

SEC Briefrapport

**Contra-expertise ten behoeve van de risicobeoordeling
inzake de stof FR-720**

Dr. E.M.J. Verbruggen

14 november 2006

Samenvatting

Uit het experimentele programma met TBBPA-DBPE, de hoofdcomponent uit de gebromeerde brandvertrager FR-720, zijn de volgende resultaten naar voren gekomen.

Wateroplosbaarheid: 0.144 µg/L

$\log K_{ow} > 7.2$

$\log K_{oc} \gg 5.63$

Dampdruk $< 10^{-10}$ Pa

Halfwaardetijd bodem $\gg 121$ dagen

Halfwaardetijd sediment $\gg 100$ dagen

De stof is niet bioaccumulerend in terrestrische en benthische organismen. Adsorptie aan huid en hechting aan deeltjes in darmkanaal treedt op.

De stof heeft een lage toxiciteit op basis van sediment- en bodemconcentraties. De gevonden toxiciteit bij hoge sediment- en bodemconcentraties wordt mogelijk veroorzaakt door een kleine onzuiverheid in de stof (=1%), mogelijk 1,2-dibroom-3-chloorpropan.

Op basis van deze resultaten kan geconcludeerd worden dat de stof zich in het milieu voornamelijk aan bodem en sedimentdeeltjes hecht. De stof zal zich niet in water dan wel lucht bevinden, tenzij gebonden aan vaste deeltjes. Vanwege deze eigenschappen is de stof immobiel in het milieu. In combinatie met de persistentie leidt dit tot voorspelde concentraties (PEC) op lokaal niveau tot in de duizenden mg/kg. Op basis van de wateroplosbaarheid is de geschatte BCF ten opzichte van poriewater waarschijnlijk lager dan 2000 L/kg (het criterium voor B in de PBT-beoordeling). Ondanks de hoge persistentie is de stof daarom geen PBT of vPvB stof.

Er blijven enkele onzekerheden over. Ten eerste is accumulatie in hogere organismen naar verwachting afwezig of zeer gering op basis van de resultaten voor sediment- en bodemorganismen. Omdat er geen toxicokinetische gegevens voor hogere organismen zijn, is dit echter niet met zekerheid te zeggen. Ondanks de afwezigheid van echte opname, kan de blootstelling van hogere organismen toch nog aanzienlijk zijn, doordat de stof adsorbeert aan de huid en aanwezig is in het darmkanaal van sediment- en bodemorganismen. Er blijft dus een onzekerheid met betrekking tot doorvergiftiging.

TBBPA-DBPE vertoont geen bioaccumulatie. Daarom wordt de waargenomen toxiciteit bij hoge concentraties waarschijnlijk door een kleine verontreiniging veroorzaakt, die heel andere stoffeigenschappen heeft en daarom ook niet zo sterk in het milieu zal accumuleren. De PNEC waarde is uit deze toxiciteitsexperimenten berekend. De PNEC waarde voor de zuivere stof TBBPA-DBPE zou waarschijnlijk hoger uitkomen. De hoge PEC/PNEC ratio zegt dus weinig over een mogelijk risico voor het ecosysteem. De aard van de onzuiverheden en de bijdrage van de onzuiverheden aan de geringe waargenomen toxiciteit blijft echter onduidelijk.

Inleiding

Op 28 januari 2002 heeft RIVM in een briefrapport (kenmerk 020074) advies uitgebracht over de juistheid, volledigheid en de inhoudelijke betekenis van de informatie in het rapport NOTOX TS 115659 (Reijnders en Anthonio, 2002) en een aantal onderliggende testrapporten die wij van u hebben ontvangen aangaande de gebromeerde brandvertrager FR-720. Het voornaamste aspect van het uitgebrachte advies in dit briefrapport was dat voor een dergelijke gebromeerde brandvertrager de aangeleverde informatie niet toereikend was om aard en de omvang van de risico's van FR-720 voor mens en milieu in kaart te brengen. De beoordeling door het RIVM d.d. 9 april 2002 van een aantal van de onderliggende studies die vervolgens waren aangeleverd (kenmerk 020306/02 CSR WK/sl) liet deze conclusie van het RIVM ongewijzigd.

