

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING  
BLINDERN

0-78097

FORPROSJEKT OM ARYLFOSFATER  
Materialstrømanalyse av miljøfarlige stoffer

26. juni 1979

Saksbehandler : Øivind Tryland

Instituttetsjef : Kjell Baalsrud

# NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80  
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60  
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0-78097
Undernummer:
Løpenummer: 1135
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Forprosjekt om arylfosfater Materialstrømanalyse av miljøfarlige stoffer	Dato: 26. juni 1979
	Prosjektnummer: 0-78097
Forfatter(e):  Øivind Tryland	Faggruppe: Industrieksjonen
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 38

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.): SFT kontrakt nr. 89/78
---	---

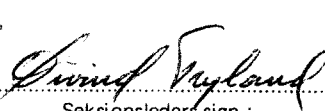
Ekstrakt:

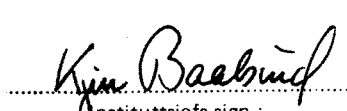
Rapporten er resultatet av et forprosjekt om arylfosfater. Den gir en orientering om import og bruk av slike stoffer i Norge. Arylfosfater er aromatiske fosforsyreestere. Ett av disse stoffene, tri-o-kresylfosfat er meget giftig for mennesker og kan føre til lammelse.

4 emneord, norske:
1. Arylfosfater
2. Materialstrømanalyse
3. Giftighet
4. Forprosjekt

4 emneord, engelske:
1.
2.
3.
4.

  
Prosjektleders sign.:

  
Seksjonsleders sign.:

  
Instituttetsjefs sign.:

ISBN 82-577-0193-9

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG	3
1. INNLEDNING	5
2. ARYLFOSFATER	6
2.1 Kjemiske formler	6
2.2 Egenskaper	8
2.3 Analysemetodikk	11
3. OMSETNING AV ARYLFOSFATER	13
3.1 Import og omsetning	13
3.2 Bruksområder	17
3.3 Orto-isomer i trikresylfosfat	17
3.4 Tekniske data om noen kommersielle arylfosfater	18
3.5 Fremtidig omsetning	18
4. BRUKERE AV ARYLFOSFATER	20
5. ANDRE MULIGE BRUKSOMRÅDER	25
6. GIFTIGHET	27
7. VIDEREFØRING OG ANBEFALINGER	33
8. LITTERATURHENVISNINGER	35
VEDLEGG	37

FIGURER

1. Kjemiske formler for noen arylfosfater	7
2. Foreslått omdannelse av tri-o-kresylfosfat til sykliske fosforsyreestere (Eto et al. 1962)	10
3. Flytskjema for arylfosfater	22

TABELLER

1. Noen fysiske data for arylfosfater	8
2. Omsetning av arylfosfatholdige varer. Importører og leverandører	15
3. Import av arylfosfater	16
4. Noen data om kommersielle arylfosfater	19
5. Registrert forbruk av arylfosfater	21
6. Klassifisering av arylfosfaters toksiske virkninger (Patty, 1963)	27
7. Fysiologisk respons av noen arylfosfater (Patty, 1963)	29

## SAMMENDRAG

Arylfosfater er fosforsyreestere av fenoler og alkylsubstituerte fenoler. Tri-*o*-kresylfosfat som er et av de mest kjente stoffene innenfor denne stoffgruppen er meget giftig og kan føre til lammelse og død ved inntak av store doser. Det er hevdet at 10 - 30 mg av stoffet pr. kg. kroppsvekt vil forårsake lammelse.

Importen av arylfosfater er ifølge dette forprosjektet på ca. 320 tonn/år. Denne mengden er sannsynligvis betraktelig mindre enn den reelle importen. De arylfosfater som importeres i form av halvfabrikata og andre produkter omfattes ikke av undersøkelsene. Trikresylfosfat som omfatter orto, para og meta-isomerer utgjør nær 60 % av importen på 320 tonn/år. Triisopropylfenylfosfat følger deretter med en andel på ca. 36 %. Det resterende utgjøres av trixylenylfosfat, fenyl- og isopropylfenylfosfat, difenyl-oktyl- og difenylkresylfosfat samt ukjente arylfosfater.

Arylfosfatene brukes som flammeretardenter i hydrauliske væsker og mykningsmiddel i kunststoffer. Trikresylfosfat anvendes særlig som tilsetning i maling, lakk og PVC og som brannhemmende tilsetning i hydrauliske oljer. Triisopropylfenylfosfat brukes som flammebegrensende mykner i PVC og som brannresistent hydraulisk væske i smelteverk. Trixylenfosfat brukes også som brannhemmende hydraulisk væske.

Opplysninger om import og forbruk av arylfosfater er basert på svar fra spørreskjema som ble tilsendt alle de kjente importørene (13 firmaer) og til bedrifter som kunne tenkes å bruke arylfosfater. I alt har 27 bedrifter svart at de brukte arylfosfater eller varer som inneholdt arylfosfater, mens 34 bedrifter svarte at de ikke brukte slike stoffer.

Det registrerte forbruk av arylfosfater var betydelig mindre enn de importerte mengder, henholdsvis 170 tonn/år og 320 tonn/år. Differansen på 150 tonn/år mellom import og registrert forbruk betyr at det finnes betydelige mengder arylfosfater blant ukjente brukergrupper. Bruken av trikresylfosfat er dårligst klarlagt, idet importen av trikresylfosfat

er 146 tonn/år større enn det registrerte forbruk. Denne type arylfosfat hører også til gruppen som fortjener størst oppmerksomhet sett fra miljøsynspunkt på grunn av det mulige innhold av tri-orto-kresylfosfat.

Kresylfosfater fremstilles syntetisk av kresoler og fosforoxytriklorid. Produktet vil være en blanding av flere isomerer som er vanskelig å skille fra hverandre. Produsenter av trikresylfosfat hevder at stoffene lages av råvarer som er fri for orto-isomer. I praksis må man imidlertid regne med at trikresylfosfat kan inneholde noe orto-isomer.

Ifølge litteraturen er det tri-o-kresylfosfat som har forårsaket forgiftninger (lammelse) blant mennesker. Virkningene er vanligvis reversible ved inntak av små doser. I alle de alvorlige ulykkene ble stoffet svelget. I de fleste tilfellene har orto-isomeren vært til stede i lave konsentrasjoner.

Ifølge amerikanske kilder er arylfosfater potensielt persistente i vanlig miljø. Bioakkumulering av stoffene anses som mulig. Man har også funnet at arylfosfatholdige hydrauliske væsker er giftige for fisk.

Innenfor rammen av dette forprosjektet var det ikke mulig å klarlegge i detalj i hvilket omfang stoffene brukes i Norge og hvilken helsemessig risiko som er forbundet med håndtering og bruk av stoffene. Materialstrømmene er heller ikke avsluttet da det ikke har vært mulig å klarlegge i hvilket omfang stoffene tilføres jord, luft og vann. Derfor er det pekt på en del områder som bør undersøkes nærmere ved en videreføring av prosjektet.

## 1. INNLEDNING

Statens forurensningstilsyn har gitt NIVA i oppdrag å foreta undersøkelser av stoffgruppen arylfosfater. Prosjektet er et forprosjekt der hensikten er å klarlegge om arylfosfater representerer noe alvorlig helse- og miljøproblem i Norge. For å kunne vurdere dette var det en forutsetning å få samlet inn opplysninger om hvilke mengder som omsettes og fordelingen på de ulike bruksformål.

Noen forbindelser innenfor stoffgruppen arylfosfater, særlig o-isomeren av trikresylfosfat, har toksiske virkninger på nervesystemet. Arylfosfater er derfor utpekt som mulige helse- og miljøfarlige stoffer av U.S.

Environmental Protection Agency TSCA Interagency Testing Committee. Det har resultert i at norske myndigheter vil foreta en materialstrømanalyse av arylfosfater i Norge. Denne stoffgruppen må anses for å være relativt ukjent. Sentralinstitutt for industriell forskning ved cand.real. Ove Høgdaahl har imidlertid gjort visse forundersøkelser som har vært retningsgivende for dette arbeidet.

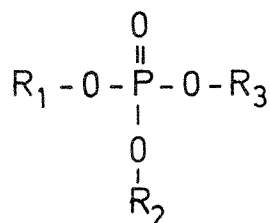
Prosjektet har gått ut på å samle inn opplysninger om arylfosfatholdige varer, import, salg og bruk av slike stoffer. Spørreskjema er sendt til leverandører og mulige brukere av arylfosfater og de innsamlede svar har dannet grunnlaget for denne rapporten.

Rapporten inneholder et kapittel om toksiske virkninger av noen typer arylfosfater på mennesker. Overingeniør Tore Smith ved den miljøtoksikologiske avdeling ved Statens Institutt for Folkehelse har velvilligst lest igjennom dette. Han har også oversatt en del av de medisinske uttrykk fra engelsk til norsk.

