEX-a putkien vesinäytteistä löytyi jonkin verran MTBE:ä, jonka määrä väheni ajan kuluessa vastaavasti kuin TBA:n. ETBE:ä ja TAME:ä ei pitkäaikaistutkimusten vesinäytteistä löytynyt määräysrajoja ylittäviä pitoisuuksia. PEX-c-putkesta ja PEX-c/Al/PEX-c-monikerrospotkesta ei liennut VOC-yhdisteitä määräysrajan ylittäviä pitoisuuksia. Suoritettujen tutkimusten ja testien tulokset osoittivat, että PEX-putkista veteen liuenneiden aineiden pitoisuudet ovat suurimmat juuri käyttöönotetuissa vastavalmistetuissa putkissa ja että pitkäaikaisessa testauksessa liuenneiden VOC-yhdisteiden pitoisuudet vesinäytteissä laskivat ajan kuluessa. Lisäksi havaittiin, että VOC-yhdisteitä haihtuu putkista putken säilytyksen aikana ennen niiden käyttöönottoa.

PEX-a-putkista otetuista vesinäytteistä mitattujen TBA-pitoisuuksien havaittiin korreloivan melko lineaarisesti samoista vesinäytteistä mitattujen MTBE:n pitoisuuksien kanssa. Näin ollen talousvedessä havaittu haju- ja makuvirhe ilmaisee myös TBA:n esiintymisen vedessä.

Lyhytaikaisten testausten ja pitkäaikaistestauksen välillä oli selvä korrelaatio, mikä osoittaa, että lyhytaikaisella testauksella kyetään luotettavasti osoittamaan ja karsimaan ennalta todellisen käytön aikana VOC-yhdisteiden mahdollisen liukenemisen kannalta ongelmallisiksi osoittautuvat putkituotteet. Laboratoriotestissä veden VOC-pitoisuudet olivat noin 6–10-kertaiset pilottitestiin verrattuna.

Veden ja putken välisen kontakiajan pituuden havaittiin lisäävän TBA:n määrää juomavedessä melko lineaarisesti kontakiajan pidentyessä. PEX-putkista mahdollisesti liukenevien yhdisteiden toteamiseksi vesinäyte tulee ottaa mieluiten 4 ja vähintään 2 tunnin seisonta-ajan jälkeen. Ennen seisontajaksoa vettä juoksetetaan, kunnes se on kylmää. Seisonta-ajan pituus on siis tiedettävä. Putkistomateriaaleista veteen liuenneiden aineiden aiheuttamia terveysriskejä voidaan pienentää juoksumalla vesi kylmäksi ennen sen ottamista juotavaksi tai ruoanlaittoon. Muutenkin on suositeltavaa käyttää vettä runsaasti ensimmäisten kuukausien aikana putkiston käyttöönottoaiheessa.

Sisällys

1	Tausta	5
2	VOC-yhdisteiden liukeneminen muoviputkista	7
2.1	PEX-putkista liukenevat yhdisteet	7
2.2	TBA:n terveysperusteinen raja-arvo juomavedessä	7
2.3	Liukemiseen vaikuttavat tekijät.....	8
3	Suoritettut tutkimukset	8
3.1	Näytteet	8
3.2	Pilottimittakaavan kokeet.....	9
3.3	Laboratoriokokeet	12
3.4	Pitkäaikaisten ja lyhytaikaisten testausten koeolosuhteiden vertailu	15
4	Tutkimusten tulokset.....	16
4.1	Pitkäaikaiset kokeet.....	16
4.2	Laboratoriokokeet	18
4.3	Veden ja PEX-a-putken kontaktiajan vaikutus TBA:n pitoisuuteen	22
4.4	Liunneen TBA:n korrelaatio liunneiden MTBE:n ja ETBE:n kanssa	23
5	Tulosten tarkastelu	25
5.1	Testaustulosten vertailu	26
5.2	Laboratoriotestitulosten käsittely ja vertailu terveysperusteiseen raja-arvoon.....	28
5.3	TBA:n maksimipitoisuudet laboratoriotestauksessa	28
5.4	Seisonta-ajan vaikutus putkista liukenevan TBA:n pitoisuuteen.....	30
6	Johtopäätökset	30
6.1	TBA:n terveysperusteinen raja-arvo talousvedessä	31
6.2	Tuotehyväksyntätestauksessa käytettävä TBA:n raja-arvo	31
6.3	Ehdotus vesinäytteenottotavaksi	31
6.4	TBA:n, MTBE:n ja ETBE:n välinen korrelaatio	31
6.5	Suosituksset veden käyttäjille	31

7	Jatkotoimenpiteet	32
8	Kirjallisuus.....	33
1	Liite TBA:n sallitut migraatioasteet tuotehyväksyntään liittyvässä laboratoriotestauksessa eri putkikokoluokille.....	36

1 Tausta

Kiinteistöjen vesilaitteistoja koskevien rakentamismääräysten mukaan vesilaitteiston materiaalien tulee olla kestäviä ja turvallisia eikä niistä saa tulla veteen terveydelle haitallisia aineita. Maankäyttö- ja rakennuslaissa (132/1999, MRL) määritetään rakentamista koskevat olennaiset tekniset vaatimukset (MRL 117c§ Terveellisyys). Ympäristöministeriön rakentamismääräykset uusitaan vuoden 2017 loppuun mennessä. Myös kiinteistöjen vesi- ja viemärlaitteistoja koskeva asetus (Rakentamismääräyskokoelma osa D1) uusitaan ja joillekin tuotteille annetaan olennaiset tekniset vaatimukset erillisissä asetuksissa. Tällä hetkellä tyyppihyväksyntäasetuksissa on määritelty tuotteiden vaatimukset, mutta tyyppihyväksyntä on valmistajalle vapaaehtoinen. Talousveden terveydelliset vaatimukset ovat terveydensuojelulaissa (763/1994) sekä tarkemmin talousvesiasetuksessa (1352/2015, muutos 683/2017).

Tuotekohtaiset vaatimukset päivitetään koskemaan myös tyyppihyväksyntäasetuksia. Vesilaitteistojen osalta muutoksia on tulossa mm. ristosilloitetusta polyeteenistä (PEX) valmistettuja putkia koskeviin vaatimuksiin ja niiden tyyppihyväksyntään.

Vasta-asennettujen kylmän ja lämpimän veden PEX-putkien aiheuttamia haju- ja makuhaittoja on todettu eri puolilla Suomea, erityisesti vuonna 2014. Asukkaat ovat huomanneet tämän etenkin aamuisin, kun vesi oli seissyt putkissa yön yli. Haju- ja makuvirheen ovat aiheuttaneet putkista liuenneet kemikaalit kuten metyyli-tert-butyylieetteri (MTBE), etyyli-tert-butyylieetteri (ETBE), tert-amyyli-metyylieetteri (TAME) ja tert-butyylialkoholi (TBA). [1]

Vesi-Instituutti WANDERin toistaiseksi julkaisemattomissa tutkimuksissa on myös havaittu kemikaalien liukenemista PEX-putkista todellisissa käyttöolosuhteissa. Joidenkin kemikaalien liukeneminen väheni nopeasti verkoston käyttöönoton jälkeen, mutta joidenkin kemikaalien liukeneminen jatkui pitkään, jopa vuoden.

Muovisista putkimateriaaleista veteen liuenneita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä eli VOC-yhdisteitä (haihtuvat orgaaniset yhdisteet, Volatile Organic Compounds) on raportoitu useissa tieteellisissä julkaisuissa [2–6]. Tyypillisimmät havaitut VOC-yhdisteet ovat TBA, MTBE, ETBE ja TAME. Näille ei ole EU:ssa asetettu terveysperusteista raja-arvoa juomavedessä. WHO:n mukaan MTBE:n hajukynnys on 15 µg/l [7]. MTBE:n, ETBE:n ja TAME:n haju- tai makukynnykset ovat siinä määrin matalia, että kuluttaja voi havaita ne aistinvaraisesti talousvedessä ja välttää tällaisen veden käyttämisen. Sen sijaan TBA:n hajukynnys on ilmassa korkea, eikä hajukynnys vedessä ole tiedossa. TBA:n hyväksytylle pitoisuudelle juomavedessä on eri maissa asetettu erilaisia raja-arvoja.

PEX-putkien tyyppihyväksyntäasetuksen mukaan putken kelpoisuus talousveden johtamiseen arvioidaan materiaalikoostumustietojen ja tuotteen testausten perusteella. Laboratoriossa testataan tuotteen vaikutus veden hajuun ja makuun sekä tuotteesta mahdollisesti liukenevat aineet.

PEX-putkien olennaisten teknisten vaatimusten asetusluonnoksessa esitetään vaatimuksena, että putkesta liukenevan orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC, Total Organic Carbon) ei saa laboratoriotestauksessa ylittää arvoa 2,5 mg/(m²-vrk). Putkien haju- ja makuvaikutusten testivaatimusten voidaan arvioida varmistavan sen, että MTBE-, ETBE- ja TAME-pitoisuudet eivät

ole haitallisella tasolla. Sosiaali- ja terveysministeriö on asetusluonnokseen antamassaan lausunnossa esittänyt raja-arvon asettamista PEX-putkista liukenevalle TBA:lle.

PEX-putkien tyyppihyväksynnässä kemikaalien liukenemista testataan standardin SFS-EN ISO 8795 mukaisesti lyhytaikaisella seisovassa vedessä tehtävällä kokeella [8]. PEX-putkien olennaisten teknisten vaatimusten asetusluonnoksen perustelumiestiossa mainitaan molemmat eurooppalaiset laboratoriotestistandardit eli SFS-EN ISO 8795 ja SFS-EN 12873-1 [8, 9]. Näissä testauksissa käytettävän hyväksymisrajan asettamisessa on otettava huomioon materiaalin tyyppillinen käyttäytyminen, sillä kemikaalien liukeneminen on vesikontaktin alkuvaiheessa voimakkaampaa kuin myöhemmin pitkäaikaisen käytön jälkeen. Testauksen hyväksymisraja ei siis ole sama kuin juomaveden pitkäaikaisen käytön kannalta tietyille kemikaalille annettu terveysperusteinen raja-arvo.

Tutkimuksen tavoitteena oli tuottaa tietoa TBA:n liukenemisestä PEX-putkista ajan funktiona. TBA:n liukenemisen aikariippuvuus sekä lyhytaikaisessa tuotehyväksyntätestauksessa että pitkäaikaisessa käytössä todellisissa olosuhteissa on tunnettava, jotta rakentamismääräyksissä asetettavat ja tuotehyväksynnässä käytettävät TBA:n hyväksymisrajat voidaan asettaa perustellusti. Terveyden ja hyvinvoinnin laitos arvioi TBA:n terveysperusteisen raja-arvon talousvedelle. Raja-arvoa voidaan käyttää tuotetestauksen raja-arvon asettamiseen.

Tutkimuksessa selvitettiin lisäksi veden ja PEX-muoviputken kontaktiajan vaikutusta TBA:n määrään vesinäytteessä, koska tarvitaan ohjeet talousveden laadun valvontaan liittyvien vesinäytteiden ottamiseksi.

Vesinäytteenottoa edeltävän seisonta-ajan pituuden vaikutusta on selvitetty aiemmin vain metallien liukenemiselle [10]. Yhdysvalloissa on kiinteistöistä otettaville vesinäytteille ohjeistusta, jonka mukaan lyijy- ja kuparipitoisuuksien määrittämiseksi otetaan yhden litran vesinäyte vähintään 6 tunnin seisonta-ajan jälkeen [11].

Saksassa kupari-, lyijy- ja nikkelpitoisuudet määritetään vesinäytteestä, joka otetaan 4 tunnin tai vähintään 2 tunnin seisonta-ajan jälkeen. Jos seisonta-aika (t) on lyhyempi kuin 4 tuntia, pitoisuudet normalisoidaan kertomalla ne tekijällä 4/t. Mikäli normalisoitu pitoisuus ylittää raja-arvon, pitoisuus määritetään uudelleen täsmälleen 4 tunnin seisonta-ajan jälkeen otetusta vesinäytteestä [12].

Myös orgaanisten yhdisteiden määrittämiseen kylmästä vedestä suositellaan Saksassa samaa vesinäytteenottomenettelyä. Uusien vesilaitteistojen ei tarvitse täyttää veden laatuksiteerejä heti käytön alkaessa. Suojakerrosten muodostuminen metallisten materiaalien pinnoille voi viedä jopa 16 viikkoa, kun taas orgaanisista materiaaleista valmistettujen vesilaitteiston osien tulee täyttää veden laadulle asetetut vaatimukset 4 viikon käytön jälkeen. [13]

EU:n juomavesidirektiivin mukaan kuparin, lyijyn ja nikkelin määrittämiseksi on lokakuusta 2017 lähtien vesinäyte otettava suoraan hanasta vettä juoksuttamatta (nk. random daytime sampling -vesinäyte) tai kansallisesti määrätyn seisonta-ajan jälkeen. Muovisista vesijärjestelmien materiaaleista irtoavien yhdisteiden toteamiseksi talousvedestä ei vastaavanlaista ohjeistusta ole tiettävästi olemassa. Tämän tutkimuksen tulosten perusteella esitetään talousveden laadun valvontaan vesinäytteen ottamista muoviputkista liukenevien kemikaalien pitoisuuksien määrittämiseksi.

Tutkimukseen osallistuivat FT Martti Latva, DI Tuija Kaunisto ja DI Aino Peltö-Huikko Satakunnan ammattikorkeakoulun (SAMK) Vesi-Instituutti WANDERista sekä FM Jari Kiuru VTT Expert Services Oy:stä. Kemikaalien terveysvaikutusten asiantuntija tutkimusryhmässä oli tutkimusprofessori Hannu Kiviranta Terveyden ja hyvinvoinnin laitokselta.

2 VOC-yhdisteiden liukeneminen muoviputkista

2.1 PEX-putkista liukenevat yhdisteet

PEX-putkea valmistetaan sitomalla polyeteeniä (PE) ristosilloituksella. Ristosilloitus voidaan tehdä peroksidien avulla (PEX-a), silaanimenetelmällä (PEX-b) tai säteilyttämällä (PEX-c). Valmistusprosesseissa PEX-putkiin syntyy ja jää erilaisia kemiallisia yhdisteitä ja niiden hajoamistuotteita. Esimerkiksi PEX-a-putken valmistuksessa di-tert-butyyliperoksidi hajoaa tert-butanoliksi (TBA), TBA dehydrogenoituu isobutyleeniksi, isobutyleeni reagoi etanolin ja metanolin kanssa, ja lopputuloksena putkeen syntyy ETBE:tä (etyyli-tert-butyylieetteri) ja MTBE:tä (metyyli-tert-butyylieetteri) [2]. Ristosilloituksen jälkeen putkia ei enää tehtaalla tyypillisesti huuhdella.