Kennisvraag

Op basis van het briefrapport heeft VROM het RIVM gevraagd een contra-expertise uit te voeren (d.d. 27 februari 2002; kenmerk DGM/SAS/2002018562). De kennisvraag die door VROM werd gesteld is hier weergegeven:

“Hierbij verzoek ik u, bij wijze van contra-expertise op de reeds door Broomchemie aangeleverde en nog aan te leveren gegevens, een risicobeoordeling inzake de stof FR-720 op te stellen. Deze risicobeoordeling moet worden toegespitst op een beoordeling van de mogelijke lange termijn effecten voor het milieu. Tevens verzoek ik u, zonedig, aanvullend onderzoek te laten verrichten om te voorzien in de ontbrekende gegevens die noodzakelijk zijn voor de gevraagde beoordeling. In het bijzonder moet bij de gevraagde risicobeoordeling aandacht worden geschonken aan het zoveel mogelijk inperken van de onzekerheden met betrekking tot de stabiliteit van de stof in het milieu en eventuele afbraakproducten ervan, alsmede de ophoping van de stof in de verschillende milieucompartimenten, inclusief organismen.”

Werkprogramma

Hierop heeft het RIVM een voorstel voor een werkprogramma gemaakt (d.d. 22 maart 2002; kenmerk 020256/02 CSR PVDZ/ph) waarbij zowel fysisch-chemische eigenschappen, afbraakstudies, ecotoxicologische studies en humaan-toxicologische en toxicokinetische studies werden voorgesteld. In het testvoorstel werd aangegeven dat het onderzoek zich zou richten op de stof tetrabroombisfenol A, 2,3-dibroompropyl ether (CAS nr. 21850-44-2, hierna aan te duiden als TBBPA-DBPE). TBBPA-DBPE is de hoofddcomponent uit FR-720. Uit het rapport van NOTOX blijkt dat het product FR-720 ook nog kleine hoeveelheden van de stof 1,2-dibroom-3-chloorpropaan (CAS 96-12-8) kan bevatten. Dit is een vluchtige stof die in het verleden ook wel gebruikt is als nematocide. De stof is mutageen en zorgt voor reprotoxische effecten bij zowel mens als dier. Er wordt echter geen percentage van deze onzuiverheid gegeven.

VROM heeft het RIVM verzocht het testprogramma te faseren (kenmerk DGM/SAS/2002030597), hetgeen heeft geleid tot een hernieuwd gefaseerd werkprogramma (kenmerk 020364/02 CSR WK/sd). In dit testvoorstel werden de humaan-toxicologische en toxicokinetische studies in een tweede fase geplaatst. De rest van de studies behoorde tot de eerste fase. Op basis daarvan heeft VROM het RIVM opdracht gegeven het werkprogramma uit te voeren (kenmerk SBM/2002068925 en DGM/SAS/2002077717). Het RIVM heeft in een brief d.d. 28 oktober 2002 (kenmerk 020767/02 CSR WK/sl) nogmaals vastgelegd dat conform afspraak alleen de eerste fase van het onderzoek (zonder de humaan toxicologische en toxicokinetische studies) zal worden uitgevoerd. Dientengevolge kon niet op voorhand worden gesteld dat informatie uit het werkprogramma ook definitief uitsluitsel zou geven over de aard en de omvang van de risico's van FR-720.

Uitbesteding onderzoek

Vanwege de hoogte van het bedrag voor de uitvoering van het onderzoek, is door het RIVM een Europese aanbestedingsprocedure gestart. Deze aanbesteding is op 6 maart 2003 gepubliceerd in het supplement op het publicatieblad van de Europese Gemeenschappen (nummer 2003/S 46-039977) en de termijn voor inschrijving liep op 25 april 2004 af. Er zijn twee offertes binnengekomen waarbij de uiteindelijke keuze op Fraunhofer IME uit Schmallenberg, Duitsland is gevallen. De hogere kosten volgens de offerte dan aanvankelijk geraamd en het feit dat een Europese aanbestedingsprocedure moet worden doorlopen heeft ertoe geleid dat de totale kosten voor het onderzoek hoger waren dan het budget van VROM hiervoor. Hierover is intensief overleg gevoerd tussen RIVM en VROM.

Uiteindelijk is op 21 december 2003 de opdracht definitief aan Fraunhofer gegund (kenmerk 1562/03 SME RW/EV). Fraunhofer had eerst nog een aantal formele zaken te bespreken omtrent de voorwaarden die het RIVM in zijn gunning stelde. Daarna duurde het een aantal maanden voordat Fraunhofer de beschikking had over de radiogelabelde stof. Dit heeft ertoe geleid dat het onderzoek van het werkprogramma pas in de tweede helft van 2004 is gestart. De eerste fase van het experimentele werkprogramma voor deze contra-expertise is vanaf juni 2004 tot en met juni 2006 uitgevoerd door het Fraunhofer Instituut. In de bijlage bij dit briefrapport zijn alle individuele studies uitgebreid samengevat.