## 2. ARYLFOSFATER

### 2.1 Kjemiske formler

Arylfosfater er fosforsyreestere av fenoler og alkylsubstituerte fenoler. Ifølge TSCA Interagency Testing Committee (April 1978) omfatter denne stoffgruppen tri-aryl og blandede alkyl- og arylestere. Den generelle kjemiske formel er:



der minst en av gruppene  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  eller  $\text{R}_3$  må være et arylderivat.

Noen av de viktigste arylfosfater av kommersiell interesse er (jfr. fig.1):

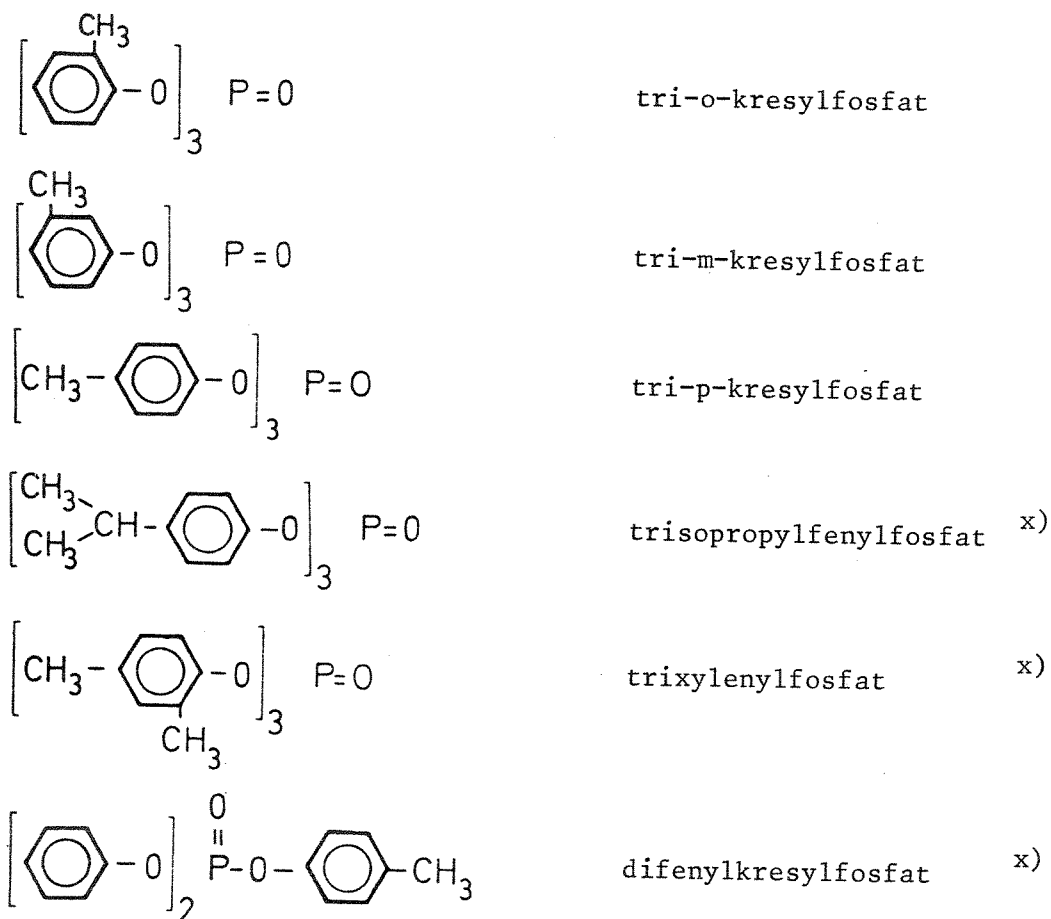
- Trikresylfosfat (TCF) = Tritolylfosfat (TTP)  
Den eksisterer i tre isomere former (orto, meta og para)  
Ortoisomeren er meget toksisk.
- Triisopropylfenylfosfat
- Trixylenylfosfat

Andre arylfosfater som ifølge undersøkelsene ikke brukes i noen særlig grad i Norge er:

Trifenylfosfat  
Difenyloktylfosfat  
Difenylkresylfosfat (DPCF)

Forkortelsene TCF, TTP og DPCF er hentet fra "Forslag til Norsk Standard for Symboler for Plast", jan. 1979. Der nevnes at P brukes som symbol for fosfat i Storbritannia, men forkortelsen TCP kan ikke aksepteres fordi den er et registrert varemerke i Storbritannia. Derfor brukes også forkortelsen TTP (utledet av den kjemiske betegnelse tritolylfosfat).

Figur 1. Kjemiske formler for noen arylfosfater.



x) Kan forekomme i flere isomere former

Kommersiell trikresylfosfat er en blanding av isomerene der den toksiske o-isomerer vanligvis er fjernet så langt som mulig. Ifølge Encyclopedia of Occupational Health and Safety (1976) har også navnet trikresylfosfat vært brukt for en blanding av trifenylfosfat, trikresylfosfat, trixylenylfosfat og trialkylfenylfosfat.

Trikresylfosfat fremstilles av kresoler og fosforoxytriklorid ( $\text{POCl}_3$ ). Kommersiell kresol er normalt en blanding av de tre isomere med et orto (o) innhold som varierer mellom 25 og 40 %, avhengig av kilden. Produktet vil da være en blanding av de tre isomere og som er svært vanskelig å separere. I noen land kreves at kresolen skal maksimalt inneholde 3 %



o-isomer. Trikresylfosfat laget av bare m- og p-kresol har de samme egenskaper som en blanding av alle isomerer. Kostnadene ved å skille ortotrikresylfosfat fra meta (m) og para (p) isomere er visstnok meget store. Derfor hevder produsenter at trikresylfosfat lages av råstoffer som er "fri" for o-kresol.

Xylenol som er en råvare ved fremstilling av trixylenfosfat kan forekomme i flere isomere former. Produktet trixylenylfosfat vil derfor trolig inneholde isomerer hvor metylgruppen forekommer i ortoposisjon i forhold til oksygen som i tri-o-kresylfosfat.

## 2.2 Egenskaper

De fleste arylfosfater er væsker ved vanlig temperatur. Et unntak er tri-fenylfosfat som er et fast stoff (smeltepunkt, ca. 50 °C). Noen fysiske data for arylfosfater er vist i tabell 1. Væskene har høyt kokepunkt. Damptrykket ved vanlige temperaturer er derfor lite. Innånding av damper vil derfor normalt ikke finne sted i noen vesentlig grad ved lave temperaturer.

Tabell 1. Noen fysiske data for arylfosfater.

Arylfosfat	Tri-o-kresyl fosfat	Tri-p-kresyl fosfat 2)	Difenylkresyl fosfat 2)
Smeltepunkt °C	-25-30 1)	- 28	- 40
Kokepunkt °C	420 1)	-	390
Damptrykk mm Hg	10(200°C) 2)	10(265 °C)	5(220 °C)
Tetthet g/cm <sup>3</sup>	1.170 2)	1.165	1.208
Løselighet i vann	liten 2)	litt løselig	uløselig

1) Verschueren (1977)

2) Patty (1963)

Arylfosfatenes reaksjoner med vann spiller en viktig rolle i stoffenes kretsløp i naturen. De fleste fosforforbindelser vil til sist omdannes til ortofosfater ved kjemiske og biologiske prosesser og i disse prosessene er stoffenes reaksjoner med vann, syrer og baser (hydrolyse) særlig viktig.

Arylfosfater hydrolyseres og danner syre og fenoler. Generelt er fosforsyreestere mer utsatt for hydrolyse enn karbonsyreestere. Stabiliteten overfor hydrolyse henger nøye sammen med kjemisk sammensetning av fosforsyreesteren. Normalt er arylfosfater med mange rene fenylgrupper (som trifenylfosfat) sterkere utsatt for hydrolyse enn estere med substituerte fenylgrupper (som triisopropylfenylfosfat).

Triestere av typen  $(RO)_3 PO$  hydrolyseres forholdsvis langsomt sammenlignet med toksiske estere av typen  $(RO)_2 POX$ , der R er alkyl og X er en substituent aromat (Shen og Morgan, 1973). Den siste type forbindelse er bl.a. brukt som insektdrepende middel og nervegass.

Hydrolysen av estere foregår vanligvis i både sur og basisk løsning. Bindingen mellom fosfor og oksygen i trifosfatestere brytes særlig i alkalisk løsning. I sur løsning derimot er det særlig karbon-oksygen bindinger som brytes (Shen og Morgan, 1973). De samme forfattere nevner at oksydasjonsmidler og biologisk aktivitet kan omdanne forbindelser av typen  $\text{>P} = S$  til  $\text{>P} = O$  forbindelser. Det fremgår ikke klart av kilden om dette gjelder arylfosfater.

