

INERIS : VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE

PHOSPHATE DE TRIBUTYLE – n° CAS : 126-73-8

VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE

Pour le phosphate de tributyle, la valeur pour la protection de la santé humaine via la consommation des produits de la pêche est la plus faible pour l'ensemble des approches considérées.

VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE

EAU DOUCE

Moyenne Annuelle dans l'eau $VGE_{EAU} = 37 \mu\text{g/L}$

fondée sur la valeur pour la protection de la santé humaine via la consommation de produits de la pêche : $VGE_{BIOTE} = 1826 \mu\text{g/kg}_{\text{biota}}$

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau : $MAC = 82 \mu\text{g/L}$

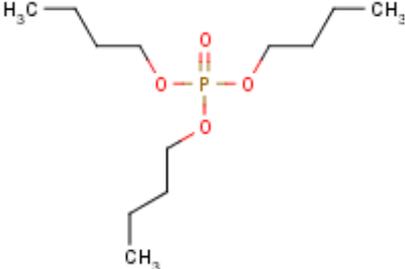
EAU MARINE

Moyenne Annuelle dans l'eau : $VGE_{EAU-MARINE} = 8 \mu\text{g/L}$

Concentration Maximale Acceptable dans l'eau: $MAC_{EAU-MARINE} = 8 \mu\text{g/L}$

Le phosphate de tributyle est utilisé dans l'industrie en tant que retardateur de flamme pour fluide hydraulique et en tant que solvant d'extraction (principalement des métaux) ou de purification (UNEP, 2001).

IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE

Substance chimique	Phosphate de tributyle
Synonymes	Acide Phosphorique Ester de Tributyle TBP Tri-n-butylphosphate
Numéro CAS	126-73-8
Formule moléculaire	$P(OCCCC)(OCCCC)(OCCCC)=O$
Code SMILES	$C_{12}H_{27}O_4P$
Structure moléculaire	

EVALUATIONS EXISTANTES ET INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

Dans le cadre des travaux de l'OCDE réalisés pour les substances produites à fort tonnage (programme HPVC), le phosphate de tributyle a été évalué et le dossier SIDS¹ de la substance est disponible sur le site de l'UNEP (UNEP, 2001). La plupart des données présentées dans cette fiche sont issues de cette évaluation et n'ont donc pas fait l'objet d'une évaluation supplémentaire.

¹ SIDS: Screening Information Data Set. Les dossiers SIDS regroupent le minimum d'informations nécessaires à une évaluation initiale des dangers des substances chimiques existantes. Ces évaluations des dangers sont gérées par l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques).

Evaluations existantes	UNEP (2001). OECD High Production Volume Chemicals Program, Screening Information Dataset for Tributyl phosphate / CAS n° 126-73-8.
Phrases de risque et classification	<i>Annexe I Directive 67/548/CEE (C.E., 1967)</i> Carc.Cat.3 ; R40 Xn ; R22 Xi ; R38 <i>Annexe VI Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E., 2008)</i> Carc. 2 H351 Acute Tox. 4 * H302 Skin Irrit. 2 H315
Effets endocriniens	Le phosphate de tributyle n'est pas cité dans la stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens (E.C., 2004) ni dans le rapport d'étude de la DG ENV sur la mise à jour de la liste prioritaire des perturbateurs endocriniens à faible tonnage (Petersen <i>et al.</i> , 2007).
Critères PBT / POP	La substance n'est pas citée dans les listes PBT/vPvB ² (C.E., 2006) ou POP ³ (PNUE, 2001).
Normes de qualité existantes (ETOX, 2012⁴)	<u>Allemagne :</u> - norme de qualité pour les eaux prélevées destinées à la consommation humaine = 10 µg/L, - critère de qualité pour l'eau douce = 9 µg/L <u>Pays-Bas (Smit et Verbruggen, 2011; Verbruggen <i>et al.</i>, 2005) :</u> - norme de qualité eaux douces (MPC _{fw}) = 66 µg/L - norme de qualité eaux marines (MPC _{sw}) = 6.6 µg/L - norme de qualité sédiments (MPC _{sed}) = 5.4 mg/kg dw - norme de qualité eau potable (MPC _{dw, hh}) = 315 µg/L - MAC eaux douces (MAC _{fw ; eco}) = 170 µg/L - MAC eaux marines (MAC _{sw ; eco}) = 17 µg/L
Mesure de restriction	-
Substance(s) associée(s)	-

² Les PBT sont des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques et les vPvB sont des substances très persistantes et très bioaccumulables. Les critères utilisés pour la classification des PBT sont ceux fixés par l'Annexe XIII du règlement n° 1907/2006 (REACH).

³ Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des substances persistantes (aux dégradations biotiques et abiotiques), fortement bioaccumulables, et qui peuvent être transportées sur de longues distances et être retrouvée de façon ubiquitaire dans l'environnement. Les critères utilisés pour la classification POP sont ceux fixés par l'Annexe 5 de la Convention de Stockholm placée sous l'égide du PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement).