TBA ($C_4H_{10}O$, CAS-numero 75-65-0) on kirkas neste, jolla on kamferimainen haju. Se on hyvin vesiliukoinen ja täysin veteen sekoittuva. TBA:lle ei tunneta haju- tai makukynnystä juomavedessä.

MTBE ($C_5H_{12}O$, CAS-numero 1634-04-4) ei ole erityisen myrkyllinen tai syöpävaarallinen, mutta se pilaa veden maun ja tuo siihen epämiellyttävän hajun. Lisäksi eetterinä se liukenee veteen paremmin (42 g/l 20 °C:ssa, 80 g/l 0 °C:ssa) kuin esimerkiksi muut bensiinin ainesosat, joten se kulkeutuu eteenpäin vesijärjestelmissä. Sen hajukynnys on tasoa 7–15 µg/l [14, 15], ja se on maistettu vedestä pitoisuudella 15 µg/l [15].

ETBE ($C_6H_{14}O$, CAS-numero 637-92-3) on normaaliolosuhteissa olomuodoltaan väritön, helposti syttyvä neste. Se pilaa veden maun ja tuo siihen epämiellyttävän hajun. ETBE on haistettavissa vedestä pitoisuudesta 1–5 µg/l lähtien [15, 16], ja sen makukynnys vedessä on samaa tasoa (2 µg/l) [15]. Aine on niukkaliukoinen veteen (12 g/l 25 °C).

TAME ($C_6H_{14}O$, CAS-numero 994-05-8) on normaaliolosuhteissa olomuodoltaan väritön, helposti syttyvä, herkkäliikkeinen ja erittäin helposti haihtuva neste, jolla on mieto, kamferimainen ja eetterinkaltainen haju. Sen hajukynnys vedessä on 8 µg/l ja makukynnys vastaavasti 16 µg/l [15]. Sillä on todettu rotilla tehdyissä kokeissa vaikutuksia keskushermostoon. Sen liukoisuus veteen on 10,71 g/l 20 °C:ssa.

2.2 TBA:n terveysperusteinen raja-arvo juomavedessä

Suomessa ja EU:ssa ei ole tertbutyylialkoholille, TBA, raja-arvoa talousvedessä. TBA:n terveysvaikutuksia on arvioitu rotilla todettuihin munuaiskasvaimiin [17] ja munuaistoksisuuteen perustuen [18]. Tämän hetkisen tiedon perusteella TBA:ta voidaan pitää korkeintaan heikkona karsinogeenina. Terveysriskit arvioidaan veden pitkäaikaiskäytölle. Useat

USA:n osavaltiot ovat asettaneet juomaveden TBA:lle raja-arvon perustuen edellä mainittuihin tutkimuksiin (guideline value, HSDB: T-butyl alcohol, 26.8.2014) [1].

Suomessa todetut PEX-putkista liunneen TBA:n pitoisuudet talousvedessä ovat olleet enimmillään yli 1000 µg/l [19]. Useissa kohteissa, joissa on ollut veteen liittyvä hajuhaitta, todettu TBA-pitoisuus on ollut satoja mikrogrammoja litrassa.

Saksan ympäristöviranomaisen (Umweltbundesamt, UBA) on tehnyt uusimman juomavesiputkiin liittyvän TBA:n terveysriskinarvion, joka perustuu USA:ssa National Toxicology Programin (NTP) puitteissa rotilla ja hiirillä tehtyihin 2 vuoden kokeisiin, joissa TBA annettiin juomavedeen sekoitettuna [20]. Näiden tutkimusten perusteella UBA arvioi TBA:n siedettäväksi päiväsaanniksi 291 µg/kg ruumiinpainoa. Vertailun vuoksi ECHA:n rekisteröityjen aineiden tietokannassa on päädytty varsin samansuuntaiseen lopputulokseen ja siedettäväksi päiväsaanniksi (derived no effect level = DNEL) on arvioitu 300 µg/kg ruumiinpainoa [21].

Terveysriskinarvion perusteella UBA esittää TBA:n raja-arvoksi juomavedessä perustellusti 500 µg/l. Raja-arvossa oletetaan, että juomavettä kulutetaan keskimäärin 2 litraa vuorokaudessa ja että 10 % TBA:n kokonaissaannista tulee juomavedestä.

2.3 Liukenemiseen vaikuttavat tekijät

Tutkimusten perusteella tiedetään, että tuotteen ominaisuuksien lisäksi veden lämpötila, virtausnopeus, käyttöprofiili, juoksutetun veden määrä sekä veden laatu ja koostumus vaikuttavat PEX-putkista veteen irtoavien kemikaalien pitoisuuksiin. Uusien vesijohtojen asennuksen jälkeen putkista irtoavan TBA:n pitoisuudet pienenevät vesijärjestelmän säännöllisessä käytössä, mutta pieniä määriä saattaa löytyä vedestä vielä vuoden jälkeenkin.

Lämpimässä vedessä orgaanisten yhdisteiden irtoaminen on yleensä nopeampaa kuin kylmässä vedessä. Poikkeuksena on MTBE, jonka liukoisuus on lämpimässä vedessä pienempi kuin kylmässä vedessä. Tämä johtunee MTBE:n alhaisesta kiehumispisteestä (55 °C) eli haihtumisesta. Myös virtausdynaamisilla tekijöillä on vaikutusta aineiden liukenemiseen. Pyörteisessä turbulentsissa virtauksessa irtoaminen on nopeampaa kuin tasaisessa laminaarivirtauksessa [2, 6].

3 Suoritetut tutkimukset

3.1 Näytteet

Putkista liukenevan TBA:n määrää ja liukenemisen aikariippuvuutta tutkittiin tyyppihyväksynnässä käytettävillä standardin SFS-EN ISO 8795 mukaisilla, standardin SFS-EN 12873-1 menetelmästä vain hieman poikkeavilla, laboratoriokokeilla VTT Expert Services Oy:ssa sekä todellista käyttöä simuloivilla kokeilla Vesi-Instituutti WANDERin pilottiverkostossa. TBA:n lisäksi vesinäytteistä mitattiin MTBE-, ETBE- ja TAME-pitoisuudet.

Tutkitut PEX-putkilaadut olivat:

- PEX-a (DTBP-peroksidiavusteisesti ristosilloitettu polyeteeni)
- PEX-b (silaaniavusteisesti ristosilloitettu polyeteeni)
- PEX-c (säteilyttämällä ristosilloitettu polyeteeni)
- PEX-c/Al/PEX-c, (monikerrosputki, jossa on PEX-c sisäkerros).

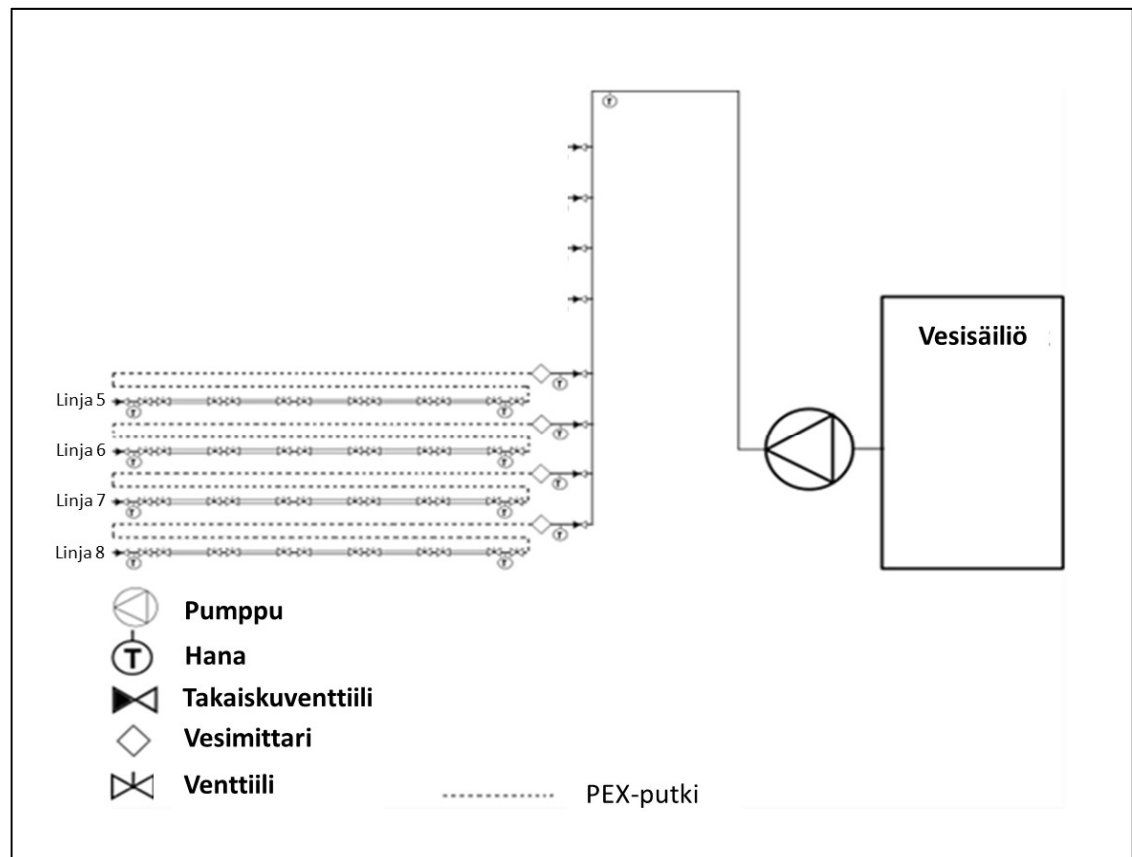
Putkien koot (ulkohalkaisija D_u ja seinämänpaksuus s), valmistusvuodet ja valmistajakoodit on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Tutkitut PEX-putket.

Näyte-numero	Putkilinjan numero pitkäaikaisessa kokeessa	Putkilaatu	Putken koko $D_u \times s$ [mm]	Putken valmistaja	Putken valmistusvuosi
1	-	PEX-a	12x1,7	A	2016
2	-	PEX-b	18x2,5	C	2016
3	Linja 5	PEX-a	15x2,5	A	2014
4	Linja 8	PEX-c/Al/PEX-c	16x2,0	B	2016
5	-	PEX-a	15x2,5	A	2016
6	Linja 6	PEX-c	15x2,5	B	2016
7	-	PEX-a	22x3,0	D	2013
8	Linja 7	PEX-a	15x2,5	A	2016

3.2 Pilottimittakaavan kokeet

TBA:n liukenemista PEX-putkista talousveteen tutkittiin Satakunnan ammattikorkeakoulun Vesi-Instituutti WANDERin laboratorion pilottiverkostossa, jossa voidaan tutkia kontrolloidusti putkimateriaalien ja veden välisiä, sekä veden laatuun että komponenttien kestävyysvaikutuksia. Pilottiverkoston rakenne on esitetty kuvassa 1. Pilottiverkosto ei ole yhteydessä kiinteistön vesijärjestelmään. Laitteistoon tulevan veden virtausta ja veden juoksutusjaksojen ajankohtia ja pituutta säädetään automaatiojärjestelmän ohjaavien automaattiventtiilien avulla. Näin voidaan simuloida todellisia talousvesiverkoston olosuhteita, joissa vesi seisoo putkistossa eripituisia jaksoja käyttövaiheiden välillä. Vesi johdetaan pilottiverkoston putkista viemäriin.



Kuva 1. Tutkimuksissa käytetyn pilottiverkoston periaatekuva.

PEX-putkista mahdollisesti liukenevia aineita tutkittiin pilottiverkostossa neljässä putkilinjassa. Putket tutkimusta varten hankittiin tukkuliikkeistä. Kolmessa putkilinjassa putkikoko oli 15 x 2,5 mm ja yhdessä 16 x 2,0 mm. Kaikkien putkilinjojen pituus oli 11,56 m, jolloin jokaisen putken vesitilavuus oli noin 0,9 litraa.

Tutkimuksessa käytetty vesi oli SAMK:n Merikoulun kampukselle tulevaa Rauman kaupungin vesilaitoksen toimittamaa pintavedestä valmistettua talousvettä. Pilottiverkosto sijaitsee huoneenlämpötilassa, ja pitkien seisontajaksojen aikana vesi lämpenee enimmillään 21,5 °C:seen. Veden paine putkistossa oli 3 bar.

Putkien asentamisen jälkeen niitä huuhdeltiin läpivirtaavalla talousvedellä 0,5 tunnin ajan. Koe aloitettiin välittömästi putkien asentamisen ja huuhtelun jälkeen. Putkien läpi tehtiin kuusi viiden minuutin pituisia juoksutusta joka päivä klo 9:40–20:15 välisenä aikana siten, että jokaisen putkilinjan juoksutus tehtiin omana ajanjaksonaan. Juoksutukset ajoittuivat vuorokaudessa kellonaikojen mukaan seuraavasti:

Näyte 3 (linja 5): 9:40-9:45; 11:40-11:45; 13:40-13:45; 15:40-15:45; 17:40-17:45; 19:40-19:45

Näyte 4 (linja 8): 10:10-10:15; 12:10-12:15; 14:10-14:15; 16:10-16:15; 18:10-18:15; 20:10-20:15

Näyte 6 (linja 6): 9:50-9:55; 11:50-11:55; 13:50-13:55; 15:50-15:55; 17:50-17:55; 19:50-19:55

Näyte 8 (linja 7): 10:00-10:05; 12:00-12:05; 14:00-14:05; 16:00-16:05; 18:00-18:05; 20:00-20:05

Jokaisesta putkilinjasta juoksutetun veden määrä oli 25 litraa vettä per juoksutus, jolloin yhden putkilinjan läpi vuorokauden aikana kulkeneen veden kokonaismäärä oli 150 litraa.

Vesi seisoj putkissa yön yli. Vesinäytteet otettiin kaikista linjoista aamuisin 12 h seisotuksen jälkeen klo 8:00–8:15 välisenä aikana ennen ensimmäisiä juoksutuksia.

