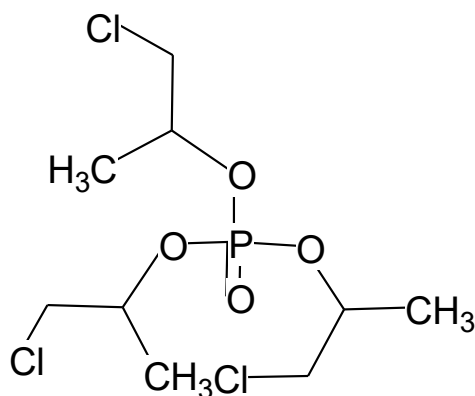


## Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet

### TCPP 13674-84-5



Vandkvalitetskriterium	VKK <sub>ferskvand</sub>	640 µg/L
Vandkvalitetskriterium	VKK <sub>saltvand</sub>	64 µg/L
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK <sub>ferskvand</sub>	640 µg/L
Sedimentkriterium	SKK <sub>ferskvand</sub>	111 mg/kg × f <sub>oc</sub>
Sedimentkriterium	SKK <sub>saltvand</sub>	11,1 mg/kg × f <sub>oc</sub>

**December 2009**

# Indhold

<b>FORORD</b>	<b>3</b>
<b>ENGLISH SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>4</b>
<b>1 INDLEDNING</b>	<b>5</b>
<b>2 FYSISK KEMISKE EGENSKABER</b>	<b>6</b>
<b>3 SKÆBNE I MILJØET</b>	<b>7</b>
3.1 NEDBRYDELIGHED	7
3.2 BIOAKKUMULERING	7
3.3 NATURLIG FOREKOMST	7
<b>4 GIFTIGHEDSDATA</b>	<b>8</b>
4.1 GIFTIGHED OVER FOR VANDLEVENDE ORGANISMER	8
4.2 GIFTIGHED OVER FOR SEDIMENTLEVENDE ORGANISMER	8
4.3 GIFTIGHED OVER FOR PATTEDYR OG FUGLE	8
4.4 GIFTIGHED OVER FOR MENNESKER	8
<b>5 ANDRE EFFEKTER</b>	<b>FEJL! BOGMÆRKE ER IKKE DEFINERET.</b>
<b>6 UDLEDNING AF VANDKVALITETSKRITERIUM</b>	<b>9</b>
6.1 VANDKVALITETSKRITERIUM (VKK)	9
6.2 KORTTIDSVANDKVALITETSKRITERIUM (KVKK)	9
6.3 KVALITETSKRITERIUM FOR SEDIMENT (SKK)	10
6.4 KVALITETSKRITERIUM FOR BIOTA (BKK)	10
6.5 KVALITETSKRITERIUM FOR HUMAN KONSUM AF VANDLEVENDE ORGANISMER (HKK)	10
<b>7 KONKLUSION</b>	<b>11</b>
<b>8 REFERENCER</b>	<b>12</b>

Bilag A: Test data for TCPP

# Forord

Et kvalitetskriterium i vandmiljøet er det højeste koncentrationsniveau, ved hvilket der skønnes, at der ikke vil forekomme uacceptable negative effekter på vandøkosystemer.

Miljøstyrelsen (MST) udarbejder på vegne af By- og Landskabsstyrelsen (BLST) kvalitetskriterier for kemikalier i vandsøjlen (vandkvalitetskriterium), i sediment og i dyr og planter (biota).

BLST bruger kvalitetskriterierne som det faglige grundlag til at kunne fastsætte miljøkvalitetskrav, hvorved der forstås den endelige koncentration af et bestemt forurenende stof i vand, sediment eller biota, som ikke må overskrides af hensyn til beskyttelsen af miljøet og menneskers sundhed.