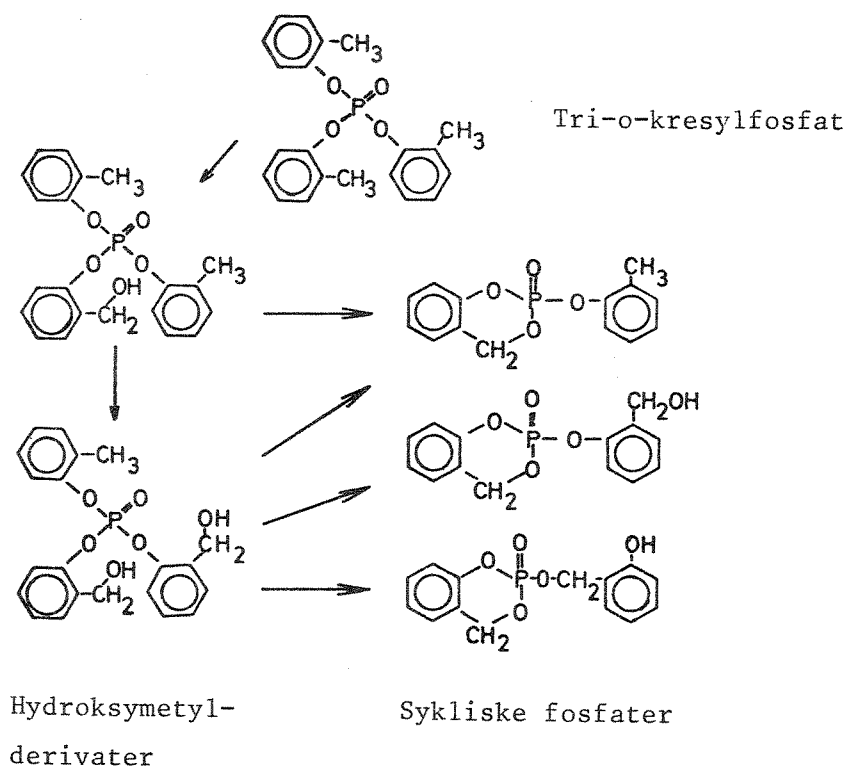
Flotasjonsmidler av typen trikresyldithiofosfat er også estere, men to oksygenatomer i fosfatgruppen er erstattet med svovel. Det er ikke avklart om slike stoffer kan omdannes til arylfosfater.

Fosforsyreestere er biologisk tungt nedbrytbare forbindelser. De bør ikke tilføres avløpsvann. Brukte arylfosfater må destrueres i spesialanlegg (Hübner, 1978). Toksiteten til arylfosfater avhenger av den kjemiske

struktur, og forbindelsene er fra lite til sterkt giftige. Forbindelser med en metylgruppe i orto-posisjon som tri-o-kresylfosfat er særlig giftige overfor nervesystemet og kan føre til lammelse.

Eto et al. (1962) har undersøkt metabolismen av tri-o-kresylfosfat i dyreforsøk (rotter). De foreslår en mekanisme der tri-o-kresylfosfat omdannes til sykliske fosforsyreestere som skissert i figur 2. Slike sykliske forbindelser har sterkt innvirkning på den biologiske aktivitet. Ved andre substituenten enn metyl i ortoposisjon vil ikke disse reaksjoner kunne foregå. For eksempel er ikke o-isopropylfenyl-fosforsyre neurotoksisk (Hübner, 1978).

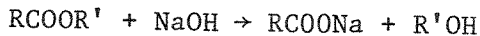
Figur. 2. Foreslått omdannelse av tri-o-kresylfosfat til sykliske fosforsyreestere (Eto et al. 1962).



I TSCA (Toxic Substances Control Act) Interagency Testing Committee's rapport av april 1978 omtales åtte stofftyper, deriblant arylfosfater. Det nevnes at 2 millioner arbeider eksponeres for arylfosfater (det fremgår ikke om det siktes til USA eller hele verden). Anvendelsesområdene ifølge rapporten er mykningsmiddel i polymerer (særlig i PVC) hydrauliske væsker, høytrykks-smøremidler. Produksjonen av arylfosfater er samlet ca. 30 000 t/år. Mengdene trikresylfosfat og trifenylfosfat som produseres er hver for seg større enn ca. 4500 t/år ifølge rapporten. Det meste av produsert mengde arylfosfater vil tilføres omgivelsene. Arylfosfater som finnes i plaststoffer vil normalt utløses forholdsvis langsomt. Stoffene er forholdsvis persistente i miljøet.

### 2.3 Analysemetodikk

Organiske estere reagerer normalt med lut og omdannes da til de respektive syrer og alkoholer, dvs.:



Slike reaksjoner har vært grunnlaget for analyser av estere. Da tilsettes en kjent mengde lut i overskudd og overskuddsmengden bestemmes ved tilbaketitrering med syre.

Når det gjelder arylfosfater fremgår det ikke klart av litteraturen om tilsvarende reaksjoner foregår kvantitativt. Patty (1963) nevner at trifenylfosfat i luft er bestemt ved absorpsjon av stoffet i alkohol og spektrofotometrisk analyse ved 260 nm. Deteksjonsgrensen er ved denne metoden oppgitt til 3.5 mg/m<sup>3</sup> luft. En annen metode går ut på å absorbere luftprøven i alkohol, inndampe til tørrhet og hydrolysere med konsentrert svovelsyre, etterfulgt av kolorimetrisk fosfatanalyse ("molybdenblått-metoden").

Arylfosfater vil trolig best kunne analyseres ved gasskromatografiske metoder. I boken redigert av Keith (1976) har Strachan skrevet om gasskromatografiske analyser av bl.a. trifenylfosfat i vannprøver fra Lake Ontario. Massespektrometer ble også brukt ved identifisering. Resultatene er bemerkelsesverdige, idet man registrerte trifenylfosfat på

alle de 7 prøvetakingsstasjonene om våren, men ikke om høsten. Prøvene var tatt minst 2 km fra land og på 10 m dyp. Prøvevolumet var 10 liter og prøvene ble tatt på spesialvaskede og sterile glassflasker. Strachan nevner at trifenylofosfat kan være utløst fra plast som inneholder trifenylofosfat. Vannprøver ble tatt på samme måte og med tilsvarende utstyr fra Lake Erie, men der registrerte man ikke trifenylofosfat. Innholdet av trifenylofosfat er ikke direkte angitt, men konsentrasjonen av "Phthalates/Plasticizers" var i området 2-20 µg/l for Lake Ontario, 1-6 µg/l for Lake Erie og < 0,1 µg/l for Lake Superior.

I forbindelse med analyse av trimetylofosfater har Fishbein (1972) nevnt at tynnskikt-kromatografi kan benyttes for analyse av organiske fosfatestere. Han har også angitt noen data ( $R_F$ -verdier) for tribenzylfosfat, trifenylofosfat og difenylmetylofosfat.

### 3. OMSETNING AV ARYLFOSFATER

Arylfosfater brukes som brannsikre hydrauliske væsker, tilsetning i hydrauliske oljer og tilsetning i plaststoffer for mykgjøring eller for brannresistens. Dette er hovedbruksområdene, og i undersøkelsene er det tatt sikte på å klarlegge hvilke typer og mengder arylfosfater som omsettes, hvilke varer stoffene inngår i og bruksområder for de enkelte varer. Noen fullstendig oversikt innenfor hvert av disse feltene har ikke vært mulig innenfor rammen av dette forprosjektet.

#### 3.1 Import og omsetning

Arylfosfater produseres ikke i Norge og importeres derfor i ren form eller i form av varer som er tilsatt stoffene. Handelstatistikken gir ingen direkte opplysninger om import av arylfosfater. En del er antagelig inkludert i vareslaget 2919.000: Fosforsyreestere og deres salter samt derivater derav. Statistikken for 1977 viser en import på 129 tonn og en eksport på 2 tonn (Statistisk Sentralbyrå 1977).

Arylfosfater produseres bare av noen ganske få firmaer i verden; Ciba-Geigy i Sveits er kanskje et av de største. Norske firmaer importerer arylfosfater dels fra dette firmaet og dels fra andre utenlandske leverandører. Disse utenlandske firmaene markedsfører varene med sine egne handelsnavn.

Firmaer som importerer og/eller omsetter arylfosfater eller arylfosfat- holdige varer i Norge er:

Erling & Morten Lind A/S	Importør
A/S Norske Esso	"
BP Norge A/S	"
Norsk Olje A/S	Ikke importør
Carl Bøyesen Eftf. A/S	" "
Monsanto Norge A/S	Importør
Norske Fina A/S	"
A/S Norske Shell	"
Ciba-Geigy A/S H.P. Klyve	"

Mobil Oil A/S Norge	Importør
Bayer Kjemi A/S	"
Andersen & Ødegaard A/S	"
Norsk Texaco Oil A/S	"

Spørreskjema ble sendt til disse 13 firmaene og alle har besvart (skjemaet er vist i vedlegg). Det ble spurt etter omsatt mengde arylfosfatholdige varer, hvilke typer og mengder arylfosfater varene inneholdt, bruksformål og fremtidig omsetning. Svarene er samlet i tabell 2. Opplysningene gjelder for årene 1977 og 1978.