⁴ Les données issues de cette source (<http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>) ne sont données qu'à titre indicatif ; elles n'ont donc pas fait l'objet d'une validation par l'INERIS.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

	Valeurs	Source
Poids moléculaire [g/mol]	266.32	UNEP, 2001
Hydrosolubilité [mg/L]	400 à 20°C 280 à 25°C 250 – 280 à 20°C	UNEP, 2001 HSDB, 2006 Smit et Verbruggen, 2011
Pression de vapeur [Pa]	3.47.10 ⁻⁴ à 25°C 9 à 25°C 0.15 – 1.2 à 25°C 0.8 à 20°C	UNEP, 2001 IPCS, 1991 Smit et Verbruggen, 2011 BUA, 1992
Constante de Henry [Pa.m³/mol]	0.142 0.53 0.0152 (calculé)	UNEP, 2001 BUA, 1992 Smit et Verbruggen, 2011
Log du coefficient de partage Octanol-eau (log Kow)	4 (expérimental) 2.5 – 4.01 (expérimental)	UNEP, 2001 Smit et Verbruggen, 2011
Coefficient d'adsorption (carbone organique) (Koc) [L/kg]	1460 L/kg (expérimental) dans la vase 1188 L/kg (expérimental) dans l'argile 378 L/kg (expérimental) dans le sable log Koc = 3.13 (calculé)	UNEP, 2001 UNEP, 2001 UNEP, 2001 Smit et Verbruggen, 2011
Constante de dissociation (pKa)	Pas d'information disponible.	

COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT**PERSISTANCE**

		Source
Hydrolyse	Aucune dégradation du phosphate de tributyle n'a été enregistrée après 30 jours dans l'eau stérile à un pH 3, 7 et 11. Une réaction d'hydrolyse est attendue en conditions environnementales de par la présence d'un groupe fonctionnel hydrolysable (ester).	UNEP, 2001 HSDB, 2006
Photolyse	Pas d'information disponible.	
Biodégradabilité	89-92% après 28 jours (OCDE 301D et 301E) (boues activées d'origine domestique). La substance est facilement biodégradable. 77-92% après 28 jours (test MITI et test GF).	UNEP, 2001 BUA, 1992

DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT

Selon le modèle de fugacité de Mackay (niveau III) (Mackay et Paterson, 1991), on retrouve le phosphate de tributyle majoritairement dans le compartiment du sol avec 99% et 1% dans le compartiment aquatique (UNEP, 2001). Les valeurs d'entrée du modèle sont : poids moléculaire 266.32 g/mol, solubilité dans l'eau 400 mg/L à 20°C, pression de vapeur $3.47 \cdot 10^{-4}$ Pa à 25°C, log Kow égal à 4 et point de fusion à - 70°C.

		Source
Adsorption	D'après les valeurs de Koc (378-1460 L/kg), la substance semble être adsorbable. L'intervalle de valeurs 378-1460 L/kg est utilisé dans la détermination de la norme de qualité pour les sédiments.	UNEP, 2001
Volatilisation	Le temps de demi-vie du phosphate de tributyle est estimé à 270 jours dans une rivière et à environ 8 ans dans un lac. Au vu de ces résultats et de sa constante de Henry, la substance en solution aqueuse n'aura pas tendance à se volatiliser.	HSDB, 2006
Bioaccumulation/ Biomagnification	BCF = 6-11 (expérimental) pour <i>Carassius auratus</i> en condition statique à 25°C. BCF = 11-49 (expérimental) pour <i>Oryzias latipes</i> en condition statique à 25°C. La substance n'est pas considérée comme bioaccumulable. Un BCF de 49 est utilisé dans la détermination des normes de qualité. Le document guide technique européen pour la dérivation des NQE recommande l'utilisation des valeurs par défaut suivantes pour ce qui est de la prise en compte de la biomagnification : $BMF_1 = BMF_2 = 1$ (E.C., 2011).	UNEP, 2001 IPCS, 1991

ECOTOXICITÉ ET TOXICITÉ

ORGANISMES AQUATIQUES

Dans les tableaux ci-dessous, sont reportés pour chaque taxon uniquement les résultats des tests d'écotoxicité montrant la plus forte sensibilité à la substance. Toutes les données présentées ont fait l'objet d'un examen collectif européen dans le cadre des travaux de l'OCDE réalisés pour les substances produites à fort tonnage (programme HPVC, UNEP, 2001), elles n'ont donc pas fait l'objet de validation supplémentaire.

Ces résultats d'écotoxicité sont principalement exprimés sous forme de NOEC (*No Observed Effect Concentration*), concentration sans effet observé, d'EC₁₀ concentration produisant 10% d'effets et équivalente à la NOEC, ou de EC₅₀, concentration produisant 50% d'effets. Les NOEC sont principalement rattachées à des tests chroniques, qui mesurent l'apparition d'effets sub-létaux à long terme, alors que les EC₅₀ sont plutôt utilisées pour caractériser les effets à court terme.

ECOTOXICITE**ECOTOXICITE AQUATIQUE AIGUË**

Organisme		Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	EC ₅₀ (72 h) (croissance)	2.8	Valide	Verbruggen <i>et al.</i> , 2005
	Milieu marin	Pas d'information disponible				
Invertébrés	Eau douce	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	EC₅₀ (96 h)	1.7	Valide	UNEP, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible				
	Sédiment	Pas d'information disponible				
Poissons	Eau douce	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC ₅₀ (96 h)	4.2	Valide	UNEP, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible				

ECOTOXICITE AQUATIQUE CHRONIQUE

Organisme		Espèce	Critère d'effet	Valeur [mg/L]	Validité	Source
Algues & plantes aquatiques	Eau douce	<i>Scenedesmus subspicatus</i> ,	EC ₁₀ (72 h) (croissance)	0.92	Valide	Verbruggen <i>et al.</i> , 2005
	Milieu marin	Pas d'information disponible				
Invertébrés	Eau douce	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (21 j)	0.87	Valide	UNEP, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible				
	Sédiment	Pas d'information disponible				
Poissons	Eau douce	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC (95 j)	0.82	Valide	UNEP, 2001
	Milieu marin	Pas d'information disponible				

NORMES DE QUALITÉ POUR LA COLONNE D'EAU

Les normes de qualité pour les organismes de la colonne d'eau sont calculées conformément aux recommandations du guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011). Elles sont obtenues en divisant la plus faible valeur de NOEC ou d'EC₅₀ valide par un facteur d'extrapolation (AF, *Assessment Factor*).