Metodikken, der anvendes til udarbejdelse af miljøkvalitetskrav er harmoniseret i EU og baserer sig på vandrammedirektivet (EU 2000), EU's vejledning til risikovurdering ("TGD") (EU 2003), EU's vejledning til fastsættelse af kvalitetskriterier i vandmiljøet (EU 2009) og Miljøstyrelsens vejledning til fastsættelse af vandkvalitetskriterier (Miljøstyrelsen 2004).

Den sidste litteratursøgning er foretaget november 2009.

# English Summary and conclusions

Environmental quality standards (EQS) was derived for the flame retardant TCPP (CAS no. 13674-84-5) following the guidance given in the EU Technical Guidance Document (EU 2003) and the draft guidance document for deriving environmental quality standards (EU 2009).

Acute test data was available for 8 species covering 3 higher taxonomic groups and chronic data was available for algae and daphnia. The lowest chronic effect value was a NOEC of 32 mg/L for reproduction in *Daphnia magna*. An assessment factor of 50 was applied resulting in a  $PNEC_{\text{freshwater}}$  of 640  $\mu\text{g/L}$ . For saltwater an assessment factor of 500 was chosen yielding a  $PNEC_{\text{saltwater}}$  of 64  $\mu\text{g/L}$ .

A MAC was derived from the lowest acute  $LC_{50}$  value of 51 mg/L for *P. promelas*. In this case an assessment factor of 100 was chosen since variation in acute  $L(E)C_{50}$  values for different species is very low but the dataset only include three higher taxonomic groups. This results in a MAC of 510  $\mu\text{g/L}$ . Since this value is lower than  $PNEC_{\text{freshwater}}$  the latter value is used as MAC. All available test data is presented in appendix A.

Since no toxicity data were available for sediment dwelling species a sediment standard was derived using the equilibrium partitioning method. A  $\log K_{oc}$  of 2.24 was used in the calculation which results in a  $EQS_{oc}$  of 111 mg/kg for freshwater and a 11.1 mg/kg for saltwater. These values should be multiplied with the fraction of organic carbon in the sediment ( $f_{oc}$ ) to derive the  $ESQ_{\text{sediment}}$ .

The EU draft risk assessment report on TCPP suggests a classification as Carc. 3; R40 (suspected of causing cancer). Therefore the criterion for deriving a biota standard for the protection of human health is fulfilled. However, at this moment, it is not possible to derive such a standard since human threshold values for this effect is lacking.

The environmental quality standards for TCPP are thus:

$EQS_{\text{water}}_{\text{freshwater}}$	640 $\mu\text{g/L}$
$EQS_{\text{water}}_{\text{saltwater}}$	64 $\mu\text{g/L}$
MAC	640 $\mu\text{g/L}$
$EQS_{\text{sediment}}_{\text{freshwater}}$	111 mg/kg $\times f_{oc}$
$EQS_{\text{sediment}}_{\text{saltwater}}$	11.1 $\mu\text{g/kg} \times f_{oc}$

# 1 Indledning

Identiteten af TCPP fremgår af tabel 1.1. TCPP anvendes i jern- og metalindustrien i isolationsmaterialer, støbemasser og udfyldningsmidler (Miljø- og Energiministeriet, 2000). IPCS/WHO (1998) beskriver stoffet som en farveløs væske, der anvendes som flammehæmmer, overvejende i polyurethanskum.

Tabel 1.1. Identitet af TCPP

IUPAC navn	Tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate
Strukturformel	
CAS nr.	13674-84-5
EINECS nr.	237-158-7
Kemisk formel	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
SMILES	O=P(OC(CCl)C)(OC(CCl)C)OC(CCl)C
Synonymer	2-Propanol, 1-chlor, fosphat (3:1) Tris(monochloroisopropyl) fosphat (TMCP) Tris(2-chloroisopropyl) fosphat (TCIP) Phosphoric acid, tris(2-chloro-1-methylethyl) ester Tris(beta-chloroisopropyl) fosphat 1-Chloro-2-propanol fosphat (3:1) TCPP: Denne forkortelse anvendes i følgende tekst

TCPP markedsført i EU som flammehæmmer er en blanding bestående af fire isomerer. De individuelle isomerer i blandingen bliver ikke isoleret og markedsført separat og produceres ikke som enkeltstoffer i EU. CAS nummer 13674-84-5 passer til tris(1-chloro-2-propyl) men anvendes også for den kommercielle blanding (EU RAR 2007).