Resultaten

Middels dit briefrapport rapporteer ik u de bevindingen van de door het RIVM uitgevoerde contra-expertise ten behoeve van de risicobeoordeling van FR-720. De onderdelen uit de eerste fase van het werkprogramma

zullen hier worden besproken. De implicaties voor de risicobeoordeling zullen worden aangegeven. Op basis van de nieuwe gegevens is onderzocht of deze de conclusies uit de initiële risicobeoordeling veranderen. Daarnaast zal worden aangegeven in welke mate de studies uit de tweede fase van het onderzoek nog bij zouden kunnen dragen aan de onderbouwing van de conclusies van de risicobeoordeling.

Fysisch-chemische eigenschappen en verdeling in het milieu

Ten eerste zijn de fysisch-chemische eigenschappen van TBBPA-DBPE onderzocht. Het blijkt dat TBBPA-DBPE een zeer hydrofobe stof is met een zeer lage wateroplosbaarheid. De wateroplosbaarheid kon volgens OECD-richtlijn 105 met de kolom-elutie methode worden bepaald. De opgeloste hoeveelheid van de stof kon volledig aan TBBPA-DBPE worden toegeschreven. De oplosbaarheid is 0.144 µg/L, een gemiddelde waarde van 0.130 en 0.157 µg/L bij elutiesnelheden van 1.0 en 0.5 ml/L. Deze waarden voor de oplosbaarheid liggen ongeveer 200 keer zo laag als de waarde gebruikt in de initiële risicobeoordeling van NOTOX (Reijnders en Anthonio, 2002).

De adsorptiecoëfficiënt naar bodem kon vanwege de zeer lage oplosbaarheid niet direct worden bepaald maar moest worden vastgesteld met behulp van een indirecte bepalingmethode (volgens OECD-richtlijn 121 door middel van de HPLC-methode). Daaruit bleek dat de adsorptiecoëfficiënt ver buiten het bereik van de methode viel (hoogste referentiewaarde is 5.63 voor DDT). Dit was ook al vastgesteld in de initiële risicobeoordeling van NOTOX.

De dampdruk van de stof werd uitgevoerd volgens de voorgestelde herziene OECD-richtlijn 104. De dampdruk van de stof is extreem laag en kon als zodanig niet bepaald worden. De waarde is kleiner dan 10^{-10} Pa en veel lager dan de waarde van 0.029 Pa vermeld in de initiële risicobeoordeling.

De octanol-water partitiecoëfficiënt van de stof werd uitgevoerd volgens de voorgestelde OECD richtlijn 123. De waarde voor de octanol-water partitiecoëfficiënt kon ook niet bepaald worden. Deels komt dit door een zeer kleine verontreiniging (<1%) in de radiogelabelde stof. Om die reden kon niet alle activiteit waargenomen in de waterfase worden toegeschreven aan de moederstof, TBBPA-DBPE. Alle activiteit in de waterfase kon worden toegeschreven aan een polaire onzuiverheid in de TBBPA-DBPE. Bij terugextractie van de watermonsters om de moederstof te concentreren werd nog steeds geen spoor van de stof aangetroffen. De $\log K_{ow}$ is hoger dan 7.2 en veel hoger dan de waarde van 6.2 vermeld in de initiële risicobeoordeling van NOTOX.

Samenvattend: Wateroplosbaarheid: 0.144 µg/L

$$\log K_{ow} > 7.2$$

$$\log K_{oc} >> 5.63$$

$$\text{Dampdruk} < 10^{-10} \text{ Pa}$$

Als gevolg van deze eigenschappen zal de stof zich in het milieu voornamelijk aan bodem en sedimentdeeltjes hechten en zal zich niet in water dan wel lucht bevinden, tenzij gebonden aan vaste deeltjes.

Afbreekbaarheid

Er zijn twee simulatiestudies (afbraakstudie in een gecontroleerd systeem) met de stof TBBPA-DBPE uitgevoerd. In de eerste studie werd de afbraak in vier verschillende bodems onder aerobe omstandigheden onderzocht volgens OECD-richtlijn 307, in de tweede studie de afbraak in twee verschillende sedimenten onder anaerobe omstandigheden volgens OECD-richtlijn 308. Een reden voor het uitvoeren van de simulatiestudies was om te onderzoeken of de stof in het milieu afgebroken zou kunnen worden tot kleinere stoffen, die eenvoudiger opgenomen kunnen worden door organismen. Echter, in beide studies werd geen enkele aanwijzing voor enige vorm van afbraak gevonden. Ook werd geen enkel spoor van een afbraakproduct waargenomen. Gezien de duur van de studies (121 dagen voor de bodemstudie en 100 dagen voor de sedimentstudie) moet de stof als zeer persistent beschouwd worden. Een halfwaardetijd kan niet worden vastgesteld omdat in de tijdsperiode van de test helemaal geen afbraak plaatsvond. In de TGD (Technical Guidance Document voor het beoordelen van nieuwe en bestaande stoffen en biociden) van de Europese Unie staan criteria voor PBT- en vPvB-beoordeling. Deze criteria zijn een halfwaarde tijd van 120 dagen in sediment voor P (persistent) en 180 voor vP (very persistent). In de nieuwe TGD onder REACH zullen deze criteria waarschijnlijk ook voor bodem gaan gelden. Beide criteria voor persistentie worden ruimschoots overschreden.

