

UNITED  
BY OUR  
DIFFERENCE




# RAPPORT

## Litteraturstudie – Zinkdialkyl- och diarylditiofosfat

2012-03-05

Upprättad av: Ann Helén Österås, John Sternbeck  
Granskad: John Sternbeck

Uppdragsnr: 10158949		
Daterad: 2012-03-05	Status: Slutrapport	

## RAPPORT

# Litteraturstudie – Zinkdialkyl- och diarylditiofosfat

### Kund

Naturvårdsverket  
106 48 Stockholm

### Konsult

WSP Environmental  
121 88 Stockholm-Globen  
Besök: Arenavägen 7  
Tel: +46 8 688 60 00  
Fax: +46 8 688 69 22  
WSP Environment & Energy Sweden  
Org nr: 556057-4880  
Styrelsens säte: Stockholm  
[www.wspgroup.se](http://www.wspgroup.se)

### Kontaktpersoner

Uppdragsansvarig: John Sternbeck, 08-688 6319

Ombud: Marie Arnér, 08- 688 6403

Uppdragsnr: 10158949		
Daterad: 2012-03-05	Slutrapport	

## Innehållsförteckning

1	INLEDNING OCH STUDIENS MÅL	3
1.1	ANVÄNDNING	3
1.2	EGENSKAPER	5
1.2.1	<i>Fysikaliska-kemiska egenskaper</i>	5
1.2.2	<i>Ekotoxicitet</i>	6
1.3	TIDIGARE MÄTNINGAR	6
1.4	KAN ÄMNET SCREENAS OCH BÖR DET INGÅ I DEN NATIONELLA SCREENINGEN?	6
2	SLUTSATSER	7
3	REFERENSER	7

## 1 Inledning och studiens mål

Zinkdialkyl- och diarylditiofosfater (ZnDDP) är ämnen som används i stora kvantiteter och som förekommer som additiv i bl.a. smörjolja. Den utbredda småskaliga användningen av hydraulolja, t.ex. i arbetsmaskiner, innebär en viss risk för diffus spridning av detta ämne. Förbränning av spillolja är en annan möjlig spridningsväg till miljön.

Syftet med denna litteraturstudie är att kortfattat beskriva ämnets miljöegenskaper (både fys-kem och ekotoxicitet) samt att bedöma om ämnet kan spridas till miljön. Häri ligger också ett intresse av om ZnDDP skulle kunna mätas i luft och då utgöra en indikator för förbränning av spillolja. Bedömningarna ligger till grund för beslut om screening av detta ämne vore värdefullt.

### 1.1 Användning

Zinkdialkyl- och zinkdiarylditiofosfater (ZnDDP) används i stora volymer som additiv i främst smörjoljor. I Tabell 1 redovisas använda mängder i Sverige år 2009 av de ZnDDP som ingår i uppdraget. För 9 av dessa 20 ämnen finns registrerad användning år 2009 ([www.kemi.se](http://www.kemi.se)). Störst var användningen av zink-O,O-di(C1-14-alkyl)ditiofosfat med 740 ton. För zink(blandade O,O-bis(1,3-demetylbutyl och isoproyl)ditiofosfat, cas-nr. 84605-29-8, var användningen ca 36 ton och det fanns 41 olika produkter registrerade innehållande ämnet. Störst var användningen i produkten motorolja (13,3 ton och 30 produkter). Förutom de ämnen som ingår i uppdraget har även en ytterligare ZnDDP påträffats med stor användning i Sverige, cas.nr. 68784-31-6, som hade en registrerad användning på 102 ton år 2009.

ZnDDP har använts sedan 1930-talet och förekommer i stort sett i samtliga motoroljor som finns på marknaden ([www.kemi.se](http://www.kemi.se)). Förutom motoroljor så används ZnDDP även i hydrauliska pumpar, växlar, kraftöverföringar och vid metallbearbetning. Vanligen utgör

Uppdragsnr: 10158949		
Daterad: 2012-03-05	Slutrapport	

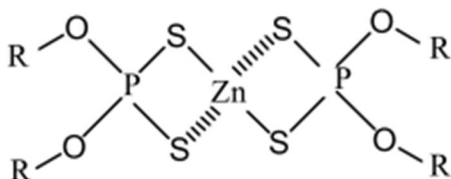
ZnDDP ca 1 % i oljorna. Föreningen verkar genom att skapa ett skyddslager på metallytor vid högre tryck och temperatur, s.k. antinötningsmedel.