La valeur de ce facteur d'extrapolation dépend du nombre et du type de tests pour lesquels des résultats valides sont disponibles. Les règles détaillées pour le choix des facteurs sont données dans le guide technique européen (E.C., 2011).

En ce qui concerne les organismes marins, selon le document guide technique pour la détermination de normes de qualité environnementale (E.C., 2011), la sensibilité des espèces marines à la toxicité des substances organiques peut être considérée comme équivalente à celle des espèces dulçaquicoles, à moins qu'une différence ne soit montrée.

Néanmoins, le facteur d'extrapolation appliqué pour déterminer les normes de qualité pour le milieu marin doit prendre en compte les incertitudes additionnelles telles que la sous-représentation des taxons clés et une diversité d'espèces plus complexe en milieu marin.

- **Moyenne annuelle (AA-QS_{water_eco} et AA-QS_{marine_eco}) :**

Une concentration annuelle moyenne est déterminée pour protéger les organismes de la colonne d'eau d'une possible exposition prolongée.

Pour le phosphate de tributyle, on dispose de données sur trois niveaux trophiques, à la fois en aigu et en chronique. En aigu, les invertébrés sont les plus sensibles alors qu'en chronique se sont les poissons avec une NOEC (95j) à 0,82 mg/L sur *Oncorhynchus mykiss*. Les données aiguës et chroniques disponibles montrent que la variation interspécifique est faible. Conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), la AA-QS_{water_eco} sera déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 10 sur la plus faible NOEC disponible.

$$\begin{aligned} \text{AA-QS}_{\text{water_eco}} &= 0.82 / 10 = 0.082 \text{ mg/L, soit} \\ \text{AA-QS}_{\text{water_eco}} &= 82 \text{ } \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

En ce qui concerne les organismes marins, on dispose des mêmes données valides et aucun taxon marin additionnel n'est représenté. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le compartiment eau douce et conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), la AA-QS_{marine_eco} sera déterminée en appliquant un facteur de sécurité de 100 sur la plus faible NOEC disponible (NOEC (95j) à 0,82 mg/L) déterminée pour *Oncorhynchus mykiss* :

$$\begin{aligned} \text{AA-QS}_{\text{marine_eco}} &= 0.82 / 100 = 0.0082 \text{ mg/L soit} \\ \text{AA-QS}_{\text{marine_eco}} &= 8.2 \text{ } \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

- **Concentration Maximum Acceptable (MAC et MAC_{marine})**

La concentration maximale acceptable est calculée afin de protéger les organismes de la colonne d'eau de possibles effets de pics de concentrations de courtes durées (E.C., 2011).

On dispose de données aiguës sur trois niveaux trophiques. Par défaut, un facteur d'extrapolation de 100 s'applique pour calculer la MAC. Selon le document guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), pour les substances qui n'ont pas de mode d'action spécifique et pour lesquelles les données disponibles montrent que la variation interspécifique est faible, le facteur peut être diminué. Pour le phosphate de tributyle, l'écart-type des valeurs log de L(E)C₅₀ est < 0.5 et cette variation peut être considérée comme faible. Cependant, selon l'Annexe VI Règlement (CE) No 1272/2008 (C.E., 2008), le phosphate de tributyle est classé Carc. 2 H351. En conséquence, le groupe d'expert recommande que le facteur d'extrapolation soit maintenu à 100 pour calculer la MAC, à partir de l'EC₅₀ (96 h) de 1.7 mg/L obtenue sur l'invertébré *Gammarus pseudolimnaeus*.

$$\text{MAC} = 1.7/100 = 0.017 \text{ mg/L, soit } 17 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Pour le milieu marin, les mêmes données aiguës sont disponibles et aucun taxon additionnel marin n'est disponible. Pour les mêmes raisons que sus citées et conformément au guide technique européen pour la détermination des normes de qualité environnementale (E.C., 2011), un facteur d'extrapolation de 1000 est appliqué pour calculer la MAC :

$$\begin{aligned} \text{MAC}_{\text{marine}} &= 1.7 / 1000 = 0,0017 \text{ mg/L, soit} \\ \text{MAC}_{\text{marine}} &= 1.7 \text{ } \mu\text{g/L} \end{aligned}$$

Le guide européen pour la détermination des NQE (E.C., 2011) indique qu'il n'est pas recommandé de préconiser une MAC inférieure à l' AA-QS_{water_eco} et qu'il est préférable, le cas échéant, de fixer MAC = AA-QS_{water_eco}.

