



## Memo

<b>Datum</b>	<b>Ons kenmerk</b>	<b>Aantal pagina's</b>
22 oktober 2018	11202236-006-BGS-0001	6
<b>Contactpersoon</b>	<b>Doorkiesnummer</b>	<b>E-mail</b>
Gerlinde Roskam	+31(0)88 335 7150	Gerlinde.Roskam@deltares.nl

**Classificatie**  
(n.v.t.) tot

**Onderwerp**  
Meetresultaten alkylfosfaatesters

---

In 2017 zijn in een memo de toepassing, productiecijfers, het voorkomen, de stofeigenschappen en risico's van alkylfosfaatesters weergegeven<sup>1</sup>. Deze memo met meetgegevens vormt daarop een aanvulling. In Tabel 1 zijn de meetgegevens van de stoffen waarvan meetgegevens beschikbaar zijn weergegeven. De herkomst van de data en verklaring van de informatie in de kolommen is onder de tabel opgenomen.

Er zijn 24 verschillende alkylfosfaatesters, daarvan zijn er 9 gehalogeneerd, en 15 niet. Van de 15 halogeenloze alkylfosfaatesters zijn van 7 stoffen geen meetgegevens beschikbaar. Van de 9 gehalogeneerde alkylfosfaatesters ontbreken van 4 stoffen meetgegevens. Gezien de tonnages waarin deze stoffen volgens REACH in Europa worden geproduceerd of geïmporteerd, oplopend tot 1000-10000 ton/registrant/jaar, lijkt het realistisch om te veronderstellen dat ook een deel van deze stoffen in het oppervlaktewater zal voorkomen.

De PNEC waarden (Predicted No Effect Concentration) zijn overgenomen uit de synthesesetabel (behorende bij Osté et al. (2017)<sup>2</sup>. Vier daarvan (TiBP, TEP, TBEP, TPP (voor toelichting van afkortingen, zie kolom 'Stofnaam' in Tabel 1) zijn afkomstig uit een RIVM-rapport (Verbruggen et al., 2005)<sup>3</sup>; omdat de PNEC's van TiBP en TBEP op basis van acute toxiciteit zijn vastgesteld, is er een assessment factor van 1000 toegepast. De overige PNEC's in de synthesesetabel kunnen op allerlei verschillende organismen zijn vastgesteld waardoor de betrouwbaarheid en onderlinge vergelijkbaarheid varieert.

De P90 waarden van de metingen voor de verschillende datasets komen over het algemeen goed overeen; voor de meeste stoffen liggen deze in oppervlaktewater tussen 0,1 en 1 µg/l (gegevens uit Waterkwaliteitsportaal (WKP) en oppervlaktewater in Brede screening Maas<sup>4</sup>). Vanwege de hoogte van deze concentraties, vragen alkylfosfaatesters aandacht vanuit de drinkwatervoorziening. In het 'Protocol voor monitoring en toetsing drinkwaterbronnen KRW' is namelijk een generieke signaleringswaarde van 0,1 µg/l voor drinkwaterbronnen opgenomen.

---

<sup>1</sup> Derksen, A. en Berbee, R. (2017). Alkylfosfaatesters - samenvatting en vervolgcities (6 juni 2017) (memo themagroep Opkomende stoffen).

<sup>2</sup> Osté, L., Derksen, A., Smit, E., Berbee, R., Ter Laak, T., Van Duijnhoven, N. en Ten Hulscher, D. (2017). Naar een strategie voor opkomende stoffen. Deltares rapport 120099-007.

<sup>3</sup> Verbruggen, E.M.J., Rila, J.P., Traas, T.P., Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. en Posthumus, R. (2005). Environmental Risk Limits for several phosphate esters, with possible application as flame retardant. RIVM-report 601501024/2005.

<sup>4</sup> Verhagen, F.Th., Holsteijn, A. en Schipper, M. (2018). Feitenrapport Brede Screening bestrijdingsmiddelen en opkomende stoffen Maasstroomgebied 2016. Brede Screening Maas 2016. Rapport Royal HaskoningDHV WATBF1729R001D01WM.