**Tabell 1.** Förekomstformer av ZnDDP rapporterade till Kemlis register samt registrerad använd mängd i Sverige år 2009 (Kemli-stat).

Ämne	CAS-nr	Använd mängd (ton)
Zink-O,O-di(C1-14-alkyl)ditiofosfat	68649-42-3	740
Zink(blandade O,O-bis(sek-butyl och isooktyl))ditiofosfat	113706-15-3	150
Zink-O,O-bis(2-etylhexyl)ditiofosfat	4259-15-8	124
Zink-O-(6-metylheptyl)-O-(1-metylpropyl)ditiofosfat	93819-94-4	66
Zink(blandade O,O-bis(1,3-dimetylbutyl och isopropyl)ditiofosfat	84605-29-8	36
Zink-O,O-bis(blandade isobutyl och pentyl)ditiofosfat	68457-79-4	31
Zink-O,O-dibutylditiofosfat	6990-43-8	11
Zink-O,O-diisooktylditiofosfat	28629-66-5	9
Zink-O,O-bis(dodecylfenyl)ditiofosfat	54261-67-5	2,5
Zink-O,O-bis(grenade och raka C3-8-alkyl)ditiofosfater	133628-63-4	0
Zink(blandade O,O-bis(2-etylhexyl och isobutyl och isopropyl)ditiofosfat	85940-28-9	0
Zink-O,O-diisodecylditiofosfat	25103-54-2	0
Zink-O-(2-etylhexyl)-O-(isobutyl)ditiofosfat	26566-95-0	0
Zink-O,O-diisopropylditiofosfat	2929-95-5	0
Zink(blandade hexyl och isopropyl)ditiofosfat	68412-58-8	0
Zink(blandade O-(2-etylhexyl) och O-isopropyl)ditiofosfat	68909-93-3	0
Zink-O,O-dioktylditiofosfat	7059-16-7	0
Zink-O,O-dipentylditiofosfat	7282-31-7	0
Zink-O-(2-metylbutyl)-O-(2-metylpropyl)ditiofosfat	94022-84-1	0
Zink-O-(3-metylbutyl)-O-(2-metylpropyl)ditiofosfat	94022-85-2	0

## 1.2 Egenskaper

ZnDDP är en grupp likartade ämnen som består av alkyl- eller arylsubstituerade ditionofosfater som utgör ligander till  $Zn^{2+}$  i ett komplex (s.k. chelat) (Figur 1).



**Figur 1.** Generell molekylstruktur för ZnDDP.  $R = C_3 - C_{10}$  (linjära och/eller förgrenade) alkyl eller  $C_{12}$  (förgrenad) aryl.

Ämnena bildas vanligen genom en reaktion mellan fosforsulfid och alkoholer av önskad kolvätestruktur för att bilda dialkylditionofosfater ([www.kemi.se](http://www.kemi.se)). Dessa neutraliseras sedan med zinkoxid, varpå ZnDDP bildas.

Zinkdialkyl- och zinkdiarylditionofosfater är antinötningsmedel som har antikorrosiva och antioxidativa egenskaper. ZnDDP verkar genom att skapa ett skyddslager på metallytor vid högre tryck och temperatur ([www.kemi.se](http://www.kemi.se)). Vid ett visst givet tryck och temperatur sönderdelas ämnet och med sin funktionella grupp (fosfor) reagerar det med järnet i metallen. Normalt sönderdelas de vid temperaturer över  $120^{\circ}C$  (HERTG, 2005).

### 1.2.1 Fysikaliska-kemiska egenskaper

De olika ZnDDP har liknande fysikaliska-kemiska egenskaper. De har låg vattenlöslighet, lågt ångtryck, hög viskositet och fördelar sig främst i den hydrofoba fasen (HERTG, 2005). Vattenlösligheten för Zinkdialkyl(C3-C6)ditionofosfat (cas-nr. 84605-29-8) har uppskattats till 0,0158 g/l och ångtrycket till  $1,7 \times 10^{-4}$  Pa.