De ce fait, on obtient : MAC = AA-QS_{water_eco} = 82 µg/L
 MAC = AA-QS_{marine_eco} = 8.2 µg/L

Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau douce)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{water_eco}]	82	µg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC]	82	µg/L
Proposition de norme de qualité pour les organismes de la colonne d'eau (eau marine)		
Moyenne annuelle [AA-QS _{marine_eco}]	8.2	µg/L
Concentration Maximum Acceptable [MAC _{marine}]	8.2	µg/L

VALEUR GUIDE POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES (QS_{SED} ET QS_{SED-MARIN})

Un seuil de qualité dans le sédiment est nécessaire (i) pour protéger les espèces benthiques et (ii) protéger les autres organismes d'un risque d'empoisonnement secondaire résultant de la consommation de proies provenant du benthos. Les principaux rôles des normes de qualité pour les sédiments sont de :

1. Identifier les sites soumis à un risque de détérioration chimique (la norme sédiment est dépassée)
2. Déclencher des études pour l'évaluation qui peuvent conduire à des études plus poussées et potentiellement à des programmes de mesures
3. Identifier des tendances à long terme de la qualité environnementale (Art. 4 Directive 2000/60/CE) (C.E., 2000).

Aucune information d'écotoxicité pour les organismes benthiques n'a été trouvée dans la littérature.

A défaut, une valeur guide pour le sédiment peut être calculée à partir du modèle de l'équilibre de partage.

Ce modèle suppose que :

- il existe un équilibre entre la fraction de substances adsorbées sur les particules sédimentaires et la fraction de substances dissoutes dans l'eau interstitielle du sédiment,
- la fraction de substances adsorbées sur les particules sédimentaires n'est pas biodisponible pour les organismes et que seule la fraction de substances dissoutes dans l'eau interstitielle est susceptible d'impacter les organismes,
- la sensibilité intrinsèque des organismes benthiques aux toxiques est équivalente à celle des organismes vivant dans la colonne d'eau. Ainsi, la norme de qualité pour la colonne d'eau peut être utilisée pour définir la concentration à ne pas dépasser dans l'eau interstitielle.

Une valeur guide de qualité pour le sédiment peut être alors calculée selon l'équation suivante (E.C., 2011) :

$$QS_{\text{sed wet weight}} [\mu\text{g/kg}] = \frac{K_{\text{sed-eau}}}{\text{RHO}_{\text{sed}}} * AA\text{-}QS_{\text{water_eco}} [\mu\text{g/L}] * 1000$$

Avec :

RHO_{sed} : masse volumique du sédiment en $[kg_{sed}/m^3_{sed}]$. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : $1300 kg/m^3$.

$K_{sed-eau}$: coefficient de partage sédiment/eau en m^3/m^3 . En l'absence d'une valeur exacte, les valeurs génériques proposées par le guide technique européen (E.C., 2011) sont utilisées. Le coefficient est alors calculé selon la formule suivante : $0.8 + 0.025 * Koc$, soit $K_{sed-eau} = 10.25 - 37.3 m^3/m^3$

Ainsi, on obtient:

$$QS_{sed\ wet\ weight} [\mu g/kg] = 646 - 2353 \mu g/kg \text{ (poids humide)}$$

La concentration correspondante en poids sec peut être estimée en tenant compte du facteur de conversion suivant :

$$\frac{RHO_{sed}}{F_{solide_{sed}} * RHO_{solide}} = \frac{1300}{500} = 2.6$$

Avec :

$F_{solide_{sed}}$: fraction volumique en solide dans les sédiments en $[m^3_{solide}/m^3_{susp}]$. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : $0.2 m^3/m^3$.

RHO_{solide} : masse volumique de la partie sèche en $[kg_{solide}/m^3_{solide}]$. En l'absence d'une valeur exacte, la valeur générique proposée par le document guide technique européen (E.C., 2011) est utilisée : $2500 kg/m^3$.

Pour le phosphate de tributyle, la concentration correspondante en poids sec est :

$$QS_{sed\ dry_weight} = QS_{sed\ wet\ weight} * 2.6 = 1681 - 6117 \mu g/kg_{sed\ poids\ sec}$$

Selon la même approche que pour le sédiment d'eau douce, une valeur guide de qualité pour le sédiment marin peut être calculée selon la formule suivante :

$$QS_{sed\ marin\ wet\ weight} [\mu g/kg] = \frac{K_{sed-eau}}{RHO_{sed}} * AA-QS_{marin_eco} [\mu g/L] * 1000$$

Pour le phosphate de tributyle, on obtient :

$$QS_{sed\ marin\ wet\ weight} = 64.6 - 235 \mu g/kg_{poids\ humide}$$

La concentration correspondante en poids sec est alors la suivante:

$$QS_{sed\ marin\ dry\ weight} = 168 - 611 \mu g/kg_{sed\ poids\ sec}$$

Le log Kow de la substance étant inférieur à 5, un facteur additionnel de 10 n'est pas jugé nécessaire.

Il faut rappeler que les incertitudes liées à l'application du modèle de l'équilibre de partage sont importantes. Les sédiments naturels peuvent avoir des propriétés très variables en termes de composition (nature et quantité de matières organiques, composition minéralogique), de granulométrie, de conditions physico-chimiques, de conditions dynamiques (taux de déposition/taux de remise en suspension). Par ailleurs ces propriétés peuvent évoluer dans le temps en fonction notamment des conditions météorologiques et de la morphologie de la masse d'eau. Si bien que le partage entre la fraction de substance adsorbée et la fraction de substance dissoute peut être

extrêmement variable d'un sédiment à un autre et l'hypothèse d'un équilibre entre ces deux fractions ne semble pas très réaliste pour des conditions naturelles.