Putkinäytteiden 3, 4 ja 6 tutkimukset aloitettiin 18.10.2016 ja putkinäytteen 8 kolme viikkoa myöhemmin 7.11.2016. Vesinäytettä otettaessa juoksutettiin ensin dekantteriin 50 ml vettä, joka vastasi messinkisessä hanassa ja t-kappaleessa seissyttä vettä. Tämän jälkeen otettiin välittömästi varsinainen 40 ml:n vesinäyte lasiseen 40 ml:n näytepulloon, johon oli lisätty tiosulfaattia. Tiosulfaatilla estetään talousvedessä jäljellä olevan vapaan kloorin reagointi orgaanisten yhdisteiden kanssa. Vesinäytteenotto tehtiin VOC-yhdisteiden määrittämistä varten annettujen ohjeiden mukaan [22–25].

Vesinäytteistä haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) määritettiin Metropolilabin laboratorioissa Helsingissä standardin SFS-EN ISO 15680 [26] mukaisella menetelmällä käyttäen staattista headspace-näytteenkäsittelytekniikkaa yhdistettynä kaasukromatografi-massaspektrometri-laitteistoon (HS-GS/MS) [26]. Analyysimenetelmä on FINASin akkreditoima.

Staattisessa headspace-tekniikassa tutkittava näyte sijoitetaan suljettuun näytepulloon, jossa sitä kuumennetaan. Kuumennettaessa näytteen ja sen yläpuolelle muodostuvan kaasufaasin (headspace) välille muodostuu tasapaino, jolloin haihtuvat näytekemponentit vapautuvat näytematriisista kaasufaasiin. Kaasua injektoidaan kaasukromatografille, joka erottelee yhdisteet. Massaspektrometri tuottaa yhdisteistä massaspektrin, jonka perusteella se tunnistaa yhdisteet vertaamalla niitä kaupalliseen spektrikirjastoon.

Määrittäysrajat Metropolilabin määrittäyksissä olivat TBA:lle 3 µg/l, MTBE:lle 0,5 µg/l, ETBE:lle 0,5 µg/l sekä TAME:lle 0,5 µg/l.

Taulukko 2. Vesinäytteenottojen aikataulu pilottitestauksen kokeissa.

Näytteenottokerta	Näytteenoton ajankohta	Putkinäytteen nro	Linjan käyttöönotosta kulunut aika
1	18.10.2016	3, 4 ja 6	1. juoksutuksen aikana
2	25.10.2016	3, 4 ja 6	1 viikko
3	1.11.2016	3, 4 ja 6	2 viikkoa
4	7.11.2016	8	1. juoksutuksen aikana
5	14.11.2016	8	1 viikko
6	15.11.2016	3, 4 ja 6	4 viikkoa
7	21.11.2016	8	2 viikkoa
8	5.12.2016	8	4 viikkoa
9	13.12.2016	3, 4 ja 6	8 viikkoa
10	2.1.2017	8	8 viikkoa
11	10.1.2017	3, 4 ja 6	12 viikkoa
12	30.1.2017	8	12 viikkoa
13	7.2.2017	3, 4 ja 6	16 viikkoa
14	27.2.2017	8	16 viikkoa
15	21.3.2017	3, 4 ja 6	22 viikkoa
16	3.4.2017	8	21 viikkoa
17	29.5.2017	8	29 viikkoa

Lisäksi ajanjaksolla 3.4.-5.4.2017 suoritettiin koesarja veden seisonta-ajan vaikutuksesta vesinäytteestä mitattuun TBA:n pitoisuuteen. Seisonta-ajat olivat 2, 4, 8, 12 ja 24 tuntia. Tutkimus suoritettiin linjalla 7 21 viikon käytön jälkeen.

3.3 Laboratoriokokeet

TBA:n liukenemista kylmään ultrapuhtaaseen veteen tutkittiin tyyppi hyväksynnässä käytettävällä standardin SFS-EN ISO 8795 mukaisella, standardin SFS-EN 12873-1 menetelmästä vain hieman poikkeavalla, lyhytaikaisella (3 x 72 h) testillä VTT Expert Services Oy:ssä. VTT Expert

Services Oy on riippumaton ja puolueeton testaus-, tarkastus- ja sertifiointiorganisaatio, jonka toiminta on oleellisilta osin akkreditoitu kansallisen akkreditointielimen, FINASin, toimesta.

3.3.1 Näytteiden esikäsittely ja 3 x 72h seisotuskokeet

Putkinäytteet on esitelty taulukossa 1. Putkista leikattiin kaksi yhden metrin pituista näytepalaa. Näytteille (2 rinnakkaista) tehtiin esikäsittely ja 3 x 72 tunnin seisotuskokeet ultrapuhtaalla vedellä (TOC < 0,2 mg/l) standardissa SFS-EN ISO 8795 kuvatun menettelyn mukaisesti huoneenlämpötilassa (23 ± 2 °C). 2. Ultrapuhdas vesi on tuotettu Millipore ELIX 70-laitteistolla valmistetusta ionivaihdetusta vedestä Millipore Milli-Q Advantage 10 ja Milli-Q Q-POD -laitteistojen avulla.

Standardin SFS-EN ISO 8795 mukainen testausmenettely poikkeaa standardin SFS-EN 12873-1 mukaisesta testausmenettelystä hieman vain esikäsittelyn osalta. 1. vaihe eli 1 h huuhtelu vesijohtovedellä ei kuulu käytettyyn menetelmään ja 2. vaiheessa 24 h seisotus tehtiin vesijohtovedellä (23 ± 2 °C) ultrapuhtaan veden sijaan. 3. vaihe (1 h huuhtelu vesijohtovedellä) ja 4. vaihe (huuhtelu ultrapuhtaalla vedellä) sekä itse 3x72 h seisotuskokeet tehdään molemmissa standardeissa samalla tavalla. Standardeissa esitetyt esikäsittelyt poikkeavat toisistaan hieman, mutta tällä ei todennäköisesti ole merkittävää vaikutusta testivesiin mahdollisesti siirtyvien yhdisteiden pitoisuuksiin.

Taulukossa 1 esitettyjen näytteiden lisäksi testattiin putkilinjassa ollut näyte 8 29 viikon pitkäaikaistestauksen jälkeen.

Seisotuskokeet ja analyysit tehtiin elo-lokakuussa 2016 ja tammikuussa 2017 (näytteet 1–7) sekä tammi-kesäkuussa 2017 (näyte 8 pitkäaikaistestauksen jälkeen).

3.3.2 TBA:n ja muiden VOC-yhdisteiden analysointi

Seisotuskokeiden testivesistä (2 rinnakkaista ja nollanäyte) otettiin heti 1. ja 3. seisotusjakson jälkeen vesinäyte analyysilaboratoriosta saatuihin lasisiin 40 ml:n näytepulloihin. Nolla- eli kontrollivesi on samaa ultrapuhdasta vettä, jota on käytetty seisotuskokeissa, mutta se ei ole ollut kontaktissa PEX-putkien kanssa. Näytepulloon ei ollut lisätty tiosulfaattia, kuten pitkäaikaisten kokeiden näytteiden kohdalla tehtiin, koska lyhytaikaisissa kokeissa testivetenä käytettiin ultrapuhdasta vettä, joka ei sisällä klooria. Näytepulot täytettiin siten, että kun näytepullo suljettiin sen mukana tulleella ilmatiiviillä korkilla heti näytteenoton jälkeen, sen sisälle ei jäänyt ilmakuplia. Vesinäytteet säilytettiin jääkaapissa (noin +4 °C) ja ne toimitettiin analyysilaboratorioon heti 3. seisotusjakson näytteenoton jälkeen.

Testivesistä määritettiin TBA-pitoisuus ja muut haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) MetropoliLabin laboratoriossa Helsingissä samalla menetelmällä kuin pitkäaikaisissa kokeissa eli standardin SFS-EN ISO 15680 mukaisella menetelmällä käyttäen staattista headspace-näytteenkäsittelytekniikkaa yhdistettynä kaasukromatografi-massaspektrometri-laitteistoon (HS-GS/MS).

3.3.3 TOC:n analysointi

Edellä mainittujen analyysien lisäksi näytteen 8 seisotuskokeiden testivesistä määritettiin myös liuenneen orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC) standardin SFS-EN 1484 mukaisella menetelmällä Labtiumin laboratoriossa Espoossa [27]. Analyysimenetelmä on FINASin akkreditoima. Testivesistä otettiin n. 50 ml:n näytteet 100 ml:n happopestyihin lasisiin näytepulloihin. Vesinäytteet (ja nollanäytteet) säilytettiin jääkaapissa (noin +4 °C) ja ne toimitettiin analyysilaboratorioon heti 3. seisotuskokeen näytteenoton jälkeen.

Vesinäyte voi sisältää orgaanisen hiilen lisäksi hiilidioksidia tai karbonaatti-ioneja. Ne voidaan poistaa ennen mittauksia kuplittamalla happamaksi tehtyä näytettä kaasulla, jossa ei ole hiilidioksidia eikä orgaanisia yhdisteitä. Kuplituksessa voi poistua haihtuvia orgaanisia aineita. Vaihtoehtoisesti voidaan määrittää sekä kokonaishiili (TC) että epäorgaanisen hiilen kokonaismäärä (TIC) ja laskea orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC) vähentämällä TIC-pitoisuuden arvo TC:n määrästä. Tämä menetelmä sopii erityisesti näytteille, joissa TIC on pienempi kuin TOC ja tätä menetelmää käytettiin testivesien analysoinnissa.

Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC) on vedessä olevan liuenneen ja liukenemattoman orgaanisen aineen hiilipitoisuuden mitta. Syanaatti, alkuainehiili ja tiosyanaatti tulevat myös mitatuksi. Epäorgaaninen kokonaishiili (TIC) tarkoittaa veden alkuainehiilen sekä kokonaishiilidioksidin, hiilimonoksidin, karbidien, syanaattien, syanidien ja tiosyanaattien hiilen määrää.

Orgaanista kokonaishiiltä määritettäessä näytteessä oleva orgaaninen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi polttamalla näyte n. 680 °C:ssa. Muodostunut hiilidioksidi määritetään infrapuna-detektorilla. Syntynyt hiilidioksidin määrä on suoraan verrannollinen näytteen hiilipitoisuuteen.

Epäorgaanisen hiilen kokonaismäärä saadaan selville tekemällä näyte happamaksi fosforihapolla. Samalla näytettä kuplitetaan ilmalla, joka kuljettaa syntyneen hiilidioksidin detektorille mitattavaksi.

TOC-pitoisuuden määrittämisraja Labtiumin määrittämissä oli 0,2 mg/l.

3.3.4 Aistinvarainen arviointi

Näytteelle 8 tehtiin aistinvarainen koe standardin SFS 2335 [28], liitteen A mukaisesti huoneenlämpötilassa (22 ± 2 °C). Koetta varten putkesta leikattiin yhden metrin pituisia näytekappaleita yhteensä 10 + 10 kappaletta, jolloin saatiin kaksi rinnakkaisnäytettä aistinvaraiseen kokeeseen ja riittävästi testivettä aistinvaraisen raadin arvioitavaksi.

Putkista veteen mahdollisesti siirtyvä virrehaju ja virhemaku sekä niiden voimakkuus tutkittiin standardin SFS 2335 liitteen A menetelmän mukaisesti. Putkissa seisotettiin huoneenlämpöistä vesijohtovettä 24 tunnin ajan, minkä jälkeen niissä juoksutettiin 22 ± 2 °C:sta vettä 2 tunnin ajan. Vettä seisotettiin huoneenlämpötilassa 24 tunnin ajan yhteensä neljä kertaa ja vesi vaihdettiin seisotusten välissä kolme kertaa. Näistä neljäs, 24 tunnin ajan seisotettu vesi arvioitiin aistinvaraisesti. Aistinvaraisessa kokeessa käytetty vesi oli Espoon Otaniemeen tulevaa Helsingin seudun ympäristöpalvelut – kuntayhtymä HSY:n toimittamaa talousvettä.

Arviointi suoritettiin laajennetulla kolmitestillä, jossa vertailunäytteenä oli 24 tuntia hajuttomassa lasiastiassa huoneenlämpötilassa varastoitu vesijohtovesi. Mahdollisen virrehajun ja virhemaun voimakkuus arvioitiin asteikolla 0–3.

Asteikko:

0 = ei virrehajua tai -makua

1 = heikko virrehaju tai -maku

2 = selvä virrehaju tai -maku

3 = voimakas virrehaju tai -maku.

Arviointiin osallistui 9–10 aisteiltaan testattua ja aistinvaraiseen arviointiin harjaantunutta henkilöä.

3.3.5 Migraatioasteen laskeminen

Standardin SFS-EN ISO 8795 mukaisesti (standardin SFS-EN 12873-1 menetelmästä vain hieman poikkeavasti) tehtyjen seisotuskokeiden testivesistä mitatuista kemikaalipitoisuuksista vähennetään nollanäytteestä mitattu pitoisuus ja sen jälkeen lasketaan jokaiselle aineelle migraatioaste (migration rate) seuraavasti:

$$M = \frac{c_{testi}}{\frac{S}{V} \cdot t} * 100 \quad (1)$$

missä:

M on migraatioaste ko. seisotusjaksolla (mg/(m² · vrk);

c_{testi} on aineen pitoisuus ko. seisotusjaksolla (mg/l);

S/V on näytteen kontaktipinta-alan suhde vesitilavuuteen (1/dm);

t on seisotusjakson pituus (vrk).

3.4 Pitkäaikaisten ja lyhytaikaisten testausten koeolosuhteiden vertailu

Pitkäaikaiseen testaukseen käytettiin pilottilaitteistoa, jossa voidaan simuloida normaalia kiinteistön vesijärjestelmää veden juoksutuksen osalta. Laboratoriotestaus vastasi tuotehyväksynnässä käytettävää tuotetestausta. Taulukossa 3 on esitetty testausten keskeiset koeolosuhteet.

Taulukko 3. Laboratorio- ja pilottitestausten koeolosuhteiden muuttujat.

