

## Bly utfällning från mässing i dricksvatten

Olivier Rod, [olivier.rod@swerea.se](mailto:olivier.rod@swerea.se) (Swerea KIMAB)

*Frågor omkring bly utfällning från mässingsarmaturer i dricksvatten har på senare tiden uppmärksammats i media. Denna artikel ger en opartisk översikt på ämnet genom att först kort beskriva de olika typer av mässing som används i armaturer och dess bly innehåll samt vilka normer, lagar och krav som finns idag och/eller arbetas fram. Därefter ges en sammanfattning av de mest relevanta publicerade vetenskapliga studierna inom området.*

Mässing är ett material vars grundbeståndsdelarna är koppar och zink. Genom tillsats av olika legeringsämnen kan mässingen ges unika egenskaper, och det finns många olika mässingslegeringar anpassade för olika typer av bearbetning och slutprodukter. En viktig typ av produkter är VVS armaturer, i form av blandare, ventiler, kopplingar mm. Beroende på samman-sättning och tillverkning kommer mässingen att bestå av olika så kallade faser, som är mikrostrukturkomponenter. De vanliga faserna i mässing är  $\alpha$ -fasen som är kopparrik och  $\beta$ -fasen som är zinkrik. Ofta består mässing av en blandning av dessa två faser.

### Avzinkningshärdig mässing

I vissa miljöer bör speciallegeringar användas. Ett sådant exempel är vattenledningsarmaturer då avzinkningshärdighet erfordras. Avzinkning är en typ av korrosion där zink selektivt angrips och lämnar en porös kopparstruktur. Avzinkningshärdig mässing har en relativ hög Cu halt, över 60%, samt innehåller en inhibitor-/legeringsämne, som gör att mässingens  $\alpha$ -fas är resistent mot avzinkning. Eftersom endast  $\alpha$ -fasen kan stabiliseras är det viktigt att minimera halten  $\beta$ -fas genom en högre kopparhalt och en lämplig värmebehandling.

Avzinkningshärdig mässing används för material i direkt kontakt med dricksvatten, medan mässing som är icke-avzinkningshärdig kan användas för detaljer som inte har direkt kontakt med vattnet. De allra flesta delar av kranar, blandare, kopplingar mm som är i direkt kontakt med vatten och som idag tillverkas i Sverige består av avzinkningshärdig mässing.

Avzinkningshärdig mässing kan vara känslig mot andra typer av korrosion, främst kornsgränsangrepp och spänningskorrosion. Dessa kan uppstå i mycket aggressiva vatten, som finns t. ex i Danmark.

### Bly (Pb) i mässing

En stor del av den mässing som används inom VVS bearbetas med skärande bearbetning under sin förädling till färdig slutprodukt. Sådan mässing är vanligtvis legerad med bly, vars spånbrutande och

smörjande effekt möjliggör hög skärhastighet med minimalt verktygsslitage. Den goda skärbarheten ger hög produktivitet och som konsekvens en låg produktionskostnad jämfört med till exempel stål. Bly finns i form av små solida droppar i materialet. Blyhalten i avzinkningshärdig mässing ligger runt 2%.

Det har på senare åren kommit ett antal så kallade blyfria legeringar på marknaden. Dessa legeringar har utvecklats i USA och Japan och används för närvarande i begränsad omfattning i Europa.

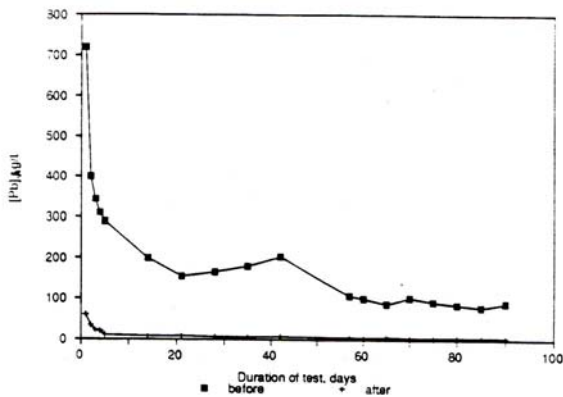
Det är viktigt att vara medveten om att bly i mässing inte är farligt, så länge den stannar i materialet och inte fälls ut i vattnet. Man kan dra en parallell med rostfritt stål, som legeras med betydande mängder krom (över 12%) och nickel (ofta runt 10%). Dessa två legeringselement är nödvändiga för det rostfria stålets korrosionshärdighet och är ofarliga så länge de stannar i materialet, vilket de gör vid rätt användning. Att använda rätt mässing på rätt sätt i rätt miljö minimerar risken för blyläckage från mässingsprodukter.