Par ailleurs, certains organismes benthiques peuvent ingérer les particules sédimentaires, et donc être contaminés par la fraction de substance adsorbée sur ces particules, ce qui n'est pas pris en compte par la méthode.

Proposition de valeur guide pour les organismes benthiques (eau douce)	646	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}} \text{ poids humide}$
	1681	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}} \text{ poids sec}$
Proposition de valeur guide pour les organismes benthiques (eau marine)	64,6	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}} \text{ poids humide}$
	168	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{sed}} \text{ poids sec}$
Conditions particulières	<p>Avec un Koc compris entre 378 et 1460 L/kg et un log Kow de 4, la mise en œuvre d'un seuil pour les organismes benthiques peut être recommandée selon le guide européen (E.C., 2011).</p> <p>Le seuil proposé n'est fondé que sur la méthode du coefficient de partage à l'équilibre : il est calculé à partir de la norme de qualité dans l'eau et du Koc. L'incertitude de cette méthode devrait être prise en compte lors la mise en application du seuil sédiment.</p>	

EMPOISONNEMENT SECONDAIRE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance sur les prédateurs *via* la consommation d'organismes aquatiques contaminés (appelés biota, i.e. poissons ou invertébrés vivant dans la colonne d'eau ou dans les sédiments). Il s'agit donc d'évaluer la toxicité chronique de la substance par la voie d'exposition orale uniquement.

Dans les tableaux ci-dessous, ne sont reportés pour chaque type de test que les résultats permettant d'obtenir les NOEC ou la valeur toxicologique de référence (VTR) les plus protectrices. N'ont été recherchés que des tests sur mammifères ou oiseaux exposés par voie orale (exposition par l'alimentation ou par gavage). Toutes les données présentées ont été validées.

Les résultats de toxicité sont principalement donnés sous forme de doses journalières : NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*), ou LOAEL (*Lowest Observed Adverse Effect Level*). NOAEL et LOAEL sont exprimées en termes de quantité de substance administrée par unité de masse corporelle de l'animal testé, et par jour.

Pour calculer la norme de qualité liée à l'empoisonnement secondaire des prédateurs, il est nécessaire de connaître la concentration de substance dans le biote n'induisant pas d'effets observés pour les prédateurs (exprimée sous forme de NOEC). Il est possible de déduire une NOEC à partir d'une NOAEL grâce à des facteurs de conversion empiriques variables selon les espèces testées. Les facteurs utilisés ici sont ceux recommandés par le guide technique européen (E.C., 2011). Les valeurs de ces facteurs de conversion dépendent de la masse corporelle des animaux et de leur consommation journalière de nourriture. Celles-ci peuvent donc varier d'une façon importante selon le niveau d'activité et le métabolisme de l'animal, la valeur nutritive de sa nourriture, etc. En particulier elles peuvent être très différentes entre un animal élevé en laboratoire et un animal sauvage.

Afin de couvrir ces sources de variabilité, mais aussi pour tenir compte des autres sources de variabilité ou d'incertitude (variabilité inter et intra-espèces, extrapolation du court terme au long terme, etc.) des facteurs d'extrapolation sont nécessaires pour le calcul de la $QS_{\text{biota_sec_pois}}$. Les valeurs recommandées pour ces facteurs d'extrapolation sont données dans le guide technique européen (E.C., 2011). Un facteur d'extrapolation supplémentaire ($AF_{\text{dose-réponse}}$) est utilisé dans le cas où la toxicité a été établie à partir d'une LOAEL plutôt que d'une NOAEL.

ECOTOXICITE POUR LES VERTÉBRÉS TERRESTRES

TOXICITE ORALE POUR LES MAMMIFERES

	Type de test	NOAEL [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Souris Durée : 6 mois Effets sur le poids, l'alimentation et le foie des individus.	500	HSDB, 2006	8.3	4150
Toxicité chronique	Rat Durée : 2 ans Effet(s) : Hyperplasie/ cytotoxicité de la vessie	9 (mâles) 12 (femelles)	Research Triangle Institute, 1992 Cité dans UNEP, 2001	données spécifiques de l'étude	200
Toxicité sur la reproduction	Rat (toxicité maternelle) Durée : 2 ans Diminution du poids de F1 et diminution du poids de l'alimentation de F0	<15	UNEP, 2001	12.5	< 200

TOXICITE ORALE POUR LES OISEAUX

	Type de test	NOAEL/LOAEL [mg/kg _{corporel} /j]	Source	Facteur de conversion	NOEC [mg/kg _{biota}]
Toxicité sub-chronique et/ou chronique	Pas d'information disponible				
Toxicité pour la reproduction	Pas d'information disponible				

NORME DE QUALITÉ EMPOISONNEMENT SECONDAIRE (QS_{BIOTA_SEC POIS})

La norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire (QS_{biota_sec pois}) est calculée conformément aux recommandations du guide technique européen (E.C., 2011). Elle est obtenue en divisant la plus faible valeur de NOEC valide par les facteurs d’extrapolation recommandés du guide (E.C., 2011).