Samenvattend: Halfwaardetijd bodem >> 121 dagen

Halfwaardetijd sediment >> 100 dagen

Bioaccumulatie en doorvergiftiging

De bioaccumulatie van TBBPA-DBPE voor bodem- en sedimentorganismen is onderzocht in drie testen, één met regenwormen volgens een voorstel voor een OECD-richtlijn van de Umwelt Bundesamt (UBA) en twee met sedimentbewoners (muggenlarven en vlokreeftjes). De testen met regenwormen en vlokreeftjes hadden zowel een accumulatie als een depuratiefase. Bij de muggenlarven ontbreekt deze depuratiefase, omdat ze werden blootgesteld tot ze zich ontwikkelen tot muggen.

Uit de regenwormenstudie blijkt dat de opnamefase snel leidt tot een zeer lage, constante hoeveelheid stof in de organismen. De verhouding van de concentratie in de wormen ten opzichte van die in bodem was 0.02 (natgewicht van de wormen ten opzichte van drooggewicht bodem) bij beide geteste concentraties (2 en 10 mg/kg). Met een droog/natgewicht verhouding van 0.16 (Jager, 1998) zou de BAF gebaseerd op drooggewicht uitkomen op 0.3. Op het moment dat de wormen werden overgebracht naar schone bodem verdween de weinige hoeveelheid van de stof meteen. Voor een dergelijke hydrofobe stof als TBBPA-DBPE wordt verwacht dat de uitscheiding van daadwerkelijk door organismen opgenomen stof zeer langzaam verloopt. Dit duidt erop dat de stof niet daadwerkelijk is opgenomen maar dat er zich nog kleine hoeveelheden grond met de stof eraan gehecht in het darmkanaal of aan de buitenkant van de worm hebben bevonden. Deze gronddeeltjes worden verwijderd bij overplaatsing naar schone grond.

Voor de vlokreeftjes werd een vergelijkbare test uitgevoerd. De test laat eveneens een snelle toename in de concentratie in de organismen zien. De concentratie ten opzichte van het sediment is aanzienlijk hoger dan voor de regenwormen. De verhouding tussen organismen en sediment is op basis van drooggewicht ongeveer 2 bij de laagste concentratie van 27 mg/kg en 1 bij de hoogste concentratie van 270 mg/kg. Wanneer de organismen worden overgeplaatst naar schoon sediment blijkt ook hier de afname van de concentratie zeer sterk te zijn. Na 2 en 4 dagen in de depuratiefase is nog maar 4 en 3% van de opgenomen hoeveelheid in de laagste concentratie waarneembaar en 5 en 4% in de hoogste concentratie. Na 12 dagen is er helemaal niets meer in de monsters van de organismen te vinden. Dit duidt erop dat ook hier weinig tot geen opname van de stof plaatsvindt maar dat de stof zich aan de buitenkant van het organisme hecht. Het feit dat na 2 en 4 dagen nog een kleine hoeveelheid overblijft, zou verklaard kunnen worden doordat de stof vrij vast aan de buitenkant van de vlokreeftjes (het exoskelet) hecht. De vlokreeftjes vervellen om de paar dagen, waarmee ook de laatste hoeveelheid van de stof verwijderd zou worden.

Het derde bioaccumulatie-experiment werd met muggenlarven uitgevoerd. De maximale verhouding tussen de concentratie in organismen en sediment, gebaseerd op drooggewicht was 0.45 in de laagste concentratie van 8.1 mg/kg en 0.39 in de hoogste concentratie van 81 mg/kg. Ook in dit experiment blijkt dat er weinig tot geen opname van de stof heeft plaatsgevonden. De stof zat waarschijnlijk gehecht aan de buitenkant van het organisme. Dit blijkt uit de gedaanteverwisseling van larve naar volwassen mug, waarbij de huid van de larve achterblijft. Na deze vervelling bleken de muggen, die geen enkel contact met het sediment meer hebben, geen sporen van de stof meer bij zich te dragen.