Varene som inneholder nær 100 % arylfosfater er:

- Trikresylfosfat (Pliabrac)
- BP Energol SF-D 0301 (=Reolube Hyd 110)
- BP Energol SF-D 46 (= Reolube Hyd 46)
- Norol Hydraulisk Væske HFD (= Hugto Safe 1120)
- Pydraul E
- SFR Fluid
- Reofos
- Reolube
- Mobil Pyrogard 53 T
- Disflamoll DPO og DPK
- Hugto Safe 1120

Importøren av Pydraul og Skydrol har ikke gitt utfyllende opplysninger om innholdet av arylfosfater i varene. I en beskrivelse av varene nevnes at Pydraul C er en blanding av arylfosfat og petroleum. Det samme er antagelig tilfelle for Skydrol 500 B. Begge disse væskene har en del lavere tetthet enn væsker som inneholder nær 100 % arylfosfat (se tabell 4).

I spørreskjemaet ble det ikke spurt direkte etter importerte mengder arylfosfater. De fleste av de nevnte firmaene importerer arylfosfatholdige varer, mens to firmaer kjøper varene fra andre firmaer på listen. Oljeselskapene importerer rene arylfosfater eller ferdigblandede arylfosfatholdige varer. Ett av selskapene har opplyst at arylfosfater tilsettes i olje ved deres raffineri.

Tabell 2. Omsetning av arylfosfatholdige varer. Importører og leverandører.

Symbol for arylfosfatholdig vare	Omsatt varemengde, tonn	År	Arylfosfat i varen		Brukes til
			Type	Kons.	
1A	20	77	Trikresylfosfat	ca. 100 %	Mykner i maling og lakk samt noe i bensin
2A	} 2052	78	Trikresylfosfat	0,5-1 %	Hydrauliske systemer
2B					Smøreoljer til papirmaskin og steamturbiner
2C					
2D					
3A	} 3,2	78	Triisopropylfenylfosfat	99,6 %	Brannresistent
3B				100 %	hydraulisk væske
4A	2	78	Triisopropylfenylfosfat	98 %	Hydraulisk utstyr nær varme, flamme og smeltet metall
5A	0,7	77	Trikresylfosfat	ca. 100 %	Maling og lakk
6A	4,7	77	Arylfosfat	ca. 100 %	Brannresistent
6B	1,0	77	"	< 100 %	hydraulisk væske
6C	10,0	77	Alkyl arylfosfat	"	Hydr. olje for jet-fly
7A	3,0	77	Trikresylfosfat	1 %	Industrismøremiddel
8A	} 234	77	Trikresylfosfat	<100 % 1)	Hydraulikkolje for fly
8B			"	" 2)	Smøreolje for jetmotorer
8C			Triisopropylfenylfosfat	" 3)	Industrismøreoljer
8D			"	" 4)	"
8E			Trixylenylfosfat	ca.100% 5)	Brannhemmende hydr. olje
9A	} 100	77	Triisopropylfenylfosfat	ca. 100 %	Flammebegrensende mykner i PVC og flammeresistent hydr. væske
9B					
10A	10,0	78	Trikresylfosfat	ca. 1 %	Luftverktøyolje
10B	2,0	77	Fenylfosfater og isopropylfenylfosfat	100 %	Brannresistent hydr. olje
11A	} 0,7	78	Difenylkresylfosfat	ca. 100 %	Myknere til PVC
11B			Difenylkresylfosfat	ca. 100 %	
12A	9,0	77	Triisopropylfenylfosfat	98 %	Brannsikker hydr. væske
13A	10 0	78	x)	1,4-1,7 %	Smøreolje, landbruksmaskiner
13B	3,4	78	Trikresylfosfat	1,0 %	Metallbearbeidingsolje mekaniske verksteder
13C	22,0	78	"	0,5 %	Hydraulikkolje i industri og til dels skip
13D	2,0	78	"	0,5 %	Hydraulikkolje, luftforsvaret

x) Alternativer: 1,4 % kresyldifenylfosfat eller  
1,7 % trikresylfosfater eller  
1,6 % triarylfosfater

1) Tilsvarende 270 kg  
2) " 150 "  
3) " 660 "  
4) " 400 "  
5) " 4000 "



Tre bedrifter som selv bruker arylfosfater importerer arylfosfater direkte fra utlandet.

Den importerte mengde arylfosfater er ikke fullstendig klarlagt med disse undersøkelsene, da det kan være ukjente importfirmaer og andre brukere som importerer arylfosfater for sin egen produksjon. Det tenkes her på væsker som enten inneholder nær 100 % arylfosfat og på oljer som er tilsatt arylfosfater. Import av arylfosfater tilsatt i andre varer som f.eks. plast, maling, hydraulisk utstyr, maskiner m.m. har det ikke vært mulig å kartlegge i dette forprosjektet.

Den antatte importen av arylfosfater regnet som 100 % rene arylfosfater er vist i tabell 3. De tre bedriftene som selv bruker stoffene er også regnet med.

Tabell 3. Import av arylfosfater

Type arylfosfat	Tonn/år	%
Triakresylfosfat	184,2	57,-
Triisopropylfenylfosfat	114,3	36,-
Trixylenylfosfat	4,0	1,2
Fenyl- + isopropylfenylfosfat	2,0	0,6
Difenyl-oktyl- + difenylkresylfosfat	0,7	0,2
Ukjente arylfosfater	15,7	4,8
SUM	320,9	

Undersøkelsene tyder på at omlag 320 tonn arylfosfater er importert pr. år i de siste årene (1977, 1978). Hovedmengden er triakresylfosfater med en andel på omkring 57 % av totalen. Deretter følger triisopropylfenylfosfater med en andel på ca. 36 %. Mengden ukjente arylfosfater tilsvarer nær 5 %.

### 3.2 Bruksområder

Bruksområdene til tre av de mest solgte arylfosfatene er vist nedenfor. Disse opplysninger baserer seg på svarene innhentet fra importører, leverandører og tre bedrifter (brukere):

- Trikresylfosfat : Mykningsmiddel i maling, lakk og PVC. Tilsetning i hydraulisk olje for å minske brannfare.
- Triisopropylfenylfosfat : Flammebegrensende mykner i PVC. Brannresistent hydraulisk væske.
- Trixylenylfosfat : Brannhemmende hydraulisk væske.

Opplysningene fra leverandørene tyder ikke på at trikresylfosfat i ren form anvendes som brannresistent hydraulisk væske. Hovedbruksområdet i Norge synes å være tilsetning i maling, lakk og plast. En leverandør nevner at trikresylfosfat anvendes som tilsetning i bensin for å hindre blyavsetninger. Ett av de nevnte oljeselskapene har opplyst at dette var tilfelle med ett bensinmerke for noen år siden.

Triisopropylfenylfosfat anvendes i nærmest ren form i hydraulisk utstyr som brukes nær varme, flamme og smeltet metall. Stoffet brukes også som mykner og flammebegrensende tilsetning i PVC. Angående trixylenylfosfat nevner leverandøren at det brukes som brannresistent hydraulisk olje.

### 3.3 Orto-isomer i trikresylfosfat

Produsentene/leverandørene av arylfosfater er klar over at orto-tri-kresylfosfat er giftig. Leverandøren av varen 1A (tabell 2) har opplyst at maksimalt innhold av orto-isomeren i trikresylfosfat er på 0,05 %. Et av oljeselskapene har nevnt at den trikresylfosfat som tilsettes oljene ved raffinering har et innhold av orto-isomer på ca. 1 %. Videre har leverandøren av varene 10A og 10B i sitt svar angitt at produktet 10A inneholder maksimalt 1 % orto-isomer og at produktet 10B inneholder mindre enn 50 ppm o-trityllylfosfat (= o-trikresylfosfat). Firmaet hevder at dette er under grensen for påvisbarhet.

### 3.4 Tekniske data om noen kommersielle arylfosfater

Tabell 4 viser noen data for kommersielle arylfosfater som inneholder nær 100 % rene arylfosfater. Opplysningene er hentet fra leverandørens produktbeskrivelser.

Alle varene er væsker ved vanlig temperatur. De har tetthet mellom 1,04 og 1,2 g/cm<sup>3</sup>, og de fleste er tilsatt fargestoffer. Korrosjonsinhibitorer er også vanlig å tilsette væskene som brukes i hydrauliske anlegg.

### 3.5 Fremtidig omsetning

På spørsmål om fremtidig omsetning av arylfosfatholdige varer svarte 7 av firmaene at omsetningen ville være omtrent som nå. To firmaer svarte at de ventet mindre omsetning, mens 3 firmaer mente at omsetningen ville øke.

Enkelte leverandører nevnte at man prøver å finne erstatninger for arylfosfater.