I udkast til EU risikovurderingsrapport (EU RAR 2007) antages det, at de fire isomerer har identiske egenskaber i forbindelse med risikovurderingen.

## 2 Fysisk kemiske egenskaber

De fysisk kemiske egenskaber for TCPP fremgår af tabel 2.1.

Tabel 2.1. Fysisk kemiske egenskaber for TCPP

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, $M_w$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	327.57	
Smeltepunkt, $T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$<-20^{\circ}\text{C}$	EU RAR 2007
Kogepunkt, $T_b$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$288^{\circ}\text{C}$	EU RAR 2007
Damptryk, $P_v$ (Pa), ved $25^{\circ}\text{C}$	$1.4 \times 10^{-3}$	EU RAR 2007
Henry's konstant, $H$ ( $\text{pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$3.96 \times 10^{-4}$	EU RAR 2007
Vandopløselighed, $S_w$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1080	EU RAR 2007
Octanol/vand fordelingskoefficient, $K_{ow}$	2,68	EU RAR 2007
Sediment/vand fordelingskoefficient, $K_p$ ( $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	8,7	EU RAR 2007

## 3 Skæbne i miljøet

### 3.1 Nedbrydelighed

TCPP kan fotonedbrydes i atmosfæren, men hydrolyseres ikke i vandsøjlen (EU RAR 2007).

Med hensyn til bionedbrydelighed er adskillige studier citeret i EU RAR (2007) og OECD (2000). Et studie (OECD TG-301E) viste 0 % bionedbrydning efter 28 dage, mens et andet studie (OECD TG-301C, MITI) viste 14 % bionedbrydning efter 28 dage. Konklusionen af disse studier er, at TCPP vurderes at være "ikke-let bionedbrydeligt".

### 3.2 Bioakkumulering

Der er kun identificeret et enkelt studie, hvor BCF angives til 0,8 – 4,6 i fisk (*Cyprinus carpio*) efter 42 dages eksponering. Dette er en relativt lav værdi i forhold til forventet med en log Kow på 2,68. Dette forklares i EU RAR (2007) ved, at TCPP omsættes hurtigt i organismen (ud fra data fra *in vivo* og *in vitro* toksikokinetiske studier).

TCPP vurderes derfor at have et lavt potentiale for bioakkumulering i højere organismer.

### 3.3 Naturlig forekomst

Der foreligger ikke informationer om, at TCPP skulle være naturligt forekommende i vandmiljøet.

## 4 Giftighedsdata

### 4.1 Giftighed over for vandlevende organismer

Udkastet til EU's risikovurderingsrapport opsummerer giftigheden af TCPP over for alger, krebsdyr og fisk (EU RAR 2007). Der er ikke identificeret data for saltvandsorganismer. En fuld oversigt over de testede arter, effektkoncentrationer og referencer til videnskabelige publikationer findes i bilag A. De laveste effektkoncentrationer, der af EU er vurderet som troværdige og relevante (Klimisch code 1 eller 2), er gengivet i tabel 4.1. Det skal hertil nævnes, at der findes en EC<sub>50</sub> værdi på 63 mg/L for *D. magna*, som ikke er kvalitetssikret af EU. Ud fra disse informationer, ser det ud til, at ingen af de testede systematiske grupper (alger, krebsdyr og fisk) skiller sig ud i forhold til at være særligt følsomme over for giftigheden af TCPP i korttidsforsøg. Det er i EU besluttet ikke at klassificere TCPP som farligt for miljøet.