Deze waarde is een factor 10 lager dan de grens van 1 µg/l uit de drinkwaterregeling om toenemende concentraties tijdig te signaleren<sup>5</sup>. Zes stoffen zijn door RIWA als indicatorstoffen geselecteerd, deze zijn in Tabel 1 geel gemarkeerd<sup>6</sup>. TBP en TiBP vormen probleemstoffen (concentraties > 1 µg/l) voor de drinkwatervoorziening vanuit de Maas<sup>7</sup>, TiBP daarnaast ook voor een aantal drinkwaterinname locaties in het Rijnstroomgebied<sup>8</sup>. Dunea heeft een ontheffing voor TiBP voor inname tot 3 µg/l; deze concentratie is gebaseerd op het 90-percentiel van de aangetroffen concentraties. TiBP wordt toegepast als anti-schuim-, brandvertragend en oplosmiddel. TBP is opgenomen in de regeling monitoring KRW. Deze stof wordt op een locatie in Wallonië toegepast bij de productie van fosforzuur<sup>3</sup>.

De concentraties in de effluënten (data Brede Screening Maas en Watson database) liggen vaak iets hoger dan in het oppervlaktewater. Het verwijderingsrendement in de RWZI is voor de meeste alkylfosfaten slecht tot matig, veelal minder dan 20%. Een uitzondering vormt TEHP; hiervan wordt 94% verwijderd. TPP (trifenyf fosfaat) is met een lage P90 waarde in de Watson database aanwezig en is niet aangetroffen bij de brede Maas screening van de effluënten, terwijl de P90 in oppervlaktewater de PNEC (en dus MTR) nadert. Dit zou erop kunnen duiden dat voor deze stof andere routes, mogelijk directe emissies, van groter belang zijn.

De grote hoeveelheid meetwaarden onder de rapportagegrens (RG) bemoeilijkt het opmerken van een trend in de concentraties. De enige stof die gedurende meerdere jaren een redelijk aantal metingen boven de rapportagegrens oplevert is tributylfosfaat (TBP). De concentraties bij Brakel en Keizersveer zijn vaak te laag om betrouwbaar te kunnen meten, maar bij Eijsden treedt er tot en met 2016 een lichte daling van de (hoogste) concentraties op, maar deze valt in het niet bij de sterke stijging in 2017. De oorzaak hiervan is niet duidelijk.

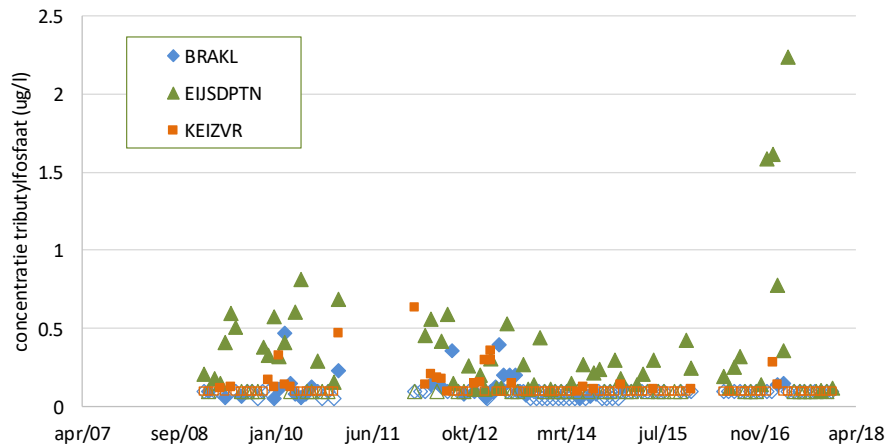
---

<sup>5</sup> Van Leerdam, R.C., Janssen, P.J.C.M., Van der Aa, N.G.F.M. en Versteegh, J.F.M. (2018). Risicobeoordeling 42 opkomende stoffen in oppervlaktewaterbronnen voor drinkwaterbereiding. Probleemstoffen op basis van Protocol monitoring en toetsing drinkwaterbronnen KRW. RIVM Briefrapport 2018-0080.