Wanneer de verhouding tussen de bioaccumulatiefactoren voor meerdere soorten organismen in bodem en sediment dicht bij de verhoudingen van de organisch koolstofgehalten van bodem en sediment liggen, zou dit er op kunnen duiden dat de concentratie in de monsters van de organismen afhankelijk is van de beschikbare concentratie in het poriewater van het sediment. Voor vlokreeftjes en regenwormen, waarvoor het organisch koolstofgehalte van het sediment en de bodem ongeveer een factor 5 verschilt, lijkt dit het geval te zijn. Wanneer alle drie de soorten worden bekeken is een relatie tussen het organisch koolstofgehalte van het sediment of de gebruikte bodem en de verhoudingen tussen de concentratie in organismen en sediment niet duidelijk aanwezig. Het organisch koolstofgehalte van het gebruikte sediment voor de muggenlarven lag meer dan een factor 2 hoger dan dat bij de vlokreeftjes maar ruim een factor 2 onder het organisch koolstofgehalte in de bodem gebruikt bij de opname in wormen. Duidelijke aanwijzingen voor een opname van de stof via de biobeschikbare fractie in poriewater zijn er om die reden niet.

Uit alle drie de testen blijkt dat de stof weinig tot niet in de organismen wordt opgenomen maar waarschijnlijk hecht aan de oppervlakte van de organismen of in het darmkanaal achterbleef, waarschijnlijk gehecht aan bodemdeeltjes. Dit verschijnsel is echter wel van belang voor doorvergiftiging, aangezien de bodem- en sedimentorganismen in zijn geheel worden gegeten door hogere dieren (vissen, vogels en zoogdieren). Echter, aangezien de stof niet wordt opgenomen door lagere organismen, is de kans groot dat de stof ook niet in hoge mate wordt opgenomen door hogere dieren zoals zoogdieren. Met zekerheid is dit

echter niet te zeggen. Om de afwezigheid van opname in hogere dieren te bepalen zou een toxicokinetiek studie moeten worden uitgevoerd.

Voor de PBT-beoordeling van een stof wordt gekeken of de stof een bioconcentratiefactor in aquatische organismen hoger dan 2000 L/kg heeft. Hoewel algemeen wordt aangenomen dat de opname van een stof door bodem- en sedimentorganismen ook informatie geeft over de opname in aquatische organismen is een doorvertaling van de resultaten naar een BCF niet voorhanden. Echter, op basis van de zeer lage oplosbaarheid van de TBBPA-DBPE is het waarschijnlijk dat bij de toegepaste concentraties het poriewater verzadigd is. Met een BCF van 2000 L/kg (B-criterium) zou bij de wateroplosbaarheid een concentratie in organismen worden bereikt die ongeveer 30 keer zo hoog is als de detectielimiet in organismen. Dus uitgaande van geschatte opgeloste poriewaterconcentraties wordt een BCF van 2000 L/kg ten opzichte van poriewater niet bereikt. Om die reden kan gesteld worden dat de stof waarschijnlijk niet als B en dus ook niet als vB beschouwd kan worden.

Tegenwoordig bestaat voor het testen van de bioaccumulatie in vis een nieuwe test, die uitgaat van blootstelling van de vissen via voer. Ten tijde van het opstellen van het werkprogramma voor FR-720 (2002) was het protocol voor deze test (Anon. 2004) er nog niet. De nieuwe test gaat er vanuit dat de stof wordt opgenomen en dat de BCF vervolgens uit de uitscheidingsnelheid in de depuratiefase wordt geschat. Wanneer de stof niet wordt opgenomen, zoals in het geval van de drie bioaccumulatietesten die hierboven beschreven zijn, is echter ook uit een dergelijke test met vissen geen BCF te schatten. Waarschijnlijk zou een bioaccumulatie test met vissen worden blootgesteld door middel van het voer, geen extra informatie kunnen geven over de aquatische BCF. Om die reden zou de test niet van toegevoegde waarde zijn voor de PBT en vPvB beoordeling.

In de initiële risicobeoordeling door NOTOX staat dat de stof kleine verontreinigingen met 1,2-dibroom-3-chloorpropaan kan bevatten. Deze stof heeft echter een $\log K_{ow}$ van 2.96. De bioaccumulatiepotentiaal van deze stof is daarom gering. Aangezien de radioactief gelabelde verbinding zijn ^{14}C atoom in de fenyl-ring van TBBPA-DBPE heeft, zal elke accumulatie van 1,2-dibroom-3-chloorpropaan onopgemerkt blijven.

Samenvattend:

- Niet bioaccumulerend in terrestrische en bentische organismen.
- Adsorptie aan huid en hechting aan deeltjes in darmkanaal treedt op. Omdat er geen toxicokinetische gegevens voor hogere organismen zijn, blijft er een onzekerheid met betrekking tot doorvergiftiging. Vanwege de afwezigheid van accumulatie in lagere organismen, is accumulatie in hogere organismen naar verwachting ook afwezig of zeer gering.
- Op basis van de wateroplosbaarheid is de geschatte BCF ten opzichte van poriewater waarschijnlijk lager dan 2000 L/kg (het criterium voor B in de PBT-beoordeling). Vanwege de afwezigheid van opname in de sediment- en bodemorganismen zou een studie met vissen blootgesteld via voer waarschijnlijk geen extra informatie opleveren voor de PBT-beoordeling.