ZnDDP är stabila och är inte känsliga för hydrolysis. Biodegraderbarheten är  $<10\%$  på 28 dagar. Vid förhöjd temperatur ( $>120^{\circ}C$ ) blir ZnDDP dock instabil och bryts ned (HERTG, 2005).

Med en fugacitetsmodell har man testat hur ZnDDP kan komma att fördela sig i miljön (HERTG, 2005). Ämnena kommer främst att fördelas till fasta matriser. För zinkdialkyl(C3-C6)ditionofosfat (cas-nr. 84605-29-8) har fördelningen uppskattats till följande: jord 97,2 %, sediment 2,2 %, vatten 0,58 %, suspenderat sediment 0,07 %, luft  $7 \times 10^{-4}$  och fisk  $5,5 \times 10^{-3}$ .

Uppdragsnr: 10158949		
Daterad: 2012-03-05	Slutrapport	

### 1.2.2 Ekotoxicitet

ZnDDP är faroklassat som miljöfarligt (N, R 51/53 - Giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön).

De lågmolekylära ämnena (cas.nr. 84605-29-8) med alkylgrupper  $<C_8$  har högst akvatisk toxicitet med  $LC_{50}$  för fisk (96 h) på 1 – 10 mg/l och  $EC_{50}$  för invertebrater och alger på 10-100 mg/l (HERTG, 2005). ZnDPP med alkylgrupper  $\geq C_8$  är relativt mindre toxiskt för akvatiska organismer.

### 1.3 Tidigare mätningar

Inga tidigare mätningar av zinkdialkylditiofosfater i miljön har hittills påträffats. Däremot har nedbrytningsprodukter påträffats. En studie från USA visar att förbränning av spillolja kan utgöra en mycket stor källa till utsläpp av zink (Boughton och Horvath, 2004). En experimentell undersökning av partikelemission från tyngre dieselfordon har också identifierat spår efter ZnDDP (Toner m.fl. 2006). I det fallet undersöktes ultrafina partiklar och det visades att många partiklar innehöll höga halter av fosfor, som hänfördes till just ZnDDP. Av analystekniska skäl kunde man inte detektera zink.

### 1.4 Kan ämnet screenas och bör det ingå i den nationella screeningen?

Frågan har kommit upp om ZnDDP bryts ned vid 120°C, vilket innebär att dessa ämnen inte bör påträffas i större mängder i luft vid förbränning av spillolja utan snarare deras nedbrytningsprodukter.

Arbetsmaskiner som läcker hydraulolja är en annan möjlig spridningsväg till miljön och då främst till mark och grundvatten. Eftersom ZnDDP har en låg vattenlöslighet och lågt ångtryck kommer ämnet vid spill främst att bindas i jord eller sediment, vilket gör att den diffusa spridningen till omgivningen blir låg. Miljöproblemet blir alltså väldigt lokalt just där spillet skett och då främst i fasta faser.

## 2 Slutsatser

Kunskapsläget kring zinkdialkyl- och zinkdiarylditiofosfater har sammanställts och från detta kan följande sammanfattas:

- Ämnena bryts ned vid 120°C vilket innebär att spridning av ursprungssubstanserna från förbränning av spillolja bör vara låg.
- Ämnena har låg vattenlöslighet vilket innebär att de vid punktutsläpp av hydraulolja kommer att bindas upp i fasta matriser såsom jord eller sediment.
- WSP bedömer att ZnDDP inte är en lämplig markörs substans för miljöövervakning av spilloljeförbränning eller spill av hydraulolja.


## 3 Referenser

Boughton B. och Horvath A. (2004) Environmental Assessment of Used Oil Management Methods. Environ. Sci. Technol, 38, 353–358.

Toner S.M., Sodeman D.A. och Prather K.A. (2006) Single Particle Characterization of Ultrafine and Accumulation Mode Particles from Heavy Duty Diesel Vehicles Using Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 3912-3921.

HERTG (2005) Final submission for zink dialkyldithiophosphate category. High production volume (HPV) chemical challenge program. Prepared by The American Chemistry Council Petroleum Additives Panel, Health, Environmental and Regulatory Task Group, April 19, 2005.

WSP Environmental, 2012-03-05



John Sternbeck



Ann Helén Österås