



## UvA-DARE (Digital Academic Repository)

### Environmental fate & effects of new generation flame retardants

Waijers, S.L.

**Publication date**  
2014

[Link to publication](#)

#### **Citation for published version (APA):**

Waijers, S. L. (2014). *Environmental fate & effects of new generation flame retardants*.

#### **General rights**

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

#### **Disclaimer/Complaints regulations**

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

## Samenvatting

Verschillende halogeen-houdende vlamvertragers hebben toxische effecten op de mens en het milieu, waardoor het noodzakelijk is om deze stoffen te vervangen door andere, minder belastende verbindingen. Hoewel we nog geen goed overzicht hebben van de mogelijke effecten op het milieu, zijn allerlei halogeen-vrije vlamvertragers (het Engels Halogen Free Flame Retardants, afgekort als HFFRs) al op de markt gebracht. Daarom is deze studie opgezet om de afbreekbaarheid in het aquatisch milieu en de ecotoxiciteit van een aantal van deze alternatieve stoffen voor waterorganismen te analyseren. De HFFRs die in deze studie geselecteerd zijn, worden op het moment toegepast in polymeren als alternatief voor gebromineerde vlamvertragers, van welke bekend is dat zij schadelijke effecten hebben op het milieu. Deze studie beoogt:

- ❖ Het in kaart brengen van de actuele kennis van de PBT-eigenschappen (Persistentie, Bioaccumulatie en Toxiciteit) van een selectie van HFFRs en het selecteren van stoffen voor vervolgstudies;
- ❖ Het ontwikkelen van een analytische methode om organofosfaat-HFFRs in water te meten;
- ❖ Het kwantificeren van de aerobe biodegradatie van organofosfaat-HFFRs;
- ❖ Het bepalen van de acute en chronische toxiciteit van HFFRs voor *Daphnia magna*.

De stoffenselectie van HFFRs is samen met verschillende eindgebruikers en producenten gemaakt, op basis van technische kwaliteit en compatibiliteit met de polymeren waarin zij worden gebruikt. Veertien HFFRs zijn geselecteerd, zijnde de anorganische vlamvertragers en synergisten (weergegeven met de Engelse afkortingen: aluminium trihydroxide (ATH), antimoon trioxide (ATO), magnesium hydroxide (MHO), zink boraat (ZB), zink hydroxystannaat (ZHS) and zink stannaat (ZS), de organofosfaten: aluminium diethylfosfinaat (ALPI), bisfenol-A bis(difenylfosfaat)

(BPA-BDPP or BDP), 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantreen-10-oxide (or dihydrooxafosfafenantreen) (DOPO), resorcinol bis(difenyfosfaat) (PBDPP or RDP) en trifenyfosfaat (TPHP or TPP), het stikstofhoudende melamine polyfosfaat (MPP) en de intumescerend combinate ammonium polyfosfaat (APP) en pentaerythritol.

De huidige kennis van deze HFFRs werd in kaart gebracht door te inventariseren welke gegevens er gepubliceerd zijn (tot september 2011) over de fysisch-chemische eigenschappen, productievolumes, persistentie, bioaccumulatie en toxiciteit (**Hoofdstuk 2, Chapter 2**). Voor de toxiciteitsgegevens werden, (eco)toxicologische *in vivo*- en *in vitro* eindpunten meegenomen. De beschikbare gegevens werden geclassificeerd op basis van het REACH systeem dat inhoudt dat de categorieën “hoge”, “middel hoog” en “lage” toxiciteit zijn toegekend aan de stoffen. Tijdens deze literatuurstudie werd de voorkeur gegeven aan gerecenseerde gegevens uit wetenschappelijke publicaties, maar rapporten uit de “grijze literatuur” zijn ook meegenomen (veiligheidskaarten, fabrikantverslagen, etc.). Het was erg belangrijk dat de experimentele analyse zo transparant mogelijk was gerapporteerd met zo veel mogelijk details over de testomstandigheden en resultaten. Hoewel we de voorkeur gaven aan primaire bronnen, zijn in sommige gevallen secundaire rapporten geciteerd (van betrouwbare bronnen zoals UNEP en US EPA). Veel van de fysisch-chemische eigenschappen van de geselecteerde HFFRs ontbraken in de literatuur, deels veroorzaakt door het ontbreken van geschikte analytische meetmethoden om deze stoffen mee te kwantificeren. Uit het literatuuronderzoek bleek dat experimenteel onderzoek transparanter gerapporteerd zou moeten worden. TPP is vrij uitgebreid bestudeerd en is duidelijk persistent, bioaccumulatief en toxisch. Tot dusver blijkt uit studies over RDP en BDP dat ze zowel laag als hoog (eco-)toxisch zijn en beiden zijn ogenschijnlijk persistent. De stoffen ATH en ZB zijn hoog toxisch voor sommige soorten en ALPI lijkt persistent met een lage tot middel hoge ecotoxiciteit. DOPO en MPP zijn misschien ook persistent, maar dit oordeel is gebaseerd op hoogstens twee studies, wat meteen aangeeft dat er een gebrek aan gegevens is voor deze stoffen.