Tabel 4.1. De laveste troværdige effektkoncentrationer for akvatiske organismer

Akut giftighed for alger	72 t, E <sub>r</sub> C <sub>50</sub>	82 mg/L
Akut giftighed for krebsdyr	48 t, EC <sub>50</sub>	131 mg/L
Akut giftighed for fisk	96 t, LC <sub>50</sub>	51 mg/L
Kronisk giftighed for alger	72 t, E <sub>r</sub> C <sub>10</sub>	42 mg/L
Kronisk giftighed for krebsdyr	21 d, NOEC	32 mg/L

### 4.2 Giftighed over for sedimentlevende organismer

Der er ikke fundet giftighedsdata for sedimentlevende organismer.

### 4.3 Giftighed over for pattedyr og fugle

I EU RAR (2007) anvendes en LOAEL på 52 mg/kg lgsv./dag til risikovurderingen, som er baseret på øget levervægt i hanrotter i forhold til kontrolgruppen (13 ugers testperiode).

### 4.4 Giftighed over for mennesker

TCPP er pt. ikke klassificeret i EU. I EU RAR (2007) foreslås en klassificering som R22 (farlig ved indtagelse). Ud fra data fra strukturelt beslægtede stoffer (TDCP og TCEP) er det også foreslået at klassificere TCPP som Carc kategori 3, R 40 (mulighed for kræftfremkaldende effekt).

TCPP er ikke optaget på EU's liste over potentielt hormonforstyrrende stoffer (EU 2003). Der foreligger dog indikationer på, at TCPP muligvis kan have hormonforstyrrende effekter ud fra dyreforsøg, hvor TCPP kan medføre ændringer i østruscyklus samt reduceret livmodervægt hos rotter. Fra ovennævnte forsøg er fastsat en LOAEL på 98,6 mg/kg lgsv./dag og endepunktet synes derfor at være mindre følsomt end påvirkninger af levervægten, hvor LOAEL er 52 mg/kg lgsv./dag (EU RAR 2007).



# 5 Udledning af vandkvalitetskriterium

## 5.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

Den laveste kroniske effektværdi; en NOEC på 32 mg/L for reproduktion hos *D. magna*, anvendes til fastsættelse af vandkvalitetskriterium for ferskvand. I EU's risikovurdering (EU RAR 2007) anvendes en usikkerhedsfaktor på 50, da der haves kroniske effektværdier for to højere systematiske grupper (alger og krebsdyr). Ifølge TGD'en (EU 2003) bør der anvendes en usikkerhedsfaktor på 100 i dette tilfælde, da der ikke haves kroniske data for fisk, som er den mest følsomme gruppe i korttidstests. I EU risikovurderingsrapporten inddrages QSAR estimater i vurderingen og der argumenteres for at der er meget lille forskel i følsomheden mellem de tre testede systematiske grupper i korttidstests. Derved er det overvejende sandsynligt, at kronisk data fra en fisketest vil medføre en højere PNEC værdi, da usikkerhedsfaktoren derved vil blive nedsat til 10. Af EU RAR (2007) fremgår det:

*Fish were marginally more susceptible to TCPP in the acute tests than the invertebrate, Daphnia magna, and the two species of algae. Given the similarity in acute susceptibility of the three taxa, further testing to determine a threshold concentration for chronic effects in fish could not be justified on animal welfare grounds.*

Fremgangsmåden i udkastet til EU's risikovurderingsrapport følges ved fastsættelse af VKK for TCPP, og der anvendes en usikkerhedsfaktor på 50 på NOEC værdien for *D. magna*. Derved er  $PNEC_{\text{ferskvand}} = 32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} / 50 = 640 \text{ } \mu\text{g/L}$ .

Der er ikke fundet effektdata for saltvandsorganismer. Derfor anvendes NOEC værdien for *D. magna* også til fastsættelse af VKK for saltvand. Der anvendes her en usikkerhedsfaktor på 500 (samme fremgangsmåde som i EU RAR). Dette medfører en  $PNEC_{\text{saltvand}}$  på 64  $\mu\text{g/L}$ .