### Bly på mässingsytan

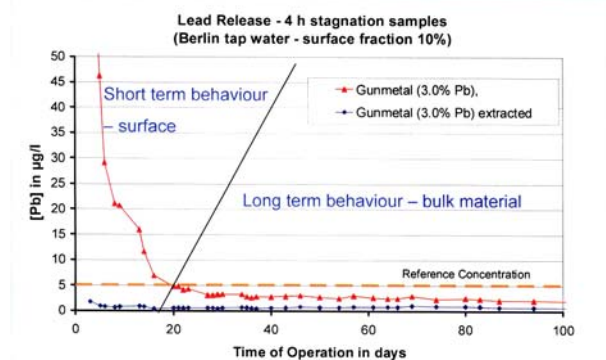
Bly agerar som smörjmedel vid maskinbearbetning. Efter bearbetningen kommer ytan på mässingsdetaljen att i de flesta fall innehålla en högre halt Pb än resten av materialet ofta i form av oxiderat bly. Hur mycket bly som lägger sig på ytan beror framför allt på hur bearbetningen har utförts. Det är viktigt att ta bort blyet från ytan innan produkten sätts i bruk. Om inte detta görs kan en hög blyutfällning i vattnet ske under den första användningstiden.

Det finns flera olika metoder för att ta bort blyet från ytan, som har utvecklats bland annat i USA, Tyskland och Sverige. Effekten av dessa metoder illustreras i figurerna på nästa sida.

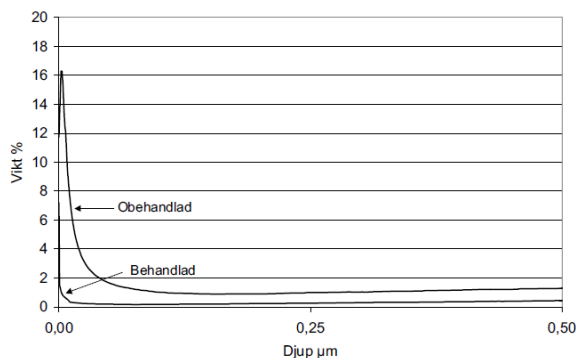
1. Effekten av behandling med en lösning av natrium acetat/ättiksyra på mässingskranar (legering C84400) på Pb utlösning i vatten (resultat från USA, 1993, [7])



2. Effekten av behandling på mässingsdetaljer med en lösning av tetrafluorboric syra (HBF<sub>4</sub>) på Pb-utlösning i vatten (resultat från Tyskland, visades mars 2011, [8])



3. Effekten av behandling med en lösning NaCl + HCl på en legering med 2%Pb på blyhalten vid ytan (resultat från Sverige 2004, [9])

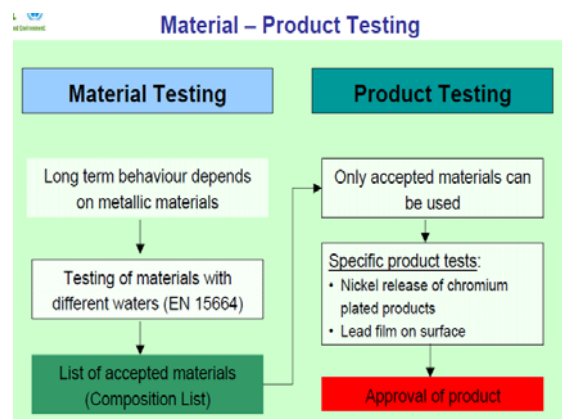


### EU normer för material som får användas i kontakt med dricksvatten

Livsmedelsverket har utfärdat rekommendationer om hur mycket bly dricksvatten får innehålla, baserade på europeiska dricksvattendirektivet (EU DWD – Drinking Water Directive) [10]. Gränsen för bly ligger på 10µg/liter. Det finns dock inga tydliga regler och riktlinjer när det gäller material som kommer i kontakt med dricksvatten.