Tabell 4. Noen data om kommersielle arylfosfater

Handelsnavn	Hugto Safe 1120	BP Energol SFD 0301	Mobil Pyrog. 53 T	Pliabrac TTP	Reofos 50	Pydraul		Skydrol 500 B	Disflamol1	
						E-serie	C-serie		DPK	DPO
Tetthet g/cm <sup>3</sup>	1,15	1,12	1,35	1,16		1,09-	1,04-	1,064	1,15-	1,08-
Smeltepunkt °C	-20				-29	1,155	1,05		1,18	1,09
Kokepunkt °C				420	415	260-				
Farge	grønn	grønn	blå	klar		435	grønn			
						blå				

#### 4. BRUKERE AV ARYLFOSFATER

Et spørreskjema ble sendt til 60-70 mulige brukere av arylfosfater eller arylfosfatholdige varer. En kopi av spørreskjema er vist i vedlegg. Bedriftene som fikk tilsendt spørreskjema ble valgt ut på grunnlag av produkter og prosesser, og omfatter antagelig de største enkeltstående brukere av arylfosfater. Det er mottatt svar fra alle disse bedriftene. Spørreskjemaer ble også sendt til North Sea Operators Committee i Stavanger som har videresendt skjemaer til operatørene i Nordsjøen. De fleste av disse operatørene har besvart skjemaet. To av de store selskapene har ikke svart.

I alt har 27 bedrifter svart at de bruker arylfosfater eller varer som inneholder arylfosfater. Tre bedrifter svarte at de visste ikke og 34 bedrifter/firmaer har svart at de ikke brukte slike stoffer.

Det ble spurt etter innkjøpt mengde arylfosfatholdig vare (fortrinnsvis for året 1977). Forbruket kan være noe forskjellig fra varemengde innkjøpt. Det ble antatt at bedriftene enklere kunne oppgi tall for innkjøp enn for forbruk og det ble derfor spurt etter innkjøpt varemengde. Årsforbruk er her satt tilnærmet lik innkjøpt mengde. Det ble ikke spurt om hvordan man blir kvitt arylfosfatholdig avfall, da det ble antatt at en pålitelig beskrivelse av arylfosfatenes videre skjebne ville kreve særskilte undersøkelser. Varene ble kjøpt fra innenlandske firmaer med unntak av tre bedrifter (nevnt i kap. 3) som importerte arylfosfater.

Det totale registrerte forbruk av arylfosfater er vist i tabell 5. Mengden triisopropylfenyfosfat og trikresylfosfat var henholdsvis ca. 125 tonn/år og ca. 38 tonn/år. Andre typer arylfosfater som trixylenylfosfater, fenyfosfater o.a. utgjorde ca. 8,5 tonn/år. De totale mengder rene arylfosfater som man kjenner brukere til var samlet ca. 171 tonn/år.

Tabell 5. Registrert forbruk av arylfosfater.

Type arylfosfat	Mengde, tonn/år
Triisopropylfenylfosfat	124,8 x)
Trikresylfosfat	38,2
Trixylenyl-, triisopropylfenyl- og fenylfosfater, sum	4,5
Arylfosfater, ukjente	3,0
Alkylarylfosfater, ukjente	1,0
Sum	171,5

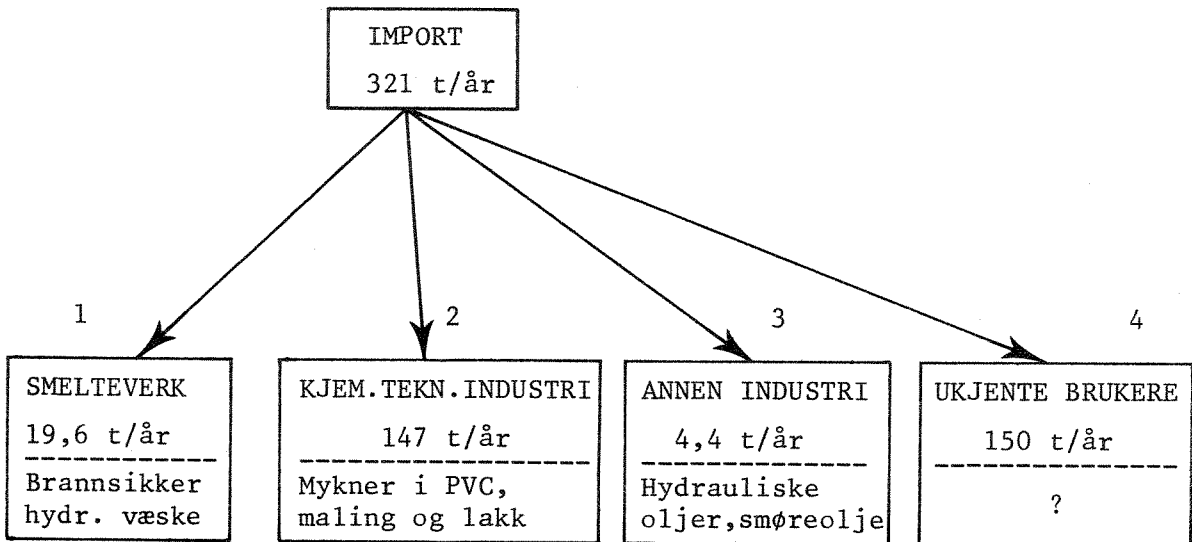
x) Registrert forbruk er ca. 10 tonn større enn importert mengde (tabell 3).

I figur 3 er det registrerte forbruket av arylfosfater fordelt på tre grupper brukere (smelteverk, kjemisk teknisk industri og annen industri). Av en importert mengde på ca. 321 tonn/år brukes omlag 147 tonn innen kjemisk teknisk industri (særlig som tilsetning i plast, maling og lakk). Omkring 20 tonn/år brukes som brannsikker hydraulisk væske i smelteverk, mens ca. 4,4 tonn/år er brukt innen annen industri (mekaniske verksteder o.l.).

Antallet brukere innen gruppene smelteverk, kjemisk teknisk industri og annen industri var henholdsvis 17, 5 og 4.

Trikresylfosfater brukes nesten utelukkende som tilsetning i PVC, maling og lakk. Resten utgjøres av tilsetninger i hydrauliske oljer ved smelteverk. Triisopropylfenylfosfat brukes både innen kjemisk-teknisk industri og smelteverk. Det er særlig denne type arylfosfat som brukes i ren form på brannsikre hydrauliske anlegg, f.eks. på hydrauliske elektrodeheiser.

Figur 3. Flytskjema for arylfosfater



1. Smelteverk:

Triisopropylfenylfosfat	13,2 t/år
Fenyl- + isopropylfenyl- + trixylenylfosfater	4,5 "
Trikesylfosfater	0,9 "
Ukjente arylfosfater	1,0 "
<hr/>	
SUM	19,6 t/år

2. Kjemisk teknisk industri:

Triisopropylfenylfosfat	110,2 t/år
Trikesylfosfat	36,7 "
<hr/>	
SUM	146,9 t/år

3. Annen industri:

Triisopropylfenylfosfat	1,4 t/år
Arylfosfat (ukjent)	2,- "
Alkylarylfosfat (ukjent)	1,- "
<hr/>	
SUM	4,4 t/år

På spørsmål om fremtidig bruk av arylfosfater svarte 4 bedrifter at de ventet en økning av forbruket, mens 14 mente at det ville være som nå. Seks bedrifter trodde at forbruket ville avta.

Enkelte smelteverk har opplyst at de planlegger å ta i bruk en alifatisk organisk ester i stedet for de arylfosfatholdige. Et smelteverk nevner også at den arylfosfatholdige væsken som brukes på elektrodeheis vil bli byttet ut med en vann/glykol væske. Et annet stort smelteverk nevner at de bruker arylfosfater og at disse finnes i rullefilter ("Roll-o-Matic") for ventilasjonsanlegg. Bedriften har ikke oppgitt noe forbruk av arylfosfatholdige væsker, og svarer at man har erstattet flammesikre fosfaterholdige oljer med syntetiske ester-oljer.

Angående behandling av arylfosfatholdig avfall mangler det opplysninger. Ved en bedrift nevnes at hydraulikkoljen (1 % trikresylfosfat) brennes sammen med annen olje på fyringsanlegg. Et smelteverk har opplyst at all spillolje blir tatt vare på i tanker og at smøregrav og vaskehall er forsynt med godkjente samlekummer med spesialduk. Den videre behandlingen av avfallet er det ikke opplyst noe om.

Lekkasje i de hydrauliske anlegg som inneholder rene arylfosfater kan forekomme. Et smelteverk opplyste at en lekkasje på en av ovenenes hydrauliske anlegg i juni 1978 førte til et ekstra forbruk på 1000 liter. Verket har imidlertid ikke opplyst om hvordan man ble kvitt denne spillvæsken.

Importen av arylfosfater er ifølge tabell 3 på ca. 321 t/år, og det totale registrerte forbruk er på ca. 171 t/år. Av dette registrerte forbruk er det ca. 147 t/år som inngår i produkter som plast, maling og lakk. Resten på 24 t/år er arylfosfater i hydrauliske væsker/oljer og smøremidler. Differansen mellom import og registrert forbruk er på ca. 150 t/år. Dette betyr at det finnes betydelige mengder arylfosfater blant ukjente brukergrupper.