## 5.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

Den laveste troværdige effektværdi fra korttidstests (96 t,  $LC_{50}$  på 51 mg/L for *Pimephales promelas*) anvendes til fastsættelse af KVKK.

Ifølge EU (2009) anvendes normalt en usikkerhedsfaktor (UF) på 100 til fastsættelse af KVKK. UF kan nedsættes til 10 i tilfælde hvor standardafvigelsen for effektværdier er mindre end faktor 3 eller i tilfælde hvor virkningsmekanismerne er velkendte og der haves data for de mest følsomme systematiske grupper i datasættet. I dette tilfælde er der meget lille forskel i akutte effektværdier mellem de testede grupper. Der forefindes dog kun testdata for tre højere systematiske grupper og der er endvidere meget lille forskel i størrelsen mellem  $L(E)C_{50}$  for akutte effekter og NOEC/ $EC_{10}$  for kroniske effekter. Derfor vælges en UF på 100.

KVKK bliver derved:  $51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} / 100 = 510 \text{ } \mu\text{g/L}$ . Da KVKK er mindre en  $VKK_{\text{ferskvand}}$  anvendes  $VKK_{\text{ferskvand}}$  som korttidskvalitetskriterium.

### 5.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

Ifølge EU RAR (2007) er  $\log K_{oc} = 2,24$  hvorved afskæringskriteriet for fastsættelse af SKK ikke er opfyldt ( $\log K_{oc} \geq 3$ ).

Da der i kommuner/miljøcentre er udtrykt ønske om, at kunne sammenligne monitoringsdata fra sediment med et kvalitetskriterium, udregnes der dog kvalitetskriterier for sediment med ligevægtsfordelingsmodellen (Equilibrium partitioning model, EqP).

$$SKK_{oc} = VKK \times K_{oc}$$

Dette medfører et  $SKK_{oc}$  111 mg/kg for ferskvand og et  $SKK_{oc}$  på 11,1 mg/kg for saltvand.

Det endelige sedimentkriterium udledes ved at multiplicere  $SKK_{oc}$  med fraktionen af organisk kulstof i det pågældende sediment ( $f_{oc}$ ). Hermed er:

$$SKK_{ferskvand} = 111 \text{ mg/kg} \times f_{oc}$$

$$SKK_{saltvand} = 11,1 \text{ mg/kg} \times f_{oc}$$

### 5.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Bioakkumuleringspotentiallet for TCPP vurderes at være lavt. Derved er kriterierne for fastsættelse af BKK ikke opfyldt.

### 5.5 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK)

Det er foreslået i EU's risikovurderingsrapport (EU RAR 2007) at TCPP skal klassificeres som kræftfremkaldende (kategori 3). Ved en sådan klassificering, vil kriterierne være opfyldt for fastsættelse af HKK. Potensen af det kræftfremkaldende potentiale er dog ikke kendt i dette tilfælde, da den foreslåede klassificering er bygget på data fra strukturelt beslægtede stoffer. Det er derfor ikke muligt på nuværende tidspunkt at fastsætte et HKK på baggrund af kræftfremkaldende effekter. På baggrund af manglende ADI/TDI værdi, kan der ikke fastsættes et kriterium for biota.

## 6 Konklusion

Følgende kvalitetskriterier for vandmiljøet er udregnet for TCPP:

Vandkvalitetskriterium	VKK <sub>ferskvand</sub>	640 µg/L
Vandkvalitetskriterium	VKK <sub>saltvand</sub>	64 µg/L
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK <sub>ferskvand</sub>	640 µg/L
Sedimentkriterium	SKK <sub>ferskvand</sub>	111 mg/kg × f <sub>oc</sub>
Sedimentkriterium	SKK <sub>saltvand</sub>	11,1 mg/kg × f <sub>oc</sub>