Livsmedelsverket befattar sig inte med materialen, utan bara med själva vattnet. Det är upp till byggherrar och fastighetsägare att se till att de produkter som väljs uppfyller funktionskraven i Boverkets byggregler. Man väljer ofta att använda typgodkända produkter. I EU-länderna finns det många olika system. I dag är det ett handelshinder att det inte finns regler som accepteras av alla. Arbetet har dock pågått i många år för att försöka komma överens inom EU om normer för vilka material/legeringar som får användas i kontakt med dricksvatten. En grupp har fram till några år sedan arbetat med ett European Acceptance Scheme (EAS) för byggmaterial i kontakt med dricksvatten. Detta arbete har dock inte givit några gemensamt accepterade normer. I stället har på senare åren arbetet drivits av en grupp som kallas 4 MS och består av representanter från Tyskland, England, Holland och Frankrike.

Målet för gruppen är på sikt att komma fram till regler som tillämpas av alla 27 EU länder. Gruppen har under ett seminarium i mars 2011 presenterat läget med sitt arbete. Hur processen, för kvalificering av både material och produkter, är tänkt illustreras i figuren nedan [8]



En lista med de material som får användas för dricksvattenapplikationer är under framtagning. Listan kommer med all säkerhet att innehålla både blyhaltiga och blyfria legeringar.

Därutöver kommer krav på färdiga produkter att utfärdas. Där nämns bland annat analys av blyfilm på ytan av produkter. Analysen utförs enligt en standardmetod genom att behandla ytan med en lösning av tetrafluorboric syra (HBF<sub>4</sub>) upprepade gånger och mäta blyhalten i lösning vid varje behandling.

Materialen kommer att kvalificeras för 3 olika klasser av vatten, se tabellen nedan. [8]

	Characteristics	pH	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] in mmol/l	[Cl <sup>-</sup> ] + [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] in mmol/l	TOC in mg/l
1	very hard, neutral water	7.1- 7.5	> 5	> 3	> 1.5
2	soft water, weakly acidic	6.7- 7.1	0.5- 1.3	-	-
3	soft water, alkaline	8.0- 8.4	0.7- 1.3	-	-

Typ 1 motsvarar vissa mycket aggressiva vatten, t.ex. i Tyskland och Danmark. Den klassen kunde också motsvara vissa vatten från egna brunnar. De flesta kommunala vatten som finns i Sverige hamnar i klasserna 2 och 3.

### Typgodkännande

Många mässingsstänger och mässingsdetaljer (exempelvis mässingsblandare) som säljs i Sverige är så kallade typgodkända. Typgodkännande utfärdas av certifieringsorganet SP SITAC och Swedcert, som ackrediteras av Swedac, och materialet testas av ett oberoende institut. För mässingsblandare brukar SINTEF i Norge användas. Detta görs för att säkerställa att produkterna uppfyller Boverkets Byggregler. I testet görs en tungmetallanalys enligt metoden NKB4 [12] (Nordiska Kommittén för Byggbestämmelser) för att bedöma hur mycket bly blandaren avger. Testet görs med ett speciellt preparerat vatten och anger gränsvärdet 20 µg/l upplöst bly i testvatten som vilat 24 timmar i blandaren. (Notera att gränsvärdet inte är detsamma än i det som anges i dricksvattendirektivet, beroende på att man i NKB4 använder en annan testmetod).

### Bly utfällning i dricksvatten

Under användning kan legeringsämnen i mässingen såsom bly fällas ut i vattnet. Utfällningen beror dels på mässingens sammansättning och egenskaper och dels på vattnets egenskaper. En viss utfällning är oundviklig oberoende på vilken typ av material man använder. Det är dock viktigt att mängden material som faller ut inte överstiger vissa gränser. Det finns gränsvärden utfärdade av livsmedelsverket för hur mycket bly som får förekomma i olika näringsämnen. Vad gäller dricksvatten ligger gränsen för blyet på 10µg/liter.