Toxiciteit

De toxiciteit van TBBPA-DBPE voor bodem- en sedimentorganismen is onderzocht in drie chronische testen, één met regenwormen volgens ISO-richtlijn 11268-2 (vergelijkbaar met OECD-richtlijn 222) en twee met sedimentbewoners (muggenlarven, volgens OECD-richtlijn 218, en vlokreeftjes, volgens richtlijn OPPTS 850.1735 van de Environmental Protection Agency, EPA). In de test met de regenwormen werd alleen in de hoogst geteste concentratie van 1024 mg/kg een klein maar significant nadelig effect (18%) op de reproductie waargenomen maar niet op groei en overleving. Voor de vlokreeftjes werd ook een klein significant nadelig effect (11%) gevonden in de hoogste concentratie (1837 mg/kg), ditmaal op lengte maar wederom niet op overleving. Voor de muggenlarven werd geen significant effect gevonden op overleving, gewicht, lengte en ontwikkeling bij concentraties tot 810 mg/kg.

Voor twee van de drie geteste soorten treedt een klein effect op in de hoogste concentratie. Bij zowel de regenworm als de vlokreeftjes blijkt de NOEC boven 500 mg/kg te liggen, 512 en 642 mg/kg respectievelijk. De vraag is of dit waargenomen effect daadwerkelijk wordt veroorzaakt door de moederstof (TBBPA-DBPE) of door een lichte verontreiniging in de stof. Uit de bioaccumulatie-experimenten kan worden geconcludeerd dat het vrijwel uitgesloten is dat de moederstof zelf in significante hoeveelheden in bodem- en sedimentorganismen accumuleert.

Uit de initiële risicobeoordeling door NOTOX blijkt dat de stof kleine verontreinigingen met 1,2-dibroom-3-chloorpropaan kan bevatten. Een percentage is echter niet bekend. Ook uit de $\log K_{ow}$ studie blijkt dat het gelabelde materiaal sporen (<1%) van verontreinigingen bevat. Als uitgegaan wordt van 1% onzuiverheid, dan zou de NOEC uitgedrukt op basis van deze onzuiverheid 5 mg/kg zijn. Dit is een waarde die past bij een stof met een matige toxiciteit (vergelijkbaar met de toxiciteit van sommige PAKs voor regenwormen en vlokreeftjes). In de initiële risicobeoordeling van FR-720 werden ook tegenstrijdige resultaten voor de mutageniteit van de stof gevonden. Positieve resultaten in mutageniteitstesten zouden zeer goed verklaard kunnen worden door de aanwezigheid van 1,2-dibroom-3-chloorpropaan, dat een sterke mutagene werking heeft (ATSDR, 1992).

1,2-Dibroom-3-chloorpropaan is een stof die zowel carcinogeen is als effecten op de mannelijke reproductieorganen heeft. Deze effecten zijn zowel bij de rat als de mens (werknemers blootgesteld aan 1,2-dibroom-3-chloorpropaan) waargenomen (ATSDR, 1992). Er zijn weinig ecotoxicologische gegevens voor deze stof. In de e-toxBase (database van het RIVM) staan slechts enkele aquatische studies die doen vermoeden dat de stof voor aquatische organismen acuut met name een narcotiserende werking heeft. De 48-h LC50s voor vier slakkensoorten, een vis en een schepdier variëren van 10 tot 53 mg/l. Voor de larven van de Amerikaanse Venusschelp, die 12 dagen aan de stof werden blootgesteld is de effectconcentratie beduidend lager, namelijk 0.78 mg/l voor overleving en groeiremming treedt bij nog lagere concentraties op (Davis & Hidu, 1969). De effecten in de chronische studies met TBBPA-DBPE zouden daarom inderdaad veroorzaakt kunnen worden door een kleine onzuiverheid 1,2-dibroom-3-chloorpropaan in de orde van 1% of minder.

Concluderend kan gesteld worden dat de toxiciteit van FR-720 voor ongewervelde bodem- en sedimentorganismen laag is. Uit de bioaccumulatietesten blijkt dat de hoofdcomponent TBBPA-DBPE zeer waarschijnlijk niet in detecteerbare hoeveelheden wordt opgenomen. De achtergrondgehalten gemeten als totaal radioactiviteit liggen onder de 0.01 mg/kg en de geaccumuleerde concentratie van TBBPA-DBPE is bijgevolg ook lager dan deze concentratie. De gevonden toxiciteit bij hoge concentraties zal dus waarschijnlijk veroorzaakt worden door een zeer kleine verontreiniging in het product, hoewel dit experimenteel niet geverifieerd kan worden. De waargenomen toxiciteit is dus ofwel veroorzaakt door een kleine onzuiverheid in de stof of TBBPA-DBPE heeft een zeer hoge intrinsieke toxiciteit (gebaseerd op de hoeveelheid in het organisme).