Kriterierne er opfyldt for at fastsætte et kriterium til beskyttelse af mennesker ved indtagelse af forurenede fisk og skaldyr (foreslået klassificering: R40). Dette kriterium kan dog ikke fastsættes på nuværende tidspunkt, da der ikke foreligger en NOAEL eller TDI/ADI for mennesker i forhold til den mulige kræftfremkaldende effekt.

f<sub>oc</sub> = fraktionen af organisk kulstof i sedimentet (eksempelvis er f<sub>oc</sub> = 0,1 ved organisk kulstofindhold på 10 %). Ved meget lavt kulstofindhold i sedimentet kan andre faktorer være af signifikant betydning for adsorption. Derfor er ovenstående SKK ikke gældende for sedimenttyper med organisk kulstofindhold på under 0,2 %.

## 7 Referencer

EU 2000. Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger af 23. oktober 2000.

EU 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.

EU 2009. Chemicals and the Water Framework Directive: Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Unpublished draft.

EU RAR 2007. European Union Risk Assessment – TCPP (in draft).

[http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK\\_ASSESSMENT/DRAFT/R425\\_0703\\_env.pdf](http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/DRAFT/R425_0703_env.pdf)

IPCS/WHO (1998): Flame Retardants: Tris(Chloropropyl) Phosphate And Tris(2-Chloroethyl) Phosphate. Environmental Health Criteria 209. Geneve.

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc209.htm#PartNumber:9>

Miljøstyrelsen 2004. Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 4, 2004.

OECD 2000. SIDS Initial Assessment Profile for Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate.

<http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECD/SIDS/13674845.pdf>

# Bilag A

## Giftighed overfor vandorganismer (EC<sub>50</sub>, NOEC, EC<sub>x</sub>, PNEC osv.)

### Ferskvandsorganismer

#### Akut giftighed

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi mg/L	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Alger</b>						
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Nej	72 t	E <sub>r</sub> C <sub>50</sub> , vækstrate	82	Desjardins 2004 <sup>1</sup>	1
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Nej	96 t	E <sub>r</sub> C <sub>50</sub> , vækstrate	73	Kroon & Van Ginkel 1992 <sup>1</sup>	3
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Nej	72 t	EC <sub>50</sub> , klorofyl	45	Griebenow 1998 <sup>1</sup>	4
<b>Krebsdyr</b>						
<i>Daphnia magna</i>	Nej	48 t	EC <sub>50</sub>	63	Griebenow 1998 <sup>1</sup>	4
<i>Daphnia magna</i>	Ja	48 t	EC <sub>50</sub>	131	Meeks 1985 <sup>1</sup>	1
<b>Fisk</b>						
<i>Brachydanio rerio</i>	Ja	96 t	LC <sub>50</sub>	56	Kanne 1991 <sup>1</sup>	1
<i>Lepomis macrochirus</i>	Ja	96 t	LC <sub>50</sub>	84	Meeks 1985 <sup>1</sup>	1
<i>Pimephales promelas</i>	Ja	96 t	LC <sub>50</sub>	51	Meeks 1985 <sup>1</sup>	1
<i>Poecilia reticulata</i>	Nej	96 t	LC <sub>50</sub>	30	Griebenow 1998 <sup>1</sup>	4
<i>Oryzias latipes</i>	Nej	96 t	LC <sub>50</sub>	54	MITI 1992 <sup>1</sup>	4

### Ferskvandsorganismer

#### Kronisk giftighed

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi mg/L	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Alger</b>						
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Nej	72 t	E <sub>r</sub> C <sub>10</sub> , vækstrate	42	Desjardins 2004 <sup>1</sup>	1
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Nej	96 t	NOEC, vækstrate	6	Kroon & Van Ginkel 1992 <sup>1</sup>	3
<b>Krebsdyr</b>						
<i>Daphnia magna</i>	Ja	21 d	NOEC, reproduktion	32	Sewell <i>et al.</i> 1995 <sup>1</sup>	1

<sup>1</sup> Citeret fra EU RAR (2007)