	Laboratoriotestaus (lyhytaikainen)	Pilottitestaus (pitkäaikainen)
putken sisähalkaisija (mm)	10	10
putken pituus (m)	1	11,56
kontaktipinta-ala (dm ²)	3,14	36
vesitilavuus (dm ³)	0,08	0,91
veden laatu	ultrapuhdas vesi (TOC < 0,2 mg/l)	Rauman talousvesi
lämpötila	23±2°C	21°C
veden seisonta-aika ennen näytteenottoa	72 h	12 h
kontaktiajan kokonaispi- tuus	3 x 72 = 216 h	22–29 viikkoa
veden virtausolosuhde	seisova vesi, kolme kertaa vaihto	jaksoittainen virtaus kotitalous- käyttöä simuloiden

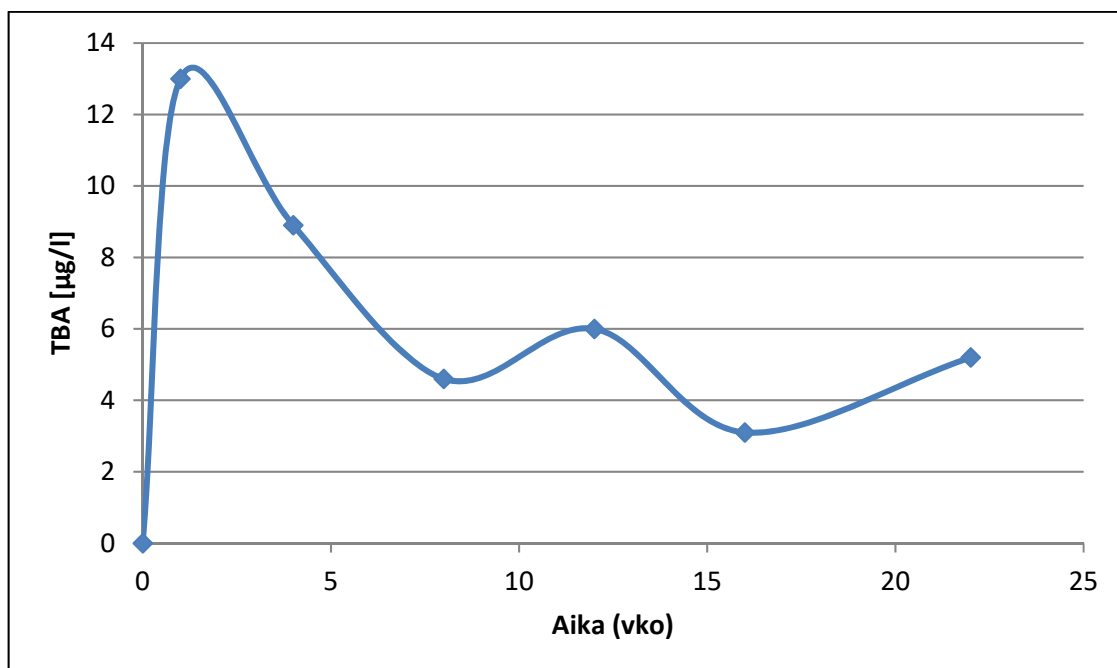
4 Tutkimusten tulokset

4.1 Pitkäaikaiset kokeet

Pitkäaikainen koe vastaa käytännön tilannetta, jossa uusi putki otetaan käyttöön kiinteistössä. Putkista liuenneiden aineiden pitoisuuksia voidaan verrata aineille talousvedessä asetettuihin raja-arvoihin, mutta testissä käytetty seisonta-aika on otettava huomioon. Putkista liuenneet TBA-pitoisuudet on määritetty noin 12 tunnin seisonta-ajan jälkeen otetuista vesinäytteistä putkilinjan käyttöönotosta alkaen.

4.1.1 PEX-a

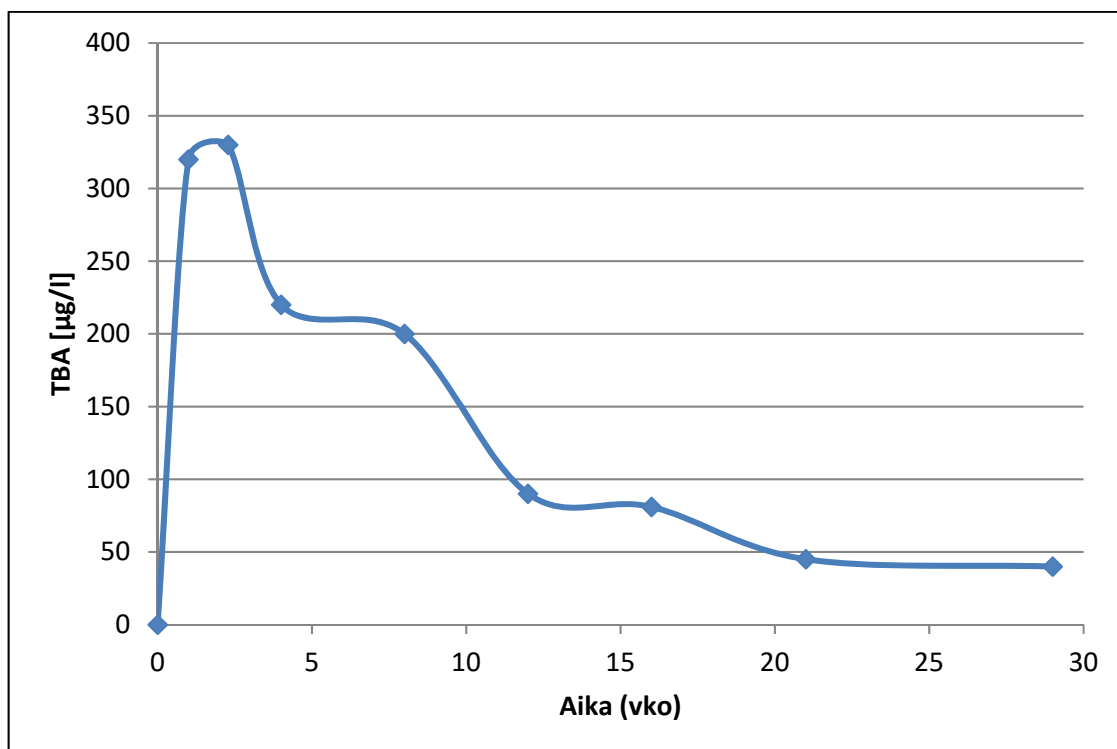
Pitkäaikaistutkimuksissa putkinäyte 3 oli vuonna 2014 valmistettu PEX-a-putki (15x2,5 mm). Se asennettiin Vesi-Instituutti WANDERin pilottiverkoston linjaan 5 ja otettiin käyttöön 18.10.2016. Viikon käytön jälkeen vesinäytteen TBA-pitoisuus oli 13 µg/l (kuva 2) ja MTBE-pitoisuus 0,51 µg/l. Muita VOC-yhdisteitä ei havaittu. Seuraavilla näytteenottokerroilla sekä TBA- että MTBE-pitoisuudet



Kuva 2. Vuonna 2014 valmistetun PEX-a putken kanssa kosketuksissa olleen veden TBA-pitoisuuden muuttuminen käyttöajan funktiona pilottikokeissa (putkinäyte 3).

pienenevät näistä arvosta jatkuvasti aina kokeen loppuun saakka, jolloin 22 viikon käytön jälkeen TBA-pitoisuus oli 5,2 $\mu\text{g/l}$ (kuva 2) ja MTBE jäi määrittelyrajan 0,5 $\mu\text{g/l}$ alle.

Putkinäyte 8 oli vuonna 2016 valmistettu PEX-a-putki (15x2,5 mm). Se asennettiin Vesi-Instituutti WANDERin pilottiverkoston linjaan 7 ja otettiin käyttöön 7.11.2016. Viikon käytön jälkeen vesinäytteen TBA-pitoisuus oli 330 $\mu\text{g/l}$ (kuva 3) ja MTBE-pitoisuus 3,8 $\mu\text{g/l}$. Muita VOC-yhdisteitä ei havaittu. Seuraavilla näytteenottokerroilla sekä TBA:n että MTBE:n pitoisuudet vähenivät näistä arvosta jatkuvasti aina kokeen loppuun saakka. 29 viikon käytön jälkeen TBA-pitoisuus oli 40 $\mu\text{g/l}$ (kuva 3) ja MTBE-pitoisuus 0,63 $\mu\text{g/l}$.



Kuva 3. Vuonna 2016 valmistetun PEX-a putken kanssa kosketuksissa olleen veden TBA-pitoisuuden muuttuminen käyttöajan funktiona pilottikokeissa (putkinäyte 8).

4.1.2 PEX-c ja PEX-c/Al/PEX-c

Vuonna 2016 valmistettu PEX-c-putki (15x2,5 mm) oli putkinäyte 6. Se asennettiin Vesi-Instituutti WANDERin pilottiverkoston linjaan 6 ja otettiin käyttöön 18.10.2016. Viikon käytön jälkeen ei yhdestäkään vesinäytteestä todettu tutkituista VOC-yhdisteistä pitoisuutta, joka olisi ylittänyt ko. yhdisteen määrittämissä raja-arvoissa. Myöskään myöhemmin kokeen edetessä ei havaittu pitoisuuksia, jotka olisivat ylittäneet määrittämissä raja-arvoissa.

Putkinäyte 4 oli vuonna 2016 valmistettu PEX-c/Al/PEX-c-monikerrosputki (16x2,0 mm). Se asennettiin Vesi-Instituutti WANDERin pilottiverkoston linjaan 8 ja otettiin käyttöön 18.10.2016. Viikon käytön jälkeen ei yhdestäkään vesinäytteestä todettu tutkituista VOC-yhdisteistä pitoisuutta, joka olisi ylittänyt ko. yhdisteen määrittämissä raja-arvoissa. Myöskään myöhemmin kokeen edetessä ei havaittu pitoisuuksia, jotka olisivat ylittäneet määrittämissä raja-arvoissa.

4.2 Laboratoriokokeet

Lyhytaikaista liukenemistestausta käytetään tuotehyväksyntätestauksessa. Putkista liuenneiden aineiden pitoisuuksia ei voi suoraan verrata aineille talousvedessä asetettuihin raja-arvoihin.

Testauksissa oli PEX-a-putkia kahdelta valmistajalta, joista näytteet 1, 3, 5 ja 8 olivat valmistajalta A sekä näyte 7 valmistajalta D. Näyte 2 oli valmistajan C PEX-b-putkea. Näyte 4 oli PEX-c/Al/PEX-c-monikerrosputkea ja näyte 6 PEX-c-putkea valmistajalta B.

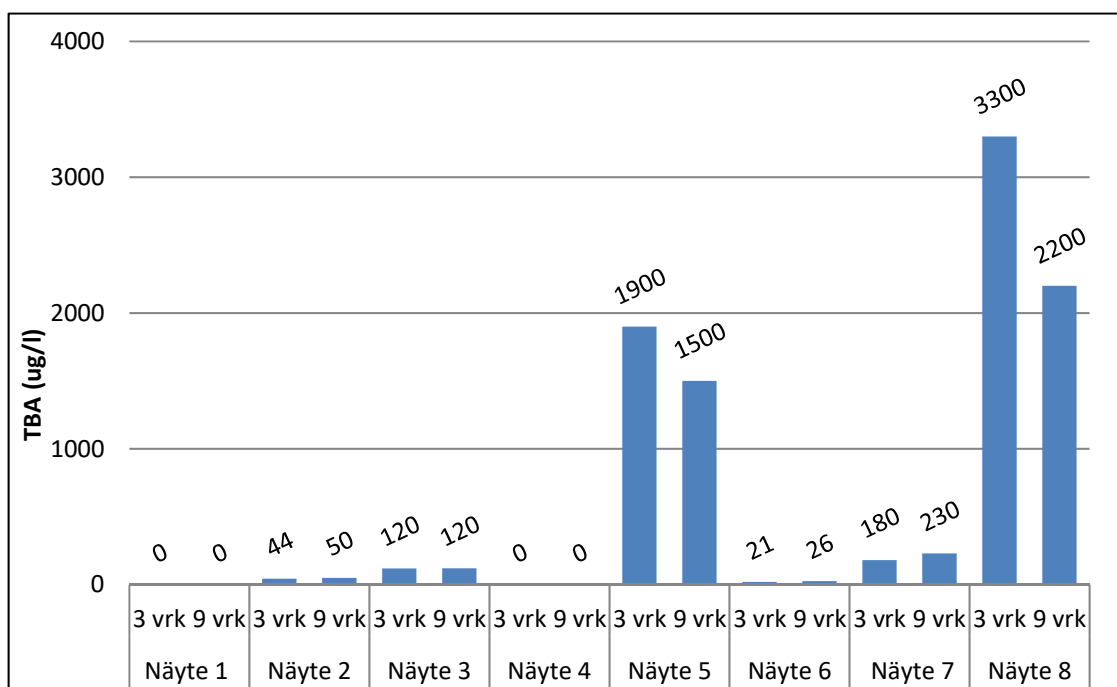
Putkinäytteistä 1 ja 4 ei liennut TBA:ta, MTBE:tä, ETBE:tä eikä TAME:a määritysrajan ylittävää määrää. MTBE:tä liukeni näytteistä 2, 3, 5, 7 ja 8. ETBE:tä liukeni näytteistä 2, 6 ja 7 ja TAME:a näytteestä 7.

4.2.1 TBA

Lyhytaikaisten seisotuskokeiden TBA:n liukenemisen tulokset on esitetty kuvassa 4, jossa on kahdesta rinnakkaisesta putkesta otettujen vesinäytteiden tulosten keskiarvot kolmen (3 vrk) ja yhdeksän vuorokauden (9 vrk) seisotusjakson jälkeen.

Näytteestä 6 liukeni TBA:ta korkeintaan 27 µg/l ja näytteestä 2 korkeintaan 54 µg/l.

Muut putket olivat PEX-a-laatua ja niiden välillä oli eroa TBA:n liukenemisessä. Putkinäytteestä 3 liunneen TBA:n pitoisuus oli enimmillään 170 µg/l ja näytteestä 7 enimmillään 230 µg/l. Korkeimmat TBA-pitoisuudet saatiin putkinäytteille 5 (≤ 2000 µg/l) ja 8 (≤ 3700 µg/l). Näyte 8 tutkittiin käyttämättömänä ja 29 viikon käytön jälkeen laboratoriotesteillä. TBA-pitoisuuden keskiarvo oli kolmannen seisotusjakson (9 vrk) jälkeen käyttämättömälle putkelle 2200 µg/l, kun 29 viikon käytön jälkeen vastaavassa laboratoriotestissä TBA-pitoisuuden keskiarvo oli 360 µg/l.