Samenvattend

- Lage toxiciteit op basis van sediment- en bodemconcentraties
- In samenhang met de afwezigheid van bioaccumulatie moet de TBBPA-DBPE een zeer hoge toxiciteit hebben wanneer die wordt uitgedrukt op basis van de hoeveelheid geaccumuleerde stof in het organisme. Waarschijnlijker is echter dat de stof een kleine onzuiverheid bevat die de waargenomen toxiciteit bij hoge concentraties veroorzaakt.

Implicaties voor de uitgevoerde risicobeoordeling

Vanwege de zeer hoge persistentie van de stof en het feit dat deze niet of nauwelijks mobiel is, zijn de voorspelde concentraties van de stof in bodem en sediment op lokaal niveau rondom de plaats van productie en formulering relatief hoog. In de initiële risicobeoordeling van NOTOX blijkt dat de concentraties in deze compartimenten oplopen tot in de tientallen tot honderden mg/kg. Met de opmerkingen gemaakt in het briefrapport van RIVM (kenmerk 020074) aangaande de risicobeoordeling van NOTOX, de data gegenereerd in het huidige onderzoek en de nieuwe versie van EUSES blijken de voorspelde concentraties zelfs in de duizenden mg/kg te liggen. Een beoordeling van de blootstelling in de gebruiksfase voor het product kan vanwege het ontbreken van gegevens niet gemaakt worden. Deze concentraties kunnen als zeer hoog beschouwd worden en zijn het gevolg van het gedrag van TBBPA-DBPE in het milieu.

De laagste NOECs voor bodem en sediment zijn 512 en 642 mg/kg op basis van drooggewicht, respectievelijk. Na omzetting naar standaardbodem en standaard sediment volgens de TGD (2% en 5% organisch koolstof) zijn de NOECs 158 en 1535 mg/kg. Met één bodemstudie en twee sedimentstudies zijn de factoren die moeten worden toegepast om de PNEC (voorspelde concentratie waaronder geen nadelig effect te verwachten is) voor bodem en sediment af te leiden 100 en 50, respectievelijk. De PNEC voor bodem komt dan uit op 1.6 mg/kg_{dw} en de PNEC voor sediment op 31 mg/kg_{dw}. De PECs overschrijden de PNECs dus aanzienlijk.

Echter, gezien de indicaties voor de afwezigheid van bioaccumulatie van de moederstof, is het waarschijnlijk dat de PNEC betrekking heeft op een kleine onzuiverheid in het product en niet op de moederstof. De meer polaire stof 1,2-dibroom-3-chloorpropaan, die mogelijk de onzuiverheid in TBBPA-DBPE is, heeft heel andere stoffeigenschappen en zal waarschijnlijk niet in dezelfde mate in bodem en sediment accumuleren. Het is dus waarschijnlijk dat de PNEC voor de zuivere stof TBBPA-DBPE veel hoger zal uitkomen. Een overschrijding van de PEC/PNEC kan in dit geval dus niet direct worden geïnterpreteerd als een mogelijk risico voor het ecosysteem.

De concentraties op lokaal niveau kunnen erg hoog worden, waarbij TBBPA-DBPE zich aan prooidieren zal hechten. De blootstelling aan TBBPA-DBPE voor ter plekke foeragerende hogere organismen zal dan toch nog aanzienlijk kunnen zijn. Omdat opname van TBBPA-DBPE in hogere organismen niet nader onderzocht is, is een risico voor doorvergiftiging niet op voorhand uit te sluiten.

Samenvattend

- Vanwege het gedrag in het milieu kunnen de voorspelde concentraties (PEC) op lokaal niveau tot in de duizenden mg/kg oplopen.
- Deze PEC-waarden overschrijden de PNEC ruimschoots. Echter de PNEC is gebaseerd op toxiciteitstesten waarin de toxiciteit waarschijnlijk wordt veroorzaakt door een kleine verontreiniging, die heel andere stoffeigenschappen heeft en daarom ook niet zo sterk in het milieu zal accumuleren. De PEC/PNEC ratio zegt dus weinig over een mogelijk risico voor het ecosysteem.
- Doordat de opname van TBBPA-DBPE in hogere organismen niet nader onderzocht is, blijft het risico voor doorvergiftiging enigszins onzeker, mede als gevolg van de hoge voorspelde concentraties.

Conclusies en aanbevelingen

TBBPA-DBPE is een stof die zeer persistent en hydrofoob is. Deze stoffeigenschappen kunnen ertoe leiden dat de concentraties in het milieu rondom de plaats van productie en formulering hoge waarden bereiken.