Utfällningen beror på själva materialet och det sättet detaljen i fråga tillverkats samt på vattnet som detaljen kommer i kontakt med. Utfällningen kommer också att påverkas av själva användningen, dvs hur länge detaljen har använts, hur mycket tid vattnet står still i systemet osv.

Viktiga parametrar som påverkar blyutfällningen är pH, alkalinitet (karbonat innehåll), TOC (total organic content), hårdhet samt klor, fosfat och sulfat innehåll.

Riggtester används för att mäta blyutfällning. I en riggtest monteras tuber och komponenter och vatten cirkuleras enligt ett väl bestämt schema för rinnande vatten och stående vatten, i syfte att simulera hushållsanvändning. Metoden är standardiserad (SS-EN – 15664) [13]. Provernas tas varje vecka, efter perioder då vattnet stagnerat 4 timmar i systemet, och analyserats. Bilden nedan visar en installation för utförande av riggtester.



Det finns tyvärr få publicerade studier med resultat av riggtester. De enda som vi känner till är studier gjorda i Danmark av FORCE och i Tyskland.

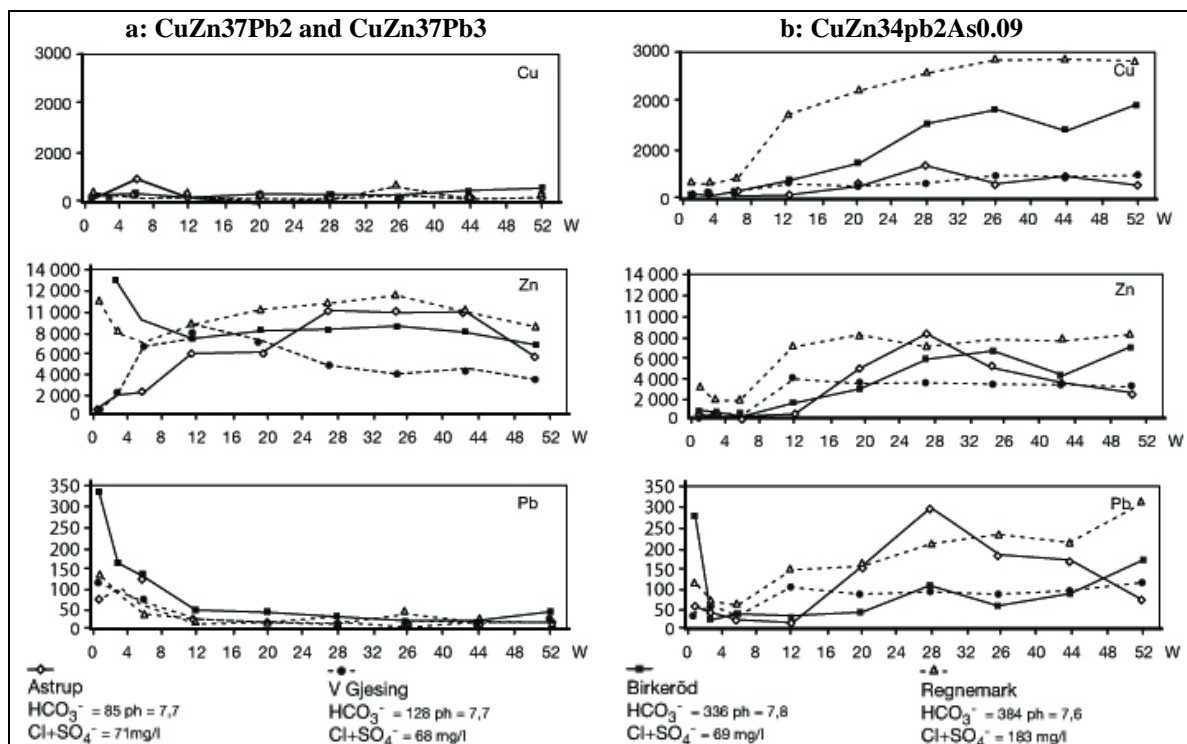
Tyska studier på avzinkningshårdiga legeringar har visat att Pb-utfällningen i hög grad beror på bildandet av en film av karbonater och oxider på ytan i kontakt med vatten. Bilden nedan visar ett material med en tjock grön beläggning vilket gav låga halter Pb i vattnet, medan materialet med en tunn brun vattenlöslig beläggning gav hög Pb-utfällning. [14], [15]