Importert mengde trikresylfosfat var ca. 184 t/år (tabell 3). Av denne mengden brukes ca. 37 tonn som mykningsmiddel i plast, maling og lakk, og ca. 1 tonn brukes i smelteverk. Resten på ca. 146 tonn trikresylfosfat brukes til ukjente formål.



Når det gjelder triisopropylfenylfosfat er den registrerte import noe lavere enn registrert forbruk, henholdsvis 114 t/år og 125 t/år. Grunnen til dette kan bl.a. være lagerbeholdninger og at alle opplysninger ikke gjelder samme år. Man kan derved si at brukerne av denne type arylfosfat nærmest er klarlagt.

Av gruppen andre og ukjente arylfosfater var det en import på ca. 22 t/år, mens registrert forbruk var ca. 8,5 t/år. Det er altså en del anvendelser av denne type forbindelser som er ukjent.

Disse tolkningene av de innsamlede opplysninger fra spørreskjemaet tyder på at bruken av trikresylfosfat er dårligst klarlagt. Denne type arylfosfat hører også til gruppen som fortjener størst oppmerksomhet sett fra miljøsynspunkt, på grunn av det mulige innhold av orto-trikresylfosfat.

## 5. ANDRE MULIGE BRUKSOMRÅDER

Luftforsvaret, hæren og marinen bruker antagelig en del arylfosfater i form av brannresistente hydrauliske oljer. Luftforsvarets forsyningskommando har opplyst at de bruker en rekke oljer som inneholder arylfosfater. Oljene leveres av innenlandske firmaer (oljeselskapene). Mengdene arylfosfater som brukes innen forsvaret kan være betydelige.

Når det gjelder oljeproduksjon i Nordsjøen er det ikke funnet noen store brukere. Det er mottatt svar fra 8 operatører og bare 2 av disse nevner at de bruker arylfosfater. Mengdene disse selskapene har oppgitt er også forholdsvis beskjedne. Hvorvidt de innsamlede opplysninger er representative for denne type virksomhet er uvisst. Det kan tenkes at de enkelte operatørene ikke kjenner til de arylfosfatholdige oljer, og en annen mulighet er at firmaer engasjert av operatørene kan være brukere.

Statoil nevner i sitt svar at de bruker arylfosfatholdige hydrauliske oljer til drift av maskineriet ombord på en boreplattform. Det er sannsynlig at tilsvarende oljer brukes på andre boreplattformer i Nordsjøen, selv om det ikke foreligger konkrete opplysninger om det.

Arylfosfater brukes også som tilsetning i smøreoljer for papirmaskiner, landbruksmaskiner, luftverktøy m.m. Når det gjelder landbruksmaskiner har et firma som importerer traktorer svart at arylfosfater var ukjente for dem. Et annet firma som lager gravemaskiner har opplyst at de ikke bruker arylfosfatholdige varer. Et av oljeselskapene har imidlertid opplyst at olje som inneholder arylfosfater brukes på denne type gravemaskiner og på traktorer.

Arylfosfater har vært brukt som brannresistent tilsetning i presenninger, luftkanaler og elektriske kabler. Et firma som lager elektriske kabler har opplyst at de nå ikke bruker arylfosfater. For eksempel brukes arylfosfater i ventilasjonskanaler i gruver og muligens i elektriske anlegg ombord i skip. En importør har opplyst at arylfosfater (difenylykresylfosfat) også brukes i kunstlær.

Mengdene arylfosfater som importeres i form av ferdige varer, f.eks. artikler i plast, er ikke klarlagt, og det er uvisst om arylfosfater i slike varer representerer noe miljøproblem.

## 6. GIFTIGHET

Blant de fosfororganiske forbindelser som tilhører gruppen arylfosfater er det særlig tri-o-kresylfosfat som har forårsaket nervelidelser hos mennesker. Forbindelsen kan føre til permanent lammelse og død ved inntak av store doser. Virkningene er vanligvis reversible ved eksponering av mindre doser. Reaksjonsmekanismen i kroppen er ifølge Patty (1963) ikke fullstendig klarlagt, men det antas at stoffet virker hemmende på cholinesterase. Dette er et enzym som fremmer hydrolyse av cholinestere. Cholin er en sterk base som blant annet finnes i hjernen. Dens acetyler (acetylcholin) deltar i overføring av nerveimpulser (Chambers 1971).

Trifenylfosfat fører til omtrent de samme fysiologiske virkninger som tri-o-kresylfosfat. I tabell 6 er noen arylfosfater klassifisert på grunnlag av deres toksiske virkninger. Forfatteren Fassett, D.W. i Patty (1963) nevner at tabellen ikke omfatter alle typer arylfosfater.

Tabell 6. Klassifisering av arylfosfaters toksiske virkninger (Patty, 1963).

Lammelse (paralysis)	Hemming (svak) av cholinesterase	Forholdsvis inerte
Trifenylfosfat Tri-o-kresylfosfat	Trifenylfosfat Tri-o-kresylfosfat	2-etylhexyl- difenylfosfat Tri-p-kresyl fosfat <sup>x)</sup> p-kresyl difenyl fosfat

x) p-isomer fri for o-isomer

Virkningene av orto-trikresylfosfat på mennesker og dyr er undersøkt forholdsvis grundig, for det er dette stoffet som har forårsaket de kjente forgiftningstilfellene. I alle de alvorlige ulykkene ble stoffet svelget og i de fleste tilfellene har orto-isomeren utgjort bare en liten del av væsken man har fått inn i kroppen (Patty, 1963).

Patty (1963) nevner også at minimumsdosen er tri-o-kresylfosfat som skal til for å forårsake lammelse hos mennesker er usikker, men den er estimert til mellom 10 og 30 mg/kg kroppsvekt for voksne.

Fysiologisk respons av trifenyl-, tri-o-kresyl-, tri-p-kresyl- og kresyl-difenylfosfater er vist i tabell 7. Tabellen er hentet fra Patty (1963) og inneholder også data for noen alkylfosfatestere. Det fremgår at tri-o-kresylfosfat har de sterkeste virkninger på sentralnervesystemet.

Sax (1975) har også gitt noen toksikologiske data om tri-o-kresylfosfat og nevner at svelging av arylfosfatholdig væske er den vanligste forgiftningsårsak. I 1930 ble omkring 15000 personer forgiftet i USA og 100 mennesker døde. Årsaken var et alkoholholdig brygg (Jamaica ginger) som var "eldet" med ca. 2 % tri-o-kresylfosfat. Hos de angrepne personer utviklet det seg betennelse av mange nerver på en gang (polyneuritis) og i mange tilfeller forekom degenerering av de perifere motoriske nerver, forhorncellene og pyramidebanene. Sensoriske forandringer ble ikke registrert.

Denne episoden er også beskrevet av Fassett i boken redigert av Patty (1963) og han refererer til originallitteraturen (Smith et al., 1932). Fassett nevner at ved disse forgiftningene i USA fikk 10000-15000 mennesker nerveforstyrrelser i musklene (flaccid paralysis) og en del personer ble varig skadet.

Til tross for at man i lang tid har kjent til de toksiske virkninger av tri-o-kresylfosfat har det ifølge Patty (1963) vært 8-9 epidemier siden 1930. Det mest kjente tilfelle forekom i Marokko i 1959 da en matolje var tilsatt en smøreolje inneholdende tri-o-kresylfosfat. Flere tusen mennesker ble forgiftet og mange fikk varige skader (lammelse).

Av andre forgiftningstilfeller nevner Sax (1975) at det nylig forekom tre tilfeller av polyneuritis. Dette var i en fabrikk i England hvor man produserte tri-o-kresylfosfat. Stoffet ble antagelig innåndet, men noe kunne antagelig også være absorbert gjennom huden. Det nevnes også at de tre arbeiderne ble friske igjen.

Tabell 7. Fysiologisk respons av noen arylfosfater (Patty, 1963)