Er zijn veel afbraakstudies te vinden in de literatuur voor pentaerythritol en, op een paar studies na, laten de meeste een lage persistentie zien. Er was te weinig informatie beschikbaar om te beoordelen of pentaerythritol bioaccumulatief is. APP heeft voornamelijk lage PBT-eigenschappen, hoewel middel hoge ecotoxiciteit in twee studies is aangetoond. Voor  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ZHS en ZS zijn geen mogelijke bioaccumulatie of toxiciteit gerapporteerd, maar er zijn erg weinig gegevens voor deze stoffen beschikbaar. De literatuurstudie maakt duidelijk dat er meer onderzoek nodig was om inzicht te krijgen in de afbreekbaarheid en de ecotoxiciteit van de HFFRs in het milieu.

Om de concentratie van HFFRs in water te kunnen meten is een betrouwbare analytische methode nodig. De anorganische HFFRs konden relatief eenvoudig worden gemeten met behulp van ICP-AES (hoofdstuk 4 en 5). TPP daargelaten, waren er erg weinig publicaties over de analysemethode van aromatische OPFR en geen enkele over DOPO. Daarom is er een meetmethode ontwikkeld voor OPFR met Solid Phase Extraction en LC-MS/MS (**Hoofdstuk 3**), die getest werd voor de bepaling van deze stoffen in watermonsters en effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties. Met deze verworven meetmethode werden de wateroplosbaarheid van BDP, DOPO en RDP experimenteel bepaald op respectievelijk 3.9, 2200 en 0.047 mg L<sup>-1</sup>. De meetmethode is ook getest in effluenten van drie Nederlandse rioolwaterzuiveringsinstallaties voor de bepaling van BDP en RDP. In één van de monsters werd 10 ng L<sup>-1</sup> BDP gevonden. De methode hier ontwikkeld is geschikt voor het opsporen van de tot dusver onbekende verspreiding van OPFRs.

Met de nieuwe analytische methoden is de bioafbreekbaarheid van de aromatische HFFRs TPP, RDP en BDP bepaald (**Hoofdstuk 4**). Dit is gedaan door het kwantificeren van de mineralisatie en primaire biodegradatie in zogeheten geactiveerd slib. De mineralisatie (volledige afbraak) is bepaald door het meten van gevormd CO<sub>2</sub> met GC analyse. De (primaire) biodegradatie is bepaald door de stoffen, en hun

mogelijke afbraakproducten, in de tijd met LC-MS/MS te volgen. TPP werd het snelste afgebroken (zowel primair als volledig) en komt in aanmerking voor het OECD kenmerk “ready biodegradability” (60% mineralisatie van het theoretische maximum binnen 28 dagen). De primaire afbraak was ook snel voor RDP, maar het haalde 60% mineralisatie niet, wat mogelijk aangeeft dat (ongeïdentificeerde) afbraakproducten zich hebben opgehoopt tijdens de test. De primaire afbraak van BDP was erg langzaam en er vond slechts een minimale hoeveelheid CO<sub>2</sub>-productie plaats in de mineralisatiestudie.

De effecten op het aquatisch milieu werden bestudeerd door het testen van de toxiciteit van de HFFRs op *Daphnia magna* (watervlo), een veel gebruikt testorganisme. Dit werd gedaan door een grote groep van deze nieuwe generatie vlamvertragers te screenen op acute toxiciteit met behulp van de gestandaardiseerde OECD 202 richtlijn “acute *Daphnia* immobilisatie test” (**Hoofdstuk 5**). Onze resultaten lieten zien dat vier HFFRs (MPP, MHO, ZHS and ZS) geen effect hadden bij een verzadigde waterconcentratie en drie hadden een lage toxiciteit (EC<sub>50</sub> >10 mg L<sup>-1</sup>; APP, ALPI en DOPO), zodat we kunnen concluderen dat deze stoffen waarschijnlijk weinig gevaarlijk zijn. ATO was middel hoog toxisch (EC<sub>50</sub> = 3.01 mg L<sup>-1</sup>, 95% CL: 2.76-3.25) en zowel TPP als de gebromineerde referentiestof tetrabromobisphenol A hadden een hoge toxiciteit voor *D. magna* (respectievelijk EC<sub>50</sub> = 0.55 mg L<sup>-1</sup>, 95% CL: 0.53-0.55 en EC<sub>50</sub> = 0.60 mg L<sup>-1</sup>, 95% CL: 0.24-0.97). ATH en BDP veroorzaakten enige sterfte bij hun verzadigde waterconcentraties (26 en 25% respectievelijk), maar deze stoffen hebben nu eenmaal een lage oplosbaarheid (<10 mg L<sup>-1</sup>). De toxiciteit van deze stoffen zou kunnen toenemen in milieus waar bijvoorbeeld een afnemende pH ervoor zorgt dat de wateroplosbaarheid hoog is.