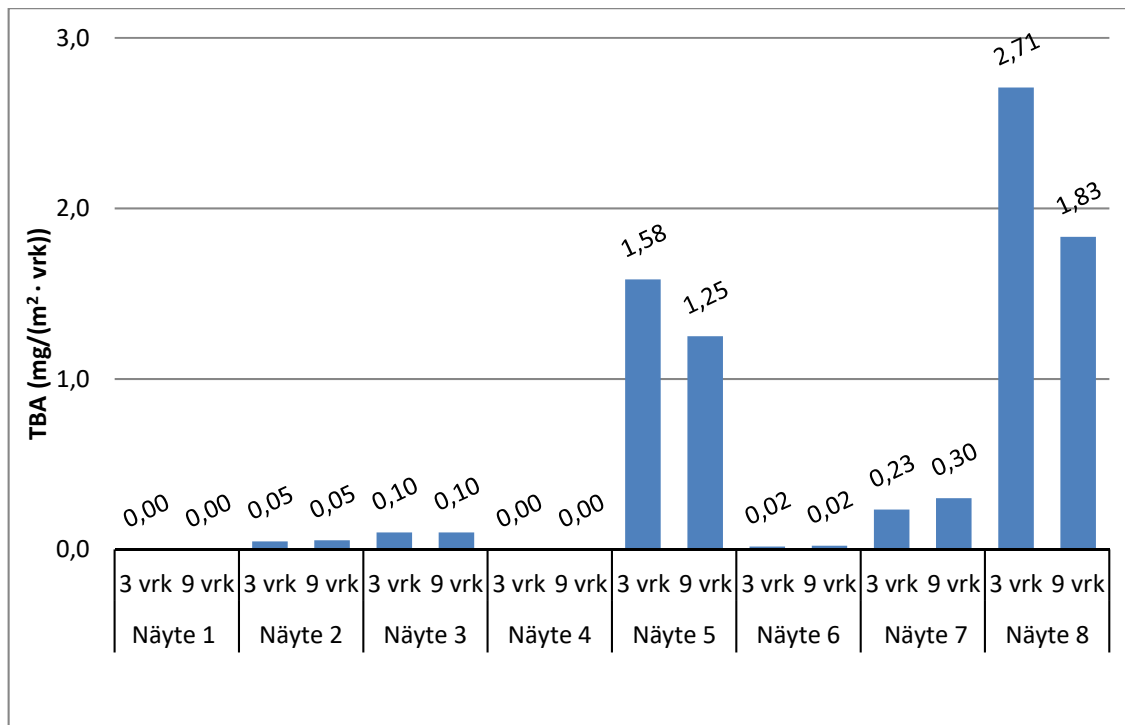


Kuva 4. Lyhytaikaisten kokeiden TBA-tulokset (µg/l) näytteille 1-8 kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvona. Kokeessa PEX-putkissa on seisotettu vettä 3x72 h jaksoissa ja vesi on analysoitu 3 vrk:n (72 h) ja 9 vrk (3x72 h) jälkeen.

TBA:n liukenemisessä eri seisotusjaksojen välillä ei ollut eroja näytteissä 1, 2, 3, 4 ja 6. Tarkasteltaessa rinnakkaisnäytteiden keskiarvotuloksia liukeneminen oli hieman voimakkaampaa näytteen 7 kolmannen seisotusjakson tuloksissa verrattuna ensimmäiseen

jaksoon. Näytteiden 5 ja 8 keskiarvotulosten perusteella TBA:n liukeneminen väheni hieman jälkimmäisillä seisotusjaksoilla.

TBA:n migraatioaste lyhytaikaisissa laboratoriotesteissä on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Lyhytaikaisten kokeiden TBA:n migraatioaste ($\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{vrk})$) näytteille 1-8 kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvona. Kokeessa PEX-putkissa on seisotettu vettä 3x72 h jaksoissa ja vesi on analysoitu 3 vrk:n (72 h) ja 9 vrk (3x72 h) jälkeen.

4.2.2 MTBE, ETBE ja TAME

Korkeimmat MTBE-pitoisuudet olivat lyhytaikaisten seisotuskokeiden näytteiden 8 (33–64 $\mu\text{g}/\text{l}$) ja 5 (28–39 $\mu\text{g}/\text{l}$) testivesissä. ETBE:tä liukeni eniten näytteestä 7 (12–14 $\mu\text{g}/\text{l}$). TAME-pitoisuus ylitti määritysrajan vain hieman näytteessä 7.

4.2.3 Organisen hiilen kokonaismäärä (TOC)

Näytteen 8 lyhytaikaisten seisotuskokeiden testivesistä määritetyn TOC:n migraatioaste oli ensimmäisellä seisotusjaksolla 1,7 $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{vrk})$, toisella 1,4 $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{vrk})$ ja kolmannella 1,2 $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{vrk})$. TOC on ilmeisesti peräisin pääosin TBA:sta, jossa on hiiltä 65 %. TBA-pitoisuudet olivat kyseisen putkinäytteen seisotuskokeiden testivesissä korkeat (1700–3700 $\mu\text{g}/\text{l}$). Ympäristöministeriön asetusluonnoksessa PEX-putkista liukenevalle TOC:lle asetetaan raja-arvo 2,5 $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{vrk})$.

4.2.4 Aistinvarainen arviointi

Näytteen 8 aistinvaraisen arvioinnin tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Aistinvaraisen arvioinnin tulokset, näyte 8 (kaksi rinnakkaista näytettä).

Näyte	<i>Virrehaju</i> 0-3	<i>Virrehaju, poikkeavuuden havaitsi</i>	<i>Tilastollinen merkitsevyys *</i>	<i>Mahdolliset kuvailut, virrehaju</i>
Näyte 8/1	0,9	5/9	ns	
Näyte 8/2	1,1	8/9	erittäin merkitsevä	liuotin
Näyte	<i>Virhemaku</i> 0-3	<i>Virhemaku, poikkeavuuden havaitsi</i>	<i>Tilastollinen merkitsevyys *</i>	<i>Mahdolliset kuvailut, virhemaku</i>
Näyte 8/1	1,7	8/9	erittäin merkitsevä	muovi
Näyte 8/2	1,8	8/9	erittäin merkitsevä	muovi, liuotin

* 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.

Aistinvaraisessa arvioinnissa todettiin, että näytteen 8 ja sitä vastaavan vertailunäytteen virhemaun (ja toisen rinnakkaisnäytteen virrehajun) ero oli tilastollisesti erittäin merkitsevä. Aistinvaraisessa arvioinnissa todettiin, että putkista siirtyi muovimaista/liuotinmaista virhemakua (ja virrehajua) niissä seisotettuun veteen. Aistinvaraisen tutkimuksen tulokset eivät täyttäneet standardin SFS 2335 vaatimuksia. Standardissa mainittu raja-arvo virrehajulle ja -maulle on 1,5. Tämän vuoksi putkinäytteiden aistinvarainen tutkimus uusittiin samoilla näytteillä. Näytteen 8 uusintakokeen tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Aistinvaraisen arvioinnin tulokset, näyte 8, uusintakoe.

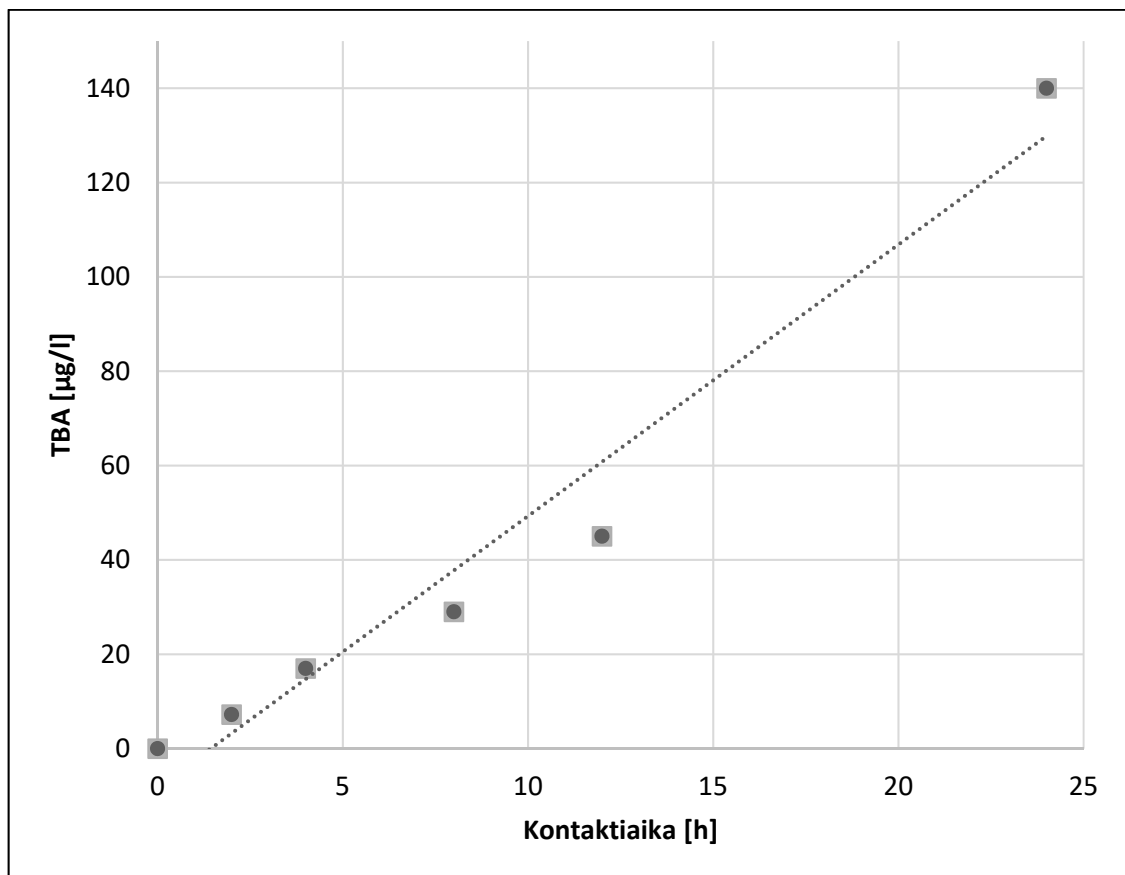
Näyte, uusintakoe	Virrehaju	Virrehaju, poikkeavuuden havaitsi	Tilastollinen merkitsevyys *	Mahdolliset kuvailut, virrehaju
Näyte 8/1	0,8	7/10	melkein merkitsevä	
Näyte 8/2	1,1	8/10	merkitsevä	muovi, desinfiointiaine
Näyte, uusintakoe	Virhemaku	Virhemaku, poikkeavuuden havaitsi	Tilastollinen merkitsevyys *	Mahdolliset kuvailut, virhemaku
Näyte 8/1	1,3	7/10	melkein merkitsevä	muovi
Näyte 8/2	1,3	7/10	melkein merkitsevä	muovi

* 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.

Näytteen 8 aistinvaraisen testauksen uusintakokeissa todettiin, että näytteen ja sitä vastaavan vertailunäytteen virhemaun ja virrehajun ero oli tilastollisesti melkein merkitsevä. Uusintakokeissa todettiin, että putkista siirtyi muovimaista virhemakua (ja virrehajua) niissä seisotettuun veteen. Aistinvaraisen tutkimuksen perusteella näyte 8 täyttää tästä huolimatta juuri ja juuri standardin SFS 2335 vaatimukset. Standardissa mainittu raja-arvo virhemaulle on 1,5.

4.3 Veden ja PEX-a-putken kontaktiajan vaikutus TBA:n pitoisuuteen

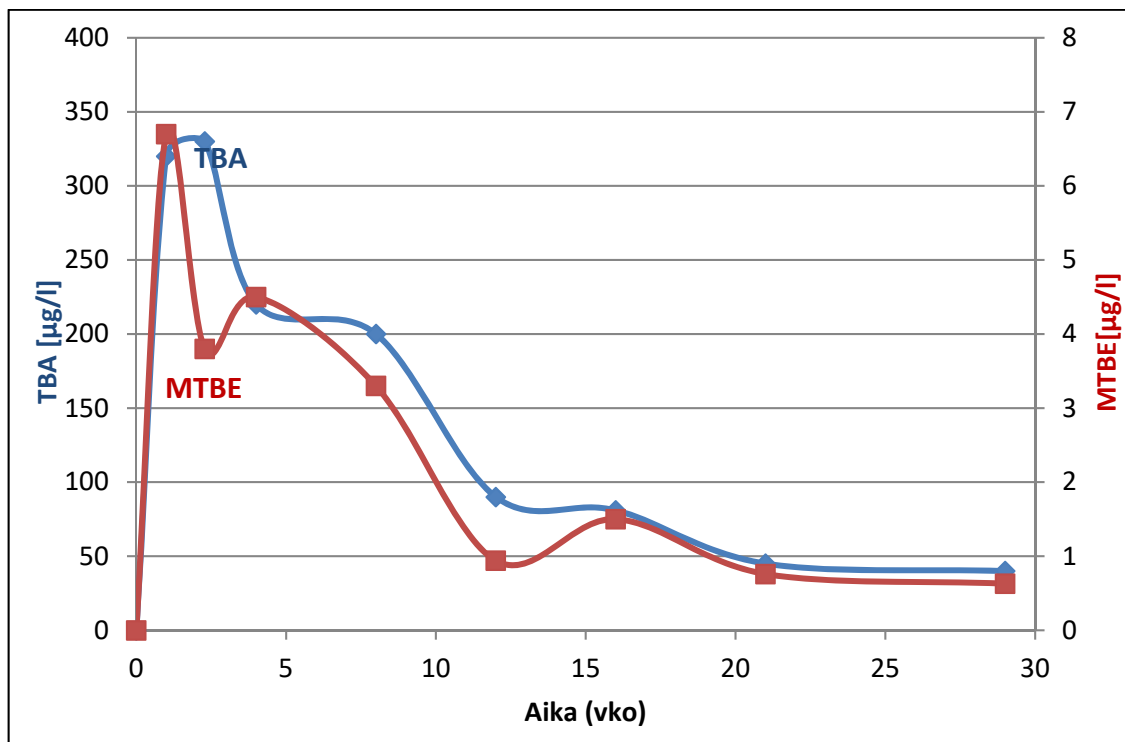
PEX-a-putkelle (putkinäyte 8) suoritettiin 21 viikon käytön jälkeen tutkimus veden ja ko. PEX-a-putken välisen kontaktiajan vaikutuksesta vesinäytteen TBA-pitoisuuteen. Tutkitut veden seisonta-ajat olivat 2, 4, 8, 12 ja 24 tuntia. Kuvassa 6 on esitetty putkista liunneen TBA:n määrä veden seisonta-ajan funktiona. Veden TBA-pitoisuus lisääntyi melko lineaarisesti kontaktiajan pidentyessä 2 tunnista 24 tuntiin. 24 tunnin kontaktiajan jälkeen mitattu TBA-pitoisuus oli 140 µg/l, kun se tässä tutkimuksessa muutoin käytetyn 12 tunnin (yön yli) kontaktiajan jälkeen oli 45 µg/l.