Compound	Acute LD <sub>50</sub> (approx.)			Central nervous system effects		Cholinesterase changes	Irritant effects
	Species	Route	ml. or g./kg.	Dose and type of effect	Species		
Triisobutyl phosphates <sup>13</sup>	Rat	Oral	3.2-6.4	Same as tri- <i>n</i> -butyl phosphate; no paralysis in survivors No paralysis Delayed deaths; no paralysis Tolerated up to 0.4 g./kg./day in diet for 30 days 2-yr. feeding—rapid loss of weight and death at 5%; retarded growth at 1%; no effects at 0.125%; no paralysis or CNS symptoms No effect No effect Flaccid paralysis; delayed onset; no cholinergic symptoms	Rat	Not reported	Inhalation of 122 p.p.m. X 6 hr—0/3 deaths in rats Moderate skin irritant in guinea pig Not a skin irritant in guinea pig; no irritation in rabbit eye Not a skin irritant in humans
	Rat	I.P.	0.8-1.6				
	Rat	Oral	>25.0				
	Rat	I.P.	6.4-12.8				
Tri-2-ethyl hexyl phosphate <sup>14,15,17</sup>	Rat	Oral	37.0	Cats, rabbits, chickens, dogs, monkeys, calves, and man Flaccid or spastic paralysis; minimum oral paralytic dose in man about 10-30 mg./kg. No paralysis or neurological symptoms with pure ester No paralysis; some dyspnea at high doses	Mouse and rat	Not reported	Not a skin irritant; not absorbed through guinea pig skin
	Rat	I.P.	30.0				
	Mouse	Oral	>12.8				
	Mouse	I.P.	3.2-6.4				
2-Ethylhexyl diphenyl phosphate <sup>17</sup>	Rat	Oral	>24	No effect	Rat	Not reported	Not a skin irritant in humans
	Rat	Oral	>24				
	Rabbit	Skin	>13				
Triphenyl phosphate <sup>16,18</sup>	Rat	Oral	>6.4	Weak inhibition of RBC acetylcholine esterase, but not plasma esterases in man Probably inhibits chiefly pseudocholine esterases <sup>19</sup>	Rat	Not reported	Not a skin irritant; not absorbed through skin appreciably
	Cat	S.C.	0.1-0.2				
	Chicken	Oral	>2.0				
Tri- <i>p</i> -cresyl phosphate <sup>15</sup>	Rat	Oral	3-10	Cats, rabbits, chickens, dogs, monkeys, calves, and man Flaccid or spastic paralysis; minimum oral paralytic dose in man about 10-30 mg./kg. No paralysis or neurological symptoms with pure ester	Rat	Not reported	Not a skin irritant; 0.1-0.4% of dose applied to human skin is absorbed in
	Cat	S.C.	0.1-0.2				
	Chicken	Oral	0.1-0.2				
Cresyl diphenyl phosphate <sup>13</sup>	Rat	Oral	>12.8	No effects on choline esterases <sup>12,12'</sup>	Rat	Not reported	Not a skin irritant; not absorbed through guinea pig skin
	Cat	S.C.	>1.0				
	Chicken	Oral	>2.0				

<sup>a</sup> The compounds described here have uses principally as plasticizers, solvents, and intermediates, NOT as insecticides.

<sup>13</sup> W. B. Deichmann and S. Witherup, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, **88**, 338 (1946). <sup>14</sup> M. I. Smith, *Ntl. Insts. Health Bull.* No. 165, 1936. <sup>15</sup> K. Dubois, Univ. of Chicago, Chicago, personal communication. <sup>16</sup> D. W. Fassett and R. L. Roudabush, *Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, **6**, 525 (1952). <sup>17</sup> Summary Tables of Biol. Tests, **5**, 337 (1953). <sup>18</sup> Summary Tables of Biol. Tests, **6**, 138 (1954). <sup>19</sup> J. C. Sabin and T. N. Hayes, *Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, **6**, 74 (1952). <sup>20</sup> J. F. Treon, F. R. Dutra, and F. P. Cleveland, *Arch. Ind. Hyg. Occupational Med.*, **8**, 170, 268, 281, 284 (1953). <sup>21</sup> W. L. Sutton, C. J. Terhaar, F. A. Miller et al., *A.M.A. Arch. Environmental Health*, **1**, 33 (1960). <sup>22</sup> C. H. Hine, M. K. Dunlap, E. G. Rice, M. M. Coursey, R. M. Gross, and H. H. Anderson, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, **116**, 227 (1956). <sup>23</sup> K. P. Strickland, R. H. S. Thompson, and G. R. Webster, *Biochem. J.*, **62**, 512 (1956). <sup>24</sup> H. C. Hodge and J. H. Sterner, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, **79**, 225 (1943). <sup>25</sup> M. M. Coursey, M. K. Dunlap, and C. H. Hine, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **96**, 673 (1957).

Uansett om inntaket av tri-o-kresylfosfat har foregått ved svelging, innånding, eller opptak gjennom huden, følger vanligvis kvalme, brekninger, oppkastning, diaré og magesmerter. Disse reaksjonene avhenger av mengder inntatt. De er også forbigående, men er etterfulgt av 1 til 3 uker med ømhet i lårmuskler og stivhet i fingrer og tær. Noen få dager senere følger slapphet i tærne og anklene. Etter omtrent en uke til føles slapphet i fingrene og håndleddene. Det er ingen sensoriske forandringer. Bedringen er langsam og graden av restlammelse avhenger av skadeomfanget på nervesystemet ifølge Sax (1975).

De patologiske forandringer ved påvirkning av tri-o-kresylfosfat er velkjente og de er reprodusert i forsøk med katter, kaniner, høner, hunder, aper m.m. Reaksjonsmekanismen er imidlertid ikke fullt ut klarlagt, men stoffet virker antagelig hemmende på cholinesterase. Forsøk med tri-o-kresylfosfat på høner har tydelig vist at hos de forgiftede dyr var det en markert depresjon av pseudocholinesterase i nervevev. (Patty (1963) nevner også at man har trodd at arylfosfater ikke hydrolyseres av kroppen, da det ikke har vært noen økt ekskresjon av fenoler. Mekanismen for tri-o-kresylfosfat foreslått av Eto et al. (1962), se figur 2, skulle imidlertid tilsi økt utskillelse av kresoler.

Til tross for utstrakt bruk av arylfosfater har det vært få forgiftningstilfeller blant arbeidere som håndterer disse stoffene. I Patty (1963) nevnes at arbeidere som produserte arylfosfater (bl.a. tri-o-kresyl- og trifenylfosfat) viste tegn på plasma cholinesterase depresjon, mens man fant ingen sikre tegn på nervemuskulære skader som kunne tilbakeføres til påvirkningen. Stoffene var innåndet og antagelig absorbert gjennom hud. Luftkonsentrasjonen av arylfosfat var mellom 0,2 og 3,4 mg/m<sup>3</sup>.

Et tilfelle av permanent lammelse av en mann som produserte meta- og para-isomerer av trikresylfosfat er beskrevet av Bidstrup og Bonell (1954) og er gjengitt av Patty (1963). I dette tilfellet inneholdt sluttproduktet bare 1 % tri-o-kresylfosfat, mens under fremstillingen var 6-10 % tri-o-kresylfosfat til stede som forurensning. Mannen hadde arbeidet i ca. 5 måneder før han fikk symptomer på appetittmangel (anorexia), kvalme (nausea) og smerter i bena.

Baldrige et al. (1959) undersøkte personer utsatt for triarylfosfater i fly-hydrauliske systemer. Luftkonsentrasjonen var lav, ca. 0,1 ppm og eksponeringen foregikk i tre måneder. Ingen cholinesterase forandringer eller symptomer ble funnet i denne korttidsundersøkelsen. Patty (1963) nevner også en undersøkelse av Carpenter et al. (1959) hvor det ble påvist lammelse, karakteristisk for tri-o-kresylfosfat. I dette tilfellet ble det hevdet av produsenten at o-kresyl - innholdet i råvaren var mindre enn 1,5 %.

De ekstreme forgiftningstilfeller hvor arylfosfater har drept mennesker er forholdsvis sjeldne. Slikt har bare forekommet når store mengder arylfosfater (særlig tri-o-kresylfosfat) er inntatt i løpet av kort tid. Varig lammelse vil ifølge Patty (1963) sannsynligvis bare skje når forholdsvis store doser er inntatt i kort tid, mens mindre doser inntatt over lang tid vanligvis ikke har slike permanente virkninger.

Ved håndtering av arylfosfater må man unngå kontakt med huden. Hvis man får stoffet på seg må man fjerne det så raskt som mulig og vaske med såpe og vann. Innånding av damper, særlig fra varme væsker må man også unngå. Patty (1963) nevner at enhver som i lengre tid har vært eksponert bør gjennomgå omhyggelige medisinske undersøkelser i lang tid for å være sikker på at ingen neurologiske virkninger oppstår.

I litteraturen (Sax, 1975) nevnes også at termisk dekomponering (spalting av molekyler på grunn av høy temperatur) av tri-o-kresylfosfat fører til utvikling av meget giftig røyk eller damp. De helseskadelige forbindelser er da fosforoksyder ( $PO_x$ ). I en eldre referanse, Patty (1963), nevnes at giftigheten til de termiske dekomponeringsprodukter ikke er skikkelig undersøkt.

Giftigheten til mulige dekomponeringsprodukter ved f.eks. forbrenning av arylfosfatholdig avfall er ikke undersøkt videre her. Det er grunn til å anta at gassformige fosforoksyder utvikles ved forbrenning av alle typer arylfosfater, ikke bare fra den neurotoksiske tri-o-kresylfosfat.

Verschuere (1977) har oppgitt terskelverdier (TLV = threshold limit values) for tri-o-kresylfosfat og trifenyfosfat i luft. I USA er disse satt til henholdsvis  $0,1 \text{ mg/m}^3$  og  $3 \text{ mg/m}^3$ .



I litteraturen er det ikke funnet noen opplysninger om trixylenylfosfat og det er ikke klarlagt om denne forbindelsen er neurotoksisk. Den vil antagelig foreligge i flere isomere former med bl.a. metylgruppe i orto- posisjon. Angående triisopropylfenylfosfat nevner Hübner (1978) at para- isomeren ikke er neurotoksisk. Det er ikke funnet noen opplysninger om orto- og meta-isomerer av triisopropylfenylfosfat.