Toxiciteit neemt meestal toe met de blootstellingsduur, doordat specifieke effecten, op sub-letale chronische eindpunten, tijd nodig hebben om tot uiting te komen. *Daphnia* werden blootgesteld aan ALPI en DOPO – twee stoffen die een lage acute toxiciteit hadden – gedurende een 21-daags experiment (**Hoofdstuk 6**). Dit werd gedaan

volgens de OECD richtlijn 211 en hierbij zijn de sub-letale chronische parameters reproductie en populatiegroeisnelheid bekeken. De toxiciteit van ALPI nam toe van een 48-uurs  $LC_{50}$  van  $18 \text{ mg L}^{-1}$  tot een 21-daagse  $LC_{50}$  van  $3.2 \text{ mg L}^{-1}$ , waaruit een verhouding ‘acuut-chronisch’ volgt van 5.6. De lagere chronische  $LC_{50}$  waarde kan betekenen dat de classificatie van ALPI toeneemt van laag naar middel hoge toxiciteit binnen de Europese wetgeving. ALPI beïnvloedde ook sub-letale chronische parameters en had een  $EC_{50}$  van  $2.8 \text{ mg L}^{-1}$  voor cumulatieve reproductie en van  $3.4 \text{ mg L}^{-1}$  voor populatiegroeisnelheid. Dit duidt waarschijnlijk op een specifiek werkingsmechanisme, aangezien de letale en sub-letale effectconcentraties in dezelfde orde van grootte vallen. DOPO had een chronische  $EC_{50}$  waarde van  $48 \text{ mg L}^{-1}$  voor cumulatieve reproductie en een  $EC_{50}$  waarde van  $73 \text{ mg L}^{-1}$  voor populatiegroeisnelheid. De toxiciteit van DOPO op *D. magna* werd geclassificeerd als laag en effecten vinden waarschijnlijk alleen plaats boven milieurelevante concentraties, maar we hebben wel specifieke effecten op reproductie gevonden in de experimenten.

Dit proefschrift verschaft nieuwe inzichten in het lot en de effecten van nieuwe generatie vlamvertragers in het milieu. In **Hoofdstuk 7** is de huidige kennis besproken en het gevolg hiervan voor standaard testprotocollen en de risicobeoordeling van deze stoffen. Het feit dat chemisch overeenkomstige HFFRs, met name de OPFRs, verschillend afbreken, toont aan dat veel gebruikte methoden zoals “read across” en “QSARs” niet veilig gebruikt kunnen worden om het lot van niet-geteste analoge stoffen in het milieu te bepalen. De enige manier, op dit moment, om achter de persistentie van deze stoffen te komen is door daadwerkelijk afbraakexperimenten uit te voeren. Binnen de Europese wetgeving REACH, kunnen de minimaal vereiste aquatische ecotoxiciteitstesten vermeden worden als het gaat om slecht in water oplosbare stoffen. Echter, zoals aangetoond in dit proefschrift voor de selectie van HFFRs, is dit niet altijd de juiste beslissing. De grens is lastig te bepalen en ook stoffen met een lage wateroplosbaarheid kunnen effecten veroorzaken. Tijdens dit

project werd het duidelijk dat sommige studies over HFFRs niet toegankelijk of onvolledig waren, of niet gebaseerd op standaard testrichtlijnen. Dit alles leidt tot overbodige herhaling van experimenten, maar ook is het hierdoor lastig om deze studies te gebruiken bij risicoanalyses, die voor het tot stand brengen van regelgeving moeten worden uitgevoerd. In verschillende hoofdstukken van deze thesis werd het dilemma geïllustreerd tussen de noodzaak van data-extrapolatie met de daarbij behorende onzekerheden en de noodzaak van meer betrouwbare, maar dure en arbeidsintensieve, experimentele verificatie. Doordat het bewijs voor onbedoelde bijwerkingen van verschillende HFFRs toeneemt, moeten we ons realiseren dat we directe risicovermindering van brandgevaar zorgvuldig moeten afwegen tegen de mogelijke wereldwijde effecten van schadelijke stoffen op de lange termijn. Deze nieuwe inzichten in de gevaren van HFFRs onderstrepen het belang van de toepassing van milieuvriendelijke vlamvertragers.