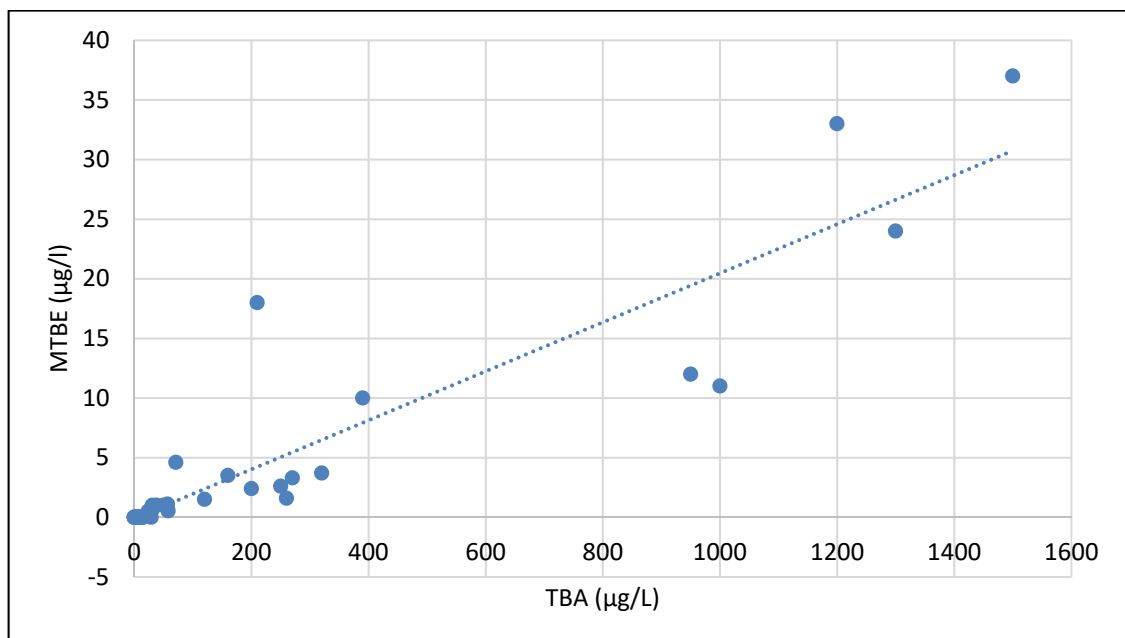
Kuva 6. PEX-a-putken ja veden välisen kontaktiajan vaikutus TBA-pitoisuuteen. PEX-a-putkea oli ennen koetta käytetty 21 viikkoa pilottilinjaston putkinäytteenä 8.

4.4 Liunneen TBA:n korrelaatio liunneiden MTBE:n ja ETBE:n kanssa

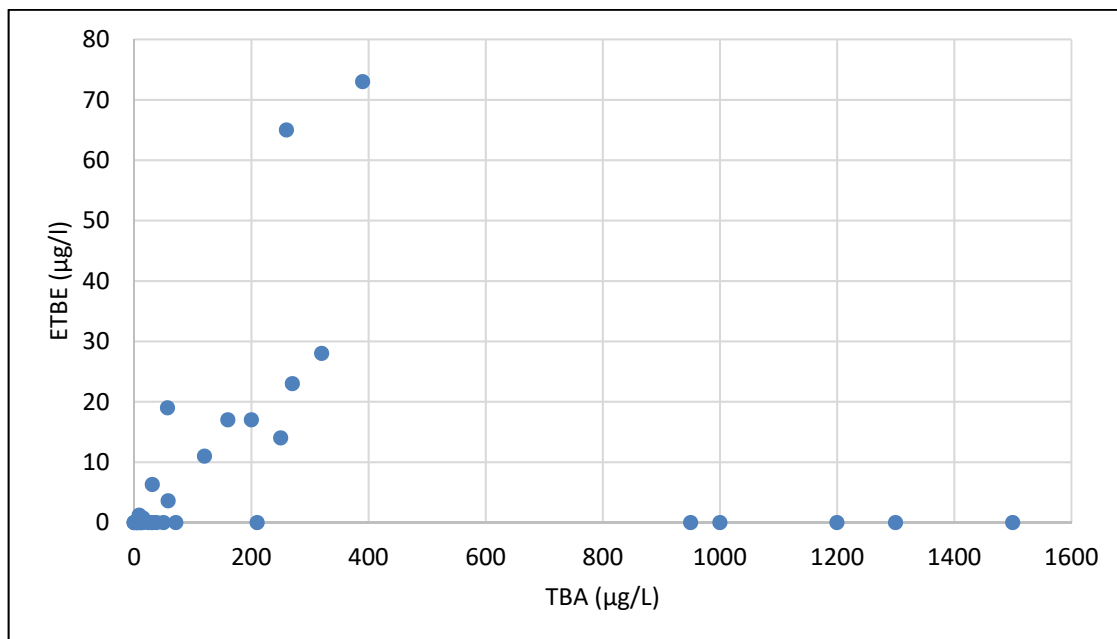
Pilottitestauksessa näytteestä 8 liukeni TBA:n lisäksi myös määritysrajat ylittäviä määriä MTBE:tä. Kuvassa 7 on esitetty samassa kuvaajassa liunneen TBA:n määrä ja samasta putkesta samanaikaisesti liunneen MTBE:n määrä. Kuvasta 7 nähdään, että putkesta liunneen TBA:n ja MTBE:n välillä on korrelaatiota. Korrelaation tutkintaa varten otettiin tarkasteluun sosiaali- ja terveysministeriön aiemmin kokoamia mittaustuloksia vuodelta 2014 [19]. Samalla tarkasteltiin myös korrelaatiota TBA:n ja ETBE:n välillä. Korrelaatio on kiinnostava, koska TBA ei vaikuta veden haju- ja makuominaisuuksiin, mutta MTBE ja ETBE sen tekevät. Jos korrelaatio on vahva, niin haju ja maku voivat kertoa myös sen, että TBA:ta on liunnut iso määrä. Kuvassa 8 on esitetty sosiaali- ja terveysministeriön keräämistä mittaustuloksista MTBE:n määrä TBA:n suhteen ja kuvassa 9 ETBE:n määrä TBA:n suhteen.



Kuva 7. Putkinäytteestä 8 veteen liunneet TBA- ja MTBE-pitoisuudet.



Kuva 8. MTBE:n pitoisuus TBA:n pitoisuuden suhteen mitattuna samanaikaisesti samojen putkien vesinäytteistä. Vesinäytteet otettu vuonna 2014 kiinteistöjen vastakäyttöön otetuista vesijärjestelmistä.



Kuva 9. ETBE:n pitoisuus TBA:n pitoisuuden suhteen mitattuna samanaikaisesti samojen putkien vesinäytteistä. Vesinäytteet otettu vuonna 2014 kiinteistöjen vastakäyttönotetuista vesijärjestelmistä.

Kuvasta 8 nähdään, että TBA-pitoisuus korreloi melko hyvin lineaarisesti MTBE-pitoisuuden kanssa. Sen sijaan ETBE:n ja TBA:n välinen korrelaatio on epäselvempi (kuva 9), mikä johtuu viidestä pisteestä, joissa mitattu TBA-pitoisuus on korkea mutta ETBE-pitoisuus alle määrittäjärajan. Tämä voi viitata esimerkiksi putkien valmistusprosessista johtuvaan poikkeamaan. Lisäksi pitää huomioida vesinäytteen oton ja säilytyksen merkitys. Eräät tutkimusryhmät kuten McLoughlin et. al. ovat tutkiessaan polttoaineen saastuttamia pohjavesiä havainneet, että sekä MTBE että ETBE tietyissä olosuhteissa hydrolysoitumisen (happamissa olosuhteissa, joissa on korkea kloridipitoisuus) tai biohajoamisen johdosta voivat muuntua TBA:ksi ja tällöin havaitaan liian suuria TBA-arvoja ja vastaavasti liian pieniä MTBE:n ja ETBE:n arvoja [29]. Lisäksi pitää huomioida, että sekä MTBE että ETBE alhaisemman kiehumispisteensä vuoksi ovat helpommin haihtuvia kuin TBA.

5 Tulosten tarkastelu

TBA:n liukeneminen tutkituista putkista poikkesi merkittävästi eri putkityypeillä. Pilottitestauksessa PEX-a-putkista liukeni TBA:ta kokeen alussa maksimissaan 330 µg/l vuonna 2016 valmistetusta putkesta, kun vuonna 2014 valmistetusta putkesta liukeni selvästi vähemmän (13 µg/l) (kuvat 2 ja 3, putkinäytteet 3 ja 8). PEX-c-putkesta ja PEX-c/Al/PEX-c-monikerrosputkesta ei liennut TBA:ta määrittäjärajan ylittäviä määriä (putkinäytteet 4 ja 6).

ETBE:ä ja TAME:ä ei pitkäaikaistutkimusten vesinäytteistä löytynyt määrittäjärajoja ylittäviä määriä. Sen sijaan putkinäytteinä 3 ja 8 olleiden PEX-a-putkien vesinäytteistä löytyi jonkin verran MTBE:ä, jonka määrä väheni ajan kuluessa vastaavasti kuin TBA-pitoisuus. MTBE, ETBE ja TAME aiheuttavat maku- ja hajuhaittoja ja niiden liukeneminen veteen näkyy lyhytaikaisten testien

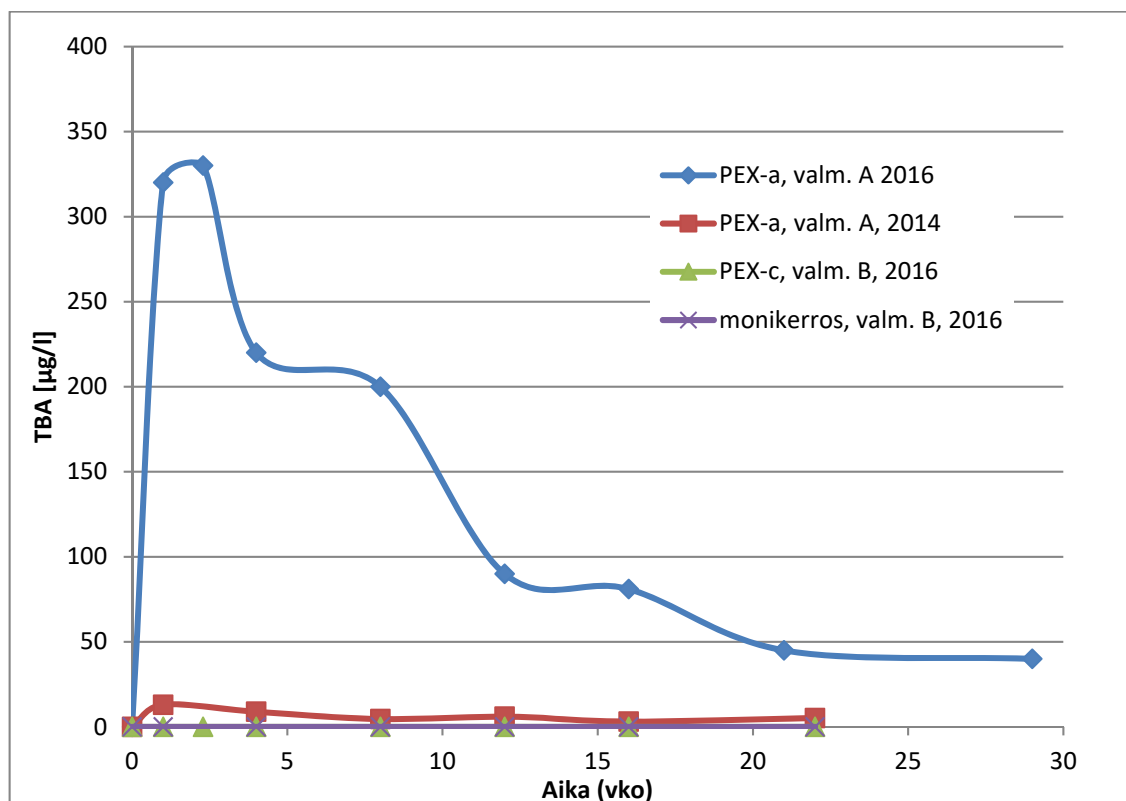
haju- ja makutestauksen tuloksista. Tämä todettiin myös putkinäytteelle 8 PEX-a-putkilaadulle tehdyssä haju- ja makutestauksessa.

Suoritetujen tutkimusten tulokset osoittivat, että PEX-putkista veteen liuenneiden aineiden pitoisuudet ovat suurimmat juuri käyttöön otetuissa vastavalmistetuissa putkissa. Todennäköisesti VOC-yhdisteitä haihtuu putkista jo putken säilytyksen aikana ennen niiden käyttöönottoa.

Pitkäaikaistestauksessa kaikkien liuenneiden VOC-yhdisteiden pitoisuudet vesinäytteissä laskivat ajan kuluessa. Liuenneiden yhdisteiden pitoisuuksien erot eri valmistajien ja jopa saman valmistajan eri putkikokojen välillä olivat erittäin suuria. Joistakin putkista ei havaittu pitkäaikaistestauksessa liukenevan ollenkaan VOC-yhdisteitä. Huomioitavaa on, että vesinäytteitä ei otettu tutkimuksiin ensimmäisen viikon aikana, jolloin suurin osa VOC-yhdisteistä todennäköisimmin liukenee ja isoimmat pitoisuudet olisi mitattu. Tuota testissä käytettyä ensimmäisen viikon käyttöä vastaavaa vesimäärää voidaan pitää sellaisena vesimääränä, joka pitäisi jokaisen uuden rakennuskohteen käyttöönotossa huuhtoa läpi vesijärjestelmän ennen kuin vesijärjestelmä otetaan ihmisten käyttöön. Näin ollen ko. ajanjakso ei ollut olennainen tämän tutkimuksen kannalta.