Pour le phosphate de tributyle, la valeur la plus faible de toxicité est la NOAEL < 15 mg/kg_{corporel/j} observée dans l’étude de reproduction de Research Triangle Institute, 1992 cité dans UNEP, 2001. Des effets sur les petits sont observés à une dose toxique chez la mère. Cette étude qui donne une NOAEL « inférieure » à une valeur ne peut être utilisée. On dispose également sur rat d’une étude de 2 ans pour les effets chroniques (et cancérigène) pour laquelle une NOAEL de 9 mg/kg_{corporel/j} (correspondant à une NOEC de 200 mg/kg) a été déterminée chez le mâle. Il est proposé ici de s’appuyer sur cette valeur pour déterminer la norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire. Un facteur de 30 est appliqué sur la valeur de 200 mg/kg car la durée du test retenu sur rat est de 2 ans. On obtient donc :

$$QS_{biota_sec\ pois} = 200 \text{ [mg/kg}_{biota}] / 30 = 6.667 \text{ mg/kg}_{biota} = 6667 \text{ }\mu\text{g/kg}_{biota}$$

Cette valeur de norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire peut être ramenée :

- à une concentration dans l’eau douce selon la formule suivante :

$$QS_{water\ sp} \text{ [}\mu\text{g/L]} = \frac{QS_{biota_sec\ pois} \text{ [}\mu\text{g/kg}_{biota}]}{BCF \text{ [L/kg}_{biota}] * BMF_1}$$

- à une concentration dans l’eau marine selon la formule suivante :

$$QS_{marin\ sp} \text{ [}\mu\text{g/L]} = \frac{QS_{biota_sec\ pois} \text{ [}\mu\text{g/kg}_{biota}]}{BCF \text{ [L/kg}_{biota}] * BMF_1 * BMF_2}$$

Avec :

BCF : facteur de bioconcentration,

BMF₁ : facteur de biomagnification,

BMF₂ : facteur de biomagnification additionnel pour les organismes marins.

Ce calcul tient compte du fait que la substance présente dans l’eau du milieu peut se bioaccumuler dans le biote. Il donne la concentration à ne pas dépasser dans l’eau afin de respecter la valeur de la norme de qualité pour l’empoisonnement secondaire déterminée dans le biote.

La bioaccumulation tient compte à la fois du facteur de bioconcentration (BCF, ratio entre la concentration dans le biote et la concentration dans l’eau) et du facteur de biomagnification (BMF, ratio entre la concentration dans l’organisme du prédateur en bout de chaîne alimentaire, et la concentration dans l’organisme de la proie au début de la chaîne alimentaire). En l’absence de valeurs mesurées pour le BMF, celles-ci peuvent être estimées à partir du BCF selon le guide technique européen (E.C., 2011).

Ce calcul n’est donné qu’à titre indicatif. Il fait en effet l’hypothèse qu’un équilibre a été atteint entre l’eau et le biote, ce qui n’est pas véritablement réaliste dans les conditions du milieu naturel. Par ailleurs il repose sur un facteur de bioaccumulation qui peut varier de façon importante entre les espèces considérées.

Pour le phosphate de tributyle, un BCF de 49 et un BMF₁ = BMF₂ de 1 (cf. E.C., 2011) ont été retenus. On a donc :

$$QS_{water\ sp} = 6667 \text{ [}\mu\text{g/kg}_{biota}] / (49*1) = 136.1 \text{ }\mu\text{g/L}$$

$$QS_{\text{marin sp}} = 6667 [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] / (49 \cdot 1 \cdot 1) = 136.1 \mu\text{g}/\text{L}$$

Proposition de norme de qualité pour l'empoisonnement secondaire des prédateurs	6667	$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	136	$\mu\text{g}/\text{L}$

SANTÉ HUMAINE

Ce chapitre traite de la toxicité chronique induite par la substance sur l'homme soit *via* la consommation d'organismes aquatiques contaminés, soit *via* l'eau de boisson.

Dans les tableaux ci-dessous, ne sont reportés pour chaque type de test que les résultats permettant d'obtenir les NOEC ou la valeur toxicologique de référence (VTR) les plus protectrices. Compte tenu du mode d'exposition envisagée, seuls les tests sur mammifères exposés par voie orale (dans l'alimentation ou par gavage) ont été recherchés.

Toutes les données présentées ont été validées.

Les résultats de toxicité sont principalement donnés sous forme de doses journalières : NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*), ou LOAEL (*Lowest Observed Adverse Effect Level*). NOAEL et LOAEL sont exprimées en termes de quantité de substance administrée par unité de masse corporelle de l'animal testé, et par jour.

TOXICITE

Pour l'évaluation des effets sur la santé humaine, seuls les résultats sur mammifères sont considérés comme pertinents. Contrairement à l'évaluation des effets pour les prédateurs, les effets de type cancérogène ou mutagène sont également pris en compte.

	Type de test	NOAEL [$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$]	Source	Valeur toxicologique de référence (VTR) [$\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$]
Cancérogénèse	Rat Durée : 2 ans Effet(s) : Hyperplasie/ cytotoxicité de la vessie	9 (mâles) 12 (femelles)	Research Triangle Institute, 1992 Cité dans UNEP, 2001	30 ⁽¹⁾ Facteur d'incertitude : 300 Avec : inter-espèces = 10 intra-espèces = 10 effets cancérogènes = 3

(1) Cette VTR a été déterminée par l'INERIS (2008)

	Classement CMR	Source
Cancérogénèse	La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 et fait l'objet d'un classement pour la cancérogénèse, en catégorie 2.	C.E., 2008
Mutagénèse	La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 mais ne fait pas l'objet d'un classement pour la mutagénèse.	C.E., 2008
Toxicité pour la reproduction	La substance est inscrite à l'Annexe VI du règlement (CE) No 1272/2008 mais ne fait pas l'objet d'un classement pour la reproduction.	C.E., 2008