I TSCA rapporten (april 1978) nevnes at arylfosfaters carcinogene virk- ninger ikke er fastlagt. Det samme gjelder mutagene og teratogene forhold. Derimot er de neurotoksiske virkninger av arylfosfater forholdsvis vel- kjent. Komiteen som har skrevet rapporten anbefaler imidlertid at kroniske neurotoksiske effekter bør undersøkes. Når det gjelder miljø- messige virkninger, nevnes at arylfosfater er potensielt persistente i vandig miljø og bioakkumulering anses som mulig. Det er funnet bevis for at arylfosfatholdige hydrauliske væsker er kronisk giftig overfor fisk. På bakgrunn av bl.a. dette har komiteen foreslått at man bør undersøke arylfosfaters kretsløp og deres virkninger på vandige og ikke vandige organismer.

Enkelte leverandører av arylfosfater har vist til toksisitetstester av deres varer. Beskrivelsene er mer eller mindre mangelfulle, f.eks. frem- går det ikke klart hvilke typer arylfosfater som er undersøkt. Det samme gjelder konsentrasjon av arylfosfat i prøvene. Ingen av disse test- rapportene er referert her, for de kan gi et noe misvisende inntrykk av arylfosfatenes toksisitet.

## 7. VIDEREFØRING OG ANBEFALINGER

Innenfor rammen av prosjektet har det ikke vært mulig å klarlegge i hvilket omfang arylfosfater tilføres jord, luft og vann. Materialstrømmen er altså ikke avsluttet. Størsteparten av importert mengde arylfosfater vil til slutt tilføres omgivelsene på en eller annen måte. Stoffene kan på dette siste trinn være noe omdannet på grunn av kjemiske og biologiske prosesser. Spaltningsproduktene er generelt mindre giftige enn utgangsstoffene. En del arylfosfatholdige væsker brennes, i noen tilfeller sammen med fyringsoljer. Ved slik behandling dekomponeres arylfosfater og materialstrømmen avsluttes.

Når det gjelder områder som bør undersøkes nærmere ved en videreføring av prosjektet, pekes det særlig på følgende forhold:

- Klarlegge importen av arylfosfater (kvalitativt og kvantitativt)  
Stoffene importeres som væsker, tilsetninger i oljer og andre smøremidler, plast, maling og lakk m.m. Maskiner og forskjellige typer hydraulisk utstyr kan også inneholde stoffene. Hovedvekten bør legges på trikresylfosfat og særlig orto-isomeren.
- Klarlegge forbruk og faren for eksponering blant mennesker  
Arbeidere innen smelteverk, visse typer plast-, maling- og lakkindustri synes å være blant de mest utsatte. Forbruket av arylfosfater innen de enkelte industityper og andre grupper brukere (bl.a. forsvaret) bør klarlegges grundigere. Undersøkelser av bruksformål og praksis ved håndteringen av arylfosfatene bør også inkluderes for å kunne vurdere farene for eksponering av stoffene. Selv om varene har lavt innhold av arylfosfater bør bruken av slike varer inngå i videre undersøkelser. Man bør også søke etter nye bruksområder for stoffene.
- Avslutning av materialstrømmene  
Det bør foretas en systematisk oppfølging blant brukere av arylfosfater for å avklare hva som gjøres med arylfosfatholdig avfall. Videre bør man undersøke hvor meget som tilføres kommunale fyllplasser i form av fast og flytende avfall.

- Kontakt med produsenter  
En nøyaktig beskrivelse av innholdet i de ulike typer arylfosfater som importeres må kreves av utenlandske produsenter.
  
- Analysemetodikk for arylfosfater  
Stoffene kan analyseres etter kjente metoder, men metoden må tilpasses prøvetype og tilgjengelig utstyr. Man bør bygge opp en kompetanse som muliggjør analyse av bl.a. tri-o-kresylfosfat i oljer, plaststoffer, luft, jord og vann.
  
- Undersøke biokjemisk nedbrytbarhet  
Et utvalg av rene arylfosfater bør undersøkes med hensyn til nedbrytbarhet overfor mikroorganismer i laboratorietester. Testene kan utføres etter standardmetoder hvor man registrerer oksygenopptaket som funksjon av tid. Undersøkelsene bør omfatte analyser av arylfosfat (bl.a. tri-o-kresylfosfat) før og etter testen. Slike tester vil vise om stoffene er persistente eller nedbrytbare i naturen.
  
- Akutt giftighet overfor fisk og alger  
Den akutte giftigheten av arylfosfater bør testes overfor fisk og alger. Slike tester kan også utføres etter rutinemetoder. Man bør bestemme  $LC_{50}$ -verdier (den konsentrasjon som dreper 50% av forsøksdyrene) for de mest brukte arylfosfatene, inklusive tri-o-kresylfosfat. Alger og fisk er valgt da testmetodene er vel innarbeidet for disse typer testorganismer.
  
- Litteraturstudier  
I og med at Environmental Protection Agency (EPA), USA, har tatt med arylfosfater på listen over miljøfarlige stoffer kan man vente at det vil publiseres en del aktuell litteratur om denne stoffgruppen. Litteraturstudier bør derfor være en vesentlig del ved eventuell videreføring av prosjektet.

8. LITTERATURHENVISNINGER

Baldrige, H.D. et al. (Ref. i Patty, 1963). A.M.A. Arch. Ind. Health, 20, 258 (1959).

Chambers Dictionary of Science and Technology, W.& R.Chambers Ltd, London 1971.

Encyclopedia of Occupational Health and Safety, ILO, Geneva, (5. utg.) 1976.

Eto, M. et al. (Ref. i Hübner 1978). Biochem. Pharmacology 11, 337-352 (1962).

Fishbein, L.: Chromatography of Environmental Hazards. Volume I. Carcinogens, mutagens and teratogens. Elsevier Pub. Comp. 1972.

Hübner, J.: Wasserfreie schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten. Mineralöltechnik Heft 6/1978.

Høgdahl, O.: Miljøfarlige stoffer. En vurdering av 9 utvalgte stoffer. Rapport nr. 78 07 03-1, Sentralinstitutt for industriell forskning.

Keith, L.H.: Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water. Ann Arbor Pub. Inc. 1976.

Norges Standardiseringsforbund. Forslag til Norsk Standard for Symboler for Plast. 1979.

~~Patty, F.A.:~~ Industrial Hygiene and Toxicology. Volume III. 1963. *ny utg.*

Sax, N.I.: Dangerous Properties of Industrial Materials. Van Nostrand. Reinhold Comp. 1975.

Shen, C.Y. and Morgan, F.W.: Hydrolysis of Phosphorous Compounds. Kapittel i boken: Environmental Phosphorus Handbook. Redigert av Griffith, E.J. m.fl. John Wiley & Sons, 1973.

Smith, M.I. et al. (ref. i Patty, 1963). Ntl.Insts. Health Bull. No. 160,  
1932.

TSCA Interagency Testing Committee. Second report to the Administrator,  
Environmental Protection Agency. April 1978.

Verschueren, K.: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals.  
Van Nostrand Reinhold Comp., 1977.

RETURNERES:

NIVA  
Boks 333  
Blindern - Oslo 3

0-97/78  
TRY/ALA

- 37 -

SPØRRESKJEMA - ARYLFOSFATER

Navn:

Adresse:

Kontaktperson:

Tlf.:

1. Forhandler De arylfosfater eller varer som inneholder  
arylfosfater                      Ja:                      Nei:

2. Handelsbetegnelse på arylfosfatholdige varer som De forhandler:

3. Omsatt varemengde som inneholder arylfosfater (f.eks. kg/år, 1977)

4. Hvilke typer arylfosfater inneholder varene i pkt. 2 ?

5. Hvilke mengder arylfosfater inneholder varene i pkt. 2 ?

6. Til hvilke formål brukes varene i pkt. 2 ?

7. Antar De at omsetningen av arylfosfater eller varer som inneholder arylfosfater vil øke eller avta i de kommende år ?

8. Andre opplysninger:

Returneres:  
NIVA  
Boks 333  
Blindern, Oslo 3

0-97/78  
TRY/ALA  
22.11.78

- 38 -

SPØRRESKJEMA - ARYLFOSFATER

Navn:

Adresse:

Kontaktperson:

Tlf.:

1. Bruker De arylfosfater eller varer som inneholder arylfosfater ? Ja  Nei

2. Handelsbetegnelse på arylfosfatholdige varer som De benytter:

3. Innkjøpt mengde av arylfosfatholdige varer med handelsbetegnelse gitt i pkt. 2 (f.eks. kg/år, 1977):

4. Fra hvilke(t) firma kjøpte De varene nevnt i pkt. 2 ?

5. Til hvilke formål bruker De varene nevnt i pkt. 2 ?

6. Antar De at forbruket av arylfosfater eller varer som inneholder arylfosfater vil øke eller avta i de kommende år ?

7. Andre opplysninger: