

Ecologische effecten van additieven in bluswater bij bestrijding natuurbranden

Joost Vogels
Ella de Hullu
Jan Kuper
Aafke Schipper
Isabel O'Connor
Kees van Gestel
Carla Enrique Hernandez
Carlos Quijano Sanchez
Rudo Verweij



Radboud University Nijmegen



© 2015 VBNE, Vereniging van Bos- en Natuurterreineigenaren

Rapport nr. 2015/OBN197-DZ
Driebergen, 2015

Deze publicatie is tot stand gekomen met een financiële bijdrage van BIJ12 en het Ministerie van Economische Zaken.

Opdrachtgever voor dit onderzoek is de Landelijke Vakgroep Natuurbranden (LVN). De LVN valt onder het District Oost van de Programmaraad Incidentbestrijding van Brandweer Nederland. Cofinanciering is beschikbaar gesteld door het Ministerie van Veiligheid en Justitie.

Teksten mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

Deze uitgave kan schriftelijk of per e-mail worden besteld bij de VBNE onder vermelding van code 2015/OBN197-DZ en het aantal exemplaren.

Oplage	125 exemplaren
Samenstelling	Joost Vogels, Stichting Bargerveen Ella de Hullu, Stichting Bargerveen Jan Kuper, Stichting Bargerveen Aafke Schipper, Radboud Universiteit Nijmegen Isabel O'Connor, Radboud Universiteit Nijmegen Kees van Gestel, Vrije Universiteit Amsterdam Carla Enrique Hernandez, Vrije Universiteit Amsterdam Carlos Quijano Sanchez, Vrije Universiteit Amsterdam Rudo Verweij, Vrije Universiteit Amsterdam
Foto voorkant	Paul van Woerkum
Druk	KNNV uitgeverij / KNNV publishing
Title	<i>Ecological effects of fire fighting chemicals for wildfire suppression in Dutch nature reserves</i>
Productie	Vereniging van Bos- en Natuurterreineigenaren (VBNE) Adres : Princenhof Park 9, 3972 NG Driebergen Telefoon : 0343-745250 E-mail : info@vbne.nl

Voorwoord

Het doel van het Kennisnetwerk Ontwikkeling en Beheer Natuurkwaliteit (OBN) is het ontwikkelen, verspreiden en benutten van kennis voor terreinbeheerders over natuurherstel, Natura 2000/PAS, leefgebiedenbenadering en ontwikkeling van nieuwe natuur.

De afgelopen jaren heeft een aantal grote branden in Nederlandse natuurgebieden plaatsgevonden. Deze toename van het aantal natuurbranden is in lijn met de verwachting voor de nabije toekomst. De kans op het optreden van natuurbranden neemt naar verwachting toe als gevolg van het door klimaatverandering warmer en droger worden van het zomerseizoen. Ook de hoeveelheid brandbare biomassa is toegenomen in de Nederlandse duinen en in de heidegebieden als gevolg van vegetatie successie en versnelde groei van vegetatie (mede als gevolg van toegenomen stikstofdepositie).

Het toevoegen van additieven aan het bluswater wordt in de brandbestrijding wereldwijd veel toegepast om de bestrijding van brand effectiever te maken. Deze additieven hebben als doel om de hoeveelheid benodigd bluswater te beperken en/of de vuur dovende werking van het bluswater te vergroten. Hierdoor kan een brand effectiever bestreden worden, waardoor de kans op het optreden van een onbeheersbare brand verkleind wordt en het totale oppervlak van de brand verkleind kan worden.

Om een goede afweging te kunnen maken of het gebruik van additieven in bestrijding van natuurbranden wenselijk is, is het noodzakelijk een beter beeld te hebben van de potentiële ecologische effecten van de werkzame stoffen in deze additieven. De invloed hiervan op de kwaliteit van natuurgebieden is extra relevant daar waar het Natura 2000 gebieden betreft.

Dit onderzoek is sterk interdisciplinair van aard geweest. Literatuurstudie, modelmatige risico-analyse, toxiciteitstoetsen en een (bescheiden) veldstudie vormen tezamen de brede basis van een beoordeling van de ecologische effecten van de inzet van blusadditieven bij de bestrijding van natuurbranden. Zowel de terrestrische als aquatische habitattypen zijn onderwerp in deze studie.

Deze rapportage heeft als doel om een beter beeld van de risico's van blusadditieven in de bestrijding van natuurbranden te krijgen. Hierdoor is het mogelijk om een op basis van kennis overwogen besluit te kunnen nemen over het type blus additief dat eventueel gebruikt kan worden en de methode waarop ("do's and dont's") deze middelen ingezet kunnen worden. Deze aanbevelingen leiden uiteindelijk tot een toetsingsprotocol voor het gebruik en inzet van blusadditieven in de natuurbrandbestrijding. Dit protocol is te vinden in hoofdstuk 9.

Ik wens u veel leesplezier.

Drs. T.J. Wams

Voorzitter van de OBN Adviescommissie

Inhoudsopgave

Samenvatting

Summary

Dankwoord

Inhoudsopgave 4

Samenvatting 7

Summary 9

1 Inleiding 12

2 Onderzoeksaanpak 14

3 De onderzochte stoffen 16

4 Literatuuronderzoek 17

4.1 Typen van chemicaliën gebruikt in natuurbrandbestrijding 17

4.1.1 Gel gebaseerde brand vertragende middelen 17

4.1.2 Schuimvormende middelen 18

4.1.3 Ammoniumfosfaat (en ammonium sulfaat) mengsels 18

4.2 Toxiciteitsstudies 18

4.2.1 Gelvormende middelen (Firesorb) 18

4.2.2 Schuimvormende middelen 21

4.2.3 Ammoniumfosfaat (en ammonium sulfaat) mengsels 28

4.3 Environmental impact studies 29

4.3.1 Gelvormende middelen (Firesorb) 29

4.3.2 Schuimvormende middelen 30

4.3.3 Ammoniumfosfaat (en ammonium sulfaat) mengsels 31

5 Modelstudie 34

5.1 Methoden 34

5.1.1 Algemene benadering 34

5.1.2 Drempelwaarden voor toxische effecten (PNEC-waarden) 34

5.1.3 Blootstellingsconcentraties (PEC-waarden) 35

5.1.4 Parameterisatie van Stap A en Stap B 36

5.1.5	Doorvergiftiging	44
5.2	Resultaten	49
5.2.1	PNEC-waarden	49
5.2.2	Stap A – Risicobeoordeling op basis van een worst case benadering	49
5.2.3	Stap B – Risicobeoordeling op basis van SimpleBox	50
5.2.4	Toepassingsbereik van SimpleBox voor oppervlakte-actieve stoffen	51
5.2.5	Niet ionische oppervlakte-actieve stoffen	51
5.2.6	Doorvergiftiging	51
5.3	Interpretatie van de modeluitkomsten	58
5.3.1	Emissiescenario's	58
5.3.2	PEC-waarden voor de oppervlakte-actieve stoffen IPE en PEG	58
6	Toxiciteitstesten	59
6.1	Materiaal en methoden	60
6.1.1	Additieven	60
6.1.2	Testorganismen	60
6.1.3	Gronden	60
6.1.4	Toxiciteitstesten	61
6.1.5	Effecten van blusadditieven op bodemeigenschappen	62
6.1.6	Data-analyse	62
6.2	Resultaten	63
6.2.1	Effect van de blusadditieven op bodemeigenschappen	63
6.2.2	Toxiciteit voor springstaarten	63
6.2.3	Toxiciteit voor oribatide mijten	65
7	Veldvalidatie	69
7.1	Onderzoeksmethode	70
7.2	Resultaten	71
8	Conclusies	73
8.1	Literatuurstudie	73
8.1.1	Firesorb	73
8.1.2	Schuimvormende middelen FireAde 2000, M51 en One seven	73
8.1.3	Ammoniumfosfaat gebaseerde middelen	74
8.2	Modelstudie	74
8.2.1	Algemene conclusies	75
8.2.2	Firesorb	75
8.2.3	FireAde2000	75

8.2.4	M51	76
8.2.5	One Seven	76
8.3	Toxiciteitstesten	76
8.3.1	Bodem eigenschappen	76
8.3.2	Toxiciteit voor <i>Folsomia candida</i> en <i>Oppia nitens</i>	76
8.4	Veldvalidatie	76
8.4.1	Beperkingen in de opzet en interpretatie van de gegevens	76
8.4.2	Effecten van One Seven op bodemorganismen Cartierheide	77
8.5	Integratie van de gevonden bevindingen	77
9 Toetsingsprotocol voor toelating en gebruik van blus additieven in natuurbrand bestrijding		79
10 Referenties		81
Bijlagen		
Bijlage 1: Toxicity data used in model study		84
Bijlage 2: Simple Box parameters and calculations		100
Bijlage 3: Additional results concerning the PEC calculation with SimpleBox		112
Bijlage 4: Influence of water use during fire fighting on fate of chemicals		113

Samenvatting

De kans op het optreden van natuurbranden in Nederland neemt naar verwachting toe als gevolg van het door klimaatverandering warmer en droger worden van het zomerseizoen. In de Nederlandse duinen en in de heidegebieden is de hoeveelheid brandbare biomassa in de laatste decennia bovendien toegenomen. De kans dat een natuurbrand in de nabije toekomst onbeheersbaar groot wordt is daarom niet denkbeeldig. Om de kans op het optreden van onbeheersbare natuurbranden tot het minimum te kunnen beperken is het inzetten van blusadditieven in natuurbrandbestrijding een optie die op dit moment serieus wordt overwogen, en op kleine schaal ook al in de praktijk wordt toegepast. Voor een goede afweging van de wenselijkheid van het gebruik van additieven in de bestrijding van natuurbranden, is het noodzakelijk een beter beeld te hebben van de potentiële ecologische effecten van de werkzame stoffen in deze additieven.

Er worden drie typen additieven gebruikt bij de bestrijding van natuurbranden. De meerderheid van de middelen bestaat uit schuimvormende middelen. Er is één product op de markt verkrijgbaar dat een gel-vormende werking heeft. Daarnaast worden in het buitenland vaak brandvertragende producten gebruikt, gebaseerd op geconcentreerde zoutmengsels, meestal bestaand uit verschillende ammoniumfosfaat (AP) verbindingen. In dit onderzoek zijn vier bluswateradditieven onderzocht: Firesorb, FireAde 2000, M51 en One seven. Firesorb is een gel vormend middel, de andere drie behoren tot de schuimvormende middelen. Dit onderzoek heeft door middel van vier deelonderzoeken een risico inschatting gemaakt van het gebruik van deze middelen in (Natura 2000) beschermde natuurgebieden. Dit is uitgevoerd door middel van literatuuronderzoek, een modelmatige risico bepaling, toxiciteitstesten en een kleinschalig opgezet veldonderzoek.

In de literatuur is geen informatie gevonden over de drie specifieke schuimvormende middelen die in dit onderzoek centraal staan. Uit de literatuur blijkt dat de ecologische impact van andere onderzochte schuimvormende middelen relatief beperkt is, mits deze middelen volgens de voorschriften gebruikt worden. Er blijkt een redelijk risico op directe schade aan organismen in het aquatisch milieu te bestaan. Dit risico treedt alleen op wanneer grote hoeveelheden van deze middelen in het oppervlaktewater terecht komen. De schade voor aquatische organismen wordt hoofdzakelijk bepaald door de oppervlakteactieve stoffen in deze producten. Deze verlagen de oppervlaktespanning van het water, waardoor de zuurstofopname sterk geremd wordt. Daarnaast kunnen deze stoffen de permeabiliteit van membranen verhogen, wat kan leiden tot secundaire vergiftiging door andere in het water opgeloste stoffen (bijvoorbeeld zware metalen).

De in de literatuur onderzochte schuimvormende middelen hebben geen meetbare invloed op de nutriëntensamenstelling van de bodem. Evenmin treden er veranderingen op in de samenstelling van de microbiële gemeenschap.

Het gel-vormende middel Firesorb heeft geen effect op de chemische samenstelling van de bodem, maar wel op de samenstelling van de microbiële gemeenschap. De brandvertragende middelen gebaseerd op ammoniumfosfaat (AP) kennen een vergelijkbaar risico voor het aquatisch milieu als de schuimvormende middelen. De hoge concentraties waarin deze middelen worden ingezet zijn daarvoor verantwoordelijk. Tevens leidt de inzet van AP-gebaseerde middelen tot een sterke verandering van de bodemchemische eigenschappen. De concentraties ammonium, nitraat en fosfaat in de bodem nemen toe als gevolg van toediening van deze middelen. Deze verandering in bodemchemische eigenschappen leidt ook tot een verandering in de samenstelling van microbiële en plantengemeenschappen.

De vier additieven zijn door middel van een modelstudie onderzocht op eventuele schadelijke effecten op organismen in bodem en oppervlaktewater. Dit is gedaan door in beide milieucompartimenten de concentraties van de additieven en de individuele samenstellende stoffen te modelleren en de gemodelleerde blootstellingsconcentraties te vergelijken met bijbehorende drempelwaarden voor schadelijke effecten. Opgemerkt moet worden dat niet voor alle producten de volledige lijst van ingrediënten beschikbaar was voor de auteurs. Alleen voor het middel FireAde 2000 konden alle samenstellende stoffen worden meegenomen in de modelstudie.

Voor vier ingrediënten (IPE, PEG, Alc 12-14 en TT; voor verklaring van de afkortingen zie bijlage hoofdstuk 13) bleek uit de modelstudie dat de concentraties van deze stoffen in de toplaag van de bodem voor een periode van 1-2 jaar na de toediening op of boven de drempelwaarde lagen. Deze stoffen zijn een ingrediënt van resp. Firesorb, FireAde 2000, M51 en One seven. Opgemerkt moet worden dat voor een aantal van deze stoffen grote onzekerheden bestaan in de drempelwaarden voor toxiciteit, wat leidt tot een grotere onzekerheid in de uitkomsten van de modelstudie.

Voor het aquatisch milieu werden in deze modelstudie geen negatieve effecten verwacht, op basis van de aanname dat vervuiling van het oppervlaktewater uitsluitend plaatsvindt via oppervlakkige afspoeling en instroom van vervuild lokaal grondwater. Wanneer echter wordt aangenomen dat de additieven direct op het oppervlaktewater worden geloosd ('worst case scenario'), is er wel sprake van (tijdelijke) ecotoxicologische effecten op aquatische organismen.

De toxiciteit van de vier middelen is experimenteel onderzocht voor de terrestrische organismen *Folsomia candida* (een springstaart) en *Oppia nitens* (een oribatide mijt). De toxiciteit is bepaald in een aantal verschillende bodems, omdat vermoed werd dat de bodemchemische parameters van invloed kunnen zijn op de toxiciteit.

Op grond van *range-finding* testen kon worden geconcludeerd dat One Seven en M51 weinig giftig zijn voor de springstaarten, met EC50-waarden van 295 resp. 463 mg/kg droge grond. Firesorb en FireAde 2000 zijn zeer weinig giftig voor springstaarten met EC50-waarden van 1654 resp. 3261 mg/kg droge grond. Alle additieven zijn zeer weinig giftig voor oribatide mijten, met alle LC50- en EC50-waarden ruim boven 1000 mg/kg droge grond. One Seven bleek in verhouding tot de andere drie onderzochte middelen het meest giftig te zijn met EC50 waarden tussen 2462 en 4848 mg/kg droge grond. FireAde 2000 en M51 waren het minst giftig voor de mijten met laagste EC50-waarden van 4642 resp. 4937 mg/kg droge grond. Voor Firesorb lagen alle EC50 rond of boven de hoogst geteste concentratie van 3333 mg/kg droge grond. Er leek geen sprake van een consistent effect van pH of organisch stofgehalte op de toxiciteit van de additieven voor de twee onderzochte bodemorganismen.

Uit een pilot-studie naar het effect van de inzet van het middel One seven in een veldsituatie in Zuid-Nederland (Cartierheide) bleek een significant negatief effect van toediening van het middel in het terrestische milieu op het aantal springstaarten in de bodem. Dit effect werd alleen gevonden op locaties die niet door de brand waren aangetast. Deze resultaten suggereren een licht negatief effect van de inzet van blusadditieven op bodem organismen 1 jaar na toediening. De aard van het onderzoek (het betrof hier een veldevaluatie en geen à priori opgezet gerandomiseerd gecontroleerd experiment) en de onzekerheden die dit met zich meebrengt, maken echter dat de conclusies met de nodige voorzichtigheid moeten worden bekeken. Het effect van de brand zelf op de dichtheden van springstaarten was bovendien groter dan het effect van het additief.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat de inzet van bluswateradditieven bij de bestrijding van natuurbranden een beperkt en naar verwachting kortdurend risico op schade aan bodemorganismen met zich mee brengt. Instroom van grote hoeveelheden bluswater met additief in het oppervlaktewater moet vermeden worden, aangezien dit snel tot te hoge concentraties zou kunnen leiden. Het risico op secundaire vergiftiging van het oppervlaktewater door instroom van vervuild grondwater is echter zeer gering. Als handreiking voor het nemen van besluiten tot de aanschaf en/of inzet van blusadditieven in natuurbrandbestrijding is een toetsingsprotocol opgesteld. Deze is na te lezen in hoofdstuk 9 van deze rapportage.

Summary

Due to climate change, the risk of wildfire occurrence in Dutch nature reserves is expected to increase in the following decades. The total amount of combustible biomass in dunes and heathlands has also increased in the last decades. This high biomass itself increases the risk of the occurrence of uncontrollable wildfires. In order to minimise the risk of uncontrollable wildfire occurrence, firefighting agencies are considering the use of firefighting chemicals (FFC's) as a tool to keep wildfires manageable. In order to make sound decisions whether or not to use these chemicals, more information regarding the potential ecological effects of these chemicals is needed.

Three types of FFC's are used in wildfire suppression. The majority of products are foaming agents, one product is a gel-forming agent. Next to these chemicals, flame retardant chemicals consisting of highly concentrated fertilizer (ammonium-phosphate) formulas are used extensively in countries with large fire-prone nature reserves, e.g. North America and Australia. In this research, four types of FFC's were evaluated in detail: Firesorb, FireAde 2000, M51 and One Seven. Fire sorb is a acrylamide based gel forming agent, the other products are foaming agents. In this research project, four different research approaches (literature study, risk assessment models, toxicity testing, field evaluation) were used in order to produce a risk assessment of the use of these agents in Natura 2000 protected nature reserves.

From scientific literature, no specific information was found regarding the specific brands of foaming agents. However, several articles were published about the ecological impact of other brands of foaming agents. If used correctly, the ecological impact of these other brands of foaming agents was found to be relatively small. There is however a substantial risk of direct damage to the aquatic environment, when large volumes of these substances enter these environments. The damage to aquatic organisms is mostly due to the surfactants in these products. These lower the surface tension of the water, reducing gas exchange capacity, and increase the permeability of membranes for toxic substances, resulting in increased oxygen stress and/or secondary poisoning of aquatic organisms. Neither did foaming agents influence nutrient availability in the soil nor did they affect the soil microbial community. The gel forming agent Firesorb has a comparable toxicity risk to organisms as for the foaming agents. Direct spillage of this type of chemical into the aquatic environment can lead to damage to aquatic organisms similar to the foaming agents. The gel forming agent did not have any effect on soil nutrient availability, but did influence the soil microbial community.

Flame retardant formulations based on ammonium phosphate (AP) have a comparable toxicity to the aquatic environment as the foaming agents. The highly concentrated formula of the working ingredients quickly leads to osmotic stress in the aquatic environment. Also, these chemicals have a major impact on the soil nutrient status. Concentrations of ammonium, nitrate and phosphate increase considerably when these formulations are applied. These changes in soil nutrient status also lead to changes in plant and microbial communities.

The risk of damage to terrestrial and aquatic organisms was further studied in detail using risk assessment modelling. This was done using a model containing both terrestrial and aquatic compartments. Contamination of the aquatic compartment was modelled via seepage and runoff of the substances into this compartment. No direct contamination of the aquatic environment was assumed in this model study. The model used known toxicity data and data regarding the chemical behaviour of the individual ingredients of the formulas. The final risk assessment was made by comparing the modelled concentrations of the ingredients in the different compartments and the threshold toxicity values for these ingredients.

Four ingredients (IPE, PEG, Alc 12-14 and TT; for detailed description of the substances and abbreviations see supplementary information 1) reached concentrations above the threshold toxicity values in the topsoil for a period of 1-2 years after application. These substances are ingredients of Firesorb, FireAde 2000, M51 and One Seven respectively. It must be noted however, that the uncertainties on the toxicity of these ingredients tend to be high, resulting in relative conservative threshold values for toxicity.

For the aquatic environment, no negative effects were predicted by the model. This is the result of the assumed pathways of chemicals entering the aquatic environment: via groundwater seepage, or surface runoff. If, in a worst case scenario, large quantities of these FFC's enter the aquatic environment directly, a substantial risk of toxic effects for all products was found.

The toxicity of the four products was assessed experimentally on the terrestrial organisms *Folsomia candida* (Collembola) and *Oppia nitens* (Oribatidae). The tests were performed using different soils as soil conditions were assumed to be important in the toxicity of the chemicals.

Based on range finding tests, it was concluded that One seven and M51 are slightly toxic for collembolans, with EC50 values of 295 and 463 mg/kg soil respectively. Firesorb and FireAde 2000 were found to have a low toxicity for collembolans, with EC50 values of 1645 and 3261 mg/kg soil respectively. All FFC's showed a very low toxicity for the Oribatid mites, with all values from the range finding test well above 1000 ng/kg soil. One seven showed the highest toxicity with EC50 values between 2462 and 4848 mg/kg soil. FireAde 2000 and M51 were least toxic for mites with the lowest EC50 values reaching 4642 and 4937 mg/kg respectively. For Firesorb, all EC50 values were at or above the highest concentration used of 3333 mg/kg soil. No consistent effect of pH or organic matter content of the soil on toxicity of the FFC's was found for these organisms.

A field situation where One seven was recently used in suppressing a wildfire, was investigated for potential impacts of the application of this product on soil biota. A significant negative effect of One seven application on the number of Collembola in the soil was found. This effect was only found in soils that were not subject to the wildfire itself. The effect of the wildfire on soil collembolan density was larger than the effect of One seven addition. These results suggest a slight negative effect of FFC application one year after application. Due to the nature of this study, conclusions on the ecological impact of this product based on these results should be taken with caution. The results are based on a field evaluation rather than a randomised controlled experiment.

To summarize, it can be concluded that the use of FFC's in the suppression of wildfires has a small environmental impact, for soil organisms and also only for a short period of time. However, spillage of large quantities of FFC's into the aquatic environment should be strongly avoided as toxic concentrations are reached relatively quickly. The risk of secondary contamination of surface waters via seepage or runoff however, is very low. The use of AP based formulas, used extensively abroad, is not advisable in nature reserves as they clearly have a negative impact on ecosystem functioning for longer timespans.

A decision support system aimed at helping in planning and decision of using FFC's in wildfire suppression was constructed in chapter 9 of this report.

Dankwoord

Onze dank gaat uit naar Dik van de Meent (RIVM en Radboud Universiteit Nijmegen) voor zijn assistentie bij het gebruik van SimpleBox, en in het bijzonder voor zijn hulp bij het dusdanig aanpassen van het model dat dynamische simulaties konden worden uitgevoerd. David Lau (Staatsbosbeheer, beheereenheid Peel en Kempen) leverde de eerste gegevens van de brand op de Cartierheide. Harrie van Woerkum (Veiligheidsregio Brabant-Zuidoost) gaf informatie over de wijze van toediening van One Seven drukluchtschuim bij de brand op de Cartierheide en was zeer behulpzaam bij het in het veld lokaliseren van de met One Seven behandelde bodem oppervlakken.

1 Inleiding

De afgelopen jaren hebben een aantal grote branden in Nederlandse natuurgebieden plaatsgevonden. Deze toename van het aantal natuurbranden is in lijn met de verwachting voor de nabije toekomst. De kans op het optreden van natuurbranden neemt naar verwachting toe als gevolg van het door klimaatverandering warmer en droger worden van het zomerseizoen, met name in de gematigde en boreale klimaatzones (Flannigan et al. 2009). Bovendien wordt verwacht dat de omvang van natuurbranden in de toekomst hierdoor ook toe zal nemen. Het risico op het optreden van onbeheersbare natuurbranden is in Nederland het grootst op de hogere zandgronden in heidegebieden en in kustduinen. Zowel de duinen als heidegebieden komen in Nederland in nauwe samenhang voor met grote oppervlakken naaldboutbeplantingen.

In de Nederlandse duinen en in de heidegebieden is als gevolg van vegetatie successie en versnelde groei van vegetatie (mede als gevolg van toegenomen stikstofdepositie) de hoeveelheid brandbare biomassa toegenomen. Het ouder worden van naaldbosbeplantingen in de directe nabijheid van deze natuurgebieden vergroot het risico op grootschalige natuurbranden nog verder. De kans dat een natuurbrand in de nabije toekomst onbeheersbaar groot wordt is daarom niet denkbeeldig. De branden die zijn opgetreden in de duinen van Schoorl en de Strabrechtse heide (beide in 2010) waren allebei hard op weg zich te ontwikkelen tot een onbeheersbare brand. Het optreden van een oncontroleerbare natuurbrand in een dichtbevolkt land als Nederland kan leiden tot een aanzienlijke materiële en immateriële schade. Het optreden van grote natuurbranden in gebieden met een Natura 2000 toewijzing is eveneens onwenselijk door de potentiële schade die deze toe kunnen brengen aan beschermde populaties van planten en dieren in deze gebieden. Met name grote natuurbranden hebben zowel tijdens de brand, maar ook meerdere jaren daarna, grote invloed op het functioneren van deze ecosystemen (Bobbink et al. 2009; Vogels & Frazao 2013).

Het toevoegen van additieven aan het bluswater wordt in de brandbestrijding wereldwijd veel toegepast om de bestrijding van brand effectiever te maken. Deze additieven hebben als doel om de hoeveelheid benodigd bluswater te beperken en/of de vuur dovende werking van het bluswater te vergroten. Hierdoor kan een brand effectiever bestreden worden, waardoor de kans op het optreden van een onbeheersbare brand verkleind wordt en het totale oppervlak van de brand verkleind kan worden. Om de kans op het optreden van onbeheersbare natuurbranden tot het minimum te kunnen beperken is het inzetten van blusadditieven in natuurbrandbestrijding een optie die op dit moment serieus wordt overwogen, en op kleine schaal ook al in de praktijk wordt toegepast.

Om een goede afweging te kunnen maken of het gebruik van additieven in bestrijding van natuurbranden wenselijk is, is het noodzakelijk een beter beeld te hebben van de potentiële ecologische effecten van de werkzame stoffen in deze additieven. De invloed hiervan op de kwaliteit van natuurgebieden is extra relevant daar waar het Natura 2000 gebieden betreft. Vaak is er wel kennis voorhanden over de toxicologische effecten van de werkzame stoffen, maar tussen verschillende stoffen verschilt het niveau van kennis over de toxiciteit aanzienlijk. Bovendien zijn de resultaten van standaard toxiciteitsproeven niet altijd direct te kopiëren naar de veldsituatie. Zo kunnen verschillen in bodemgesteldheid (gehalte aan organische stof, zuurgraad van de bodem, leemfractie, etc.) mogelijk invloed uitoefenen op de mate van toxiciteit van de werkzame stoffen. Deze bodemeigenschappen kunnen bovendien ook van invloed zijn op de persistentie van de stoffen en mate van uitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater.

Een andere belangrijke kennisvraag is of de inzet van deze additieven kunnen leiden tot ongewenste schadelijke effecten op aquatische systemen. In de genoemde Natura 2000 gebieden

liggen zeer veel kleine tot middelgrote oppervlaktewateren, onder andere behorende tot de habitattypen "zure vennen" (H3160), "zeer zwakgebufferde vennen" (H3110) en "zwakgebufferde vennen" (H3130). Inbreng van blusadditieven in het milieu kan mogelijk schadelijke gevolgen hebben op de kwaliteit van deze wateren als gevolg van oppervlakkige inspoeling (*run-off*), vervuiling van lokale (schijn)grondwaterspiegels of door accidentele inbreng van deze stoffen in het aquatisch milieu.

Naast onduidelijkheid over eventuele ongewenste toxische effecten is op dit moment niet duidelijk of de inzet van blusadditieven in natuurgebieden kan resulteren in ongewenste effecten op de nutriëntbalansen en bufferstatus van de bodem of oppervlaktewater, door potentiële vermestende en/of verzurende werking van de stoffen. Van dit aspect ontbreekt tot op heden een goed overzicht, waardoor een risicoschatting ook op dit vlak niet gemaakt kan worden. In het specifieke geval van voedselarme, zure tot zwak zure Natura 2000 habitattypen, zoals droge heide (H4030), duingraslanden en duinheide (H2130, H2140, H2150) en eerder genoemde aquatische habitattypen zijn deze vragen eveneens zeer relevant.

Deze rapportage heeft als doel om een beter beeld van de risico's van blusadditieven in de bestrijding van natuurbranden te krijgen. Hierdoor is het mogelijk om een op basis van kennis overwogen besluit te kunnen nemen over het type blus additief dat eventueel gebruikt kan worden en de methode waarop ("*do's and don't's*") deze middelen ingezet kunnen worden. Deze aanbevelingen leiden uiteindelijk tot een toetsingsprotocol voor het gebruik en inzet van blusadditieven in de natuurbrandbestrijding.

2 Onderzoeksaanpak

Deze studie is uitgevoerd vanuit vier verschillende invalshoeken:

1. Literatuurstudie
2. Modelmatige aanpak
3. Lab-experimenten
4. Veldvalidatie

De literatuurstudie is uitgevoerd op basis van in de wetenschappelijke literatuur beschikbare publicaties. Hierbij is als stelregel gehanteerd dat negatief gerapporteerde effecten altijd nader onderbouwd dienen te worden aan de hand van toetsbare gegevens (dus geen anekdotische informatie). Daarnaast is uiteindelijk ook een inschatting gemaakt in hoeverre de gerapporteerde effecten ook zullen optreden bij de te verwachten blootstellingsconcentraties c.q. de hoeveelheden blusadditief in bodem en water bij toepassing in natuurbranden.

Watersystemen worden door run-off of via grondwater mogelijk wel beïnvloed. Om de risico's hiervan in beeld te krijgen wordt dit aspect meegenomen in zowel de literatuurstudie als de modelstudie. Een inschatting van de risico's van accidentele inbreng van deze middelen in het oppervlakte water is onderdeel van de literatuurstudie.

In de lab-experimenten zijn toxiciteitsproeven met een gesimuleerde heidebodem in vergelijking tot een standaard bodem gebruikt. Toxiciteitsproeven zijn alleen op terrestrische organismen toegepast. De achtergrond hiervan is dat toxiciteitstesten van stoffen vaak in ieder geval op aquatische organismen (bijv. *Daphnia* spp.) zijn uitgevoerd, en in de literatuur terug te vinden zijn. Bij een eventueel gebruik van additieven in natuurbrandbestrijding zal de toepassing met name terrestrisch zijn. De belangrijkste relevante kennisvragen liggen dus op het vlak van terrestrische systemen en organismen.

Tot slot is er een klein pilot onderzoekje uitgevoerd naar eventueel nog meetbare effecten van een recente inzet van het middel One Seven op de bodem arthropoden (Collembola) in een veldsituatie.

Het onderzoek is in hoofdlijnen gericht op heidesystemen. Effecten op duinsystemen zijn minder nadrukkelijk beschouwd. Hier zijn een aantal redenen voor.

1. Eventuele effecten van blusadditieven zijn in heidebodems naar verwachting het grootst. Het zijn bodems met een gestratificeerd profiel: een relatief hoog gehalte aan organische stof in de toplaag, met daaronder een sterk zuur uitgeloopte zandige bodem met een laag gehalte aan leem en klei. Als de persistentie van blusadditieven hoog is en deze stoffen sterk binden aan organisch materiaal, zullen de additieven voor lange tijd geconcentreerd aanwezig blijven in het organische stof in de bovenste centimeters van de bodem.
2. Het sterk zure karakter van heidebodems kan mogelijk een katalyserende functie hebben op de toxiciteit van blusadditieven voor op en in de bodem levende organismen. Deze katalyserende werking kan zowel vanuit de pH-additief-organisme als vanuit de pH-organisme-additief interacties verlopen. Een lage pH kan bijvoorbeeld zorgen voor een hogere toxiciteit als gevolg van het verhogen van de biobeschikbaarheid van de stof. Ook kan een lage pH zorgen voor een relatief hoog stressniveau van de hierin overlevende organismen, waardoor deze gevoeliger kunnen zijn voor gifstoffen.
3. Heidebodems zijn zeer voedselarm en zeer zwak gebufferd. De in deze systemen aanwezige oppervlaktewateren zijn eveneens doorgaans voedselarm en zuur tot zwak gebufferd. Eventueel vermestende en/of verzurende effecten als gevolg van toediening van blusadditieven zullen het eerst merkbaar zijn in deze systemen.

In dit project zijn meerdere onderdelen uitgevoerd door verschillende onderzoekspartners. Stichting Bargerveen is verantwoordelijk geweest voor de literatuurstudie, de uitvoering van de veldvalidatie en de integratie van alle onderzoeksonderdelen. De sub-afdeling Dierecologie van de Faculteit der aard- en levenswetenschappen van de Vrije Universiteit Amsterdam heeft de toxiciteitsproeven uitgevoerd en de afdeling Milieukunde van de Radboud universiteit Nijmegen heeft de modelstudie uitgevoerd. In Fig. 2.1 zijn de onderzoeksonderdelen in een processchema samengevat om de onderlinge samenhang tussen deze project onderdelen te verduidelijken.

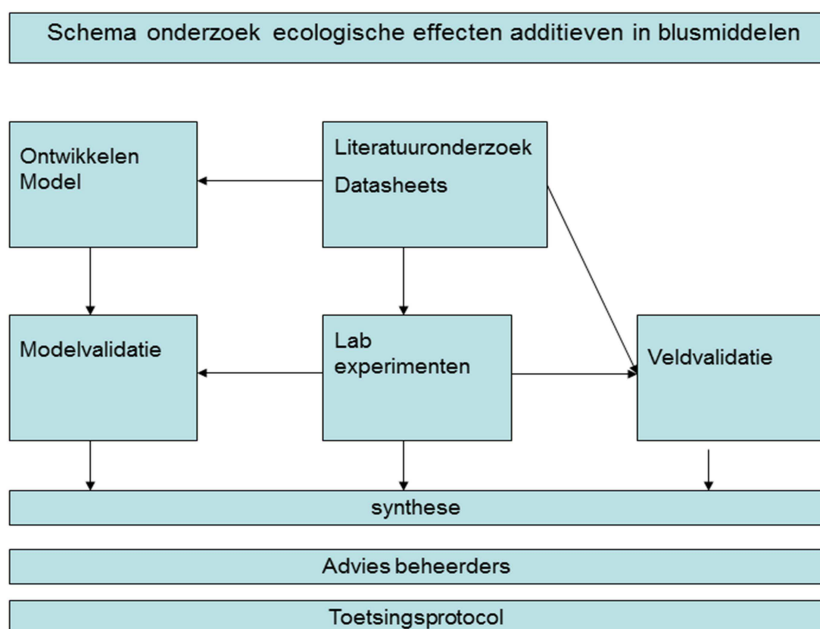


Fig. 2.1 Processchema van het onderzoek naar de ecologische effecten van blusadditieven, met overzicht van de verschillende projectonderdelen en hun onderlinge samenhang

Fig. 2.1 Schematic overview of the research approach in assessing the environmental risk of fire fighting chemicals in wildfire suppression, with different research approaches and their interrelationships depicted.

3 De onderzochte stoffen

In dit onderzoek zijn vier verschillende middelen onderzocht. De merknamen van deze additieven zullen worden gebruikt in deze studie.

- Firesorb: een gel vormend middel, met poly acrylamide als belangrijkste werkzame stof.
- FireAde 2000: een schuimvormend middel
- M51: een schuimvormend middel
- One Seven: een schuimvormend middel.

Van alle stoffen zijn door de distributeurs en/of de fabrikanten de Material Safety Data Sheets geleverd. De gegevens in deze MSDS's zijn gebruikt voor de het literatuuronderzoek en de modelstudie.

4 Literatuuronderzoek

Een literatuur zoekactie in verschillende wetenschappelijke zoekmachines (web of knowledge, scopus), aangevuld met een gerichte zoekactie naar gerefereerde artikelen die in reeds gevonden artikelen te vinden waren leverde in totaal 24 verkrijgbare artikelen op, waarvan twee review artikelen. De artikelen zijn afkomstig van onderzoeksgroepen uit Australië, Noord-Amerika en Zuid-Europa (Spanje). Deze artikelen zijn onder te verdelen in toxiciteitsstudies in lab en *environmental impact studies*, veelal veld experimenten of veld evaluaties en vonden plaats in aquatisch milieu of terreestisch milieu. De *environmental impact studies* zijn breder dan alleen effecten op organismen in het veld; zij omvatten ook effecten op bodemchemie, micro-organismen en vegetatie respons op korte en middellange termijn. Geen van de onderzoeksartikelen behandelen de in dit onderzoek ge-evalueerde schuimvormende producten, een aantal artikelen behandelt wel het effect van het gel-vormend middel Fire-sorb. Schuimvormende middelen zijn in veel van deze artikelen wel onderwerp van onderzoek geweest, en omvatten verschillende producten van verschillende producenten. Dit maakt een directe evaluatie van de verschillende stoffen op basis van literatuuronderzoek niet mogelijk. De schuimvormende middelen zijn echter allen op hetzelfde principe gebaseerd en bevatten daarom ook vergelijkbare werkzame stoffen. De effecten van deze stoffen op het aquatisch en terreestisch milieu zijn dan ook vaak goed vergelijkbaar. Geen van deze studies omvatte toxiciteitsstudies naar terreestische organismen; maar deze zijn in het huidige onderzoek uitgevoerd op de verschillende additieven (zie daarvoor hoofdstuk 6).

Daarnaast behandelen veel studies naast de gel-vormende middelen en schuimvormende middelen ook brandvertragende stoffen die veel in natuurbrand bestrijding in het buitenland worden ingezet; de zogenaamde ammoniumfosfaat en ammoniumsulfaat gebaseerde blusmiddelen. Omwille van de volledigheid zullen ook deze middelen kort worden behandeld in deze literatuurstudie, zodat deze informatie ook vergeleken kan worden met de gelvormende en schuimvormende middelen en meegenomen kan worden in eventuele toekomstige besluitvorming over de inzet van brandbestrijdende chemicaliën in natuurgebieden.

4.1 Typen van chemicaliën gebruikt in natuurbrandbestrijding

Wereldwijd worden verschillende soorten middelen gebruikt in de bestrijding van natuurbranden. Met name in gebieden waar branden vaak grootschalig optreden (Australië, Noord-Amerika en Zuid-Europa) worden verschillende middelen gebruikt ter bestrijding van deze branden (Adams & Simmons 1999; Giménez et al. 2004). Deze worden vaak, maar niet uitsluitend, vanuit de lucht ingezet door middel van de inzet van blusvliegtuigen en blushelikopters. Omdat de schaal van deze branden vaak groot is en branden langdurig op kunnen treden in deze gebieden wordt naast schuimvormende middelen, ook veel gewerkt met zogenaamde brand vertragende middelen, en in mindere mate gel vormende middelen. Deze brand vertragende middelen hebben een langdurige brandvertragende werking, in tegenstelling tot de gel- en schuimvormende middelen.

4.1.1 Gel gebaseerde brand vertragende middelen

Deze middelen bestaan uit een mix van een gel-vormend polymeer: natrium acrylaat/acrylamide-copolymeer (28%), een bio-afbreekbare olie (vetzuuresters) (23%), water (43%) en een detergent (oppervlakte actieve stof) (6%) (Degussa 2005b). De brand vertragende werking is gebaseerd op het sterk verhogen van de viscositeit van het bluswater; waardoor de adhesie aan verticale oppervlakken sterk verhoogd wordt. Het vormt een laag gel op deze oppervlakken waardoor een barrière tussen brandstof en het vuur gecreëerd wordt. Daarnaast wordt de verdampingssnelheid

van het water verlaagd, waardoor de efficiëntie van het bluswater wordt verhoogd (Degussa 2005b). Van de in dit onderzoek behandelde stoffen behoort Firesorb tot deze klasse van brandvertragende middelen. Dit product is ook het enige product dat in de geraadpleegde wetenschappelijke literatuur specifiek is onderzocht (in Barreiro et al. 2010; Basanta et al. 2002; Couto-Vázquez et al. 2011; Couto-Vázquez & Gonzalez-Prieto 2006; Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto 2008).

4.1.2 Schuimvormende middelen

Schuimvormende middelen zijn zogenaamde kortwerkende brandvertragende middelen; ze verliezen hun werking na verdamping van het water. Ze verhogen de penetratiecapaciteit van het bluswater in brandstof, waardoor de ontvlambaarheid ervan verlaagd wordt. Daarnaast zorgt de schuimlaag voor een isolatie van brandstof tot de hittebron en wordt de hoeveelheid lucht in contact met de brandstof verlaagd (Adams & Simmons 1999). Dit leidt tot een sterke efficiëntie verhoging van het bluswater, waardoor er per oppervlak minder bluswater nodig is. De stoffen FireAde 2000, M51 en One Seven behoren allen tot de schuimvormende middelen. In de geraadpleegde literatuur zijn schuimvormende middelen veelvuldig onderzocht, maar dit zijn wel andere producten, afkomstig van andere fabrikanten. Deze zijn: Auxquímica RFC-88, ForExpan S, Phos-Chek WD-881, Ansul Silv-Ex, FireFoam 103B, FireFoam 104, Fire-Quench, en Pyrocap B-136 (in Barreiro et al. 2010; Boulton et al. 2003; Buhl & Hamilton 1998; Buhl & Hamilton 2000; Couto-Vázquez et al. 2011; Couto-Vázquez & Gonzalez-Prieto 2006; Gaikowski et al. 1996a; Gaikowski et al. 1996b; Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto 2008; Larson et al. 1999; McDonald et al. 1996; McDonald et al. 1997; Vyas et al. 2009).

4.1.3 Ammoniumfosfaat (en ammonium sulfaat) mengsels

Deze middelen bevatten als werkzame stof ammoniumsulfaat (AS), ammoniumpolyfosfaat (APP), di-ammoniumfosfaat (DAP) of monoammoniumfosfaat (MAP); of combinaties hiervan (Giménez et al. 2004). Deze middelen blijven langdurig werkzaam, ook nadat alle water uit het mengsel verdampt is (Adams & Simmons 1999). De werking berust op het vertragende effect van het zout op de brandbaarheid van de vegetatie door de interactie die het onder invloed van hoge temperaturen aangaat met cellulose (Adams & Simmons 1999; Giménez et al. 2004). Deze stoffen worden in zeer sterke concentraties toegepast, en vooral door middel van blusvliegtuigen en blushelikopters (maar grond toepassingen zijn ook mogelijk). Om roestvorming als gevolg van de hoge zoutconcentratie tegen te gaan worden corrosie inhiberende stoffen toegevoegd. Een van de middelen die in een aantal van deze producten gebruikt wordt is natrium ferrocyanide, ook bekend als YPS (Yellow Prussiate of Soda) (Calfee & Little 2003; Wells et al. 2004). Daarnaast bevatten ze meestal verdikkingsmiddelen en middelen die de kleverigheid verhogen (Adams & Simmons 1999). In de artikelen genoemde en onderzochte middelen zijn: Fire-Trol GTS-R, Fire-Trol LCG-R, Fire-Trol 300-F; Fire-Trol 934, Fire Trol LCA-R; Fire-Trol LCA-F, Phos-Chek D75-R, Phos-Chek D75-F, Phos-Chek G75-F, Phos-Chek 259-F en FR Cross ammoniumpolyphosphate (in Angeler et al. 2006; Barreiro et al. 2010; Bell et al. 2005; Buhl & Hamilton 1998; Buhl & Hamilton 2000; Calfee & Little 2003; Couto-Vázquez et al. 2011; Couto-Vázquez & Gonzalez-Prieto 2006; Gaikowski et al. 1996a; Gaikowski et al. 1996b; Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto 2008; Larson et al. 1999; McDonald et al. 1996; McDonald et al. 1997; Vyas et al. 2009; Wells et al. 2004). De achtervoegsels van de producten (F en R) indiceren of er kleurstoffen aan het middel zijn toegevoegd, de samenstelling van anders identiek gecodeerde producten is hetzelfde.

4.2 Toxiciteitsstudies

4.2.1 Gelvormende middelen (Firesorb)

In de geraadpleegde literatuur zijn geen toxiciteitsstudies uitgevoerd naar Firesorb of enige andere gelvormende middelen. De door de fabrikant geleverde *product liability and environmental compatibility report* (Degussa 2005a) geeft de resultaten van toxiciteitsstudies van een aantal soorten naar dit middel weer. In Tab. 4.1 zijn deze gegevens samengevat.

Voor bacteriën, planten en regenwormen kan Firesorb worden beschouwd als non toxisch. De EC50 en NOEC waarden variëren voor deze organismen tussen >4000mg/kg en >8750 mg/kg. Voor planten is alleen een NOEC van 10 mg/kg gegeven voor hydrocultuur. Deze methode wordt als niet bruikbaar geacht aangezien de NOEC van de stof in de bodem hier niet uit afgeleid kan worden. De opgemerkte beïnvloeding van de groei bij hogere concentraties suggereert wel enig toxisch effect op planten; maar dit dient nader onderzocht te worden.

Voor vissen werd geen acute toxiciteit vastgesteld, maar dit lag dicht bij de hoogste geteste waarde: bij 100 mg/l trad 40% sterfte op onder de geteste soort *Brachydanio rerio*. Voor *Daphnia magna* en de eencellige alg *Scenedesmus subspicatus* is de stof als toxisch te beschouwen. De EC50 waarden waren 48 mg/ml voor *Daphnia* en 34 mg/ml voor *Scenedesmus*. Waarschijnlijk zijn de voor aquatische organismen toxische component in firesorb de oppervlakte actieve stoffen. Deze verlagen de oppervlaktetension van het water, en in een aquatische omgeving leidt dit al snel tot een verminderde zuurstofuitwisselingscapaciteit van organismen (Gaikowski et al. 1996a; McDonald et al. 1996). Ook kan het leiden tot een verhoging van de permeabiliteit van celmembranen voor giftige stoffen, waardoor secundaire vergiftiging op kan treden (Gaikowski et al. 1996a).

Tab. 4.1 Samenvatting van de in Degussa 2005a gerapporteerde toxiciteitsstudies van Firesorb.

Tab. 4.1 Summary of the in Degussa 2005a reported results from toxicity studies of Firesorb.

Test	Test organisme	Aantal	Methode	Toxiciteit	Opmerkingen
Acute toxicity fish	<i>Zebravis Brachydanio rerio</i>	10	96h	LD50>100 mg/l	Op 100 mg/l trad 40% sterfte op; geen acute toxiciteit
Acute toxicity Daphnia	<i>Daphnia magna</i>	Niet bekend	48h immobilisatie test	EC0= 16 mg/l EC50=48mg/l EC100=64 mg/l	Firesorb is toxisch voor Daphnia
Chronic toxicity algae	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	nvt	72h	NOEC=16 mg/l EC50=34 mg/l	Firesorb is toxisch voor algen
Acute toxicity earthworms	<i>Eisenia fetida</i>	Niet bekend	336h	EC0 =4375 mg/kg NOEC =2188 mg/kg bodem EC50 > 8750 mg/kg	Non toxisch voor regenwormen (14% sterfte bij hoogste concentratie)
Toxicity to plants	<i>Lepidium sativum</i>	Niet bekend	120h hydrocultuur	NOEC=10mg/kg	Plant groei beïnvloed bij hogere concentraties; 100 en 1000 mg/kg NOEC in bodem niet vat te stellen op basis van hydrocultuur
Toxicity to bacteria	<i>Pseudomonas putida</i>	nvt	Bringmann & Kühn (verder niet gespecificeerd)	EC50>4000 mg/l	Niet toxisch voor <i>Pseudomonas putida</i>

Vertaling naar veldsituatie

Firesorb wordt in een 1.5% oplossing gebruikt. 1 liter firesorb mengsel bevat dus 15 gram firesorb concentraat, of 15000 mg/l. Op basis van gewichtsbepalingen van in het kader van eerdere uitgevoerde onderzoeken verzamelde bodemonsters (de bovenste 4 cm van de toplaag) is berekend dat 1 m² heidebodem (de bovenste 4 cm) in droge heide vegetatie gemiddeld 44.5 kg (min 36.4; max 52.3 kg) weegt. (Vogels, ongepubliceerde gegevens). Omgerekend betekent dit voor het terrestrisch milieu dat voor 1 m² behandelde bodem de NOEC voor regenwormen bereikt wordt bij een toepassing van 6.5 liter firesorb oplossing per m². Om tot de bij 8750 mg/kg gevonden 14% sterfte te komen is 25.97 liter per m² firesorb oplossing nodig. De acute toxiciteit van deze stof voor het terrestrisch milieu in de veldsituatie is dan ook als laag in te schatten.

Eenzelfde berekening kan worden uitgevoerd in het aquatisch milieu. Wanneer 1 liter firesorb in het aquatisch milieu terecht komt, is een verdunning van 312.5 keer nodig om op de EC50 en 937.5 keer om op de EC₀ voor *Daphnia* te komen. Voor *Scenedesmus* 441.2 en 937.5 keer voor EC50 en NOEC respectievelijk. Om de impact in een veldsituatie te kunnen inschatten is het nodig om dit te koppelen aan bepaalde volumes van oppervlakte wateren. Gekozen is om drie vennen te definiëren; variërend in volume. In Tab. 4.2 is dit voor deze drie vennen uitgevoerd, en voor de toxiciteitsbepalingen van *Daphnia magna* en *Scenedesmus subspicatus* doorberekend. Op basis van deze data valt op te maken dat de kans op het onbedoeld vergiftigen van een geheel waterlichaam mogelijk, maar klein is voor dit product. Wel moet worden opgemerkt dat de EC0 en NOEC bepaald is voor een korte, in de MSDS niet nader gespecificeerde periode en dat de persistentie van dit middel in het water hoger is dan de duur van deze testperiode. Bovendien kunnen op lokale schaal mogelijk wel effecten optreden. Als enige hoeveelheden firesorb in het oppervlakte water terecht komen (met name te verwachten in de ondiepere oeverzone) zal de lokale concentratie in eerste instantie hoger zijn. In een dergelijk scenario is het mogelijk dat dit zal leiden tot lokale concentraties boven de NOEC, EC0 of EC50 voor deze organismen.

Tab. 4.2 Berekening van mate van vervuiling (in totaal aantal liter) met Firesorb dat nodig is om voor een geheel waterlichaam negatieve effecten op aquatische organismen te verkrijgen. Gegevens zijn gebaseerd op de waarden gepubliceerd in Degussa (2005a).

Tab. 4.2 Calculations of the degree of contamination (litres) of Firesorb needed to reach threshold levels of aquatic toxicity. Data based on toxicity values from Degussa (2005a).

	Groot ven	Middelgroot ven	Klein ven
Diepte (m)	1	0.75	0.5
Oppervlak (m ²)	450000	45000	7500
Volume water (l)	450*10 ⁶	33.75 *10 ⁶	3.75*10 ⁶
EC0 <i>Daphnia</i> (l)	480000	36000	4000
EC50 <i>Daphnia</i>	1440000	108000	12000
NOEC <i>Scenedesmus</i>	480000	36000	4000
EC50 <i>Scenedesmus</i>	1019946	76496	8500

Biologische afbreekbaarheid

Firesorb is door de producent gekarakteriseerd als matig afbreekbaar (Degussa 2005a). Door de producent geleverde resultaten van metingen waren: een biodegradatie van 53% na 28 dagen in een modified MITI test (OECD methode 301 C) en 40% na 28 dagen in een modified Stum Test (OECD methode 301 B). In een composterings test werd slechts 27% van het product afgebroken over 90 dagen. Waarschijnlijk is in deze test alleen de vetzuur-component gecomposteerd, maar het polymeer niet. De rapportage gaat niet in op de bio-afbreekbaarheid van de oppervlakte actieve stoffen.

4.2.2 Schuimvormende middelen

In de beschikbare wetenschappelijke literatuur is geen van de in dit onderzoek betrokken schuimvormende middelen onderzocht op toxiciteit (FireAde 2000, M51 en One Seven). Wel zijn een aantal studies uitgevoerd naar de toxiciteit van vergelijkbare producten van andere fabrikanten. Toxiciteitsstudies zijn vooral uitgevoerd op aquatische organismen (Gaikowski et al. 1996a; Gaikowski et al. 1996b; McDonald et al. 1996; McDonald et al. 1997), voor terrestrische organismen zijn slechts twee studies naar de toxiciteit van schuimvormende middelen uitgevoerd (Vyas et al. 1996; in Adams & Simmons 1999; Vyas et al. 2009). In de aquatische studies is de toxiciteit van twee producten onderzocht: Phos-Chek WD881 en Silv-Ex. Phos-Chek WD881 bestaat voor het grootste deel uit oppervlakte actieve stoffen, aangevuld met alcohol, schuim stabilisatoren en hexyleen-glycol (Gaikowski et al. 1996a). Silv-Ex bestaat voor het grootste deel uit oppervlakte actieve stoffen, aangevuld met alcohol en oplosmiddelen (diethylene glycol monobutylether) (Gaikowski et al. 1996a). In een aanvullende studie (Buhl & Hamilton 2000) zijn een vijftal andere schuimvormende middelen onderzocht. De samenstelling van deze producten is niet bekend.

Van Fire Ade en One Seven zijn de Material Safety Data Sheets beschikbaar (First Value Holdings Ltd. 2008; Gimaex-Schmitz Fire and Rescue GmbH 2007; One Seven of Germany GmbH 2013). Hieruit valt op te maken dat deze producten bestaan uit een vergelijkbare mix. Ze bestaan uit oppervlakte actieve stoffen (Fire-Ade: Polyethyleenglycol nonyl, decyl, undecyl ether (PEG), sodium decyl sulphate en Sodium octyl sulphate, One Seven: Alcohols, C9-11, branched and linear, ethoxylated, sulfates, ammonium salts, Alcohols, C9-11, branched and linear, ethoxylated, sulfates, ammonium salts; M51: Alcohols, C12-14, ethoxylated, sulfates, sodium; C12-C14 alcohols) en oplosmiddelen (Fire-Ade en One Seven: 2-methyl-2,4-pentanediol (hexylene-glycol), M51: 2-(2-butoxyethoxy)ethanol, diethylene glycol monobutyl ether en Ethanediol (ethylene glycol)).

De samenstelling van het product One Seven is onlangs kennelijk wel veranderd: in een eerdere versie van de MSDS wordt een ander oplosmiddel gerapporteerd (diethylene glycol monobutylether in Gimaex-Schmitz Fire and Rescue GmbH 2007; 2-methyl-2,4-pentanediol in One Seven of Germany GmbH 2013). Onbekend is of de samenstelling van de oppervlakte actieve stoffen eveneens is gewijzigd, en wat de invloed hiervan is op de ecotoxiciteit van dit product.

Wat betreft de gebruikte oplosmiddelen zijn de stoffen in ieder geval goed vergelijkbaar met de in de literatuur onderzochte stoffen. De aard en precieze samenstelling van de oppervlakte actieve stoffen is echter niet duidelijk voor de in de literatuur geteste middelen. Ook lijkt het er op dat de samenstelling van deze producten (merknamen) wel eens wil veranderen, zonder een merkbare verandering in de merknaam er van. Het is dus niet mogelijk om harde vergelijkingen te maken tussen de verschillende stoffen. Wel is het mogelijk om van FireAde 2000, M51 en One seven (voorzichtige) vergelijkingen te maken tussen de resultaten uit in de wetenschappelijke literatuur gepubliceerde toxiciteitstesten en de in de MSDS geleverde toxiciteitswaarden.

De toxiciteit van de schuimvormende middelen Phos-Chek en Silv-Ex is bepaald voor drie soorten vissen; twee soorten van stromende wateren: Regenboogforel (*Oncorhynchus mykiss*) (Gaikowski et al. 1996b) en Chinookzalm (*Oncorhynchus tshawytscha*) (Buhl & Hamilton 1998) en een soort van stilstaande wateren (Amerikaanse Dikkop Elrits: *Pimephales promelas*) (Gaikowski et al. 1996a). Van deze middelen is de toxiciteit bepaald op verschillende levensstadia (ei; embryo-larve, vrijzwemmend jong broed, 60 dagen en 90 dagen oude juvenielen voor *O. mykiss* en ei, vrijzwemmend jong broed, 30 en 60 dagen oude juvenielen voor *P. promelas* en *O. tshawytscha*) en onder water van verschillende hardheidsgraad (hard water versus zacht water). In alle gevallen bleek de toxiciteit van de schuimvormende middelen hoger te zijn in hard water dan in zacht water. De toxiciteit varieerde van meest gevoelig naar minst gevoelig stadium bij regenboog forel van jong broed – 90 dagen juveniel – 30 dagen juveniel – embryo larve – ei; Bij de Chinook zalm was dit verschil tussen de vrijzwemmende stadia minder duidelijk. Bij de Amerikaanse dikkop elrits was dit: vrij zwemmend jong broed – 30 dagen juveniel – 60 dagen juveniel – ei.

De LC50 96h range was voor *O. mykiss*: Phos-Chek WD881: 11-44 mg/l; Silv-Ex: 11-78 mg/l. Voor *O. tshawytscha*: Phos-Chek WD-881: 7-13 mg/l; Silv-Ex: 11-22 mg/l. Voor *P. promelas*: Phos-Chek WD881: 13-32 mg/l ; Silv-Ex: 19-32 mg/l. De laagste waarden werden steeds gevonden bij de jongste stadia; de hoogste waarden bij het ei-stadium.

In een vervolg studie door Buhl & Hamilton (2000) is de toxiciteit van een vijftal andere schuimvormende middelen (24, 48, 72 en 96h LC50) getest op *O. mykiss*. Daarnaast zijn in deze studie ook de 96h NAEC (No Acute Effect Concentration) waarden vastgesteld. In Tab. 4.3 zijn de resultaten van deze studie samengevat. Afgezien van de stof Pyrocap B-136 kennen de stoffen een vergelijkbare toxiciteit met die van Phos-Chek WD-881 en Silv-Ex.

Tab. 4.3 In Buhl & Hamilton (2000) gepubliceerde 96h LC50 en 96h NAEC waarden van verschillende soorten schuimvormende blusadditieven bij Oncorhynchus mykiss.

Tab. 4.3 In Buhl & Hamilton (2000) published 96h LC50 and 56h NAEC values for Oncorhynchus mykiss of several brands of foaming agents.

Product	96h LC50 (mg/l)	96h NAEC (mg/l)
Fire-Foam 103B	12.2	6
Fire-Foam 104	13	10
Fire-Quench	39	28
ForExpan S	21.8	17
Pyrocap B-136	156	100

In de MSDS van FireAde 2000 (First Value Holdings Ltd. 2008) zijn de resultaten van toxiciteitstesten met een niet nader beschreven vissoort gegeven. Deze wijkt weinig af van de gevonden waarden in de bovengenoemde studies (EC50 48h = 40 mg/l). De in (Gimaex-Schmitz Fire and Rescue GmbH 2007) gerapporteerde EC50 van One seven voor vis is beduidend hoger: 1.8 g/l, maar deze waarden zijn verkregen op basis van een test met toevoeging van een 0.5% oplossing in water en niet op het concentraat. Een 1:1 lineaire omrekening geeft dan een EC50 van One seven voor vis van 9 mg/l. Dit is eveneens goed vergelijkbaar met de resultaten van Gaikowski et al. (1996a), Gaikowski et al. (1996b), Buhl & Hamilton (1998) en Buhl & Hamilton (2000). Voor het middel M51 zijn geen toxiciteitsgegevens voor vissen opgenomen in de MSDS (Eau et Feu 2013)

Van Phos-Chek WD881 en Silv-Ex is de toxiciteit ervan bepaald voor de watervlo *Daphnia magna* (McDonald et al. 1996), de vlokreeft *Hyalella azteca* (McDonald et al. 1997) en de alg *Selenastrum capricornutum* (McDonald et al. 1996). Van deze soorten is eveneens de toxiciteit van beide stoffen bepaald in hard en zacht water. Voor *Daphnia magna* was de EC50 het laagst in hard water voor Phos-Chek, voor Silv-Ex was geen verschil tussen beide typen. De 48h EC50 waarden voor *Daphnia* waren: Phos-Chek WD881: zacht water: 11 mg/l, hard water: 4 mg/l; Silv-Ex: 7 mg/l voor zowel hard als zacht water. Voor de alg *Selenastrum capricornutum* was de 96h IC50 van Phos-Chek WD881 24 mg/l en van Silv-Ex 15 mg/l. Voor *Hyalella azteca* was de toxiciteit juist wat hoger in zacht water ten opzichte van hard water. De 96h LC50 was voor Phos-Chek WD881 10 en 22 mg/l voor zacht respectievelijk hard water en voor Silv-Ex 24 en 27 mg/l voor zacht respectievelijk hard water.

In de MSDS van FireAde 2000 (First Value Holdings Ltd. 2008) zijn geen toxiciteitsgegevens voor ongewervelden of algen gegeven voor het gehele product verstrekt. Wel zijn er toxiciteitsgegevens voor afzonderlijke stoffen gegeven (hexyleen-glycol en PEG): deze zijn voor hexyleen-glycol voor *Daphnia* gegeven: 48h EC50: 3200 mg/l, en voor PEG voor vis (98h LC50: 9 ml/l); *Daphnia* (48h EC50: 21 mg/l) en algen (72h EC50: 100 mg/l). De toxiciteit van de oppervlakte actieve stof (PEG)

is derhalve redelijk vergelijkbaar met de gegevens in McDonald et al. (1996), de EC50 van algen is echter hoger voor deze stof dan in de studies van McDonald et al. (1996).

Voor het middel M51 is de gerapporteerde 48h EC50 voor Daphnia 148 mg/l (Eau et Feu 2013). Dat is beduidend hoger dan die van alle andere hier gerapporteerde schuimvormende middelen en FireAde 2000. Er is uit de MSDS niet op te maken of deze test op het concentraat of op de gebruikconcentratie (0,3-1%) is uitgevoerd.

De in Gimaex-Schmitz Fire and Rescue GmbH (2007) gerapporteerde EC50 van One seven voor Daphnia is beduidend hoger: 1.8 g/l, maar deze waarden zijn verkregen op basis van een test met toevoeging van een 0.5% oplossing in water en niet op het concentraat. Een 1:1 lineaire omrekening geeft dan een EC50 van One seven voor Daphnia van 9 mg/l. Voor algen is eveneens met een 0.5% oplossing gewerkt. Dit leverde een EC₁₀ op van 2.4 g/l. Eenzelfde omrekening levert een EC₁₀ op van 12 mg/l. De waarden voor Daphnia zijn eveneens goed vergelijkbaar met de resultaten van McDonald et al. (1996), voor algen is deze moeilijker in te schatten aangezien er verschillende waarden (EC₁₀ vs EC50) gerapporteerd zijn. Het lijkt er op dat One seven toxischer is voor algen dan de stoffen in de studie van McDonald et al. (1996). In een latere versie van de MSDS (One Seven of Germany GmbH 2013) wordt voor Daphnia een 48h EC50 gerapporteerd van >200 mg/l. Onbekend is of deze gegevens zijn gebaseerd op het concentraat of de 0.5% oplossing, of dat dit het gevolg is van een wijziging in de samenstelling van dit product.

Er zijn weinig studies uitgevoerd naar de toxiciteit van schuimvormende middelen in het terrestrisch milieu. Deze resultaten van deze studies geven aan dat deze gering tot zeer gering is. De acute orale toxiciteit van Phos-Chek WD881 en Silv-Ex is getest op een drietal vogelsoorten: de Bobwhite (*Colinus virginianus*), de Amerikaanse Torenvalk (*Falco sparverius*) en de Epauletspreeuw (*Agelaius phoeniceus*) (Vyas et al. 2009). Bij geen van de drie soorten werd sterfte vastgesteld bij toediening van de stoffen, de LD50 ligt van deze stoffen is vastgesteld op >2000 mg/kg lichaamsgewicht. Dit is een vergelijkbare uitkomst met de testen op de Rat (*Rattus norvegicus*) in de MSDS van FireAde 2000 en One seven (alle >2000 mg/kg lichaamsgewicht: Eau et Feu 2013; First Value Holdings Ltd. 2008; One Seven of Germany GmbH 2013). Blootstelling aan 0,3% Silv-Ex schuim had geen effect op de overleving of de grootte van de populatie van graslandwoelmuizen (*Microtus pennsylvanicus*) en er werden eveneens geen effecten van Silv-Ex op mieren aangetoond (Vyas et al. 1996 in Adams & Simmons 1999).

De resultaten uit de beschikbare wetenschappelijke literatuur geraadpleegde toxiciteitsstudies zijn over het algemeen dus goed vergelijkbaar met de gegevens die beschikbaar zijn uit de MSDS's van FireAde 2000, M51 en One Seven. Uit de MSDS van FireAde 2000 is bovendien op te maken dat met name de oppervlakte actieve stof verantwoordelijk is voor de relatief hoge toxiciteit van deze stoffen voor aquatische organismen. Dit is eveneens de conclusie in de geraadpleegde studies. De werkzame stof in dit type additieven zijn vooral de oppervlakte actieve stoffen; deze zorgen voor de verlaging van de oppervlakte spanning van water en de vorming van schuim. De werking van dit type bluswateradditieven is hoofdzakelijk gebaseerd op dit principe. In het aquatisch milieu hebben juist deze eigenschappen een sterk negatieve invloed op de biologische processen. Een verlaging van de oppervlaktespanning van het water leidt tot een verlaging van de zuurstofopname voor organismen (Gaikowski et al. 1996a; McDonald et al. 1996). Voor vissen is ook gevonden dat het epithelium van de kieuwen beschadigd raakt door de invloed van oppervlakte actieve stoffen (Bock, 1967 in Gaikowski et al. 1996a). Ook kunnen deze stoffen zorgen voor een verhoging van de permeabiliteit van celmembranen voor giftige stoffen, waardoor secundaire vergiftiging op kan treden (Gaikowski et al. 1996a).

Er mag worden aangenomen dat er geen grote verschillen bestaan tussen de in de literatuur gevonden toxiciteit van de schuimvormende middelen Phos-Chek WD881 en Silv-Ex die van FireAde 2000, M51 en One seven. De onderlinge verschillen in toxiciteit zal waarschijnlijk vooral afhangen van het type oppervlakte actieve stof (lengte van de ketens) en de concentratie waarin deze in het product aanwezig zijn.

Vertaling naar de veldsituatie

Peer reviewed onderzochte middelen

De onderzochte stoffen (Buhl & Hamilton 1998; Gaikowski et al. 1996a; Gaikowski et al. 1996b; McDonald et al. 1996; McDonald et al. 1997) worden in de praktijk in een 1% oplossing toegepast. In de studies wordt door de auteurs aangegeven dat de schuimvormende middelen (Phos-Chek WD881 en Silv-Ex) in deze concentratie tussen 350 en 2500 keer verdund moeten worden om op de LC/EC50 waarden uit te komen. De auteurs van de eerstgenoemde vier artikelen hebben in hun studies geen NOEC concentratie bepaald en gebruiken een standaard veiligheids marge van 0.01 de EC50 concentratie. Dit betekent een extra verdunningsfactor van 100 keer die van de EC50 waarden. Deze waarde, de MATC (Maximum Acceptable Toxicant Concentration) wordt gehanteerd als de veilige concentratie van deze stoffen in het aquatisch milieu. Deze MATC is in een vervolgstudie door Buhl & Hamilton (1998) ruimer gesteld op 25 keer de verdunningsfactor van de EC50.

Om de impact in een veldsituatie te kunnen inschatten is het nodig om dit te koppelen aan bepaalde volumes van oppervlakte wateren. Dezelfde drie watervolumes als bij het gelvormend middel zijn hiervoor gebruikt, met de resultaten van de vijf eerder genoemde studies hierin berekend. Hieruit valt op te maken (Tab. 4.4) dat voor middelgrote en kleine oppervlakte wateren (klein ven) er al bij relatief kleine hoeveelheden (minimum van 60 tot 540 liter in resp. klein en middelgroot ven) schadelijke effecten van deze stoffen op kunnen treden.

FireAde 2000, M51 en One seven

De typisch gebruikte concentratie van FireAde 2000 als schuimvormend middel in het veld is 3% (First Value Holdings Ltd. 2008); van One Seven is de typisch gebruikte concentratie 0.3% (Gimaex-Schmitz Fire and Rescue GmbH 2007; One Seven of Germany GmbH 2013), maar kan variëren tussen 0.1 en 1%. De gegevens mbt de eco-toxiciteit in de MSDS zijn gebaseerd op 3% voor FireAde 2000, 0.5% voor One seven en 0.5% voor M51. Deze waarden zijn gebruikt voor eenzelfde berekening als voor de middelen die *peer reviewed* zijn getest. In Tab 4.5 zijn deze waarden opgesomd. Hier is te zien dat het risico voor schade aan biota in het oppervlaktewater voor deze stoffen vergelijkbaar is met die van de stoffen die in *peer reviewed* artikelen zijn onderzocht. Het middel M51 is alleen getest op Daphnia en lijkt minder toxisch te zijn (vergelijkbaar met in Buhl & Hamilton (2000) gerapporteerde EC50 van Pyrocap B-136 voor *O. mykiss*). De toxiciteit is dus beduidend lager dan FireAde 2000 en One Seven, terwijl de oppervlaktetenspanning verlagende eigenschappen van het product vergelijkbaar zijn met de andere schuimvormende middelen (M51 3% oplossing: 20 mN/m (Eau et Feu 2013), FireAde 2000 in 3% oplossing: 26 +/- 2 mN/m (First Value Holdings Ltd. 2008)). Wellicht is de in M51 gebruikte oppervlaktetenspanning verlagende stof (C12-C14 alcoholen) minder schadelijk voor Daphnia dan die gebruikt is in de andere middelen.

Overigens moet wel opgemerkt worden dat de MATC waarden die genomen zijn nogal strikte veiligheidsmarges zijn, zeker gezien de hoge bio-afbreekbaarheid van deze stoffen. De in Buhl & Hamilton (2000) gerapporteerde NAEC voor andere schuimvormende middelen bleek bovendien veel dichterbij de 96h LC50 waarden te liggen: de gemiddelde ratio LC50/NOEC was 1.51; met een minimum van 1.28 en maximum van 2.03.

Toch is het gezien de vaak sterke benodigde verdunningsfactor wel aannemelijk dat er risico's aan het gebruik van deze middelen in de buurt van oppervlaktewateren kleven. Een realistisch scenario is bijvoorbeeld het toedienen van de schuimvormende middelen op een ven-oever. Run-off naar dit ven kan lokaal dan leiden tot lokaal hoge concentraties van deze middelen. In een dergelijk scenario is het aannemelijk dat dit al snel zal leiden tot lokale concentraties richting of boven de EC50 voor aquatische organismen. Ook kan een onbedoelde directe toediening van de stof en daaruit voortvloeiende vervuiling van het oppervlaktewater al snel leiden tot schade aan de in het water levende organismen.

Wanneer de producten met elkaar worden vergeleken is te zien dat One seven (gegevens uit de 2007 MSDS: Gimaex-Schmitz Fire and Rescue GmbH 2007) iets minder toxisch is voor vissen, maar veel toxischer is voor ongewervelden (Daphnia) en algen. Waarom de toxiciteit van FireAde 2000 voor Daphnia en algen zo opvallend laag is in vergelijking tot vissen wordt niet nader verklaard in de MSDS. De toxiciteit van M51 is volgens de MSDS van de producent (Eau et Feu 2013) beduidend lager dan de andere twee schuimvormende middelen, en kan op basis van die (summiere) gegevens ook in het geval van een accidentele vervuiling van het oppervlakte water als relatief veilig beschouwd worden.

Tab. 4.4. Berekening van mate van vervuiling van oppervlaktewater door Phos-Chek WD881 en Silv-Ex (in totaal aantal liter) dat nodig is om voor een geheel waterlichaam negatieve effecten op genoemde aquatische organismen te verkrijgen. Gegevens zijn gebaseerd op de waarden gepubliceerd in Gaikowski et al. (1996a), Gaikowski et al. (1996b), McDonald et al. (1996), McDonald et al. (1997) en (Buhl & Hamilton 1998). ¹: in zacht water; ²: in hard water. ³: MATC: Maximum Acceptable Toxicant Concentration; door (Buhl & Hamilton 1998) vastgesteld als veiligheidsmarge: dit is 0.04*EC50.

Tab. 4.4 Calculations of the degree of contamination (litres) of Phos-Chek WD881 and Silv-Ex needed to reach threshold levels of aquatic toxicity. Data based on values published in Gaikowski et al. (1996a), Gaikowski et al. (1996b), McDonald et al. (1996), McDonald et al. (1997) and (Buhl & Hamilton 1998). 1: in soft water; 2: in hard water. 3: MATC: Maximum Acceptable Toxicant Concentration; by (Buhl & Hamilton 1998) formulated safe margin: this is 0.04*EC50.

	Diepte (m)	1	0.75	0.5
	Oppervlak (m ²)	450000	45000	7500
	Volume water (l)	450*10 ⁶	33.75 *10 ⁶	3.75*10 ⁶
Stof	Toxiciteitswaarden	Groot ven	Middelgroot ven	Klein ven
Phos-Chek WD881 (1% oplossing)	96h LC50 <i>Oncorhynchus mykiss</i> (l) ³	585176 ¹	43888 ¹	4876 ¹
		495050 ²	37128 ²	4125 ²
	MATC <i>Oncorhynchus mykiss</i> (l) ³	19407 ¹	1756 ¹	195 ¹
		19802 ²	1485 ²	165 ²
	96h LC50 <i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	585176 ¹	43888 ¹	4876 ¹
		314906 ²	23618 ²	2624 ²
	MATC <i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	23407 ¹	1755 ¹	195 ¹
		12596 ²	945 ²	105 ²
	96h LC50 <i>Pimephales promelas</i>	630252 ^{1,2}	47269 ^{1,2}	5252 ^{1,2}
	MATC <i>Pimephales promelas</i> ³	25210 ^{1,2}	1891 ^{1,2}	210 ^{1,2}
	48h EC50 <i>Daphnia</i> (l)	945049 ¹	37129 ¹	4125 ¹
		180000 ²	13500 ²	1500 ²
	NOEC <i>Daphnia</i> (l) ³	37802 ¹	1485 ¹	165 ¹
		7200 ²	540 ²	60 ²
	96h IC50 <i>Scenedesmus</i>	1079137	80935	8993
	MATC <i>Scenedesmus</i> (l) ³	4317	3237	360
	96h LC50 <i>Hyalella Azteca</i> (l)	450000 ¹	33750 ¹	3750 ¹
		991189 ²	74339 ²	8260 ²
	MATC <i>Hyalella Azteca</i> (l) ³	18000 ¹	1350 ¹	150 ¹
		39648 ²	2974 ²	330 ²
Silv-Ex (1% oplossing)	96h LC50 <i>Oncorhynchus mykiss</i> (l) ³	900000 ¹	67500 ¹	7500 ¹
		585175 ²	43888 ²	4876 ²

	MATC <i>Oncorhynchus mykiss</i> (I) ³	36000 ¹ 23407 ²	2700 ¹ 1755.5 ²	300 ¹ 195 ²
	96h LC50 <i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	720000 ¹ 495049 ²	54000 ¹ 37129 ²	6000 ¹ 4125 ²
	MATC <i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	28800 ¹ 19802 ²	2160 ¹ 1485 ²	240 ¹ 165 ²
	96h LC50 <i>Pimephales promelas</i>	989011 ¹ 900000 ²	74176 ¹ 67500 ²	8242 ¹ 7500 ²
	MATC <i>Pimephales promelas</i> ³	39560 ¹ 36000 ²	2967 ¹ 2700 ²	330 ¹ 300 ²
	48h EC50 <i>Daphnia</i> (I)	314906 ^{1,2}	23618 ^{1,2}	2624 ^{1,2}
	MATC <i>Daphnia</i> (I) ³	12596 ^{1,2}	945 ^{1,2}	105 ^{1,2}
	96h IC50 <i>Scenedesmus</i>	674663	50600	5622
	MATC <i>Scenedesmus</i> (I) ³	26987	2024	225
	96h LC50 <i>Hyalella Azteca</i> (I)	1079137 ¹ 1216216 ²	80935 ¹ 91216 ²	8993 ¹ 10135 ²
	MATC <i>Hyalella Azteca</i> (I) ³	43166 ¹ 48649 ²	3237 ¹ 3649 ²	360 ¹ 405 ²

Tab. 4.5 Berekening van mate van vervuiling van oppervlaktewater door FireAde 2000 en One seven (in totaal aantal liter) dat nodig is om voor een geheel waterlichaam negatieve effecten op genoemde aquatische organismen te verkrijgen. Gegevens zijn gebaseerd op de waarden gepubliceerd de MSDS van beide producten (First Value Holdings Ltd. 2008; One Seven of Germany GmbH 2013). ¹: MATC: Maximum Acceptable Toxicant Concentration; door (Buhl & Hamilton 1998) vastgesteld als veiligheidsmarge: dit is 0.04*EC50.

Tab. 4.5 Calculations of the degree of contamination (litres) by FireAde 2000 and One Seven needed to reach threshold levels of aquatic toxicity. Data based on values published in the MSDS of both products (First Value Holdings Ltd. 2008; One Seven of Germany GmbH 2013) ¹: MATC: Maximum Acceptable Toxicant Concentration; by (Buhl & Hamilton 1998) formulated safe margin: this is 0.04*EC50.

	Diepte (m)	1	0.75	0.5
	Oppervlak (m ²)	450000	45000	7500
	Volume water (l)	450*10 ⁶	33.75 *10 ⁶	3.75*10 ⁶
Stof	Toxiciteitswaarden	Groot ven	Middelgroot ven	Klein ven
FireAde 2000 (3%)	LC50 vis	598500	44888	4988
	EC50 Daphnia	11700000	877500	97500
	EC50 Alg	28525500	2139413	237713
M51 (0.5%)	EC50 Daphnia	13321492	999112	111012
One Seven (0.5%)	LC50 vis	810000	60750	6750
	EC10 bacteriën	4050000	303750	33750
	EC50 Daphnia	810000	60750	6750
	EC ₁₀ Algen	1080000	81000	9000
FireAde 2000 (3%)	MATC ¹ vis	23940	1796	200
	MATC ¹ Daphnia	468000	35100	3900
	MATC ¹ Alg	1141020	85577	9509
M51 (0.5%)	MATC ¹ Daphnia	532860	39964	4440
One Seven (0.5%)	MATC ¹ vis	32400	2430	270
	MATC ¹ Daphnia	32400	2430	270

Biologische afbreekbaarheid

De biologische afbreekbaarheid van schuimvormende middelen is over het algemeen goed tot zeer goed. Van de in de literatuur onderzochte schuimvormende middelen wordt een biologische afbreekbaarheid gerapporteerd van 40 tot 80 % in 20 dagen (McDonald et al. 1996). Dit is vergelijkbaar met of lager dan de gerapporteerde waarden van FireAde 2000 (87% in 25 dagen; First Value Holdings Ltd. 2008), One Seven (95% binnen 14 dagen; One Seven of Germany GmbH 2013) en M51 (95% in 28 dagen; Institut Pasteur de Lille 1994).

4.2.3 Ammoniumfosfaat (en ammonium sulfaat) mengsels

Van een aantal op ammoniumfosfaat en/of ammonium sulfaat gebaseerde brandvertragende additieven is de toxiciteit onderzocht, met name voor voor aquatische organismen (Buhl & Hamilton 1998; Buhl & Hamilton 2000; Calfee & Little 2003; Gaikowski et al. 1996a; Gaikowski et

al. 1996b; McDonald et al. 1996; McDonald et al. 1997; Wells et al. 2004); voor terrestrische organismen is alleen een publicatie van onderzoek naar de acute orale toxiciteit van deze stoffen voor een drietal vogelsoorten gevonden (Vyas et al. 2009). De toxiciteit van deze stoffen is voor aquatische organismen relatief laag, variërend van een 96h EC50 van 53-535 mg/ml voor *Hyallella azteca* (McDonald et al. 1997); 48h EC50 van 140-848 mg/ml voor *Daphnia magna*; 96h LC50 van 233-1080 mg/ml voor jong broed van de Amerikaanse Dikkop Elrits (*Pimephales promelas*) (Gaikowski et al. 1996a); 96h EC50 van 218-1195 mg/ml voor de Chinook zalm (*Oncorhynchus tshawytscha*) (Buhl & Hamilton 1998) en 96h EC50 van 168-1141 mg/ml voor Regenboogforel (*Oncorhynchus mykiss*) (Buhl & Hamilton 2000; Gaikowski et al. 1996b). De toxiciteit van deze stoffen was wel opvallend laag voor de alg *Selenastrum capricornutum*: 96h IC50 van 10-48 mg/l (McDonald et al. 1996). De toxiciteit van deze stoffen is toe te schrijven aan het hoge gehalte aan ammonium (NH_4^+) in deze additieven, die in het water leidt tot een verhoging van de ammonia (NH_3) concentratie boven toxische niveaus (Buhl & Hamilton 2000). Calfee & Little (2003) toonden echter aan dat een aantal van deze stoffen in de praktijk een beduidend hoger toxisch potentieel hebben. In de additieven Fire-Trol GTS-R, Fire-Trol 300-F, Fire-Trol LCA-R en Fire-Trol LCA-F, die als corrosie-inhibitor natrium ferrocyanide (*Yellow Prussiate of Soda*; YPS) bevatten, bleek de toxiciteit sterk verhoogd te worden onder invloed van daglicht en UV-B straling. Deze nam toe met 530 tot 1100% voor de regenboogforel (*Oncorhynchus mykiss*). De auteurs toonden aan dat dit was toe te schrijven aan de vorming van cyanide (HCN), als gevolg van door UV licht geïnduceerde ontleding van YPS, een risico dat al eerder was opgemerkt door Paschka et al. (1999). De gemeten HCN gehalten in de toxiciteitsproeven overschreed de eerder vastgestelde toxiciteit van 40-75 $\mu\text{g/l}$ (96h LC50) voor *O. mykiss* in de meeste gevallen.

De acute orale toxiciteit van de ammonium-fosfaat/ammoniumsulfaat gebaseerde additieven was laag voor de vogelsoorten Bobwhite (*Colinus virginianus*), Amerikaanse Torenvalk (*Falco sparverius*) en Epauletspreeuw (*Agelaius phoeniceus*) (Vyas et al. 2009). Voor alle drie de soorten was de acute orale toxiciteit (24h LD₅₀) >2000mg/kg lichaamsgewicht, al trad voor de Epauletspreeuw wel een sterfte van 10-30% op.

Vertaling naar de veldsituatie

De relatief lage toxiciteit van deze zoutmengsels is voor deze stoffen weinig relevant als de wijze van toediening in ogenschouw genomen wordt. Deze middelen worden in zeer sterke concentratie toegepast in het veld: variërend van 144-270 g/l. De verdunningsfactor die nodig is om onder de gevonden EC en LC50 waarden te komen is met 240 tot 3704 maal vergelijkbaar met die van de schuimvormende middelen (Buhl & Hamilton 2000; Gaikowski et al. 1996a; Gaikowski et al. 1996b; McDonald et al. 1996; McDonald et al. 1997). De toxiciteit van de middelen met YPS als corrosie inhibitor is in deze studies bovendien sterk onderschat (Calfee & Little 2003).

4.3 Environmental impact studies

4.3.1 Gelvormende middelen (Firesorb)

Van het gelvormend middel Firesorb zijn studies uitgevoerd naar het effect van dit additief op nutriënt beschikbaarheid (Couto-Vázquez et al. 2011; Couto-Vazquez & Gonzalez-Prieto 2006; Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto 2008) microbiële activiteit (Basanta et al. 2002), samenstelling van de microbiële gemeenschap (Barreiro et al. 2010) en de lange termijn respons van de vegetatie (Couto-Vázquez et al. 2011).

Couto-Vazquez & Gonzalez-Prieto (2006) vonden op de korte termijn (direct na toediening) tot een lichte verhoging van pH en basische kationen in de bodem bij toediening van Firesorb. Deze waarden verschilden echter niet significant van een gebrande controle behandeling; waar zowel pH als concentratie basische kationen in de bodem eveneens verhoogd was ten opzichte van een ongebrande controlebehandeling. Na 1 jaar was zowel de pH als de concentratie basische kationen weer op hetzelfde niveau als de ongebrande controle. Er was geen effect van toevoeging van het middel op de hoeveelheid N (NH_4) noch P in de bodem. Na vijf jaar waren geen verschillen in

bodem chemische parameters tussen ongebrande bodems dan wel gebrande controle behandelingen gevonden voor Firesorb (Couto-Vázquez et al. 2011). Ook voor de micronutriënten Fe, Mn, Zn, Cu en Co werden geen significante verschillen gemeten bij toediening van Firesorb.

Basanta et al. (2002) vonden een lichte toename van microbiële biomassa na toevoeging van Firesorb in vooraf verhitte bodems, maar dit effect was klein. Alleen bij een hoge gift van Firesorb (driemaal de aanbevolen hoeveelheid) nam de microbiële activiteit in de bodem toe (gemeten als β -glucosidase activiteit en urease activiteit). De netto N-mineralisatie was wat lager in de bodems met Firesorb-additie; wat door de auteurs werd toegeschreven aan het hoge Na gehalte van Firesorb. De auteurs concluderen dat het effect van Firesorb op de bodem relatief laag was, en dat er eerder een stimulatie dan een remming van de microbiële activiteit optrad. Voor van nature zure voedselarme heidebodems is een stimulatie van microbiële activiteit echter niet zonder meer als positief of niet relevant te beschouwen. De in een lab-situatie gemeten remming van de netto N-mineralisatie is ook niet zonder meer te vertalen naar de veldsituatie, waar het Na gehalte van de bodem al vrij snel weer daalt naar de oorspronkelijke situatie (zie bijvoorbeeld Couto-Vázquez et al. 2011; Couto-Vázquez & Gonzalez-Prieto 2006). Barreiro et al. (2010) vonden in een veldexperiment na 60 dagen een significant verhoogde β -glucosidase activiteit bij toediening van Firesorb. Deze was zowel hoger dan een gebrande controle behandeling als een ongebrande controle behandeling. De microbiële biomassa was echter niet toegenomen ten opzichte van de gebrande controle. De Firesorb behandeling leidde in dit experiment tot de sterkste verschuiving in de samenstelling van de microbiële gemeenschap van alle in deze studie onderzochte behandelingen (schuimvormend middel; ammoniumfosfaat en branden zonder toevoeging additieven). Deze verschuiving werd uit gekarakteriseerd als een relatieve toename van gram-negatieve bacteriën en een relatieve afname van fungi (Barreiro et al. 2010).

In een vervolgstudie naar de vegetatieontwikkeling na vijf jaar in dezelfde onderzoeksplots als beschreven in Couto-Vázquez & Gonzalez-Prieto (2006), Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto (2008) en Barreiro et al. (2010) werd geen verschil in gehalten van micro- en macronutriënten in de dominante gewassen (*Ulex micranthus*, *Pterospartum tridentatum*, *Erica umbellata* en *Pinus pinaster*) gevonden bij Firesorb toediening. Ook was er geen verschil in vegetatie bedekking en plant hoogte tussen een gebrande controlebehandeling en gebrande Firesorb behandeling.

4.3.2 Schuimvormende middelen

Geen van de in deze studie te onderzoeken middelen (FireAde 2000; M51 of One Seven) zijn in de wetenschappelijke literatuur onderdeel van studie geweest. Wel zijn andere typen schuimvormende middelen onderzocht op mogelijke effect in de veldsituatie.

Van het schuimvormend middel Auxquímica RFC-88 zijn studies uitgevoerd naar het effect van dit additief op nutriënt beschikbaarheid (Couto-Vázquez et al. 2011; Couto-Vázquez & Gonzalez-Prieto 2006; Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto 2008), samenstelling van de microbiële gemeenschap (Barreiro et al. 2010), en de lange termijn respons van de vegetatie (Couto-Vázquez et al. 2011). Van het middel Phos-Chek WD881 en ForExpan S is de respons van macro-invertebraten in stromende wateren (Boulton et al. 2003) ge-evalueerd. Van Silv-Ex is de korte, termijn respons van de vegetatie onderzocht door Larson et al. (1999).

Couto-Vázquez & Gonzalez-Prieto (2006) vonden op de korte termijn (direct na toediening) tot een lichte verhoging van pH en basische kationen in de bodem bij toediening van RFC-88. Deze waarden verschilden echter niet significant van een gebrande controle behandeling; waar zowel pH als concentratie basische kationen (Na en K) in de bodem eveneens verhoogd was ten opzichte van een ongebrande controlebehandeling. Na 1 jaar was zowel de pH als de concentratie basische kationen weer op hetzelfde niveau als de ongebrande controle. Er was geen effect van toevoeging van het middel op de hoeveelheid N (NH_4) noch P in de bodem. Na vijf jaar waren geen verschillen in bodem chemische parameters tussen ongebrande bodems dan wel gebrande controle behandelingen gevonden voor Firesorb (Couto-Vázquez et al. 2011). Ook voor de micronutriënten Fe, Mn, Zn, Cu en Co werden geen significante verschillen gemeten bij toediening van RFC-88 na 1

jaar. Het effect van RFC-88 op de microbiële activiteit in het veld was variabel met de tijd; in een lab-gecontroleerd experiment was geen effect van RFC-88 gevonden voor de microbiële activiteit (β -glucosidase en urease activiteit, Barreiro et al. 2010). Het effect van RFC-88 toediening op de samenstelling van de microbiële gemeenschap was het laagst van alle vergeleken middelen in dezelfde studie (Firesorb en een ammonium polyposfaat). De samenstelling kwam het meest overeen met een gebrande controle behandeling.

In een vervolgstudie naar de vegetatieontwikkeling na vijf jaar in dezelfde onderzoeksplots als beschreven in Couto-Vazquez & Gonzalez-Prieto (2006), Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto (2008) en Barreiro et al. (2010) werd geen verschil in gehalten van micro- en macronutriënten in de dominante gewassen (*Ulex micranthus*, *Pterospartum tridentatum*, *Erica umbellata* en *Pinus pinaster*) gevonden bij RFC-88 toediening. Ook was er geen verschil in vegetatie bedekking en plant hoogte tussen een gebrande controlebehandeling en gebrande RFC-88 behandeling. In een éénjarige studie naar de vegetatie respons van struik-steppe vegetatie in Noord Nevada (VS) was een klein negatief effect van Silv-Ex (1%) op het aantal plantenstengels in zowel vooraf gebrande als ongebrande onderzoeksplots (Larson et al. 1999). Er werden geen significante effecten gevonden van Silv-Ex (1%) toediening op soortenrijkdom, evenness, diversiteit, vegetatiesamenstelling of infectiegraad van galvormende insecten. Over het algemeen was het effect van branden dominant over de effecten van toediening van het schuimvormend middel Silv-Ex.

Boulton et al. (2003) vonden geen effect van de accidentele vervuiling van schuimvormende middelen Phos-Chek WD881 en ForExpan S op de waterchemie in twee beeksystemen (gedurende de studieperiode permanent en temporeel watervoerend) in Zuid-Australië. Ook werden er geen effecten van beide stoffen op de soortensamenstelling en soortenrijkdom van macro-invertebraten gevonden. De auteurs concludeerden dat de soorten die in deze stroompjes een hoge tolerantie hebben voor extreme condities, door het van nature temporele karakter van deze wateren. Een andere mogelijke, niet door de auteurs behandelde verklaring, is dat als gevolg van doorspoeling al snel verdunning van deze stoffen heeft opgetreden tot concentraties beneden veilige (MATC/NOEC) concentraties.

4.3.3 Ammoniumfosfaat (en ammonium sulfaat) mengsels

Van het middel FR-Cross AP zijn studies uitgevoerd naar het effect van dit additief op nutriënt beschikbaarheid (Couto-Vázquez et al. 2011; Couto-Vazquez & Gonzalez-Prieto 2006; Garcia-Marco & Gonzalez-Prieto 2008), samenstelling van de microbiële gemeenschap (Barreiro et al. 2010), en de lange termijn respons van een Spaanse heide vegetatie (Couto-Vázquez et al. 2011). Van Phos-Chek G75F is de korte termijn respons van Amerikaans prairie vegetatie onderzocht door Larson et al. (1999). Bell et al. (2005) onderzochten de respons van een Australische heidevegetatie op toediening van Phos-Chek D75-R. De invloed van Fire-trol 934 op de kieming van de helofyt *Typha domingensis* is onderzocht door Angeler et al. (2004) en Angeler et al. (2006) onderzochten het effect van Fire-Trol 934 op het uitsluipen van invertebraten in twee temporele aquatische habitats.

De werkzame stof in dit typen brandvertragende middelen bestaan voor een groot deel uit voedingsstoffen voor planten. In van nature voedselarme milieus is het risico op eutrofiëring van deze stoffen reëel. In het eerste jaar van studie leidde toediening van FR Cross AP tot een zeer sterke verhoging van ammonium (18-20 keer ten opzichte van controle) en plant beschikbaar P (48-60 keer) in de bodem (Couto-Vazquez & Gonzalez-Prieto 2006). De ammonium concentratie in de bovenste 2 cm van de bodem nam in de loop van het jaar af als gevolg van nitrificatie en werd dan ook vergezeld door een toename van nitraat in de bodem (6 keer ten opzichte van controle). De plant beschikbare P nam in de loop van het jaar sterk af, maar was na 1 jaar nog steeds significant hoger (10-20 keer) dan in de controle. Het effect van FR Cross AP op plant micronutriënten was minder uitgesproken, al was de berekende hoeveelheid micronutriënten door toediening van deze stof wel hoog (Fe 355; Mn 73; Zn 83 en Mo 132 mg/kg). In contrast hier mee nam het gehalte aan uitwisselbaar ijzer als gevolg van de FR Cross AP toediening significant af.

Deze afname is mogelijk een gevolg van vastlegging van ijzer door de vorming van slecht water oplosbare ijzer(hydroxy)fosfaat verbindingen (Scheffer & Schachtschabel 1998) als gevolg van de sterk verhoogde fosfaatgehalten in de bodem. In de veldsituatie werden geen effecten van FR Cross AP op microbiële activiteit gemeten, maar in een gecontroleerd lab-experiment werd wel een sterke significante toename van de urease activiteit gemeten bij toediening van FR Cross AP (Barreiro et al. 2010). Ook werd in deze studie een merkbare verschuiving in de samenstelling van de microbiële gemeenschap waargenomen bij toediening van FR Cross AP, al was deze minder uitgesproken dan bij het ook in deze studie onderzochte middel Firesorb.

Larson et al. (1999) vond in een korte termijn studie geen uitgesproken effecten van de stof Phos-Chek G75-F op de vegetatieontwikkeling in Noord-Amerikaanse prairie vegetatie. De relatief korte duur van de studieperiode (1 groeiseizoen) en het optreden van een uitgesproken droogteperiode gedurende het groeiseizoen werden door de auteurs genoemd als mogelijke verklaring voor het uitblijven van een vegetatierespons. Bell et al. (2005) vonden eveneens geen sterke vegetatieverschuivingen in een 1 jarige studie naar het effect van Phos-Chek D75-R op Australische heidevegetaties. Wel vonden zij een toename van (invasieve) onkruiden in de behandelde plots ten opzichte van de controle plots en een verhoogde sterfte van planten in de behandelde plots. In geen van beide korte termijn studies zijn bodem en/of plantchemische bepalingen uitgevoerd, waardoor het ook niet mogelijk is om de eventuele lange termijn effecten te kunnen inschatten.

De lange termijn effecten van FR Cross AP op bodemchemie, plantchemie en vegetatieontwikkeling van een Spaanse heidevegetatie zijn in Couto-Vázquez et al. (2011) beschreven. Toediening van FR Cross AP leidde tot een licht verlaagde pH_{KCl} in de bodem (mogelijk een gevolg van verzuring door verhoogde nitrificatie), dit verschil was echter niet significant. Na vijf jaar was de hoeveelheid plant beschikbaar N en P (10 resp. 12 keer hoger dan controle) nog steeds verhoogd in de FR Cross AP behandelde plots. Concentraties van andere elementen verschilden niet significant ten opzichte van controle. Het gehalte aan N en P in de planten was eveneens significant hoger in de FR Cross AP behandelde vegetaties. Bovendien leidde het tot een significante verschuiving in de stabiele isotopen ratio van stikstof in *Erica umbellata* en *Pinus pinaster*, wat indiceerde dat in de FR Cross AP behandelde plots een verminderde opname van N via (ericoïde) mycorrhiza en een verhoogde (directe) opname van N in de vorm van nitraat had plaatsgevonden. De groei van planten werd eveneens gestimuleerd door toediening van FR Cross AP, en plant bedekking door *Erica umbellata* nam significant af ten voordele van de (stikstof fixerende) leguminose soorten *Ulex europaeus*, *Ulex micranthus* en *Pterospartum tridentatum*.

Het effect van ammoniumfosfaat gebaseerde brandbestrijdingsmiddelen in het aquatisch milieu is onderzocht voor temporeel droogvallende wateren in de mediterrane regio. Angeler et al. (2004) vonden in een besloten experiment significante verschillen in waterkwaliteit door toevoeging van Fire-Trol 934. Significante verschillen waren een afname van zuurstofconcentratie, sterke toename van de EGV, toename van Chlorofyl a en toename van totaal N en P. Deze verandering in waterkwaliteit leidde tot een sterk verminderde kieming van *Typha domingensis* in de laagste dosis en volledig uitblijven van kieming in hoge en hoogste dosis van toediening. Bij de hoogste dosis van toediening werd ook nauwelijks herstel van kieming na herplaatsing in Fire-Trol vrij sediment waargenomen, wat indiceert dat onder zeer hoge concentraties Fire-Trol 934 permanente schade aan de zaden van deze plant was toegebracht. In een vervolgstudie werd eveneens een sterk negatief effect van laag, hoge en extreem hoge Fire-Trol 934 toediening op het uitsluipsucces van *Daphnia curvirostris* aangetoond, tot volledige uitblijven van uitsluipen bij de hoogste behandeling (Angeler et al. 2005). Het uitsluipen van een volledige watermacrofauna gemeenschap uit het sediment van temporele wateren onder invloed van Fire-Trol 934 toediening bleek eveneens beïnvloed door Fire-Trol 934, maar de natuurlijke variatie was eveneens hoog (Angeler et al. 2006). Soortenrijkdom, abundantie en diversiteit van de uitsluitende aquatische invertebraten was lager in de Fire-Trol 934 behandelde sedimenten dan in controle. Een afname van emergentie van Chydoridae, Daphniidae, Ostracoda, Rotifera, Nematoda, Protozoa en aquatische fungi in de behandelingen met Fire-Trol 934 lag hier aan ten grondslag. In een veldexperiment (Angeler &

Moreno 2006) bleek de waterkwaliteit van temporele wateren ook na twee seizoenen nog sterk beïnvloed door Fire-Trol 934 toediening (zowel bij lage als hoge toedieningsgraad). Totaal P, N, NH_4 , en Chlorofyl a en troebelheid van het water namen significant toe als gevolg van Fire trol toediening, O_2 verzadiging nam significant af bij de hoge toedieningsgraad.

5 Modelstudie

5.1 Methoden

5.1.1 Algemene benadering

Een modelmatige inschatting van de potentiële ecologische risico's als gevolg van gebruik van de bluswateradditieven in heidesystemen is gemaakt op basis van de procedure zoals gehanteerd door de European Chemicals Agency (ECHA) in het kader van REACH. Als eerste stap zijn drempelwaarden bepaald voor het optreden van schadelijke effecten, zogeheten 'predicted no-effect concentrations' (PNEC-waarden). Dit is gedaan voor zowel de additieven als de individuele stoffen daarin. Vervolgens zijn de concentraties in het milieu berekend, eveneens van zowel de additieven als de individuele stoffen. Deze zogeheten 'predicted environmental concentrations' (PEC-waarden) zijn bepaald voor zowel bodem als oppervlaktewater. Tot slot zijn de PEC-waarden vergeleken met de PNEC-waarden om tot een inschatting van het risico ('risk quotient', RQ) te komen:

$$RQ = \frac{PEC}{PNEC} \quad (\text{Eq.1})$$

Hierbij is $RQ < 1$ een indicatie voor de afwezigheid van schadelijke effecten, terwijl $RQ > 1$ aangeeft dat er mogelijk schadelijke effecten kunnen optreden bij organismen in het betreffende milieucompartiment. Naast risicoschattingen op basis van de concentraties in bodem en water is het risico bepaald op doorvergiftiging, d.w.z. mogelijk schadelijke effecten als gevolg van opname van de stoffen in voedselketens. De verschillende stappen van de risicomodellering worden in meer detail hieronder beschreven.

5.1.2 Drempelwaarden voor toxische effecten (PNEC-waarden)

PNEC-waarden voor het aquatische milieu

Voor het bepalen van de PNEC-waarden voor het aquatisch milieu ($PNEC_{\text{aqua}}$ [mg/L]) zijn de richtlijnen gehanteerd van ECHA (ECHA 2012a). Aquatische toxiciteitsgegevens betroffen experimentele metingen of waarden geschat met behulp van ECOSAR v1.11 (US-EPA 2012) indien er geen experimentele data voorhanden waren. Toxiciteitsgegevens omvatten waarden met betrekking tot acute toxiciteit, zoals de lethale concentratie voor 50% of X% van de blootgestelde organismen (LC50, LCX) of de sub-lethale concentratie leidend tot bijvoorbeeld een 50% of X% reductie in groei of reproductie ten opzichte van een controlesituatie (EC50 or ECX). Gegevens voor chronische toxiciteit betroffen concentraties waarbij geen effect kon worden waargenomen ('no observed effects concentration'; NOEC, LC0, EC0).

De waarden voor $PNEC_{\text{aqua}}$ [mg/L] zijn bepaald op basis van het de laagst gerapporteerde of geschatte drempelwaarde voor toxiciteit, in combinatie met een veiligheidsfactor of zogeheten 'assessment factor' (AF) om te corrigeren voor onzekerheden als gevolg van eventuele verschillen tussen testopstellingen en testsoorten, tussen korte (lab) en lange (veld) blootstellingsduur, en tussen overige lab- en veldomstandigheden. Een AF van 1000 is gebruikt indien acute toxiciteitsgegevens beschikbaar waren voor drie soorten van verschillende trofische niveaus (vissen, watervlooien en algen). Indien ook chronische toxiciteitsgegevens beschikbaar waren is de AF verlaagd tot 100, 50 of 10 (zie Tabel R.10-4 in de ECHA documentatie; ECHA 2012a). Waar mogelijk zijn de door ons afgeleide PNEC-waarden vergeleken met de door ECHA gerapporteerde waarden (<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals>). De laagste PNEC-waarde is gebruikt voor de risicoschattingen (voorzorgsprincipe).

PNEC-waarden voor het terrestrische milieu

De PNEC-waarden voor het terrestrische milieu ($PNEC_{soil}$ [mg/kg drooggewicht (dw)]) zijn eveneens bepaald volgens de richtlijnen van ECHA (ECHA 2012a). PNEC-waarden zijn bepaald op basis van gemeten of geschatte toxiciteitsdata in combinatie met een AF als aangegeven in Tabel R10-10 in de ECHA documentatie (ECHA 2012a). De aard van de toxiciteitsgegevens en de AFs zijn vergelijkbaar met die voor het aquatische milieu.

Bij gebrek aan terrestrische toxiciteitsgegevens kan de zogeheten 'equilibrium partitioning method' (EPM) worden toegepast om een terrestrische PNEC te schatten (ECHA 2012a). Hierbij wordt de $PNEC_{soil}$ afgeleid uit de $PNEC_{aqua}$ en de partitie van de betreffende stof tussen bodem en poriewater (formule R.10-5 in de ECHA-documentatie ECHA 2012a):

$$PNEC_{soil} = \frac{K_{solid-water}}{\rho_{solid}} \cdot PNEC_{aqua} \quad (Eq.2)$$

$K_{solid-water}$ bodem-water partitie-coëfficiënt [L/kg (dw)]
 ρ_{solid} dichtheid van de bodem o.b.v. drooggewicht [kg (dw)/m³]

De partitie-coëfficiënt $K_{solid-water}$ wordt hierbij als volgt berekend (formule R16.6 in de ECHA documentatie [3]):

$$K_{solid-water} = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (Eq.3)$$

f_{oc} fractie organisch koolstof o.b.v. drooggewicht bodem [-]
 K_{oc} organisch koolstof-water partitie-coëfficiënt [L/kg]

De EPM is gebaseerd op de aanname dat de blootstelling van terrestrische organismen aan bodemverontreiniging voornamelijk plaatsvindt via bodemvocht. Voor regenwormen en andere detritivoren kan de opname van bodemdeeltjes voor lipofiele stoffen echter ook een belangrijke blootstellingsroute vormen. Om die reden wordt voor stoffen met $\log K_{ow} > 5$ een extra veiligheidsfactor $AF=10$ aangeraden.

Omdat aan de EPM grote onzekerheden kleven, wordt deze methode beschouwd als een eerste screening. De methode wordt toegepast indien er geen of slechts één gerapporteerde drempelwaarde voor toxiciteit voor bodemorganismen beschikbaar is. Waar mogelijk zijn de door ons afgeleide PNEC-waarden vergeleken met de door ECHA gerapporteerde waarden (<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals>). De laagste PNEC-waarde is gebruikt voor de risicoschattingen (voorzorgsprincipe).

5.1.3 Blootstellingsconcentraties (PEC-waarden)

Voor het bepalen van de blootstellingsconcentraties (PEC-waarden) is een getrapte benadering gevolgd. In een eerste stap zijn de PEC-waarden geschat o.b.v. een worst case scenario (Stap A). Indien dit scenario resulteerde in $RQ > 1$, zijn meer gedetailleerde berekeningen uitgevoerd voor een realistischer schatting van de PEC en RQ (Stap B). Deze gedetailleerde berekeningen zijn uitsluitend uitgevoerd voor de individuele stoffen in de additieven, aangezien de benodigde parameterwaarden (o.a. K_{ow}) niet kunnen worden bepaald voor mengsels. Voor de additieven als geheel is derhalve uitsluitend Stap A uitgevoerd. De verschillende stappen voor het bepalen van de blootstellingsconcentraties worden hieronder in meer detail beschreven.

Stap A

In deze eerste stap is de concentratie in de bodem van zowel het additief als de individuele stoffen bepaald door de hoeveelheid onverdund additief gebruikt bij het blussen te delen door de oppervlakte van de brand en de diepte tot waarop het product in de bodem doordringt:

$$C_{soil} = \frac{n_A}{A_S \cdot H_S \cdot \rho_{solid}} \quad (Eq.4)$$

n_A hoeveelheid additief [mg]
 A_S oppervlakte van de brand [m²]
 H_S dikte van de toplaag van de bodem [m]

ρ_{solid} dichtheid van de bodem o.b.v. drooggewicht [kg (dw)/m³]

Voor het oppervlaktewatercompartiment zijn de concentraties van het additief en de individuele stoffen op vergelijkbare manier berekend:

$$C_{\text{surface water}} = \frac{n_a}{A_w \cdot H_w} \quad (\text{Eq.5})$$

n_A	hoeveelheid additief [mg]
A_w	oppervlakte van het watercompartiment [m ²]
H_w	waterdiepte [m]

Deze benadering is gebaseerd op de aanname dat al het additief in ofwel de bodem ofwel het oppervlaktewater terecht komt, zonder dat verliezen optreden door verspreiding naar andere milieucompartimenten of door (bio)degradatie (worst case). Aangezien de aldus berekende concentraties in belangrijke mate afhangen van de gekozen waarden voor het volume van de bodem of het oppervlaktewater, dienen de berekende blootstellingsconcentraties met zorg geïnterpreteerd te worden.

Stap B

Voor meer detail in het berekenen van de blootstellingsconcentraties is het model SimpleBox 3.31R gebruikt (Hollander et al. 2004; van de Meent 1993). Hierbij zijn de compartimenten natuurlijke bodem, oppervlaktewater en lucht meegenomen op lokale schaal. Overige bodemcompartimenten zijn geminimaliseerd. Het compartiment natuurlijke bodem is onderverdeeld in twee sub-compartimenten: een toplaag rijk aan organische stof en een diepere laag arm aan organische stof (uitspoelingslaag). Berekeningen zijn uitgevoerd op basis van twee fasen: emissiefase en afbraakfase. Hierbij is aangenomen dat de emissie 1 dag duurt en de totale emissie overeenkomt met de hoeveelheid onverdund additief zoals aangenomen in Stap A. Concentraties in de milieucompartimenten zijn vervolgens gesimuleerd voor een periode van twee jaar.

5.1.4 Parameterisatie van Stap A en Stap B

Emissiescenario's

De hoeveelheid van elk additief die volgens de producenten dient te worden toegepast per vierkante meter natuurbrand is weergegeven in Tab 5.1. Omdat voor additief M51 geen gegevens voorhanden waren, is de benodigde hoeveelheid van dit additief afgeleid uit de getallen voor de andere additieven. Voor het berekenen van de PEC-waarden is uitgegaan van een brand van 2 km². De oppervlakte van 2 km² is gekozen om twee redenen: 1) deze oppervlakte benadert de afmeting van één van de grootste natuurbranden die recentelijk in Nederland heeft plaatsgevonden, namelijk de brand op de Strabrechtse Heide van ongeveer 1.5 km² (Vogels & Frazao 2013); 2) dit betreft de kleinste oppervlakte waarover met SimpleBox dynamische berekeningen kunnen worden uitgevoerd.

Tab. 5.1 Hoeveelheid additief nodig om 1 m² natuurbrand te blussen zoals gerapporteerd door de fabrikanten. De volumes refereren naar het product, dus niet de uiteindelijk gebruikte water oplossing

Tab 5.1 Volume of the four different fire agents needed to extinguish a 1 m² forest fire as reported by the producers. The volumes refer to the formulated product only, i.e. not yet diluted with water.

Fire Agent	Reported application	Reference	Used for calculation
Firesorb	20L of Firesorb per 500m ² to 1000 m ² , depending on dilution with water	As reported in "Firesorb 123_Waldbrand NL"	0.02-0.04L formulated product/m ²
FireAde2000	"10L of an aqueous 0.5% FireAde2000 solution are used for a surface of 1m ² for extinguishing forest fires."	As mentioned in the report of Hygiene Institut des Ruhrgebietes	0.05L formulated product/m ²
M51	As watery solution: 0.5-2‰, as foam 0.3-1%	M51_VX-nl	0.0043-0.02L ^a formulated product/m ²
One Seven	"roughly 10L of foam per m ² ", where 0.3% is typical application	Personal communication H. van Woerkum	0.0043L ^b formulated product/m ²

^a lowest and highest emissions corresponding with use as foam or watery solution, assuming an application of 10L watery solution or 10L foam per m², and in the case of foam assuming that 10L of foam corresponds to 1.43L of water + additive

^b10L of foam equals 1.43L of water + additive

Tab. 5.2 karakterisering van de bodem en water compartimenten gebruikt voor het berekenen van de PECs in stap A.

Tab. 5.2 Characteristics of the soil and water compartments used to calculate the PECs in Step A.

	Symbol	Value	Unit	Reference
Soil				
Soil area	A _S	2	km ²	
Soil penetration depth	H _S	0.05	m	
Dry weight density of soil	ρ _{solid}	2500	kg/ m ³	ECHA (2012b) table 16-9
Fraction of organic carbon in solids	f _{oc}	0.035 ^a	kg/kg	Vogels et al. (2011)
Fraction of solids in soil	f _{solid}	0.6	L/L	ECHA (2012b) table 16-9
Fraction of water in soil	f _{water}	0.2	L/L	ECHA (2012b) table 16-9
Fraction of air in soil	f _{air}	0.2	L/L	ECHA (2012b) table 16-9
Water				
Water area	A _S	0.5 ^b	km ²	
Depth	H _D	1	m	

^a median of organic carbon content reported for top soils in Dutch heath lands.

^bsurface water coverage ranges from 0 to 50% in Dutch heath lands; here a value of 20% of the total area was used.

Stap A - Omgevingskarakteristieken

Voor de berekeningen in Stap A is uitgegaan van droge heide in combinatie met een oppervlaktewatercompartiment. De karakteristieken van de milieucompartimenten zijn weergegeven in Tab. 5.2. De hoeveelheid oppervlaktewater in Nederlandse heidesystemen kent een grote variatie en kan tussen de 0% en 50% van de totale oppervlakte bedragen. Voor de berekeningen in Stap A is uitgegaan van een wateroppervlakte die 20% bedraagt van de totale oppervlakte van het systeem. Voor het gehalte organische koolstof in de toplaag van de bodem is uitgegaan van de mediane waarde karakteristiek voor Nederlandse heidesystemen ($f_{oc} = 0.5 \cdot f_{om} = 0.035$) (Vogels et al. 2011).

Stap B - Aanbrengen van een gestratificeerde bodemstructuur in SimpleBox

Heidesystemen kennen een gestratificeerde bodemopbouw met een toplaag van maximaal 5 cm dik die rijk is aan organische stof en daaronder een laag die veel armer is aan organische stof (Gimingham 1972). Aangezien de additieven naar verwachting binden aan organische stof, is deze gestratificeerde structuur van invloed op zowel de concentraties van de additieven in de toplaag als de mate van uitspoeling naar het oppervlaktewater. Om de gestratificeerde structuur te kunnen modelleren zijn de volgende veranderingen aangebracht in SimpleBox:

1) Het oorspronkelijke bodemcompartiment (s1L) is geparameteriseerd als toplaag rijk aan organische stof met een dikte van 5 cm. Alle stofstromen zijn onveranderd gelaten t.o.v. de default, met uitzondering van de uitspoeling die in het aangepaste model een instroom vormt in het nieuwe bodemcompartiment onder de toplaag (aangepast in het werkblad "engine").

2) Aan het model is onder de toplaag een tweede bodemlaag toegevoegd (s1lowL) arm aan organische stof (CORG.s1lowL=0.5%) en een variabele diepte afhankelijk van de penetratiediepte van de stoffen (default in Simplebox). De volgende stofstromen zijn meegenomen in de modellering van de tweede bodemlaag:

- Uitspoeling (= verwijdering van de stof uit het systeem)
- Degradatie
- Drainage naar het oppervlaktewater (zonder erosie)
- Opname door vegetatie

Volatilisatie naar de lucht is voor de tweede bodemlaag buiten beschouwing gelaten. Voor meer informatie over de modellering van de tweede bodemlaag wordt verwezen naar Bijlage 2: Simple Box parameters and calculations.

Stap B - Omgevingskarakteristieken

De default parameterwaarden in SimpleBox zijn aangehouden voor zover deze representatief konden worden geacht voor een heidesysteem. Benodigde aanpassingen die zijn gedaan zijn weergegeven in Tab 5.3 en worden toegelicht in de navolgende paragraaf *Scenario's*. Een compleet overzicht van de parameterwaarden toegepast in SimpleBox is te vinden in Bijlage 2: Simple Box parameters and calculations.

Tab. 5.3 Parameters in SimpleBox die zijn aangepast om te voldoen aan de bodemeigenschappen van een heidesysteem. Alle andere parameters die niet genoemd zijn zijn als default waarden gehouden (zie de supporting information in Bijlage 2 voor een volledig overzicht). Symbolen verwijzen naar de namen gebruikt in SimpleBox

Tab 5.3 Parameters in SimpleBox that were modified in order to adapt the local scale model to a heathland. All other parameters that are not mentioned here were left as in the default (see Supporting Information in Bijlage 2 for a full overview). Symbols refer to the name used in SimpleBox.

Compartment	Symbols (SimpleBox)	Unit	Default	New	Comments
Top soil					
Organic carbon content in solids of natural top soil	CORG.s1L	[kg/kg]	0.02	0.019//0.035//0.104	-
Erosion of natural soil	EROSION.s1L	[mm/y]	0.03	0.03// 27.5	-
Soil depth	DEPTH.s1L	[m]	f(PENdepth.s1L) ^a	0.05	-
Lower soil					
Organic carbon content in solids of natural lower soil	CORG.s1lowL	[kg/kg]		0.005	
Soil depth	DEPTH.s1lowL	[m]		f(PENdepth.s1lowL) ^a	-
Freshwater					
Mixed depth	DEPTH.wL	[m]	3	3//1	-
Mass fraction of organic carbon in suspended matter in fresh water	CORGsusp.L	[kg/kg]	0.1	0.1	-
Concentration suspended matter in fresh water	SUSP.wL	[mg/L]	15	15//600	-
Mass fraction organic carbon fresh water sediment	CORG.sdL	[kg/kg]	0.05	0.05//0.35	-
Area settings					
Area local	SYSTEMAREA.L	[km ²]	100	2.56 ^b //2.04 ^c	Adjusted according to water surface area, while soil area remained constant.

Area fraction fresh water	AREAFRAC.wL	[-]	0.03	0.2 ^b // 0.001 ^c	-
Area fraction natural soil	AREAFRAC.s1L	[-]	0.27	0.78 ^b // 0.979 ^c	Major compartment (=2 km ²)
Area fraction agricultural soil	AREAFRAC.s2L	[-]	0.6	0.01	Minimized
Area fraction other soil	AREAFRAC.s3L	[-]	0.1	0.01	Minimized

Degradation

See Tab. 5.5

^afunction of the penetration depth of the chemical

^bIn scenarios where fraction of soil area = 0.78 (equals 2km²) and fraction of surface water = 0.2

^cIn scenarios where fraction of soil area = 0.979 (equals 2km²) and fraction of surface water = 0.001

Stap B – Scenario's

Alle PEC-waarden zijn gemodelleerd op basis van verschillende scenario's met betrekking tot het organisch koolstofgehalte in de bodem, de mate van bodemerosie, het volume en organisch koolstofgehalte van het oppervlaktewater en de K_{OC}-waarden van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen. Een overzicht van de gemodelleerde scenario's is gegeven in Tab. 5.4.

Organisch koolstofgehalte in de toplaag van de bodem

Onderzoek naar de bodemkarakteristieken in heidesystemen heeft uitgewezen dat het organisch stofgehalte (f_{om}) in de toplaag varieert van 3.8% (1^e kwartiel) tot 10.4% (3^e kwartiel) met een mediane waarde van 7.1% (Vogels et al. 2011). Het organisch koolstofgehalte (f_{oc}) kan worden afgeleid uit het organisch stofgehalte volgens $f_{oc} = 0.5 \cdot f_{om}$ (Schwarzenbach et al. 2010). Voor de scenarioberekeningen in SimpleBox is uitgegaan van organisch koolstofgehalten van 1.9%, 3.6% en 5.2% (Tab. 5.4).

Erosie

Onderzoek heeft uitgewezen dat bodemerosie toeneemt na een brand (Chandler 1983; Kinako & Gimingham 1980). In Schotland bijvoorbeeld werd 18 tot 24 maanden na een heidebrand 27-55mm erosie gerapporteerd (Kinako & Gimingham 1980). De modelsimulaties zijn daarom niet alleen uitgevoerd op basis van de default waarde voor erosie (0.03mm/y), maar ook op basis van een verhoogde waarde (27.5mm/y; Kinako & Gimingham 1980) (Scenario's 4-8; Tab 5.4).

Oppervlaktewaterkarakteristieken

De hoeveelheid oppervlaktewater in Nederlandse heidesystemen kent een grote variatie en kan tussen de 0% en 50% bedragen van de totale oppervlakte van het systeem. Omdat het volume oppervlaktewater sterk bepalend is voor de berekende PEC-waarden zijn voor de omstandigheden resulterend in de hoogste concentraties in oppervlaktewater (CORG.s1L=5.2% in combinatie met verhoogde erosie) aanvullende berekeningen uitgevoerd uitgaande van een wateroppervlakte van 0.1% van de totale oppervlakte in combinatie met een waterdiepte van 1m (Scenario's 7 en 8; Tab 5.4).

Organisch koolstofgehalte in zwevend stof en sediment

Stofconcentraties in oppervlaktewater zijn niet alleen afhankelijk van het volume oppervlaktewater maar ook van de hoeveelheid organische stof in zwevend stof en sediment. In de meeste scenario's is uitgegaan van default-waarden voor de hoeveelheid organisch materiaal in zwevend stof en sediment. Omdat in (zure) venbodems echter hogere waarden worden gevonden voor zowel het gehalte zwevend stof in het oppervlaktewater als de hoeveelheid organisch materiaal in zwevend stof en sediment, is een aanvullend scenario doorgerekend (Scenario 8, Tab 5.4). Hierbij is

uitgegaan van 600 mg/L zwevend stof met een organisch koolstofgehalte van 0.1, resulterend in een zwevend organisch koolstofgehalte van 50-60 mg/L (Thurman 1985), en een organisch stofgehalte in het sediment van 71% (Goodwin & Zeikus 1987), hetgeen overeenkomt met $f_{oc} = 0.5 \cdot f_{om} = 0.35$ (Schwarzenbach et al. 2010).

Tab. 5.4 De verschillende scenarios voor de PEC berekening verschilden in organisch koolstof gehalte van de toplaag van de bodem (CORG.s1L), oplaag erosie snelheid (EROSION.s1L), het volume aan oppervlaktewater, (AREAFRAC.wL) en diepte van het oppervlaktewater (DEPTH.wL), de concentratie gesuspendeerde deeltjes in het oppervlaktewater (SUSP.wL) en het gehalte aan organisch stof in het sediment (CORG.sdL).

Tab. 5.4 The different scenarios for the PEC calculation in SimpleBox varied in the organic carbon content of the top soil (CORG.s1L), the top soil erosion rate (EROSION.s1L), the volume of fresh water, i.e. the fresh water area fraction (AREAFRAC.wL) and the fresh water depth (DEPTH.wL), the concentration of suspended matter in fresh water (SUSP.wL) and the organic carbon content in fresh water sediment (CORG.sdL).

Scenario	CORG.s1L	EROSION.s1L	AREAFRAC.wL	DEPTH.wL	SUSP.wL	CORG.sdL
	[kg/kg]	[mm/y]	[%]	[m]	[mg/L]	[kg/kg]
1	0.019	0.03 ^d	20	3 ^d	15 ^d	0.05 ^d
2	0.036	0.03 ^d	20	3 ^d	15 ^d	0.05 ^d
3	0.104	0.03 ^d	20	3 ^d	15 ^d	0.05 ^d
4	0.019	27.5	20	3 ^d	15 ^d	0.05 ^d
5	0.036	27.5	20	3 ^d	15 ^d	0.05 ^d
6	0.104	27.5	20	3 ^d	15 ^d	0.05 ^d
7	0.104	27.5	0.1	1	15 ^d	0.05 ^d
8	0.104	27.5	0.1	1	600	0.35

^dDefault value in SimpleBox

Stap B - (Bio)degradatie

Gegevens met betrekking tot de biologische afbreekbaarheid van de individuele stoffen zijn verkregen uit de literatuur. Tevens is een schatting gemaakt voor de biologische afbreekbaarheid met behulp van de programma's BioHCwin en Biowin van EPI Suite (US-EPA 2013). BioHCwin berekent de halfwaardetijd voor koolwaterstoffen. Biowin heeft zeven modules waarmee de afbreekbaarheid van stoffen als volgt wordt geëvalueerd:

- Biowin 1 bepaalt de lineaire biodegradatie, met als mogelijke conclusies 'wel' of 'niet';
- Biowin 2 bepaalt de niet-lineaire biodegradatie, met als mogelijke conclusies 'wel' of 'niet';
- Biowin 3 bepaalt de benodigde tijd voor totale biodegradatie in een 'representatief' aquatisch milieu. Onder totale biodegradatie wordt de omzetting verstaan van een stof tot CO₂ en water, minerale oxiden en nieuw celmateriaal;
- Biowin 4 bepaalt de benodigde tijd voor primaire biodegradatie in een 'representatief' aquatisch milieu. Onder primaire biodegradatie wordt verstaan de omzetting van een stof tot een eerste metaboliet;
- Biowin 5 bepaalt de waarschijnlijkheid van biologische afbreekbaarheid volgens de OECD 301C biodegradatietest op basis van lineaire algoritmes;
- Biowin 6 bepaalt de waarschijnlijkheid van biologische afbreekbaarheid volgens de OECD 301C biodegradatietest op basis van niet-lineaire algoritmes;
- Biowin 7 bepaalt de waarschijnlijkheid van biologische afbreekbaarheid onder methanogene anaerobe omstandigheden, d.w.z. omstandigheden volgens de 'serum bottle anaerobic biodegradation screening test'.

Indien Biowin 4 resulteerde in een benodigde tijd < XX weken en Biowin5 resulteerde in een waarschijnlijkheid van biologische afbreekbaarheid ≥ 0.5 , dan is geconcludeerd dat de stof goed biologisch afbreekbaar is. In Tab. 5.5 zijn de resultaten weergegeven van de evaluatie van de afbreekbaarheid van de stoffen zoals verkregen met Biowin en BioHCwin en op basis van literatuurstudie. Indien stofspecifieke literatuurgegevens beschikbaar waren zijn deze waarden gebruikt voor de simulaties met SimpleBox. Indien geen kwantitatieve informatie beschikbaar was m.b.t. de afbraaksnelheid is uitgegaan van de door SimpleBox gehanteerde klassificatie als 'readily degradable (r)', 'degradable (r-)', enzovoort. Alle gerapporteerde afbraaksnelheden hebben betrekking op aquatische systemen. Afbraaksnelheden voor bodem en sediment zijn daaruit afgeleid op basis van de verhouding water:soil:sediment = 1:4:9 (Rosenbaum et al. 2008).

Tab. 5.5 Biodegradatiesnelheid van de individuele stoffen in de vier additieven zoals door Biowin en BioHCwin geschat of zoals gerapporteerd in de safety data sheets (SDS) en literatuur. De zeven programma's van Biowin zijn in de tekst uitgelegd. De biodegradatie klassen "readily biodegradable" (r) of biodegradeerbaar (r-) zijn gebruikt voor de PEC berekening in SimpleBox, en waarden gevonden in de literatuur werden boven de verkregen schattingen uit BioWin en BioHCwin. De volledige naamgeving van de verschillende chemicaliën zijn gegeven in Bijlage 1: Toxicity data used in model study.

Tab. 5.5 Biodegradability of the individual substances contained in the four fire agents as estimated by Biowin and BioHCwin, or as reported in the safety data sheets (SDS) and in literature. The seven programs for Biowin are explained in the text. The biodegradation rates or classification as readily biodegradable (r) or degradable (r-) were used for PEC calculation in SimpleBox, and literature values were preferred over Biowin and BioHCwin estimates. The full names of the individual chemicals are provided in Bijlage 1: Toxicity data used in model study.

	Biowin estimates ^a								BioHCwin ^a	Literature ^b	Chosen
	1	2	3	4	5	6	7	Concl	d ⁻¹		d ⁻¹
Firesorb											
HNN	Yes	Yes	Days-weeks	Days	Yes	Yes	No	Yes	0.09		0.09
IPE	No	No	weeks - months	Days-weeks	No	No	No	No		Aerobic r, anaerobic r ^{-e}	r
FA?	No information										n.a.
SAAC	Generally considered not biodegradable ^f . Fungi degrades it slowly depending on N conditions (rates vary from 0 to 0.0004-0.001d ⁻¹). Depolymerization (without mineralization) occurs faster (0.2 d ⁻¹)[17]										n.a.
FireAde2000											
MPD	Yes	Yes	Weeks	Days-weeks	Yes	Yes	No	yes		SDS:0.04d ⁻¹	0.04
SOS	Yes	Yes	Weeks	Days	No	No	Yes	No		Aerobic r, anaerobic r ^{-e}	r
PEG	No	No	Weeks	Days-weeks	Yes	Yes	No	No			r
SDS	Yes	Yes	Weeks	Days	No	No	Yes	No			r
M51											
BEE	No	No	Days-	Days	Yes	Yes	No	No		Readily	r

			weeks						degradable ^g	
ED	Yes	Yes	Days-weeks	Days	Yes	Yes	Yes	Yes		r
AIC ₁₂₋₁₄	Yes	Yes	Weeks	Days	Yes	Yes	Yes	Yes		r
Surf?									Readily degradable ^c	n.a.
One Seven										
BEE	No	No	Days-weeks	Days	Yes	Yes	No	No	Readily degradable ^g	r
CAPB	Yes	Yes	Weeks	Days	Yes	Yes	No	Yes		
Alc?	no information									
SA?	no information									
MPD	Yes	Yes	Weeks	Days-weeks	Yes	Yes	Not	yes	SDS:0.04d ⁻¹	0.04
TT	Yes	Yes	Weeks	Days-weeks	No	No	No	No	MSDS ^d : 70% in 35d	0.03

^a Estimation programs from US EPA (US-EPA 2013).

^b r readily degradable, r- degradable.

^c according to MSDS of Lankem (<http://www.lankem.eu/EN/MSDS/Anionics/Kemsurf%20ASC-MSDS-EN.pdf>). ^d according to MSDS of "tolyltriazole" from PMC Water system Services Inc (<http://www.pmcwatersystems.com/downloads/Tolytriazole%2050%25.pdf>)

^e see (Ying 2006) and Ref. therein

^f Sutherland et al. (1997)

^g Staples et al. (1998)

Stap B - Stofeigenschappen

Eigenschappen van de samenstellende stoffen van de vier additieven die relevant zijn voor de simulaties in SimpleBox zijn gekwantificeerd op basis van literatuurstudie en met behulp van het programma EPI Suite van de US-EPA (US-EPA 2013). Een overzicht van de stofeigenschappen is te vinden in Tab. 5.6. Voor de K_{OC}-waarden van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen (alkyl-ethoxylaten) werd een grote variatie gevonden, met meer dan een ordegrrootte verschil tussen de in de literatuur gerapporteerde waarden (Kiewiet et al. 1996) en de waarden geschat met behulp van de module Kocwin van EPI Suite (Tab. 5.6). Daarom zijn alle scenario's zoals weergegeven in Tab. 5.4 voor de twee alkyl-ethoxylaten berekend op basis van zowel een hoge als een lage waarde voor de K_{OC} (zie Tab. 5.6).

Evaluatie van het toepassingsbereik van SimpleBox voor oppervlakte-actieve stoffen

Kritische micelconcentraties (CMC)

Oppervlakte-actieve stoffen vormen zogeheten micellen indien de concentratie van een dergelijke stof een bepaalde kritische waarde bereikt, de zogeheten kritische micelconcentratie (critical micelle concentration; CMC). De CMC-waarden voor de oppervlakte-actieve stoffen lagen binnen een factor 2 van de oplosbaarheid in water zoals geschat met behulp van WsKowwin (US-EPA 2013) (Tab. 5.6). Om die reden zijn de waarden voor oplosbaarheid in water zoals geschat met behulp van WsKowwin representatief geacht voor implementatie in SimpleBox.

Partitie tussen bodem en water

In de literatuur is nagegaan in hoeverre de binding aan de bodem van oppervlakte-actieve stoffen afwijkt van de binding aan de bodem van neutrale organische stoffen:

- **Niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen.** Voor de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen (alkyl-ethoxylaten) neemt de binding aan de bodem lineair toe met toenemende concentraties in het bodemvocht, totdat de CMC bereikt wordt en er geen verdere toename van de binding plaatsvindt (Ying 2006). Bij concentraties beneden de CMC lijkt het aannemelijk dat binding aan de bodem voornamelijk afhangt van de fractie organisch koolstof. Het is bijvoorbeeld aangetoond dat de binding aan de bodem van alkyl-ethoxylaten toeneemt met de lengte van de alkylgroep, hetgeen duidt op toename van de binding aan organisch koolstof als gevolg van een toename van de hydrofobiciteit van de stof (Kiewiet et al. 1996). In een andere studie werd gevonden dat de binding van alkyl-ethoxylaten aan sediment toenam met het organisch koolstofgehalte van het sediment (Urano et al. 1984).
- **Anionische oppervlakte-actieve stoffen.** Voor de anionische oppervlakte-actieve stoffen (alkyl- sulfaten) neemt de binding aan de bodem eveneens lineair toe met toenemende concentraties in het bodemvocht, totdat de CMC bereikt wordt en er geen verdere toename van de binding plaatsvindt. Binding aan de bodem lijkt te worden gedomineerd door hydrofobe interacties met het organisch koolstofgehalte; onderzoek heeft uitgewezen dat interacties met niet organische deeltjes in sediment verwaarloosbaar zijn bij gehalten organisch koolstof >1% (Urano et al. 1984). De met Kocwin geschatte K_{oc} -waarden voor de alkyl-sulfaten zijn gebruikt voor het bepalen van de waarden voor $K_{solid-water}$ (Eq. 3), die vervolgens zijn vergeleken met de $K_{solid-water}$ zoals gerapporteerd door Di Toro et al. (1990). Voor de toplaag van de bodem ($f_{oc}=0.019-0.05$) was het verschil minder dan een factor 2.5 (voor de stof SDS) of 4.4 (voor de stof SOS). Voor het onderste bodemcompartiment ($f_{oc}=0.005$) bedroeg het verschil een factor 5 (SDS) of 9 (SOS).
- **Zwitterionische oppervlakte-actieve stoffen.** Voor de zwitterionische oppervlakte-actieve stof cocoamidopropyl betaine (CAPB) kon geen informatie worden gevonden m.b.t. de binding aan de bodem. Verwacht wordt echter dat de positieve lading van deze stof invloed heeft op de binding aan negatief geladen bodemdeeltjes, waarmee de aanname van organisch koolstof als enige bindingsplaats niet valide is. Om deze reden is voor de stof CAPB geconcludeerd dat deze buiten het toepassingsbereik van SimpleBox valt.

Conclusies m.b.t. de modellering in SimpleBox

- Voor de niet-ionische en anionische stoffen lijkt het aannemelijk dat de voornaamste bindingsplaats in de bodem wordt gevormd door organisch koolstof. Op basis hiervan kan worden aangenomen dat de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen binnen het bereik van SimpleBox vallen, d.w.z. dat de binding aan de bodem kan worden gemodelleerd o.b.v. de K_{oc} .
- SimpleBox is verder gebaseerd op de aanname dat de binding van stoffen aan de bindingsplaatsen in de bodem lineair toeneemt met toenemende stofconcentraties. Het model houdt dus geen rekening met de vorming van micellen. Om de validiteit van deze aanname te testen zijn de door SimpleBox gesimuleerde PEC-waarden voor de niet-ionische en anionische stoffen in het bodemvocht (beide bodemlagen) en het oppervlaktewater vergeleken met de CMC (zie verder in het hoofdstuk Resultaten).
- Voor de stof CAPB is geconcludeerd dat deze buiten het toepassingsbereik van SimpleBox valt. Aangezien voor deze stof tevens geen waarde kon worden geschat voor de K_{oc} , zijn voor deze stof geen SimpleBox-simulaties uitgevoerd.

5.1.5 Doorvergiftiging

Volgens de richtlijnen van REACH (R16.6.7) (ECHA 2012b) dient het risico op doorvergiftiging te worden gekwantificeerd indien aan de volgende twee criteria is voldaan:

- Potentie voor bioaccumulatie op basis van een $K_{ow} > 1000$, een molecuulgewicht <700g/mol en een halfwaardetijd >12h).
- Potentie voor toxische effecten in organismen van hogere trofische niveaus op basis van een classificatie als 'very toxic' (T+), 'toxic' (T) or 'harmful' (XN) met daarbij ten minste

een van de volgende karakterisaties: R48 "Danger of serious damage to health by prolonged exposure", R60 "May impair fertility", R61 "May cause harm to the unborn child", R62 "Possible risk of impaired fertility", R63 "Possible risk of harm to the unborn child", R64 "May cause harm to breastfed babies".

Tab. 5.6 Fysisch-chemische eigenschappen van de individuele stoffen in Firesorb, FireAde 2000, M51 en One seven. Gegeven zijn de afkortingen gebruikt in deze studie, de volledige chemische naamgeving, Cas nr, concentratie in het additief, molekulgewicht (MW), dampdruk (P_{vap25}), smeltpunt (M_p), oplosbaarheid (Sol), kritische micel concentratie (CMC), octanol-water partitie coëfficiënt ($\log K_{ow}$) en organisch koolstof-water partitiecoëfficiënt ($\log K_{oc}$).

Tab. 5.6 Physico-chemical properties for the individual substances in Firesorb, FireAde2000, M51 and One Seven. Listed are the abbreviations used in this study, the full chemical name, CAS nr, concentration in the formulated agent, molecular weight (MW), vapour pressure (P_{vap25}), melting point (M_p), solubility (Sol), critical micelle concentration (CMC), octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$) and organic carbon-water partition coefficient ($\log K_{oc}$).

Chemical	Full name	CAS	Vol%	Chemical class	MW [g/mol]	pK _a	pK _b	P _{vap25} [Pa]	M _p [°C]	Sol [mg/L]	CMC [mg/L]	logK _{ow}	logK _{oc}
<i>Source^a</i>													
Firesorb													
SAAC	sodium acrylate/acrylamid copolymer	25987-30-8	<28%	polymer									
FA?	other fatty acids, identity unknown		<15%										
HNN ⁹	Heavy, hydrotreated naphtha	64742-48-9	<10%	neutral organics	128			593	-53			4.8	4.9
IPE	isotridecyl polyglycol ether	69011-36-5	<5%	non-ionic surfactant (alkyl ethoxylates)	420			$4.7 \cdot 10^{-8}$	160	6.25	6.25 ^b	3.59	2.05 3.85 ^c
FireAde2000													
MPD	2-Methyl-2,4-pentanediol	107-41-5	<8%	neutral organic	118			1.73	-50	10 ⁶		0.58	0.42
SOS	Sodium octyl sulphate	142-31-4	<8%	anionic surfactant (alkyl sulphate)	232			$3.4 \cdot 10^{-9}$	210	50600	27872 ^d	-0.27	0.93
PEG	Polyethylene glycol, nonyl, decyl, undecyl ether	68439-46-3	<2%	non-ionic surfactant (alkyl ethoxylates)	378			32	-20	116	60-676 ^b	2.42	1.39 2.63 ^c

SDS	Sodium decyl sulfate	142-87-0	<0.8%	anionic surfactant (alkyl sulphates)	260	3.4·10 ⁻¹⁰	243	5133	9112 ^e	0.71	1.7
M51											
Surf?	EC no 500-234-8, apparently a surfactant mixture ^f		<40%								
BEE	2-(2-butoxyethoxy)ethanol	112-34-5	<22%	neutral organic	162	2.92	-68	10 ⁶		0.56	0.64
ED	Ethenediol	107-21-1	<17%	neutral organic	62	12.3	-13	10 ⁶		-1.19	-0.65
AlC ₁₂₋₁₄	Alcohols, C12-C14	80206-82-2	<3%	neutral organic	186-214	0.113-0.014	24-39.5	4-0.191		5.13-6.03	3.35-3.85
One Seven											
BEE	2-(2-butoxyethoxy)ethanol	112-34-5	<22%	neutral organic	162	2.92	-68	10 ⁶		0.56	0.64
CAPB	Cocoamidopropyl betaine	61789-40-0	<15%	Zwitterionic surfactant		0 12.3					
Alc?											
SA?											
MPD	2-Methyl-2,4-pentanediol	107-41-5	<8%	neutral organic	118	1,73	-50	10 ⁶		0.58	0.42
TT ^h	tolyltriazole sodium salt ^h	64665-57-2	0.1-0.5%	Benzotriazole	133	1 8.9 0.0418	80	3069		1.71	1.94

^aunless stated otherwise

^bHuibers et al. (1996)

^cKiewiet et al. (1996)

^dYatcilla et al. (1996)

^eKirály & Dekány (2001)

^fMSDS corresponding to this EC no, from company Lankem (<http://www.lankem.eu/EN/MSDS/Anionics/Kemsur®%20ASC-MSDS-EN.pdf>): C12-C14 alcohols, ethoxylated, sulphates, sodium salt

^gHeavy hydrotreated Naphtha is a mixture of C8 – C13 alkanes and cyclo-alkanes, where chainlengths C9 and C10 are predominant (73% w/w, see REACH CLH report for White Spirit). C9 alkane was chosen as references chemical for HNN.

^hThe salt ion was removed, and the chemical properties were calculated for the organic molecule only

ⁱpart of the Episuite toolbox(US-EPA 2013)

5.2 Resultaten

5.2.1 PNEC-waarden

De terrestrische en aquatische PNEC-waarden voor de vier additieven en de individuele stoffen zijn weergegeven in Tab. 5.7. Voor alle stoffen is de laagste PNEC gekozen voor de risicobepaling (voorzorgsprincipe) (ECHA 2012a). Alle onderliggende toxiciteitsgegevens en gebruikte veiligheidsfactoren zijn te vinden in de bijlage, Hoofdstuk 13. Voor de bodem liggen de PNEC-waarden van de additieven in alle gevallen aanzienlijk hoger dan de PNEC-waarden van de samenstellende stoffen. Met name aan de terrestrische PNEC-waarden kleven echter grote onzekerheden, in het bijzonder voor de stoffen HNN (Firesorb) en AlC₁₂₋₁₄ (M51) waarbij verschillen van een factor 500 tot 30000 werden gevonden tussen de verschillende methoden en, in geval van AlC₁₂₋₁₄, ook tussen de individuele stoffen. Voor de stof ED (M51) werd een groot verschil gevonden tussen de PNEC_{soil} zoals bepaald in de huidige studie en de PNEC_{soil} gerapporteerd door ECHA. Voor de stoffen HNN, AlC₁₂₋₁₄ en ED zijn risicoschattingen gemaakt op basis van zowel de laagste als de hoogste PNEC-waarden, om het effect van de onzekerheden op de risicoschatting inzichtelijk te maken.

5.2.2 Stap A – Risicobeoordeling op basis van een worst case benadering

De in Stap A berekende blootstellingsconcentraties (PEC-waarden) en risico-indicatoren (RQ-waarden) voor de vier additieven en de individuele stoffen zijn weergegeven in Tab. 5.7. In Stap A van de risicoberekeningen is aangenomen dat al het additief in ofwel de bodem ofwel het oppervlaktewater terecht komt, zonder dat verliezen optreden door verspreiding naar andere milieucompartimenten of door (bio)degradatie (worst case). Voor alle vier de additieven resulteerde dit worst case scenario in RQ > 1 voor zowel oppervlaktewater als bodem. Vergelijkbare resultaten werden verkregen voor de individuele stoffen binnen de additieven. Voor zover mogelijk op basis van de beschikbare gegevens is voor alle individuele stoffen daarom een meer gedetailleerde risicoschatting gemaakt (Stap B).

Tab. 5.7 PEC, PNEC en RQ van de vier additieven Firesorb, FireAde 2000, M51 en One seven as geformuleerd product (unverdund) en voor de afzonderlijke stoffen (zie Tab. 5.6 voor verklaring van afkortingen van de stoffen). Terrestrische PNEC werd berekend met een organisch stof gehalte (f_{oc}) van de bodem van 3.5%. Alle gegevens gebruikt voor de PNEC afgeleiding is gegeven in Bijlage 1: Toxicity data used in model study.

Tab. 5.7 PEC, PNEC and RQ for the four fire agents Firesorb, FireAde 2000, M51 and One seven as formulated product (undiluted) and for the individual substances (see Tab. 5.6 for abbreviation of substances names). Terrestrial PNEC were calculated assuming an organic carbon content (foc) of 3.5%. All data used for PNEC derivation can be found in Bijlage 1: Toxicity data used in model study

	Terrestrial			Aquatic		
	PEC ^{a,b} [mg/kg (dw)]	PNEC [mg/kg (dw)]	RQ [-]	PEC ^{a,b} [mg/L]	PNEC [mg/L]	RQ [-]
Firesorb						
Formulation	247-494	50 ^M	3-7	84-168	1.7 ^M	49-99
SAAP						
FA?						
HNN	25-50	0.05-32 ^{E, EPM}	0.5-620	8.4-17(0.22)*	0.0002	1128*
IPE	12-25	0.1 ^{EPM, ECHA}	84-168	4-8 (6.28)*	0.04 ^{E, ECHA}	105-210*

FireAde 2000

Formulation	404	12.5 ^M	32	200	0.4 ^M	500
MPD	32	0.03 ^{E, EPM, ECHA}	1200	16	0.4 ^{M, E, ECHA}	38
SOS	32	0.22 ^{EPM, ECHA}	147	16	0.1 ^{E, ECHA}	161
PEG	8	0.01 ^{EPM}	1046	4	0.01 ^M	450
SDS	3	0.04 ^{EPM, ECHA}	86	1.6	0.02 ^{E, ECHA}	75

M51

Formulation	35-164	5 ^M	7-32	82	0.06 ^M	1344
Surf?						
BEE	8-36	0.07 ^{E, EPM, ECHA}	119-554	18	1 ^{M, E, ECHA}	4-18
ED	6-27	0.002-1.5 ^{E, EPM, ECHA}	4-13500	3-14	10 ^{M, E, ECHA}	0.3-1.4
AIC ₁₂₋₁₄	1.1-5	0.0004-3.8 ^{E, EPM, c}	0.3-12500	0.5-2.5	1.6-60-10 ^{-5 M, E, c}	>1666

One Seven

Formulation	35	25 ^M	1.4	18	0.2 ^M	88
BEE	12	0.07 ^{E, EPM, ECHA}	188	6	1 ^{M, E, ECHA}	6
CAPB				2.6	0.03 ^M	88
Alc?						
SA?						
MPD	5	0.03 ^{E, EPM, ECHA}	199	1.58	0.4 ^{M, E, ECHA}	3.7
TT	0.26	0.003 ^{EPM, ECHA}	73	0.09	0.008 ^{M, E, ECHA}	11

^Musing measured data ^{EPM}using EPM ^Eusing estimated data ^{ECHA}PNEC from ECHA chemical registration available
^{*}if PEC>water solubility, the water solubility (number in brackets) was used for RQ calculation ^aRange in PEC
corresponds to range in emission scenario ^bwas calculated using Eq.4 and Eq.5 ^cPNEC for C12 and C14 alcohol

5.2.3 Stap B – Risicobeoordeling op basis van SimpleBox

In Fig. 5.1-Fig. 5.4 zijn de PEC- en PNEC-waarden weergegeven voor de individuele stoffen binnen de vier additieven op basis van hoge emissiewaarden (zie Tab5.1)

Voor alle stoffen lagen de aquatische PEC-waarden ver onder de bijbehorende PNEC-waarden. Dit gold voor alle scenario's, inclusief het scenario met een klein volume aan oppervlaktewater en een hoge waarde voor bodemerrosie. Een afname van het oppervlaktewatervolume (scenario 7 en 8) had de grootste invloed op de gemodelleerde oppervlaktewaterconcentraties. Hogere waarden voor bodemerrosie of organisch koolstofgehalte in zwevend stof of sediment hadden een verwaarloosbaar effect op de aquatische PEC-waarden.

Direct na de emissiefase lagen de PEC-waarden voor de bovenste bodemlaag boven de bijbehorende PNEC-waarden. Voor de meeste stoffen daalde de concentratie in de toplaag van de bodem binnen een periode van zes maanden tot onder de bijbehorende PNEC (Fig. 5.1-Fig. 5.4). Een uitzondering hierop werd gevormd door de niet ionische oppervlakte-actieve stoffen: in de toplaag van de bodem lagen de PEC-waarden van IPE ook na een periode van twee jaar nog boven de PNEC (Fig. 5.1). Het concentratieverloop van PEG bleek sterk afhankelijk van de K_{oc} (Fig. 5.2). De PEC-waarden van AIC₁₂₋₁₄ namen slechts langzaam af, maar eventuele risico's konden niet worden bepaald als gevolg van de grote onzekerheid in de PNEC-waarde (Fig. 5.3).

In Fig. 5.1-Fig. 5.4 zijn ook voor de onderste bodemlaag de door SimpleBox gesimuleerde PEC-waarden weergegeven. Dit is gedaan om het gedrag van de stoffen in de bodem meer inzichtelijk te maken. De risicoschattingen voor de onderste bodemlaag worden als minder relevant beschouwd op basis van de aanname dat blootstelling van organismen primair via de toplaag van de bodem plaatsvindt. De resultaten voor de onderste bodemlaag zullen dan ook niet verder worden besproken of geïnterpreteerd.

5.2.4 Toepassingsbereik van SimpleBox voor oppervlakte-actieve stoffen

Anionische oppervlakte-actieve stoffen

De uit de modelsimulaties verkregen concentraties van anionische oppervlakte-actieve stoffen in bodemvocht en oppervlaktewater zijn vergeleken met de 'critical micelle concentrations' (CMC) om de validiteit van de in SimpleBox gehanteerde aanname van een lineaire binding aan de bodem te testen. Voor de alkyl-sulfaten lagen de gemodelleerde concentraties drie tot tien ordegroottes onder de CMC en kan de aanname van een lineair bindingsproces als valide worden beschouwd.

Voor de onderste bodemlaag is de binding aan bodemdeeltjes mogelijk onderschat, aangezien binding aan andere deeltjes dan organisch koolstof een rol kan gaan spelen bij een organisch koolstofgehalte < 1% (Urano et al. 1984). De berekende PEC-waarden voor de onderste bodemlaag worden echter als minder relevant beschouwd op basis van de aanname dat blootstelling van organismen primair via de toplaag van de bodem plaatsvindt. Om die reden zijn geen correcties doorgevoerd voor de binding aan andere deeltjes dan organisch koolstof.

5.2.5 Niet ionische oppervlakte-actieve stoffen

Voor de niet ionische oppervlakte-actieve stoffen is eveneens een vergelijking gemaakt tussen de uit de modelsimulaties verkregen concentraties in bodemvocht en oppervlaktewater en de 'critical micelle concentrations' (CMC). Wanneer voor de stoffen IPE en PEG werd uitgegaan van de hogere waarden voor K_{oc} (Tab. 5.6), lagen de concentraties in water (bodemvocht en oppervlaktewater) een factor 30 tot negen ordegroottes onder de CMC. Wanneer echter werd uitgegaan van lagere waarden voor K_{oc} , bereikte de concentratie IPE ($\log K_{oc} = 2.05$) in de toplaag van de bodem de CMC ($C_w/CMC = 0.6-1.8$ voor de verschillende scenario's). Dit betekent dat de gemodelleerde IPE-concentraties in de toplaag van de bodem waarschijnlijk zijn overschat, waarmee tevens de concentraties in de onderste bodemlaag en in het oppervlaktewater als minder betrouwbaar worden geacht. Om die reden zijn de PEC-waarden van IPE gebaseerd op $\log K_{oc} = 2.05$ verwijderd uit Fig. 5.1 en verplaatst naar de bijlage, paragraaf 0. Een lage waarde voor de K_{oc} van de stof PEG ($K_{oc} = 1.39$) resulteerde in een $C_w/CMC \approx 0.2$ in de toplaag van de bodem voor alle scenario's (Fig. 5.2). De bijbehorende concentraties in het bodemvocht in de onderste bodemlaag en in het oppervlaktewater lagen drie tot acht ordegroottes onder de CMC. De verhouding C_w/CMC voor alle oppervlakte-actieve stoffen en scenario's is opgenomen in de bijlage, paragraaf 0.

5.2.6 Doorvergiftiging

Voor alle stoffen waarvoor een evaluatie kon worden uitgevoerd bleek dat niet aan de criteria voor risico's op doorvergiftiging werd voldaan. Op basis van deze evaluatie worden schadelijke effecten op organismen van hogere trofische niveaus dan ook niet waarschijnlijk geacht (Tab 5.8).

Tab. 5.8 Evaluatie van de kans op secundaire vergiftiging

Tab. 5.8 Evaluation of the potential of secondary poisoning

Chemical	LogK _{ow} >3 and MW<700	Classified ^a	Readily (bio)- degradable	Potential for secondary poisoning?
Firesorb				
HNN	yes	No	yes	No
IPE	Yes	No	Yes	No
SAAP	? (but not expected)	No	No	? (but not expected)
FA?	?	?	?	?
FireAde2000				
MPD	No	No	yes	No
SOS	No	No	Yes	No
PEG	Only slightly	No	Yes	No
SDS	No	No	Yes	No
M51				
Surf?	?	No	Yes	No
BEE	No	No	Yes	No
ED	No	No	Yes	No
AIC ₁₂₋₁₄	yes	No	Yes	No
One Seven				
BEE	No	No	Yes	No
CAPB	No ^b	No	Yes	No
Aic?	?	?	?	?
Sa?	?	?	?	?
MPD	No	No	yes	No
TT	No	No	No	No

^abased on information in the SDS or CHL report (HNN); ^bKowwin prediction:logKow=0.7

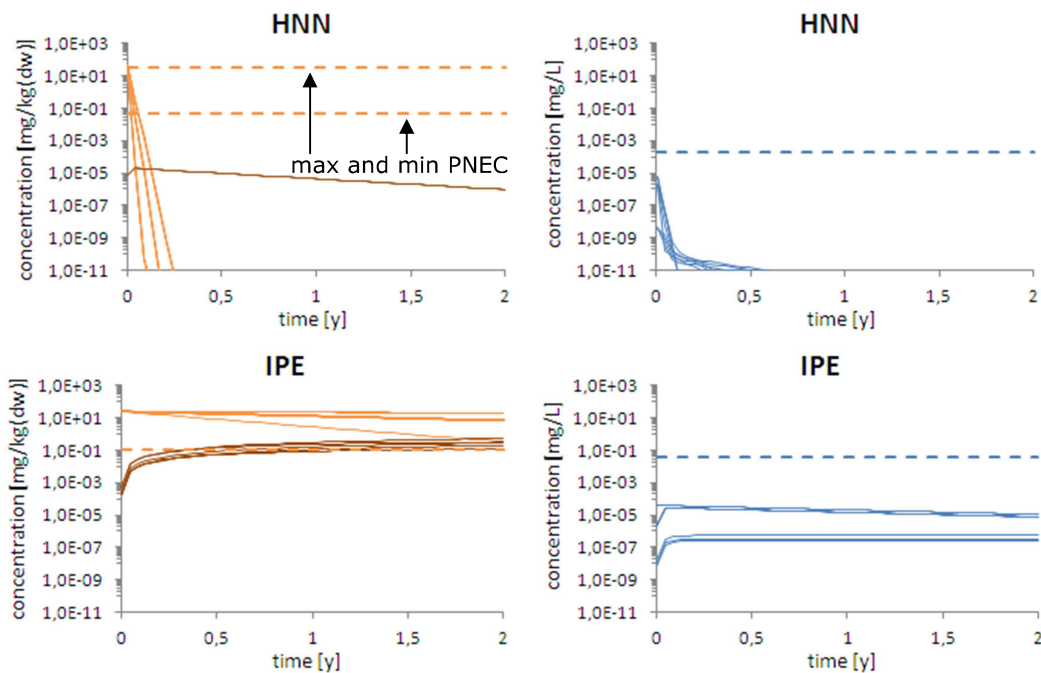


Fig. 5.1 Voorspelde environmental concentratie (PEC, hoog emissiescenario) voor chemicaliën in Firesorb, heavy hydrotreated Naphtha (HNN) en Isotridecyl polyglycol ether (IPE). Links: tijdsafhankelijke PEC in top laag (—) en onderlaag (—) van de bodem [mg/kg (dw)] en PNEC van de top laag in de bodem (---), berekend met aanname van een organisch stof gehalte (f_{oc}) van 3.5%. Rechts: tijdsafhankelijke PEC in oppervlaktewater [mg(dissolved)/L] (—) en corresponderende PNEC (---). Alle scenario's van IPE gebaseerd op $\log K_{oc} = 2.05$ werden uitgesloten omdat zij buiten het toepassingsbereik van het model vielen. Een kopie van IPE met alle scenario's weergegeven is in Bijlage 3: Additional results concerning the PEC calculation with SimpleBox. Geen PEC en PNEC berekening was mogelijk voor de overige bestanddelen in Firesorb, wegens gebrek aan informatie over de samenstelling.

Fig. 5.1 Predicted environmental concentration (PEC, high emission scenario) for chemicals contained in Firesorb, i.e. heavy hydrotreated Naphtha (HNN) and Isotridecyl polyglycol ether (IPE). Left: time-dependent PEC in top (—) and lower (—) soil [mg/kg (dw)] and PNEC of the top soil (---), which was calculated assuming an organic carbon content (f_{oc}) of 3.5%. Right: time-dependent PEC in fresh water [mg(dissolved)/L] (—) and corresponding PNEC (---). All scenarios of IPE based on $\log K_{oc} = 2.05$ were excluded as they were outside the applicability domain of the model. A copy of IPE including all scenarios is shown in Bijlage 3: Additional results concerning the PEC calculation with SimpleBox. No PEC and PNEC calculation was possible for the remaining substances with unknown structures.

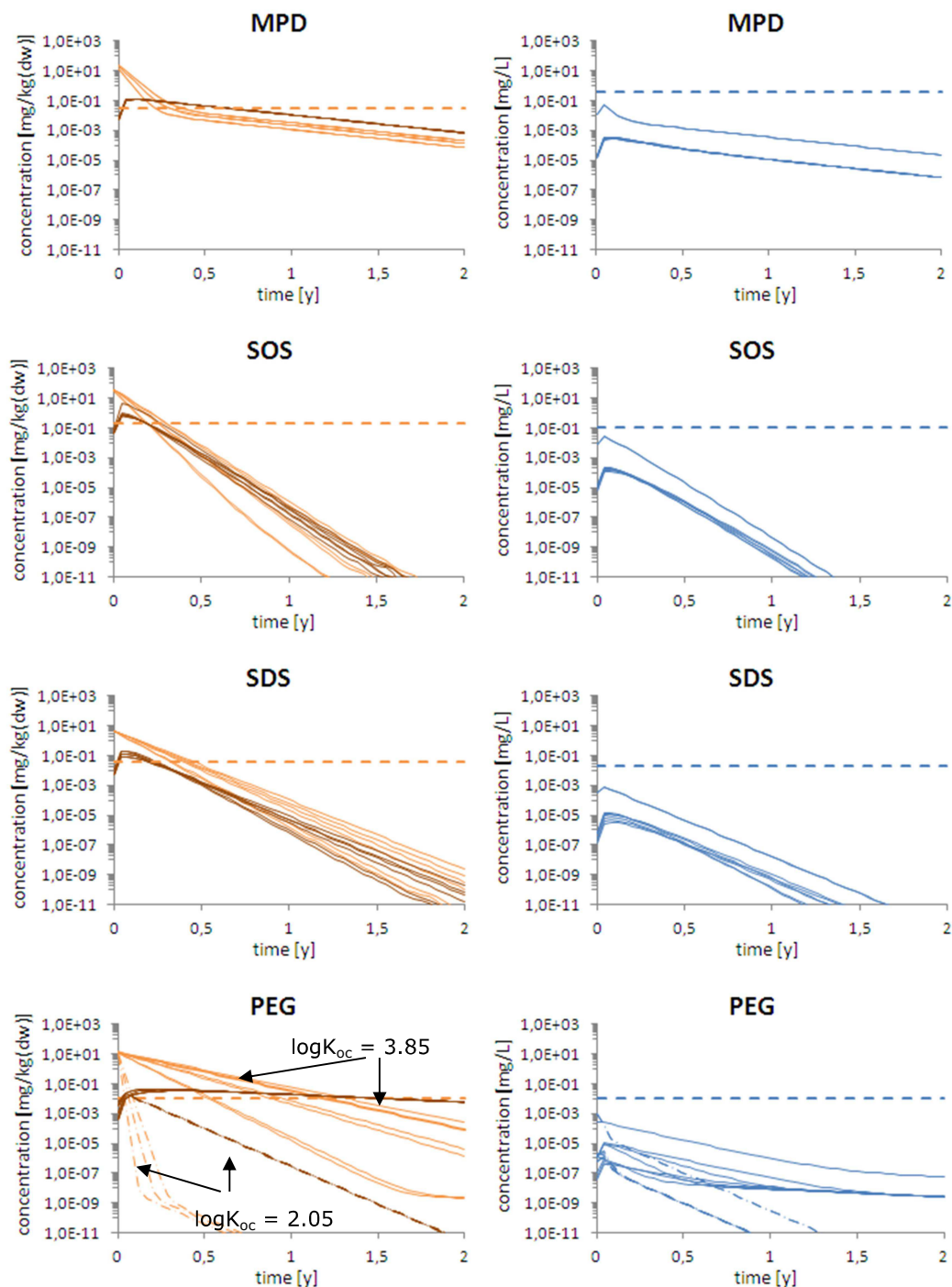


Fig. 5.2 Voorspelde environmental concentratie (PEC, hoog emissiescenario) voor chemicaliën in FireAde 2000: 2-Methyl-2,4-pentanediol (MPD), polyethylene glycol, nonyl, decyl, undecyl ether (PEG), sodium decyl sulfate (SDS) en sodium octyl sulfate (SOS). Links: tijdsafhankelijke PEC in toplaag (—) en onderlaag (---) van de bodem [mg/kg (dw)] en PNEC van de top laag in de bodem (---), berekend met aanname van een organisch stof gehalte (f_{oc}) van 3.5%. Rechts: tijdsafhankelijke PEC in oppervlaktewater [mg(dissolved)/L] (—) en corresponderende PNEC (---). De PEC en PEG in de top laag van de bodem in de scenario's met $\log K_{oc} = 2.05$ (—) kan overschat zijn, omdat de concentraties in bodemvocht slechts 3-7 keer onder de kritische micel concentratie liggen. De corresponderende onderlaag (---) en aquatische PEC (—) zijn ook weergegeven.

Fig. 5.2 Predicted environmental concentration (PEC, high emission scenario) for chemicals contained in FireAde2000: 2-Methyl-2,4-pentanediol (MPD), polyethylene glycol, nonyl, decyl, undecyl ether (PEG), sodium decyl sulfate (SDS) and sodium octyl sulfate (SOS). Left: time-dependent PEC in top (—) and lower (—) soil [mg/kg (dw)] and top soil PNECs (---), which was calculated assuming an organic carbon content (f_{oc}) of 3.5%. Right: time-dependent PEC in fresh water [mg(dissolved)/L] (—) and corresponding PNEC (---). The PEC for PEG in the top soil in the scenarios with $\log K_{oc}=2.05$ (—) might be overestimated, as the concentration in soil pore water were only 3-7 times below the critical micelle concentration. The corresponding lower soil (—) and aquatic (—) PEC are also indicated.

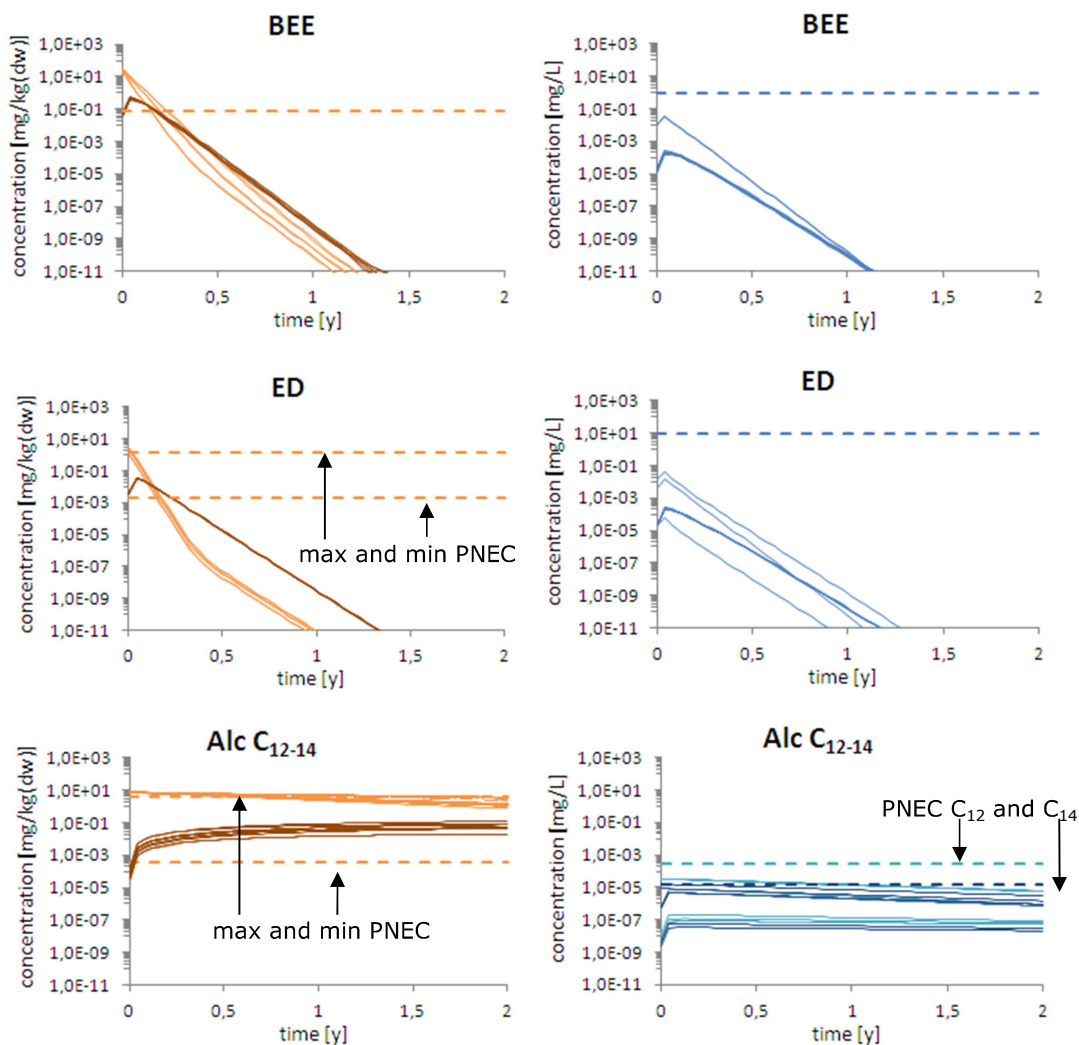


Fig. 5.3 Voorspelde environmental concentratie (PEC, hoog emissiescenario) voor chemicaliën in M51: 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (BEE), ethanediol (ED) en C12-C14 alcohols (Alc₁₂₋₁₄). Links: tijdsafhankelijke PEC in toplaag (—) en onderlaag (---) van de bodem [mg/kg (dw)] en PNEC van de top laag in de bodem (---), berekend met aanname van een organisch stof gehalte (f_{oc}) van 3.5%. Rechts: tijdsafhankelijke PEC in oppervlaktewater [mg(dissolved)/L] (—) en corresponderende PNEC (---). Voor ED en Alc₁₂₋₁₄ zijn de laagste en hoogste PNEC afhankelijk van de methode en de stof eveneens gegeven. Geen berekening was mogelijk voor het vierde ingrediënt (zie tekst).