Skillnaden mellan dessa prover är att vattnet i det andra fallet har en mycket högre halt utlöst organisk kol (TOC) vilket hindrar bildandet av en skyddande korrosionsfilm.

De mest kompletta undersökningar publicerade har utförts av FORCE i Danmark, där mycket

aggressivt vatten finns, bland annat i Köpenhamn. Figurenerna nedan visar metallutfällning i vatten för 2 olika legeringar, en avzinkningshärdig legering till höger och en icke-avzinkningshärdig till vänster, tillsammans med vattensammansättning för de olika testerna. [16]



### Testvatten sammansättning för de danska suudierna, mg/L [16]

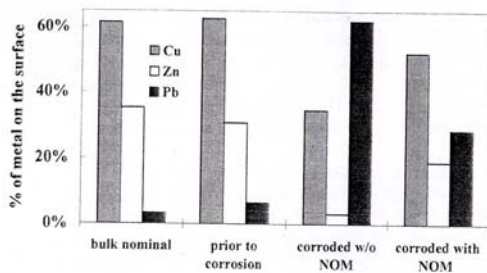
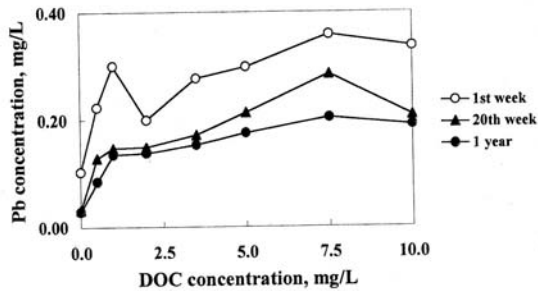
Water works	pH	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^-$	$\text{Cl}^-$	TOC
Astrup	7.5-8.2	85	38	33	1
Vester Gjesing	7.7	128	37	31	0.5
Birkeröd	7.8	335	33	36	2.8
Regnemark	7.4-7.8	384	83	100	2.8-3.0

Testet utfördes under 1 år med 15 minuter rinnande vatten 2 gånger per dag, vilket inte är samma riggtest som i CEN standard test. Resultaten visar att den icke-avzinkningshärdiga legeringen har en

hög blyutfällning under de första veckorna som därefter avtar. Den höga primära utfällningen beror förmodligen på en kombination av Pb på ytan pga bearbetning och en hög korrosion. I och med försvinnandet av blyet från bearbetningen och bildandet av ett skyddande skikt av korrosionsprodukter avtar därefter blyutlösning. Notera att zinkutlösning däremot är hög under hela testperioden pga avzinkning. Den avzinkningshärdiga legeringen visar, efter ett antal veckors användning, en betydande upplösning för de tre analyserade metallerna, koppar, zink och bly, vilket tyder på en annan mekanism. Pb-upplösning är större för den legeringen än för den icke-avzinkningshärdiga legeringen. Notera att även de mindre aggressiva vattnen leder till Pb utfällning. TOC verkar också spela en avgörande roll i dessa tester.

En amerikansk studie [17] visar att det är det blyet som är vattenexponerat som kan lösas ut. I sådant vatten som är fritt från organisk substans så bildar bly en olöslig produkt "blyhydroxikarbonat" Denna hydroxidkarbonat täcker vattenexponerat bly (d.v.s. bly i ytan) och ingår i bildandet av ett skyddande

skikt på mässingsytan som förhindrar fortsatt korrosion och utfällning till vattnet. Vid närvaro av organiskt material i vattnet bildas i stället ett vattenlösligt amorft blyhydrat som tillåter fortsatt korrosion och utfällning, inklusive bly. Effekten uppträder redan vid låga halter organiskt material där kritiska ökningen sker i intervallet 0-2 mg/l kol. Bilderna nedan [18] visar dels blyutfällning som funktion av organisk innehåll i vattnet (DOC) och dels metallanalys av ytan beroende på NOM (natural organic matter), som också är en beskrivning av det organiska innehållet.