Samenvattend kan met betrekking tot de PBT beoordeling worden gesteld dat FR-720 niet of nauwelijks in de organismen wordt opgenomen. Waarschijnlijk wordt de toxiciteit bij hoge concentraties ook niet door TBBPA-DBPE veroorzaakt maar door een onzuiverheid. Ondanks de hoge persistentie is de stof dan ook niet PBT of vPvB.

De onzuiverheid 1,2-dibroom-3-chloorpropaan is een vluchtige stof. De stof heeft een lange halfwaardetijd in lucht (36 dagen). In combinatie met de vluchtigheid kan de stof zich daarmee sterk verspreiden. Ook in water en bodem blijkt de stof slecht af te breken. De stof zal uit deze media met name door vervluchtiging verdwijnen. De stof blijkt ook zeer giftig te zijn voor mens (werknemers) en rat. Door de lage hydrofobiciteit van de stof is deze echter niet bioaccumulerend (ATSDR). 1,2-dibroom-3-chloorpropaan heeft dus geen PBT of vPvB eigenschappen.

Voor de risicobeoordeling geldt dat de voorspelde concentraties (PEC) de voorspelde geen-effect-concentraties (PNEC) ruimschoots overschrijden voor de productie en formulering van het product. Echter de PNEC is gebaseerd op de toxiciteit bij zeer hoge concentraties en is dus waarschijnlijk gebaseerd op het effect van een zeer kleine onzuiverheid in het product. Daarom is de PEC/PNEC verhouding in dit geval geen goede maat voor het potentiële risico van de stof TBBPA-DBPE. Echter de opbouw van concentraties die tot in de g/kg kunnen oplopen brengt voor een stof met zulke extreme eigenschappen de nodige onzekerheden met zich mee. Zelfs met een zeer lage bioaccumulatiepotentiaal zou het mogelijk zijn dat bij dergelijke hoge concentraties de stof toch nog concentraties in organismen bereikt die mogelijk nadelige effecten kunnen hebben. Verder wordt het milieu voor een lange termijn blootgesteld aan deze concentraties vanwege de hoge persistentie van de stof.

TBBPA-DBPE wordt zeer waarschijnlijk niet opgenomen in bodem- en sedimentorganismen maar hecht alleen aan de huid van de organismen. Voor doorvergiftiging is deze adsorptie aan de buitenkant van organismen echter ook van belang, omdat de organismen in zijn geheel worden opgegeten. Gezien het feit dat de stof niet in de bodem- en sedimentorganismen wordt opgenomen, is de kans groot dat de opname bij hogere organismen ook zeer laag is. Dit is echter niet experimenteel geverifieerd. In samenhang met de hoge voorspelde lokale concentraties is een risico voor doorvergiftiging daarom niet helemaal uit te sluiten.

De overgebleven onzekerheden zijn tweeledig.

- Ten eerste bevat het product een onzuiverheid 1,2-dibroom-3-chloorpropaan, die weliswaar niet bioaccumulerend, maar wel persistent en toxisch is. Vanwege het ontbreken van gegevens over zowel het percentage van de onzuiverheid, als de ecotoxicologische eigenschappen, kan de invloed van deze stof op de studieresultaten en de uiteindelijke risicobeoordeling niet verder worden gespecificeerd.
- De moederstof TBBPA-DBPE is zeer waarschijnlijk niet toxisch en niet bioaccumulerend in bodem- en sedimentorganismen. Echter door hechting aan deze lagere organismen in combinatie met de hoge voorspelde concentraties is de blootstelling voor hogere organismen waarschijnlijk nog steeds aanzienlijk. Voor opname en toxiciteit van TBBPA-DBPE in vissen, vogels en zoogdieren zijn onvoldoende gegevens beschikbaar om doorvergiftigingseffecten van de stof volledig uit te kunnen sluiten.

Referenties

Anon. 2004. Fish, Dietary Bioaccumulation Study– Basic Protocol, document submitted to the Working Group on PBT under the Technical Committee for New and Existing Substances.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1992. Toxicological profile for 1,2-dibromo-3-chloropropane. U.S. Public Health Service.

Davis HC and Hidu H. (1969) Effects of pesticides on embryonic development of clams and oysters and on survival and growth of the larvae. Fishery Bulletin 67(2), 393-404.

Jager T (1998). Mechanistic approach for estimating bioconcentration of organic chemicals in earthworms (Oligochaeta). Environmental Toxicology and Chemistry 17(10), 2080-2090.

Reijnders JBJ, Anthonio PH (2002) Initial risk assessment of FR-720. NOTOX TS 115659. NOTOX, 's Hertogenbosch Nederland.