5.1 Testaustulosten vertailu

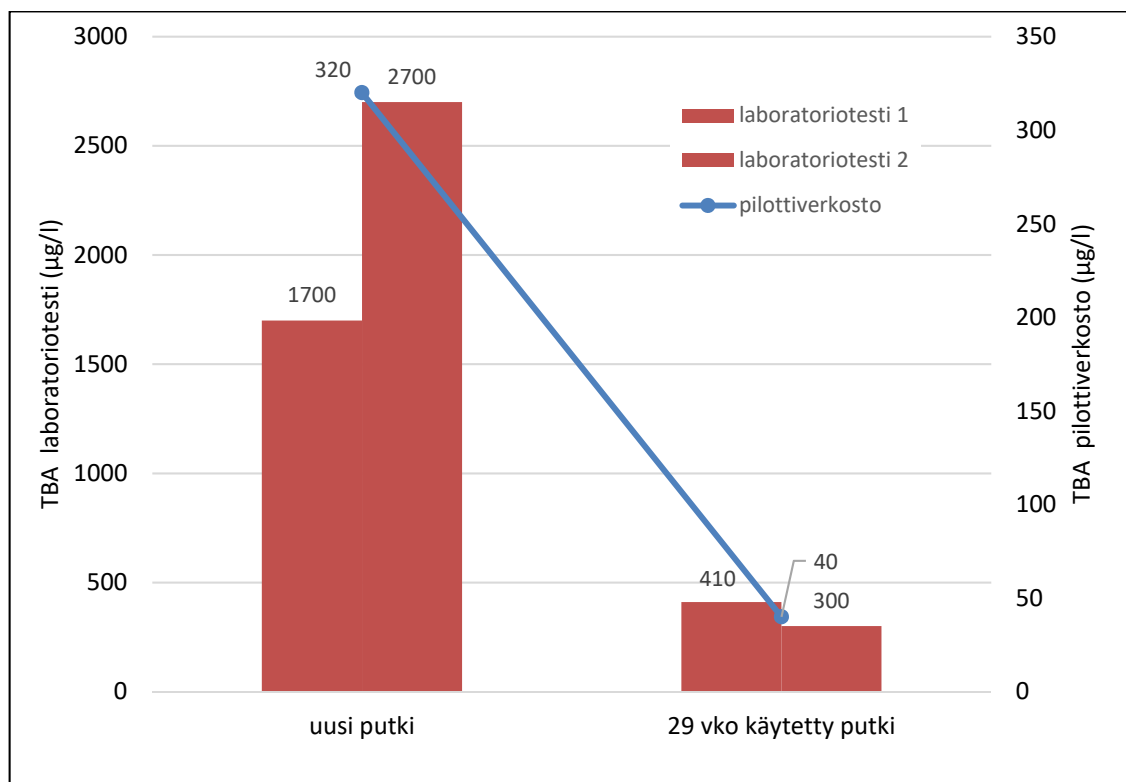
Kuvassa 10 esitetään kaikista pitkäaikaistestauksessa käytetyistä putkista liuenneen TBA:n pitoisuudet.



Kuva 10. Pitkäaikaistestauksessa putkista liuenneen TBA:n pitoisuudet testausajan funktiona.

Suurimmat TBA-pitoisuudet sekä lyhyt- että pitkäaikaisissa testauksissa mitattiin putkinäytteen 8 vesinäytteistä. Lyhytaikaisissa testeissä pitoisuudet olivat noin 6–10-kertaisia verrattuna pitkäaikaistutkimuksen ensimmäisen käyttöviikon jälkeen mitattuihin arvoihin.

Pitkäaikaisessa tutkimuksessa ollut putkinäyte 8 testattiin uudelleen laboratoriokokeilla. Pilottilinjastossa 29 viikkoa käytössä olleesta putkesta irrotettiin näyte ja siitä testattiin laboratoriotestillä liuenneet yhdisteet (2 rinnakkaisnäytettä). Kolmannen seisotusjakson (9 vrk) jälkeen testiveden TBA-pitoisuudet olivat 300–410 µg/l ja MTBE-pitoisuudet 5–8 µg/l. Laboratoriotestissä veden TBA-pitoisuudet olivat noin kahdeksankertaiset ja MTBE-pitoisuudet noin kymmenkertaiset putkinäytteen 8 pilottitestiin verrattuna. Pitkäaikaistestauksesta 29 viikon jälkeen irrotetusta lisänäytteestä liukeni edelleen laboratoriotestauksessa merkittävästi TBA:ta, vaikkakin pitoisuudet olivat luonnollisesti selvästi pienemmät kuin uudesta putkesta liuenneet pitoisuudet (kuva 11).



Kuva 11. Putkinäytteen 8 osalta laboratoriotestien (2 rinnakkaisnäytettä) ja pilottikokeiden tulosten vertailu käyttämättömälle putkelle (uusi putki) ja samalle putkelle 29 viikon käytön jälkeen.

Lyhytaikaisten testausten ja pitkäaikaistestauksen välillä oli selvä korrelaatio (kuva 11), mikä osoittaa, että lyhytaikaisella testauksella kyetään luotettavasti osoittamaan ja karsimaan ennalta todellisen käytön aikana VOC-yhdisteiden mahdollisen liukenemisen kannalta ongelmallisiksi osoittautuvat putkituotteet. Korrelaatio oli hyvä siitä huolimatta, että pitkäaikaisessa testissä ja lyhytaikaisessa testissä käytetyn veden laadut poikkesivat toisistaan

selvästi. Näin ollen veden laatu ei vaikuttane merkittävästi VOC-yhdisteiden liukenemiseen uusista PEX-putkista.

Tosin veden korkeat klooripitoisuudet ja lämpötilat sekä metalli-ionit kuten kupari-ionit voivat aiheuttaa muoviputkien pitkäaikaiskestävyyteen vaikuttavien lisäaineiden liukenemista ja näin kiihdyttää muoviputkien vanhenemista.

5.2 Laboriorititestitulosten käsittely ja vertailu terveysperusteiseen raja-arvoon

Jos testissä liuenneiden aineiden migraatiotuloksia halutaan verrata aineen sallittuun pitoisuuteen talousvedessä, testissä saatu migraatioaste M (kaava 1, 3.3.5) voidaan muuttaa edelleen todellisia käyttöolosuhteita vastaavaksi pitoisuudeksi muuntokertoimen CF (Conversion Factor) avulla. Aineen pitoisuus hanasta otetussa vedessä lasketaan seuraavasti:

$$c_{Tap} = M * CF * 0,01 \quad (2)$$

missä

c_{Tap} on aineen pitoisuus kuluttajan hanasta otetussa vedessä (mg/l);
 CF on muuntokerroin (vrk/dm).

Muuntokerroin CF koostuu geometrisesta tekijästä F_g (S/V) ja toiminnallisesta tekijästä F_o (kontaktiaika):

$$CF = F_g * F_o \quad (3)$$

Kontaktiajalla tarkoitetaan tyypillistä veden viipymää ko. verkoston osassa. Eri tuoteryhmille käytettäviä muuntokertoimia on esim. 4MS-dokumenteissa orgaanisille materiaaleille ja sementtipohjaisille materiaaleille. Kiinteistöjen vesijohtoputkille ($D < 80$ mm) geometrinen tekijä F_g (S/V) = 40 l/dm ja kontaktiajaksi F_o oletetaan 0,5 vrk, jolloin muuntokerroin CF on 20 vrk/dm [30].

5.3 TBA:n maksimipitoisuudet laborioritestauksessa

Kokeellisten tutkimusten perusteella lyhytaikaisissa laborioritestauksissa liuenneen TBA:n pitoisuudet olivat 6–10-kertaiset verrattuna pitkäaikaistesteissä mitattuihin.

Laboratoriossa tehtävien seisotuskokeiden kemikaalikohtaiset maksimipitoisuudet voidaan arvioida myös laskennallisesti, kun tunnetaan kemikaalille asetettu terveysperusteinen raja-arvo juomavedessä ($c_{Tap, raja-arvo}$). Pitoisuudet lasketaan seuraavasti lähtien migraatioasteen kaavasta 1 (3.3.5)

$$M = \frac{c_{testi}}{\left(\frac{S}{V} * t\right)_{testi}} * 100$$

Hanasta otettavan pitoisuuden raja-arvo voidaan laskea kaavan 2 (5.2) mukaan sijoittamalla tunnettu migraatioaste M kaavaan:

$$c_{Tap,raja-arvo} = M * CF * 0,01 = \frac{c_{testi}}{\left(\frac{S}{V} * t\right)_{testi}} * 100 * CF * 0,01 = \frac{c_{testi}}{\left(\frac{S}{V} * t\right)_{testi}} * CF \quad (4)$$

Näin ollen testituloksen raja-arvo c_{testi} voidaan ratkaista kaavasta 4. Tämä pitoisuus toimii raja-arvona lyhytaikaiselle laboratoriotestaukselle ja se, ottaen huomioon käytetyt oletukset, vastaa hanavedelle asetettua raja-arvoa $c_{Tap,raja-arvo}$.

$$c_{testi} \leq \frac{c_{Tap,raja-arvo} * \left(\frac{S}{V} * t\right)_{testi}}{CF} \quad (5)$$

Taulukossa 6 on edellä esitetyllä tavalla lasketut laboratoriotestauksen maksimipitoisuudet Saksan ympäristövirasto UBAn antamalla TBA:n raja-arvolla 500 µg/l, jota THL:n asiantuntija-arvion perusteella voidaan käyttää myös Suomessa.

Muuntokertoimen CF arvona laskelmissa on 20 vrk/dm (kts kpl 5.2), testauksessa koeaika on 72 tuntia eli 3 vrk ja $S/V_{testi} = 25-40$ l/dm putkikokoluokille D_u 15-22 mm.

Taulukko 6. TBA:n maksimipitoisuudet laboratoriotestauksessa, kun TBA:n terveysperusteinen raja-arvo talousvedessä on 500 µg/l. Laskelmat tehty kolmelle testauksessa käytetylle putkikoolle. Tarkemmat laskut on esitetty liitteessä 1.

Terveysperusteinen raja-arvo talousveden TBA-pitoisuudelle ja sitä vastaava migraatioaste	TBA:n maksimipitoisuus laboratoriotestauksessa		
	Putkikoko 15x2,5	Putkikoko 16x2,0	Putkikoko 22x3,0
$c_{Tap,raja-arvo} \leq 500 \mu\text{g/l}$ $M \leq 2,5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{vrk})$	$c_{testi} \leq 3000 \mu\text{g/l}$	$c_{testi} \leq 2475 \mu\text{g/l}$	$c_{testi} \leq 1875 \mu\text{g/l}$

Kaikki tässä tutkimuksessa tutkitut putkinäytteet täyttivät taulukossa 6 mainitut raja-arvot eli pilottitutkimuksen pitkäaikaistutkimuksessa verrattuna raja-arvoon $c_{Tap,raja-arvo} \leq 500 \mu\text{g/l}$ ja laboratoriotestien migraatioasteena verrattuna migraatioasteeseen $M \leq 2,5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{vrk})$.

5.4 Seisonta-ajan vaikutus putkista liukenevan TBA:n pitoisuuteen

PEX-a-putkelle 21 viikon käytön jälkeen suoritetussa tutkimuksessa veden ja putken välisen kontaktiajan pituuden vaikutuksesta vesinäytteen TBA-pitoisuuteen havaittiin TBA:n määrän lisääntyvän vedessä melko lineaarisesti kontaktiajan pidentyessä. Edes 24 tunnin jälkeen ei liukenemisessa havaittu tasaantumista.

EU:n juomavesidirektiivin mukaan juomaveden kupari-, lyijy- ja nikkelpitoisuudet määritetään juoksuttamatta otetusta vesinäytteestä. Tarkoitus on saada selville kiinteistön vesijärjestelmän mahdolliset vaikutukset veden laatuun. Veden seisonta-aikaa kiinteistön putkistossa ei siis välttämättä tunneta tässä näytteenottomenettelyssä. Suoritettujen tutkimusten tulosten perusteella voidaan todeta, että muoviputkista mahdollisesti liukenevien yhdisteiden tutkimuksiin tämä vesinäytteenottotapa ei menetelmänä ole luotettava ja toistettava. Näin mitatut kemikaalipitoisuudet riippuvat oleellisesti siitä, kuinka kauan vesi on seissyt putkessa ennen kuin vesinäyte on otettu. Suoritettujen tutkimusten mukaan 21 viikkoa käytössä olleesta putkilinjasta juoksuttamatta otetun vesinäytteen TBA-pitoisuus voi siis olla 0–140 µg/l.

6 Johtopäätökset

Tutkituista PEX-putkista liunneen TBA:n pitoisuus oli pitkäaikaisessa testauksessa kaikissa näytteissä alle TBA:n terveysperusteisen raja-arvon 500 µg/l ja laboratoriotestauksessa kolmannen seisotusjakson jälkeen alle em. raja-arvon perusteella asetetun TBA:n migraatioasteen 2,5 mg/(m²·vrk). Kaikkien tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet vesinäytteissä laskivat ajan kuluessa.

Tutkimusten tulosten perusteella vesijohtoina käytettävien PEX-putkien laatu vaihtelee huomattavasti jopa saman valmistajan tuotteissa. Tehtaalla tuotantoprosessin omavalvontaa on kehitettävä, sekä tuote-erien testausta on lisättävä.

Orgaanisen hiilen kokonaismäärää (TOC) käytetään laboratoriotestauksissa yleisen hygieenisyyden mittarina ja sillä mitataan vesinäytteen orgaanisten yhdisteiden sisältämän hiilen kokonaismäärää. Orgaaninen aines ei lähtökohtaisesti ole terveydelle haitallista, mutta se voi aiheuttaa veteen väriä ja makua sekä toimia mikrobiravinteena. TOC sisältyy talousvesiasetuksen laatusuositukseen. Talousveden TOC-pitoisuudelle ei ole asetettu enimmäisarvoa, mutta sen pitoisuutta on seurattava, jos talousvettä toimitetaan yli 10 000 m³/vrk. Vesilaitoksen tulee ryhtyä toimenpiteisiin, jos TOC:n määrässä tapahtuu epätavallinen muutos ja veden orgaanisesta aineesta aiheutuu välillisiä haittoja.

TOC-pitoisuus ei siis kerro, mistä yhdisteistä nämä hiiliatomit ovat peräisin eikä sen vuoksi myöskään mitään ao. orgaanisten yhdisteiden mahdollisesta haitallisuudesta. TBA:ssa on hiiltä noin 65 %, joten sen pitoisuus ei kokonaisuudessaan näy TOC-pitoisuudessa. Tästä syystä vesilaitteistoissa käytettävien PEX-putkien kelpoisuuden arvioinnissa TBA-pitoisuudet on mitattava ja TBA:lle on asetettava raja-arvot sekä testauksessa että talousveden laadun valvonnassa. On mahdollista, että TBA:ta voi tulla talousveteen myös jakeluverkoston muoviputkista.