<sup>6</sup> Hin, J. en Bannink, A.D. (2013). Regio-overstijgende aanvulling gebiedsdossiers Maas

<sup>7</sup> Bannink, A.D. en Van der Ploeg, M. (2018). Jaarrapport 2017. De Maas. RIWA-Maas. ISBN 978-90-6683-170-4.

<sup>8</sup> Stroomberg, G.J., Neefjes, R.E.M., De Jonge, J.A., Bannink, A.D., Van de Haar, G. en Zwamborn, C.C. (2018). Jaarrapport 2018. De Rijn. RIWA-Rijn. ISBN 978-90-6683-168-1.



*Figuur 1 Verloop van de tributylfosfaat concentraties bij Brakel, Eijsden en Keizersveer. De gesloten symbolen geven de meetwaarden boven de rapportagegrens weer, de open symbolen van dezelfde kleur de metingen onder de rapportagegrens.*

Voor de meeste stoffen geldt dat de PNEC-waarde boven de (meest frequent voorkomende) rapportagegrens en de aangetroffen concentraties ligt, maar er zijn een aantal uitzonderingen:

- De PNEC van TEHP kon niet goed worden afgeleid wegens gebrek aan gegevens; de huidige waarde ligt ver onder de rapportagegrens (die nooit wordt overschreden). Hierdoor is het onbekend of deze stof een probleem vormt;
- Tri-isopropylfosfaat is in hoge concentraties aangetroffen tijdens de screening in het kader van het biociden project. Deze stof wordt niet gemonitord en de PNEC is onbekend;
- De P90 waarde voor TPP in oppervlaktewater nadert de PNEC; de hoogst gemeten waarden overschrijden de PNEC. Door het beperkte aantal metingen boven de rapportagegrens, ontbreekt op dit moment inzicht in veranderingen in de concentratie. TPP is in 2013 geselecteerd voor CoRAP (Community Rolling Action Plan) van REACH omdat er niet voldoende gegevens zijn om de hormoonverstorende werking van de stof te beoordelen;
- Tris(2-chloorpropyl)fosfaat is in alle effluentmonsters en een deel van de oppervlaktewatermonsters van de brede screening Maas aangetroffen. Routinematige monitoring en een PNEC ontbreekt.

Conclusies en mogelijke vervolgacties:

Meetgegevens

- Van 11 van de 24 alkylfosfaten zijn geen meetgegevens beschikbaar. Mogelijk kan op basis van informatie uit andere Europese landen (Norman database) een beeld worden verkregen van het voorkomen van deze stoffen. Daarnaast zal een eenmalige brede screening bij Lobith en Eijsden aangevuld met een aantal grote RWZI's een beter beeld opleveren welke stoffen daadwerkelijk in het oppervlaktewater aanwezig zijn. Begin 2019 wordt ook de Watson database geüpdatet; ook daaruit volgt mogelijk aanvullende informatie;
- Voor de meest stoffen geldt dat er onvoldoende meetgegevens boven de rapportagegrens beschikbaar zijn om een ontwikkeling in de concentraties vast te stellen. Van TBP zijn de meeste gegevens beschikbaar; na een daling zijn de concentraties van deze stof bij Eijsden, door onbekende oorzaak, sterk toegenomen in 2017.

PNEC

- Voor de meeste alkylfosfaten liggen de gemeten concentraties duidelijk onder de PNEC. Voor TEHP en TPP is de PNEC lager dan de rapportagegrens, hierdoor kan geen uitspraak worden gedaan over eventuele risico's. Voor TEHP (herziening vanwege gebrek aan gegevens), tri-isopropylfosfaat en Tris(2-chloorpropyl)fosfaat zouden PNEC's moeten worden afgeleid om het risico van de aanwezigheid van deze stoffen in het oppervlaktewater te kunnen beoordelen. Ook de overige PNEC's zijn met wisselende betrouwbaarheid afgeleid. Een update met de nieuwste gegevens, onder andere ten aanzien van mogelijke hormoonverstorende eigenschappen, is wenselijk.