Det har också utförts mera grundläggande undersökningar, bland annat på fd korrosionsinstitutet och institutet för metallforskning [18], [19], där interkristallin korrosion (IGA) på mässing har identifierats som en möjlig orsak till förhöjd blyutlösning. I vissa fall har man iakttagit att mässingen släpper mer bly i förhållande till koppar och zink än vad som motsvarar dess andel i legeringen. Det tycks kunna ske en selektiv utlösning av bly. En förklaring till hur blykuler inneslutna i mässingen kan korrodera selektivt är att IGA öppnar upp kanaler in till blyet. I detta sammanhang tycks värmebehandling och avsvalningshastighet under mässingskomponenters tillverkning vara av stor betydelse för interkristallin korrosion och som konsekvens för blyutlösning.

### Ett komplext fenomen

Sammanfattningsvis kan man konstatera att blyutlösning från mässing i vatten är ett mycket komplext fenomen som påverkas av många olika parametrar. Den förmågan som materialet har att bilda ett icke vattenlösligt skikt på ytan i sin reaktion med vatten är avgörande. Nedan ges en tabell med rekommenderade värden vad gäller

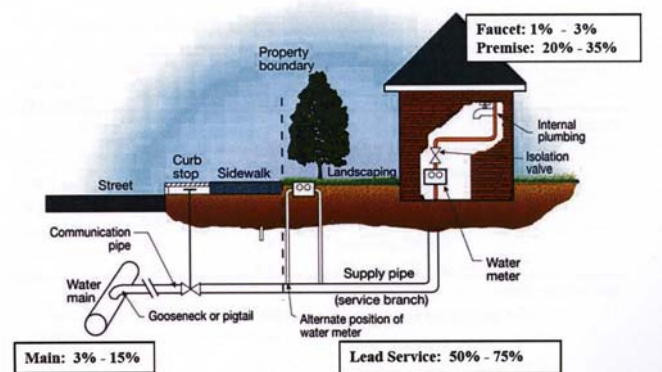
vattenkvaliteten för en typisk avzinkningshärdig mässing. Dessa värden är dock framtagna med hänsyn till korrosionsmotstånd snarare än blyutfällning.

Parameter	Rekommenderat
Temperatur	Max. 90 °C
pH	7,0 – 8,5
Hårdhet(Tyska grader )	6 – 10 °
Alkalinitet, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	60-200 mg/l
TOC	<0,5 mg/L
Ammonium, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< 0.5 mg/l
Nitrater, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< 45 mg/l
klorider, Cl <sup>-</sup>	< 100 mg/l
Sulphate, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	< 100 mg/l
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	>1

Notera att sammansättningen för kommunala vatten i Sverige, där pH är justerat, oftast ligger inom de rekommenderade gränserna för mässing. När det gäller egna brunnar kan dock sammansättningen avvika avsevärt, bland annat med låga pH värden, humus innehåll och hög TOC halter.

Hur mätningen utförs när man analyserar Pb i vattnet har också en stor betydelse. Enligt dricksvattendirektivet skall ”gränsvärdet på 10µg/l tillämpas på prov som representerar konsumenternas genomsnittliga veckointag av dricksvatten”. En provtagning direkt då vattnet stått en längre tid i ett system kommer förmodligen inte att ge ett representativt medelvärde.

Det är även viktigt att beakta samtliga komponenter i ett vattendistributionssystem. Bilden nedan kommer från en studie gjort i USA där man analyserat de olika blykällorna i ett vattensystem. Den visar att, i detta fall, över 60% av blyet som analyserats i vatten från kranen kom från källor före själva huset (blyledning bland annat, som dock är ovanliga i Sverige) och enbart 3% från själva kranen.



Avslutningsvis bör det nämnas att flera mässingsarmaturtillverkare sedan 20 år tillbaka aktivt har arbetat med frågan om minimering av blyutfällning i dricksvattnet från deras produkter. Flera tänkbara vägar har undersökts och mycket arbete har lagts ner, vilket dock inte finns publicerat. Metoder som studerats är tvättmetoder för att avlägsna bly från ytan, ytbehandlingar på befintliga material, en sänkning av blyhalten på befintliga legeringar eller övergång till blyfria legeringar.

## Erkännande

Carl-Åke Däcker, Margareta Nylén och Claes Taxen från Swerea KIMAB samt Rolf Sundberg har bidragit till denna artikel.

## Referenser

1. D.Jacobsson et al., "A general guide for failure analysis of brass", Swerea KIMAB, Stockholm, 2011
2. "The Brasses –properties & applications", Publication 117 by Copper Development Association, "http://www.copperinfo.co.uk/"
3. M. Sparr, M. Linder: "Avoidance of corrosion problems in cooling water", Swerea KIMAB,
4. B. Hutchinson, J. Oliver, E. Lindh, E. Symniotis, "Investigation into the Dezincification of  $\alpha$ .Brass". Proceedings of the International Conference Copper2006, pp 144-152. 2006.
5. E. Brandl et al, "Stress corrosion cracking and selective corrosion of copper-zink alloys for the drinking water installation", Materials and Corrosion 60, No4, 2009
6. S. Wessman, J. Oliver, M. Nylén, R. Pettersson: Effect of stress relieving heat treatment on the corrosion of brass; KIMAB-2007-541, Stockholm 2007.
7. P.R. Bendale et al, "Chemical removal of surface lead from leaded brass plumbing components", Technical Report, Copper Development Association, 1993
8. T. Rapp, "4 MS approach: Metallic Materials, 4MS seminar, mars 2011
9. J. Flyg, E. Symniotis, "Eliminering av bly från bearbetade ytor av armaturmässing", Forskningsrapport IM2000536, Institutet för Metallforskning, 2000
10. EU Directive 98/83/EF, 3rd Nov 1998. Quality of Drinking Water. (The Drinking water directive, EU)
11. DIN 50931 part1 and EN 15664-1 Influence of Metallic Materials in Water Intended for Human Consumption.
12. "Product rules for sanitary taps for hot and cold water supply systems", NKB 4, 1986
13. Standard SS-EN – 15664: Påverkan av metaller på dricksvatten avsett för mänsklig konsumtion - Dynamisk testrigg för uppskattning av metallavgivning
14. R Sundberg. Metallographic Studies from a German Rig Test Done by O von Franqué et al. Jan 1999. SCDA Report 2004-06-16.
15. R. Sundberg, "New treatment of hard drinking water –influence on copper content and organic matter", Vatten 60, pp 179-185, Lund 2004.
16. K Nielsen: Metalavgivelse til drikkevand. Miljøprojekt nr 603 2001 Force Inst.
17. V Gregory et al, "Influence of natural organic matter on the corrosion of leaded brass in potable water", Corrosion Science 42, pp. 53-66, 2000
18. M Linder et al: The Reason for High Lead Dissolution to Water from Dezincification Resistant Brass Alloys. Swedish Corrosion Inst. Report 2004.
19. R. Sundberg, S. Hertzman, M. Linder, "Intergranular corrosion (IGA) of brass". Proceedings of the International Conference Copper2006, pp 153-163. 2006.

**Swerea KIMAB** är en kvalificerad resurs för näringsliv och offentlig verksamhet för tillämpad forskning och problemlösning. Fokus ligger på utveckling, tillverkning och användning av metalliska konstruktionsmaterial för krävande tillämpningar inom exempelvis energi, transport och infrastruktur. Med tre laboratorier i Sverige och Frankrike är vi ett av Europas ledande korrosionsinstitut med spetskompetens inom materialval, design och skyddsmetoder för att undvika korrosionsproblem.

Läs mer om oss på: [www.swreakimab.se](http://www.swreakimab.se)