MTBE ja ETBE sen sijaan aiheuttavat veteen siinä määrin haju- ja makuvirhettä, että niiden esiintyminen tulee esille putkien aistinvaraisessa testauksessa.

6.1 TBA:n terveysperusteinen raja-arvo talousvedessä

THL:n asiantuntija-arvion perusteella TBA:n terveysperusteinen raja-arvo talousvedessä on 500 µg/l. Riskinarviointi perustuu elinaikaiseen altistukseen.

Kemikaalien liukeneminen putkesta on voimakkaampaa putken käyttööttövaiheen alussa. Siksi kiinteistön vesijärjestelmän käyttööntövaiheessa tehtävä huuhtelu on tärkeää. Veden laadulle asetetun vaatimuksen tulee täytyä neljän (4) viikon käytön jälkeen.

6.2 Tuotehyväksyntätestauksessa käytettävä TBA:n raja-arvo

TBA:n terveysperusteisesta raja-arvosta talousvedessä laskennallisesti muuntokertoimien avulla laskettu standardien SFS-EN ISO 8795 ja SFS-EN 12873-1 mukaisessa laboratoriotestauksessa sovellettava TBA:n raja-arvo on 2,5 mg/(m²·vrk). Raja-arvo asetetaan migraatioasteelle, koska testattavan putken koko eli kontaktipinta-alan suhde vesitulavuuteen vaikuttaa liunneen aineen pitoisuuteen testauksessa. Myös kokeellisten tutkimusten tulosten perusteella edellä esitettyä raja-arvoa voidaan soveltaa tuotehyväksyntään liittyvässä laboratoriotestauksessa.

6.3 Ehdotus vesinäytteenottotavaksi

PEX-putkista mahdollisesti liukenevien yhdisteiden toteamiseksi vesinäyte tulee ottaa mieluiten 4, kuitenkin vähintään 2 tunnin seisona-ajan jälkeen. Ennen seisonajaksoa vettä juoksetetaan, kunnes se on kylmää. Lyhyemmän seisona-ajan jälkeen otettavien vesinäytteiden kemikaalipitoisuudet normalisoidaan vastaamaan tuota 4 tunnin seisona-aikaa. Normalisointi tehdään kertomalla määritetty pitoisuus tekijällä 4/t, jossa t vastaa veden seisona-aikaa ennen näytteenottoa tunteina (h).

6.4 TBA:n, MTBE:n ja ETBE:n välinen korrelaatio

PEX-a-putkista otetuista vesinäytteistä mitattujen TBA-pitoisuuksien havaittiin korreloivan melko lineaarisesti samoista vesinäytteistä mitattujen MTBE-pitoisuuksien kanssa. Korrelaatio TBA:n ja ETBE:n välillä ei ollut yhtä selkeä. Näin ollen havaittu haju- ja makuvirhe ilmaisee myös sen, että TBA:n pitoisuus on silloin korkea ja mahdollisesti ylittää talousvedelle ehdotetun raja-arvon 500 µg/l.

6.5 Suositukset veden käyttäjille

Putkistomateriaaleista veteen liunneiden aineiden aiheuttamia terveysriskejä voidaan pienentää juoksettamalla vesi kylmäksi ennen sen ottamista juotavaksi tai ruoanlaittoon. Muutenkin on suositeltavaa käyttää vettä runsaasti ensimmäisten kuukausien aikana putkiston käyttööntövaiheessa.

7 Jatkotoimenpiteet

Vesijohtoina käytettävien PEX-putkien laatuvariaatiot ovat tutkimustulosten perusteella suuria. Koska tämä tutkimus kohdistui testausmenettelyihin ja siinä oli mahdollista tutkia vain rajoitettu määrä tuotteita, kattava markkinavalvonta todennäköisesti antaisi laajemman kokonaiskuvan putkien laadusta.

Tässä tutkimuksessa tutkittiin PEX-putkista liukenevia VOC-yhdisteitä. Johanna Aarnisalon kandidaatintyössä (2015) tehtiin kirjallisuusselvitys ristisilloitetuista polyeteeniputkista liukenevien kemikaalien vaikutuksesta talousveden laatuun [31]. Työssä oli kerätty eri lähteistä eri puolilta maailmaa tietoa siitä, mitä oli löydetty vesinäytteistä. Esimerkkeinä tämän tutkimuksen ulkopuolelle jääneistä havaituista liuenneista orgaanisista yhdisteistä ovat antioksidantit ja niiden hajoamistuotteet sekä polyeteenin hajoamistuotteet. Tulevaisuudessa näidenkin aineiden esiintymismääriä juomavedessä sekä toksikologisia vaikutuksia tulisi arvioida tarkemmin.

8 Kirjallisuus

1. Komulainen H.: Muovisten vesijohtojen maku- ja hajuhaitat. Opasnet.fi.opasnet.org/fi/PEX Viitattu 02.11.2017.
2. Whelton A.J., Nguyen T. 2013. Contaminant migration from polymeric pipes used in buried potable water distribution systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 43:679-751. DOI: 10.1080/10643389.2011.627005
3. Lund V., Anderson-Glenna M., Skjevrak I., Steffensen I.-L. 2011. Long-term study of migration of volatile organic compounds from cross-linked polyethylene (PEX) pipes and effects on drinking water quality. *Journal of Water and Health* 9 (3), 483-497. DOI: 10.2166/wh.2011.165
4. Skjevrak I., Due A., Gjerstad K.O., Herikstad H. 2003. Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research*, 37 (8), 1912-1920. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00576-6
5. Brocca D., Arvin E., Mosbaek H. 2002. Identification of Organic Compounds Migrating from Polyethylene Pipelines into Drinking Water. *Water Research*, 36 3675-3680.
6. Kelley K.M., Stenson A., Dey R., Whelton, A.J. 2014. Release of Drinking Water Contaminants and Odor Impacts Caused by Green Building Cross- Linked Polyethylene (PEX) Plumbing Systems. *Water Research*, 67:19-32. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.051
7. World Health Organization. 2011. Guidelines for Drinking-water Quality - 4th edition. s. 393.
8. SFS-EN ISO 8795. 2001. Plastics piping systems for the transport of water intended for human consumption. Migration assessment. Determination of migration values of plastics pipes and fittings and their joints. (Juomaveden johtamiseen tarkoitettut muoviputkijärjestelmät. Migraation arviointi. Muoviputkien ja liitinten ja liitosten migraatioarvojen määrittäminen.)
9. SFS-EN 12873-1. 2014. Influence of materials on water intended for human consumption - Influence due to migration - Part 1: Test method for factory-made products made from or incorporation organic or glassy (porcelain/vitreous enamel) materials). (Materiaalien vaikutus talousveteen. Migraation vaikutus. Osa 1: Testimenetelmät tehdasvalmisteisille tuotteille, jotka on valmistettu tai jotka sisältävät orgaanisia tai lasimaisia (posliini/emalipinnoitettu) materiaaleja.)
10. Lytle D. A., Schock M. R. 2000. Impact of stagnation time on metal dissolution from plumbing materials in drinking water. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 49.5, 243-257.
11. The Code of Federal Regulations (CFR), Title 40: Protection of Environment, Part 141- National Primary Drinking Water Regulations, Subpart I—Control of Lead and Copper, §141.86 Monitoring requirements for lead and copper in tap water. Viitattu 22.9.2017. Saatavilla: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=531617f923c3de2cbf5d12ae4663f56d&mc=true&node=sp40.23.141.i&rgn=div6>

12. Empfehlung des Umweltbundesamtes: Beurteilung der Trinkwasserqualität hinsichtlich der Parameter Blei, Kupfer und Nickel. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2004 47:296–300.
13. Empfehlung des Umweltbundesamtes: Beurteilung materialbürtiger Kontaminationen des Trinkwassers., 13.5.2014, 1 - 6.
14. Suffet IH. 2007. A re-evaluation of the taste and odour of methyl tertiary butyl ether (MTBE) in drinking water. Water Science and Technology. 55(5):265-73.
15. van Wezel A, Puijker L, Vink C, Versteegh A, de Voogt P. 2009. Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. Chemosphere. Jul;76(5):672-676. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.073
16. Durand ML, Dietrich AM. 2007. Contributions of silane cross-linked PEX pipe to chemical/solvent odours in drinking water. Water Science and Technology. 55(5):153-60.
17. OEHHA 1999. Expedited evaluation of risk assessment for tertiary butyl alcohol in drinking water [06/02/99]. Viitattu 22.9.2017. Saatavilla: <http://oehha.ca.gov/water/pals/tba.html>.
18. Massachusetts 2006. Current regulatory limit: Tertiary butyl alcohol (TBA). Saatavilla 22.9.2017: <http://www.mass.gov/eea/agencies/massdep/water/drinking/standards/tertiary-butyl-alcohol-tba.html>
19. Terveiden ja hyvinvoinnin laitos, Julkaisemattomia tutkimustuloksia., 2014–2017.
20. German Environment Agency. 2016. Scientific Opinion on the safety evaluation of tert-butanol as starting substance for resins and hardener in the production of coatings.
21. ECHA (European Chemicals Agency). 2014. Information on Registered Substances. Dataset 2-methylpropan-2-ol (CAS Number 76-65-0), <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14112/10>
22. Washington State Department of Health. Volatile organic chemical (VOC) sampling procedure. Saatavilla 22.9.2017: <http://www.doh.wa.gov/portals/1/Documents/pubs/331-220.pdf>.
23. Eurofins. Volatile Organic Compounds (VOCs) Sampling Instructions. Revision Date 12/16/14. Saatavilla 22.9.2017: <http://www.eurofinsus.com/media/161861/voc-water-sampling.pdf>.
24. US. EPA. 1995. Measurement Of Purgeable Organic Compounds In Water By Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Saatavilla 22.9.2017: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-524.2.pdf>.
25. Koch A. 2004. Gas Chromatographic Methods for Detecting the Release of Organic Compounds from Polymeric Materials in Contact with Drinking Water. Schriftenreihe "Umwelthygiene und Umweltmedizin" Band 2. Institut für Umwelthygiene und Umweltmedizin, Ruhr, Germany. ISSN 1618-1506

26. SFS-EN ISO 15680. 2004. Water quality. Gas-chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge-and-trap and thermal desorption (ISO 15680:2003)
27. SFS-EN 1484. 2012. Water analysis. Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
28. SFS 2335. 1988. Muoviputket. PE-paineputket. Laatuvaatimukset.
29. McLoughlin P., Wilson J T., Fine D., Pirkle R. J. 2002. Hydrolysis of MTBE in groundwater samples preserved with hydrochloric acid. Presented at 2002 Petroleum Hydrocarbons Conference, Atlanta, GA, November 05 - 08, 2002.
30. 4MS Common approach. Positive List for Organic Materials, 1st Revision 02.03.2016, http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/160302_common_approach_for_pl_on_organic_materials-1.pdf.
31. Aarnisalo J. 2015. Ristisilloitetuista polyeteeniputkista liukenevien kemikaalien vaikutus talousveden laatuun. Kandidaatintyö. Aalto-yliopisto. Saatavilla 22.9.2017: <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/18965>.

1 Liite TBA:n sallitut migraatioasteet tuotehyväksyntään liittyvässä laboratoriotestauksessa eri putkikokoluokille

TBA:n terveysperusteisen raja-arvon 500 µg/l pohjalta laskettu sallittu migraatioaste PEX-putkien laboratoriotestauksessa (SFS-EN 12873-1, SFS-EN ISO 8795). Migraatioasteen perusteella on laskettu kolmelle eri putkikoolle laboratoriotestissä liukenevan TBA:n maksimipitoisuus.

Terveysperusteinen raja-arvo talousveden TBA-pitoisuudelle ja sitä vastaava migraatioaste	Raja-arvo talousveden TBA-pitoisuudelle 500 µg/l $M \leq \frac{c_{Tap,raja-arvo}}{CF} = \frac{500 \frac{\mu g}{l}}{20 \frac{vrk}{dm}} = 25 \frac{\mu g}{dm^2 * vrk} = 2,5 \frac{mg}{m^2 * vrk}$
--	---

Migraatioasteen $2,5 \frac{mg}{m^2 * vrk}$ perusteella laskettu TBA:n maksimipitoisuus laboratoriotestissä

$S/V_{testi} = 40 \text{ l/dm}$ (Putkikoko 15x2,5 mm: sisähalkaisija 10 mm)	$c_{testi} \leq M * \frac{S}{V} * t = 25 \frac{\mu g}{dm^2 * vrk} * 40 \frac{1}{dm} * 3vrk = 3000 \frac{\mu g}{l}$
$S/V_{testi} = 33 \text{ l/dm}$ (Putkikoko 16x2,0 mm: sisähalkaisija 12 mm)	$c_{testi} \leq M * \frac{S}{V} * t = 25 \frac{\mu g}{dm^2 * vrk} * 33 \frac{1}{dm} * 3vrk = 2475 \frac{\mu g}{l}$
$S/V_{testi} = 25 \text{ l/dm}$ (Putkikoko 22x3,0 mm: sisähalkaisija 16 mm)	$c_{testi} \leq M * \frac{S}{V} * t = 25 \frac{\mu g}{dm^2 * vrk} * 25 \frac{1}{dm} * 3vrk = 1875 \frac{\mu g}{l}$



Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden eli VOC-yhdisteiden liukenemista vesijohtoina käytettävistä PEX-putkista tutkittiin lyhytaikaisilla tuotehyväksynnässä käytettävillä laboratorioskokeilla ja todellista käyttöä simuloivilla pitkäaikaisilla kokeilla. Vesinäytteistä määritettiin TBA-, MTBE-, ETBE- ja TAME-pitoisuudet. MTBE, ETBE ja TAME eivät ole kovin vaarallisia, mutta ne aiheuttavat veteen pahaa hajua ja makua. TBA voi aiheuttaa terveyshaittoja, eikä sille tunneta hajua- tai makukynnystä vedessä.

TBA:ta ja muita yhdisteitä liukeni putkimateriaaleista eri määriä eri putkityypeillä, mutta pitoisuudet laskivat koeajan myötä. Tutkimustuloksia voidaan käyttää asettaessa PEX-putkille tuotekohtaisia vaatimuksia, joilla varmistetaan tuotteiden turvallisuus.

ISBN 978-951-633-239-3