Productie en productieketen

- Het is interessant om na te gaan hoe de geproduceerde tonnages veranderen (navragen bij REACH). De invoer in de vorm van alkylfosfaathoudende producten is hierin niet opgenomen; daarvoor zouden we de beschikking moeten hebben over de wereldwijde productie en toepassing;
- Door in gesprek te gaan met brancheorganisatie Pinfa (Phosphorus, Inorganic and Nitrogen Flame Retardants Association, een sector group binnen Cefic) kan een beeld verkregen worden welke stoffen worden gebruikt, welke functie deze stoffen vervullen, welke routes relevant kunnen zijn voor verschillende stoffen en welke alternatieven in ontwikkeling zijn. Mogelijk bevatten een aantal Noorse studies (die geen onderdeel vormen van deze memo over meetresultaten) een deel van deze gegevens;
- Deze stofgroep kan interessant zijn voor het Kennisimpuls-project 'Ketenverkenner'.

Datum  
5 juni 2018

Kenmerk  
11202236-006-BGS-0001

Aantal pagina's  
6

Tabel 1 Meetresultaten alkylfosfaatesters: 7 alkyl fosfaten, 1 aryl fosfaat en 5 gehalogeneerde fosfaten. Geel gemarkeerd: stoffen die door RIWA als indicatorstoffen zijn geselecteerd.

CAS	Stofnaam	PNEC	Gebruiksvolume volgens ECHA	Brede Screening Maas effluent	P90	Screening RWZI <sup>c</sup>	Watson effluent P90	RWZI rend.	WKP 2009-2017	P90	Maas screening OW <sup>c</sup>	P90 <sup>d</sup>
		µg/l	ton/jaar	# / #>RG (RG) <sup>e</sup>	µg/l	min/med/max	µg/l	%	# / #>RG (RG) <sup>e</sup>	µg/l	# / #>RG (RG) <sup>e</sup>	µg/l
78-40-0	triethyl fosfaat (TEP)	1600 <sup>a</sup>	10000 - 100000	19 / 5 (0,1)	0,512	+ / + / +++		1,9	935 / 169 (0,5)	0,124	348 / 4 (0,5)	1,29
126-71-6	tri-isobutyl fosfaat (TiBP)	11 <sup>a</sup>	1000 - 10000	19 / 18 (0,05)	0,554	+ / +++ / +++	0,24	16	811 / 129 (0,5)	0,332	342 / 11 (0,5)	0,26
126-73-8	tributyl fosfaat (TBP)	10 <sup>b</sup>	1000 - 10000	19 / 7 (0,1)	0,3144	+ / + / +++	0,73	30	4193 / 484 (0,1)	0,384	768 / 121 (0,5)	0,206
78-51-3	tris(2-butoxyethyl) fosfaat (TBEP)	13 <sup>a</sup>	1000 - 10000	19 / 16 (0,2)	1,2	+ / + / +++	2,04	20	518 / 166 (0,05)	0,435	26 / 9 ((0,2)	0,568
512-56-1	trimethyl fosfaat			11 / 0 (0,1)				1,9	34 / 0 (0,1)		12 / 0 (0,1)	
78-42-2	tris(2-ethylhexyl) fosfaat (TEHP)	0,00095	1000 - 10000	11 / 0 (0,1)				94	34 / 0 (0,1)		12 / 0 (0,1)	
513-02-0	tri-isopropylfosfaat					++ / +++ / +++		2,5				
115-86-6	trifenyyl fosfaat (TPP)	0,17 <sup>a</sup>	1000 - 10000	19 / 0 (0,1)		+ / + / +	0,041	61	1824 / 12 (0,05)	0,1479	576 / 11 (0,5)	0,15
13674-84-5	tris(1-chloro-2-propanyl) fosfaat (TCPP)	420	0 - 10	15 / 15 (?)	2,94		2,1	3,4	128 / 114 (0,05)	1	45 / 30 (5)	0,667
115-96-8	tri(2-chloorethyl) fosfaat (TCEP)	4	0 - 10	19 / 17 (0,02)	0,384		0,18	2,1	675 / 47 (0,5)	0,268	190 / 7 (0,5)	0,212
13674-87-8	tris(1,3-dichloorisopropyl) fosfaat (TDCP)	10	1000 - 10000	6 / 0 (0,5)			0,5	17	12 / 0 (0,5)		12 / 0 (0,5)	
137909-40-1	bis(1-chloro-2-propyl)(3-chloro-1-propyl)fosfaat					+ <sup>d</sup>		?				
6145-73-9	Tris(2-chloorpropyl)fosfaat			11 / 11 (?)	0,36						12 / 3 (0,1)	0,82