NORME DE QUALITE POUR LA SANTE HUMAINE VIA LA CONSOMMATION DES PRODUITS DE LA PECHE (QS_{BIOTA_HH})

La norme de qualité pour la santé humaine est calculée de la façon suivante (E.C., 2011) :

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0.1 * VTR [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * \text{poids corporel} [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{\text{Cons. Journ. Moy.} [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]}$$

Ce calcul tient compte de :

- un facteur correctif de 10% (soit 0.1) : la VTR donnée ne tient compte en effet que d'une exposition par voie orale, et pour la consommation de produits de la pêche uniquement. Mais la contamination peut aussi se faire par la consommation d'autres sources de nourriture, par la consommation d'eau, et d'autres voies d'exposition sont possibles (inhalation ou contact cutané). Le facteur correctif de 10% (soit 0.1) permet de rendre l'objectif de qualité plus sévère d'un facteur 10 afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.
- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance elle sera considérée égale à 30 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}$ (cf. tableau ci-dessus),
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- Cons. Journ. Moy : une consommation journalière moyenne de produits de la pêche (poissons, mollusques, crustacés) égale à 115 g par jour.

Ce calcul n'est donné qu'à titre indicatif. Il peut être inadapté pour couvrir les risques pour les individus plus sensibles ou plus vulnérables (masse corporelle plus faible, forte consommation de produits de la pêche, voies d'exposition individuelles particulières). Le facteur correctif de 10% n'est donné que par défaut, car la contribution des différentes voies d'exposition varie selon les propriétés de la substance (et en particulier sa distribution entre les différents compartiments de l'environnement), ainsi que selon les populations considérées (travailleurs exposés, exposition pour les consommateurs/utilisateurs, exposition via l'environnement uniquement). L'hypothèse cependant que la consommation des produits de la pêche ne représente pas plus de 10% des apports journalier contribuant à la dose journalière tolérable apporte une certaine marge de sécurité (E.C., 2011).

Pour le phosphate de tributyle, le calcul aboutit à :

$$QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}] = \frac{0.1 * 30 [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{corporel}}/\text{j}] * 70 [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{0.115 [\text{kg}_{\text{biota}}/\text{j}]} = 1826.1 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}$$

Comme pour l'empoisonnement secondaire, la concentration correspondante dans l'eau du milieu peut être estimée en tenant compte de la bioaccumulation de la substance :

- à une concentration dans l'eau douce selon la formule suivante :

$$QS_{\text{water_hh food}} [\mu\text{g}/\text{L}] = \frac{QS_{\text{biota hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}]}{\text{BCF} [\text{L}/\text{kg}_{\text{biota}}] * \text{BMF}_1}$$

- à une concentration dans l'eau marine selon la formule suivante :

$$QS_{\text{marine_hh food}} [\mu\text{g}/\text{L}] = \frac{QS_{\text{biota_hh}} [\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{biota}}]}{\text{BCF} [\text{L}/\text{kg}_{\text{biota}}] * \text{BMF}_1 * \text{BMF}_2}$$

Pour le phosphate de tributyle, on obtient donc :

$$QS_{\text{water_hh food}} = 1826 / (49 * 1) = 37 \mu\text{g}/\text{L}$$

$$QS_{\text{marine_hh food}} = 1826 / (49 * 1 * 1) = 37 \mu\text{g}/\text{L}$$

Proposition de norme de qualité pour la santé humaine via la consommation de produits de la pêche	1826	µg/kg _{biota}
Valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	37	µg/L

NORME DE QUALITE POUR LA SANTE HUMAINE VIA L'EAU DE BOISSON (QS_{DW_HH})

En principe, lorsque des normes de qualité réglementaires dans l'eau de boisson existent, soit dans la Directive 98/83/CE (C.E., 1998), soit déterminées par l'OMS, elles peuvent être adoptées. Les valeurs réglementaires de la Directive 98/83/CE doivent être privilégiées par rapport aux valeurs de l'OMS qui ne sont que de simples recommandations.

Il faut signaler que ces normes réglementaires ne sont pas nécessairement établies sur la base de critères (éco)toxicologiques (par exemple les normes pour les pesticides avaient été établies par rapport à la limite de quantification analytique de l'époque pour ce type de substance, soit 0.1 µg/L).

Pour le phosphate de tributyle, il n'existe aucune norme de qualité réglementaire dans l'eau de boisson fixée par la Directive 98/83/CE ou par l'OMS.

Une valeur seuil pour l'eau de boisson peut être calculée de la façon suivante (E.C., 2011) :

$$QS_{\text{eau brute}} [\mu\text{g/L}] = \frac{0.1 \cdot VTR [\mu\text{g/kg}_{\text{corporel/j}}] \cdot \text{poids corporel} [\text{kg}_{\text{corporel}}]}{\text{Cons.moy.eau} [\text{L/j}]}$$

Ce calcul tient compte de :

- la valeur toxicologique de référence (VTR), correspondant à une dose totale admissible par jour ; pour cette substance elle sera considérée égale à 30 µg/kg_{corporel/j} (Cf.tableau ci-dessus),
- Cons.moy.eau [L/j] : une consommation d'eau moyenne de 2 L par jour,
- un poids corporel moyen de 70 kg,
- un facteur correctif de 10% (soit 0.1) afin de tenir compte de ces autres sources de contamination possibles.