Datum	Kenmerk	Aantal pagina's
5 juni 2018	11202236-006-BGS-0001	6

<sup>a</sup> De MTR (maximaal toelaatbaar risico) is voor deze stoffen gelijk aan de PNEC, de VR (verwaarloosbaar risico (afgeleid van MTR) is een factor 100 lager.

<sup>b</sup> Voor tributylfosfaat, MAC-MKN 170, JG-MKN 66 en VR 0,66 µg/l.

<sup>c</sup> Bij de screening zijn geen concentraties bepaald. + markeert lage gehalten, ++ gemiddelde en +++ hogere gehalten. Om aan te geven of alle gehalten laag of hoog zijn, is de laagste waarde, de mediane waarde en de hoogste waarde weergegeven.

<sup>d</sup> Bis(1-chloro-2-propyl)(3-chloro-1-propyl)phosphate is slechts één keer aangetroffen in de screening.

<sup>e</sup> Het aantal metingen, het aantal metingen boven de rapportagegrens en (tussen haakjes) de meest voorkomende rapportagegrens.

#### Herkomst van data:

- PNEC: overgenomen uit synthesesetabel (behorende bij Osté et al. (2017)<sup>1</sup>). De PNEC's zijn voor een aantal stoffen gelijk aan de MTR (met een <sup>a</sup> gemarkeerd), voor deze stoffen is het verwaarloosbaar risico (VR) een factor 100 lager dan de MTR. Voor tributyl fosfaat zijn afwijkende normen vastgesteld (bij <sup>b</sup> onder de tabel weergegeven). De normen zijn afkomstig uit het zoekstelsel Risico's van stoffen (<https://rvszoekstelsel.rivm.nl/>);
- ECHA: Bij ECHA (European Chemicals Agency) geregistreerde hoeveelheden (database met stoffen die in een hoeveelheid van minimaal 1 ton in de EU worden geproduceerd of geïmporteerd);
- Screening Maas effluent: Resultaten van effluenten afkomstig uit de brede screening Maas;
- P90: Het 90-percentiel van de meetwaarden **boven de rapportagegrens** (de P90 van alle meetwaarden betreft vaak een rapportagegrens);
- Screening RWZI: analyses die in 2017 zijn uitgevoerd in het kader van het biocidenproject (geen concentratiebepaling, alleen een schatting);
- Watson effluent P90: P90 van data in Watson database (overgenomen uit synthesesetabel);
- RWZI rend.: Geschat verwijderingspercentage (afkomstig uit EPI Suite<sup>9</sup>);
- WKP: Data van het waterkwaliteitsportaal. De data van 2009-2014 zijn overgenomen uit de synthesesetabel (en daar aangevuld met data van RIWA), de jaren 2015-2017 zijn rechtstreeks afkomstig van het WKP;
- Maas screening OW: Resultaten van oppervlaktewater afkomstig uit de brede screening Maas.

#### Bijlage(n)

0

-

<sup>9</sup> US EPA (2012). Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.