L'eau de boisson est obtenue à partir de l'eau brute du milieu après traitement pour la rendre potable. La fraction éliminée lors du traitement dépend de la technologie utilisée ainsi que des propriétés de la substance.

$$QS_{\text{dw_hh}} [\mu\text{g/L}] = \frac{QS_{\text{eau brute}} [\mu\text{g/L}]}{1 - \text{fraction éliminée}}$$

En l'absence d'information, on considèrera que la fraction éliminée est nulle et le critère pour l'eau de boisson s'appliquera alors à l'eau brute du milieu. Par ailleurs, on rappellera que ce calcul n'est donné qu'à titre indicatif et peut s'avérer inadéquat pour certaines substances et certaines populations.

Pour le phosphate de tributyle, on obtient :

$$QS_{\text{dw_hh}} = \frac{0.1 \cdot 30 \cdot 70}{2 \cdot (1 - 0)} = 105 \mu\text{g/L}$$

Proposition de norme de qualité pour l'eau destinée à l'eau potable	105	µg/L
--	-----	------

SÉLECTION DE LA VALEUR GUIDE ENVIRONNEMENTALE

La VGE est définie à partir de la valeur la plus protectrice parmi tous les compartiments étudiés.

		Valeur	Unité
OBJECTIFS DE PROTECTION INDIVIDUELS			
Organismes aquatiques (eau douce) moyenne annuelle	AA-QS _{water_eco}	82	µg/L
Organismes aquatiques (eau douce) Concentration Maximum Acceptable	MAC	82	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) moyenne annuelle	AA-QS _{marine_eco}	8	µg/L
Organismes aquatiques (eau marine) Concentration Maximum Acceptable	MAC _{marine}	8	µg/L
Empoisonnement secondaire des prédateurs	QS _{biota sec pois}	6667	µg/kg _{biota}
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{water_sp}	136	µg/L
	QS _{marine_sp}	136	µg/L
Santé humaine via la consommation de produits de la pêche	QS _{biota hh}	1826	µg/kg_{biota}
valeur correspondante dans l'eau (douce et marine)	QS _{water hh food}	37	µg/L
	QS _{marine hh food}	37	µg/L
Santé humaine via l'eau destinée à l'eau potable	QS _{dw_hh}	105	µg/L

Pour le phosphate de tributyle, la valeur pour la protection de la santé humaine via la consommation des produits de la pêche est la plus faible pour l'ensemble des approches considérées.

VALEURS GUIDES POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES

Avec un Koc de 378 à 1460 L/kg et un Log Kow de 4, un suivi dans le sédiment peut être recommandée selon le guide européen (E.C., 2011).

Proposition de valeur guide pour les organismes benthiques (eau douce)	646	µg/kg _{sed poids humide}
	1681	µg/kg _{sed poids sec}
Proposition de valeur guide pour les organismes benthiques (eau marine)	64,6	µg/kg _{sed poids humide}
	168	µg/kg _{sed poids sec}

BIBLIOGRAPHIE

- BUA (1992). Tri/Dibutyl phosphate. BUA Report 108. GDCh-Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance, 108. December 1992.
- C.E. (1967). Directive 67/548/CEE du Conseil, du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses. Journal officiel n° 196 du 16/08/1967 p. 0001 - 0098.
- C.E. (1998). Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Journal Officiel L 330/32 du 5.12.1998: 32-54.
- C.E. (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO L 327 du 22.12.2000: 1-86.
- C.E. (2006). Règlement (CE) N° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) N° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) N° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission, JO L 396 du 30.12.2006: p. 1-849.
- C.E. (2008). Règlement (CE) no 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006.
- E.C. (2004). Commission staff working document on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM(1999) 706)). SEC(2004) 1372. European Commission, Brussels
- E.C. (2011). Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27 for the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055.
http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/guidance_documents/tgd-egs_cis-wfd/EN_1.0_&a=d.
- ETOX. (2012). "Datenbank für ökotoxikologische Wirkungsdaten und Qualitätsziele." from <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>.
- HSDB. (2006). "Hazardous Substances Data Bank." from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- IPCS (1991). Environmental Health Criteria 112: Tributyl phosphate. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Genova, EHC 112
- Mackay D. et Paterson S. (1991). "Evaluating the Multimedia Fate of Organic Chemicals: A Level III Fugacity Model." Environ Sci Technol **25**(3): 427-436.
- Petersen G., Rasmussen D. et Gustavson K. (2007). Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. DHI, 53559
- PNUE (2001). Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants: pp 47.
- Research Triangle Institute (1992). Two Generation Study of Dietary TBP in CD Rats. Project No. 60C-4652. Test conducted at the request of the Synthetic Organic Chemical Manufacturers Association, Inc.
- Smit C.E. et Verbruggen E.M.J. (2011). Environmental Risk Limits for ethyl-benzene and tributylphosphate in water. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive. RIVM report 601714019. RIVM, Bilthoven, 601714019
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601714019.pdf>.

UNEP (2001). OECD High Production Volume Chemicals Program, Screening Information Dataset for Tributyl phosphate / CAS n° 126-73-8. UNEP Publications
<http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSEIDS/126-73-8.pdf>.

Verbruggen E.M.J., Rila J.P., Traas T.P., Posthuma-Doodeman C.J.A.M. et Posthumus R. (2005). Environmental Risk Limits for several phosphate esters, with possible application as flame retardants. RIVM report 601501024. RIVM, Bilthoven, 601501024
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501024.pdf>.