Fig. 5.3 Predicted environmental concentration (PEC, high emission scenario) for chemicals contained in M51: 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (BEE), ethanediol (ED) and C12-C14 alcohols (Alc₁₂₋₁₄). Left: time-dependent PEC in top (—) and lower (---) soil [mg/kg (dw)] and top soil PNEC (---), which was calculated assuming an organic carbon content (f_{oc}) of 3.5%. Right: time-dependent PEC in fresh water [mg(dissolved)/L] (—) and corresponding PNEC (---). For ED and Alc₁₂₋₁₄ the lowest and highest PNEC depending on the method and chemical are shown as well. No calculation was possible for the fourth substance (see text).

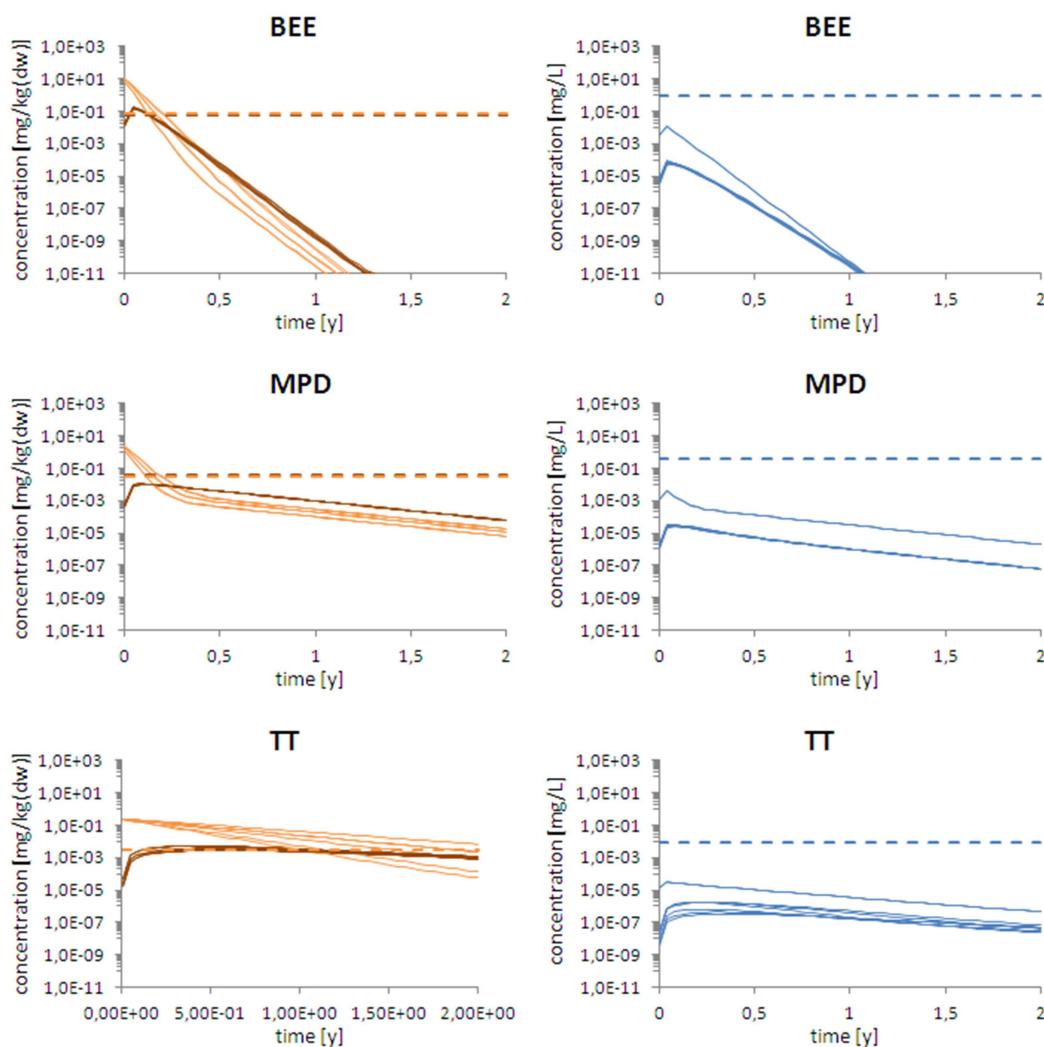


Fig. 5.4 Voorspelde environmental concentratie (PEC, hoog emissiescenario) voor chemicaliën in One Seven: 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (BEE), 2-Methyl-2,4-pentenediol (MPD) en tolyltriazole (TT). Links: tijdsafhankelijke PEC in toplaag (—) en onderlaag (—) van de bodem [mg/kg (dw)] en PNEC van de top laag in de bodem (---), berekend met aanname van een organisch stof gehalte (f_{oc}) van 3.5%. Rechts: tijdsafhankelijke PEC in oppervlaktewater [mg(dissolved)/L] (—) en corresponderende PNEC (---). Geen berekening was mogelijk voor de overige bestanddelen (zie tekst).

Fig. 5.4 Predicted environmental concentration (PEC, high emission scenario) for chemicals contained in One Seven: 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (BEE), 2-Methyl-2,4-pentenediol (MPD) and tolyltriazole (TT). Left: time-dependent PEC in top (—) and lower (—) soil [mg/kg (dw)] and top soil PNECs (---), which was calculated assuming an organic carbon content (f_{oc}) of 3.5%. Right: time-dependent PEC in fresh water [mg(dissolved)/L] (—) and corresponding PNEC (---). No calculation was possible for the remaining substances (see text).

5.3 Interpretatie van de modeluitkomsten

5.3.1 Emissiescenario's

In de modellering is voor de emissies van de additieven uitgegaan van toepassing zonder verdunning. In de praktijk zullen de additieven echter worden verdund met water, hetgeen mogelijk van invloed is op de initiële verspreiding van de stoffen. Voor de additieven Firesorb en One Seven is de hoeveelheid bluswater (1.98mm/d en 1.43mm/d) vergelijkbaar met de default waarde voor neerslag in SimpleBox (1.92mm/d). Voor het additief FireAde2000 ligt de hoeveelheid bluswater echter hoger (9.98mm/d). Voor dit additief is daarom gekeken wat het effect is wanneer in scenario 8 (Tab. 5.4) de waarde voor neerslag wordt verhoogd tot de hoeveelheid bluswater (zie bijlage, paragraaf 0). Hierbij is aangenomen dat al het water in de bodem wordt opgenomen (geen verdamping). Voor de samenstellende stoffen in FireAde2000 leidde dit extra scenario tot lagere concentraties in de bovenste bodemlaag en het oppervlaktewater (respectievelijk <1.1 en >50 keer lager) alsmede tot een factor 5 hogere concentraties in de onderste bodemlaag. Concentraties in de onderste bodemlaag worden echter als minder relevant beschouwd op basis van de aanname dat blootstelling aan organismen primair via de toplaag van de bodem plaatsvindt.

5.3.2 PEC-waarden voor de oppervlakte-actieve stoffen IPE en PEG

Voor de meeste stoffen daalden de gemodelleerde concentraties in de toplaag van de bodem binnen een periode van zes maanden tot onder de bijbehorende PNEC-waarden (Fig. 5.1-Fig. 5.4). Een uitzondering hierop werd gevormd door de niet ionische oppervlakte-actieve stoffen IPE en PEG (Fig. 5.1 en Fig. 5.2). Aan de berekende PEC-waarden van deze stoffen kleven echter relatief grote onzekerheden vanwege een grote variatie in gevonden waarden voor K_{oc} (Tab. 5.6) en omdat de gemodelleerde bodemwaterconcentraties in de bovenste bodemlaag dichtbij of boven de kritische micelconcentraties (CMC) lagen wanneer werd uitgegaan van een lage K_{oc} -waarde. In een dergelijke situatie is de aanname van een lineair toenemende binding aan de bodem met toenemende concentraties in het bodemvocht niet meer valide. De concentraties van IPE en PEG die op basis van de hogere K_{oc} -waarden zijn gemodelleerd voor de bovenste bodemlaag (Fig. 5.1 en Fig. 5.2) zitten aan de bovenkant van het bereik, aangezien bij lagere K_{oc} 1) meer uitspoeling zal plaatsvinden naar onderliggende bodemlagen en naar het oppervlaktewater, en 2) de binding aan de bodem mogelijk afneemt als gevolg van de vorming van micellen.

Meer uitspoeling van de stoffen IPE en PEG leidt naar verwachting tot hogere concentraties in het oppervlaktewater. De hoogste voor het oppervlaktewater gemodelleerde PEC-waarde voor IPE lag echter een factor 20 onder de bijbehorende PNEC-waarde (zie de figuur in de bijlage, paragraaf 0). De op basis van een lage K_{oc} -waarde gemodelleerde waterconcentraties van PEG ($\log K_{oc}=1.39$) lagen direct na de emissie een factor 10 onder de bijbehorende PNEC, maar namen snel af. Deze resultaten duiden erop dat ecologische risico's voor het oppervlaktewater een lage waarschijnlijkheid hebben ongeacht de onzekerheden in de K_{oc} -waarden van beide stoffen.

6 Toxiciteitstesten

De afdeling Ecologische Wetenschappen van de Vrije Universiteit heeft onderzoek gedaan naar de toxiciteit van een viertal additieven die worden toegevoegd aan bluswater ter verhoging van de effectiviteit van de bestrijding van natuurbranden. Deze blusadditieven of residuen daarvan kunnen na de brand in de bodem van het natuurgebied achterblijven en zouden dan het herstel van het bodemecosysteem kunnen belemmeren. Om die reden is inzicht gewenst in de giftigheid voor de bodemfauna.

De natuurgebieden die het meest kwetsbaar zijn en het vaakst worden getroffen door brand zijn heidevelden en bossen, meestal op vrij arme en zure gronden. De bodemfauna in deze natuurgebieden wordt gedomineerd door arthropoden, terwijl daarnaast ook enchytraeën (potwormen) en nematoden kunnen voorkomen. Regenwormen worden in veel mindere mate aangetroffen. Om die reden is in dit onderzoek gekozen voor een tweetal vertegenwoordigers van de bodemarthropoden als testorganisme. Dit betreft *Folsomia candida* als indicator voor springstaarten, en *Oppia nitens* als vertegenwoordiger van de oribatide mijten. Beide groepen komen algemeen voor in de bodem van bos- en heideterreinen en kunnen daar dichtheden bereiken tussen 10000 en 100000 individuen per m².

De springstaart *Folsomia candida* wordt al lange tijd gebruikt als standaard testorganisme in de bodemecotoxicologie. Zowel de Internationale Organisatie voor Standaardisatie (ISO) als de Organisatie voor Economische Samenwerking en Ontwikkeling (OESO) hebben standaardtesten met deze soort ontwikkeld voor het bepalen van de giftigheid van chemische stoffen en van vervuilde bodems (ISO 1999; OECD 2009). Voor Oribatide mijten zijn nog geen gestandaardiseerde testen beschikbaar, maar sinds enkele jaren wordt in Canada gewerkt aan een test met de soort *Oppia nitens* (Princz et al. 2010; Princz et al. 2012). Beide soorten kunnen worden getest in gronden met uiteenlopende eigenschappen. Voor de springstaart *Folsomia candida* lijkt een lage pH geen probleem (Crommentuijn et al. 1997), en ook de oribatide mijt *Oppia nitens* leek bij een pH van ongeveer 4,0 nog redelijk goed te functioneren (Princz et al. 2012).

Doel van dit onderzoek was het vaststellen van de giftigheid van een viertal blusadditieven voor de twee soorten bodem arthropoden. Het onderzoek bestond uit twee stappen. In de eerste stap is een *range-finding* test uitgevoerd, waarin een brede concentratierange is getest om te bepalen bij welke concentraties de additieven giftige effecten te zien gaven op de overleving of voortplanting van de testorganismen. In plaats van de gebruikelijke standaardgrond is in deze eerste stap een kunstgrond gebruikt, die de eigenschappen had van een gemiddelde heidegrond. In een definitieve test is vervolgens geprobeerd de effectconcentraties voor effecten op overleving en reproductie van de twee testorganismen nog wat nauwkeuriger vast te stellen. In de definitieve testen zijn vier verschillende gronden meegenomen om tevens enig idee te kunnen krijgen van de mogelijke invloed van twee belangrijke bodemeigenschappen, pH en organisch stofgehalte, op de giftigheid van de blusadditieven.

Alle additieven hadden een hoge pH en bevatten vaak ook een hoge concentratie aan oppervlakte-actieve stoffen. Dit betekent dat de additieven invloed zouden kunnen hebben op de pH of het vermogen van de grond om vocht vast te houden. Indien dat het geval is, dan zouden er naast directe toxische effecten ook indirecte effecten op bodemorganismen kunnen optreden. Om die reden is in de range-finding testen met kunstgrond ook gekeken of de additieven een concentratie-gerelateerd effect hebben op de pH en het watervasthoudend vermogen van de grond.

6.1 Materiaal en methoden

6.1.1 Additieven

In dit onderzoek zijn vier blusadditieven getest: Firesorb, FireAde 2000, One seven en M51. De additieven werden ons toegestuurd door brandweerkorpsen. Bij ontvangst waren de additieven verpakt in plastic frisdrankflessen (ca. 500 mL). De additieven werden op het laboratorium koel opgeslagen, bij 4 °C, in het donker. Alle additieven waren vloeibaar.

6.1.2 Testorganismen

Toxiciteitstesten zijn uitgevoerd met de springstaart *Folsomia candida* (Collembola, Isotomidae) en de oribatide mijt *Oppia nitens* (Oribatida). Beide soorten zijn representatief voor veel voorkomende soorten in heide-, bos- en duingebieden.

Voor de *range-finding* testen is voor beide soorten gebruik gemaakt van volwassen dieren. Voor de definitieve testen met springstaarten zijn juvenielen gebruikt van ca. 10-12 dagen oud. Om deze te verkrijgen werd een synchronisatie uitgevoerd waarbij volwassen dieren gedurende 2-3 dagen in kweekbakjes met een gipsen bodem werden geplaatst om eieren te leggen. Na verwijdering van de volwassen dieren en uitkomen van de eieren werden de jonge dieren opgekweekt tot ze oud genoeg waren voor gebruik in de testen.

Voor de definitieve testen met oribatide mijten werden eveneens jong-volwassen dieren gebruikt, te herkennen aan de lichtbruine kleur.

Zowel de springstaarten als de mijten werden gekweekt en gehouden in containers met een bodem van gips, dat werd bevochtigd, en gevoerd met bakkersgist. De kweek van *Folsomia candida* werd gehouden bij 16 °C, die van *Oppia nitens* bij 20 °C, beide kweken stonden bij een zeer lage lichtintensiteit.

6.1.3 Gronden

De *range-finding* testen zijn uitgevoerd met een kunstgrond (AS1) die de eigenschappen van een kalkarme heide- of duingrond zo dicht mogelijk benadert. Hiervoor is de mediaan genomen van een analyse van 38 bodemonsters van de Strabrechtse Heide (uit onderzoek van Vogels et al. 2011). Deze kunstgrond is bereid door mengen van 73% kwartszand, 20% kaolien klei en 7% veenmosturf. De pH_{KCl} van deze grond bedroeg ongeveer 3,5.

Voor de definitieve testen is dezelfde kunstgrond (AS1) gebruikt. Daarnaast is een natuurlijke standaardgrond (Lufa 2.2) gebruikt, die veel wordt gebruikt voor het bepalen van de toxiciteit van stoffen voor bodemdieren. Lufa 2.2 is een humusarme, lemige zandgrond met ca. 3,5% organische stof, 75% zand, 13% silt, 12% klei en een pH_{KCl} van 5,5. Daarnaast zijn nog twee andere kunstgronden (AS2 en AS3) gebruikt, zodat in totaal vier gronden werd verkregen die alle combinaties van een lage en 'normale' pH (3,5 en 5,5) en een laag en 'normaal' organisch stofgehalte (3,5 en 7,0%) vertegenwoordigden. Ook aan AS2 en AS3 is een normaal gehalte van kaolien klei (20%) toegevoegd, de hoeveelheden zand en turf varieerden in afhankelijkheid van het beoogde gehalte aan organische stof. De pH van kunstgrond AS3 is op ongeveer 5,5 gebracht door CaCO₃ toe te voegen; hiervoor bleek ongeveer 2 g CaCO₃ per kg grond (0,2%) te moeten worden toegevoegd.

Onbehandelde Lufa 2.2 grond werd tevens meegenomen om na te gaan in hoeverre eventuele effecten op de testorganismen waren toe te schrijven aan bijvoorbeeld de lage pH van de kunstgrond. Tab. 6.1 geeft een overzicht van de vier gebruikte gronden.

Tab. 6.1. Voornaamste eigenschappen van de vier gronden die zijn gebruikt voor het bepalen van de toxiciteit van blusadditieven voor bodemarthropoden. AS1, AS2 en AS3 zijn kunstgronden die zijn samengesteld door kaolien klei (20%), kwartzand en turf met elkaar te mengen; Lufa 2.2 is een natuurlijke standaardgrond.

Tab. 6.1 relevant soil characteristics of the four soils used for determining the toxicity of FFC's for soil arthropods. AS1, AS2, AS3 are artificial soils obtained by mixing kaolin clay (20%), quartz and peat; Lufa 2.2 is a natural soil standard.

Gronden	pH _{KCl}	% OM	WHC (%)
AS1	3,5	7,0	32
Lufa 2.2	5,5	3,7	43
AS2	5,5	7,0	32
AS3	3,5	3,5	23

6.1.4 Toxiciteitstesten

Testen zijn uitgevoerd volgens (internationaal) gestandaardiseerde richtlijnen (ISO 1999; OECD 2009; Princz et al. 2010), en waren gericht op vaststellen van concentraties waarbij de blusadditieven effecten hebben op de overleving en voortplanting van de testorganismen.

Omdat nauwelijks informatie beschikbaar was over de giftigheid van de te onderzoeken additieven, zijn eerst *range-finding* testen uitgevoerd. Hiervoor zijn concentratiereeksen gebruikt van 0-33-100-333-1000-3333-10000 mg/kg droge grond. Alleen voor Firesorb is hiervan afgeweken. Omdat dit middel bij toevoeging aan water een gel wordt, was het niet mogelijk concentraties hoger dan ongeveer 3333 mg/kg in de grond aan te brengen.

De concentratiereeksen voor de definitieve testen zijn gekozen op basis van de resultaten van de *range-finding* testen. In de meeste gevallen zijn vijf concentraties getest, met concentraties die telkens een factor 2 van elkaar verschilden. Als hoogste concentratie is 10000 mg/kg droge grond aangehouden, behalve in het geval van Firesorb waar 3333 mg/kg de hoogst geteste concentratie is. In het geval van Firesorb en FireAde 2000 zijn voor de mijten slechts twee concentraties getest omdat er in de *range-finding* testen geen enkel effect werd gezien bij de hoogst geteste concentratie.

Alle additieven zijn als waterige oplossing (of gel) door de grond gemengd, waarbij het vochtgehalte van de grond op 50 % van het watervasthoudend vermogen (*Water Holding Capacity* ofwel WHC; zie Tab. 6.1) is gebracht. Dit komt overeen met veldcapaciteit.

Iedere test is uitgevoerd met 10 dieren per potje. Voor de springstaarten werden 100 ml glazen potjes gebruikt, waarin ca. 30 g vochtige grond werd gedaan. De potjes konden worden afgesloten met een plastic schroefdeksel. Voor de mijten werden kleinere plastic potjes (ca. 50 ml) gebruikt, die waren voorzien van een bodem van gaas. De bodem werd voor de test afgeplakt met folie en de potjes werden in een dekseltje geplaatst om ontsnapping van de dieren te voorkomen. De potjes werden gevuld met ca. 25 g vochtige grond en afgesloten met een plastic deksel. Alvorens de dieren in het potje over te brengen, is hun gezondheid gecontroleerd onder de microscoop. In de *range-finding* testen werden voor iedere controle en concentratie 3 potjes ingezet, in de definitieve testen werden 5 replica's per concentratie en controle gebruikt. In de definitieve testen is bovendien een controle met Lufa 2.2 grond ingezet. Na het inbrengen van de dieren, werd aan ieder potje ook een kleine hoeveelheid voedsel toegevoegd, in de vorm van een paar korreltjes (enkele mg) bakkersgist.

Alle testen vonden plaats in een klimaatkamer bij 20 °C. Tijdens de testen werd regelmatig (2 keer per week) het vochtgehalte van de grond gecontroleerd door de potjes te wegen, en zo nodig aangevuld. Indien nodig werd na 2 weken ook extra voedsel toegevoegd.

In de *range-finding* testen met springstaarten werd de proef beëindigd na drie weken, in de definitieve testen na 4 weken. Hiertoe is de inhoud van ieder testpotje met een hoeveelheid water overgebracht in een bekersglas. Na voorzichtig roeren kwamen de dieren boven drijven en kon een foto gemaakt worden van het wateroppervlak. Het aantal overlevende adulten en het aantal juveniele dieren is vervolgens van de foto geteld met behulp van digitale software.

De testen met de mijten duurden 4 weken. Na deze blootstelling is de folie van de bodem van de potjes verwijderd, en zijn de potjes in een Tullgren apparaat geplaatst om de dieren te extraheren. Na 2 dagen in het Tullgren apparaat konden het aantal overlevende adulten en het aantal geproduceerde juvenielen worden geteld.

6.1.5 Effecten van blusadditieven op bodemeigenschappen

In de *range-finding* testen is nagegaan in hoeverre de blusadditieven invloed hadden op de pH en het watervasthoudend vermogen van de gebruikte kunstgrond AS1. Hiertoe is voor alle geteste concentraties de pH_{KCl} gemeten alsmede de *water holding capacity* (WHC) van de grond. Voor het bepalen van de pH werden grondmonsters (5 gram) gedurende 2 uur geschud met 25 mL van een 1 M KCl oplossing. Na enkele uren werd de pH van de vloeistof gemeten. De WHC werd bepaald volgens het voorschrift beschreven in ISO (1999). Een hoeveelheid van de kunstgrond werd in een ring, die was voorzien van een gazen bodem met daarop een filtreerpapier, gedaan en 2-3 uur in een waterbad verzadigd met water. Daarna werd de ring op een vochtig zandbed geplaatst, zodat de overmaat aan water kon weglekken. Na 2 uur werd het vochtgehalte van de grond bepaald door enkele monsters gedurende 24 uur in een stoof te drogen bij 60 °C. Alle bepalingen werden in duplo uitgevoerd.

6.1.6 Data-analyse

De toxiciteitsgegevens werden gebruikt voor het afleiden van LC50- (50% letale concentratie) en EC50- en EC10-waarden (concentraties die 50 resp. 10% afname in de reproductie veroorzaken ten opzichte van de onbehandelde controle). LC50-waarden werden bepaald met behulp van de zogenaamde Trimmed-Spearman Karber methode (Hamilton et al. 1977). Voor het berekenen van EC50- en EC10-waarden werd een log-logistische dosis-effectrelatie gebruikt (Haanstra et al. 1985; Van Brummelen et al. 1996). Voor effecten op de reproductie werd ook een NOEC (No-Observed Effect Concentration) afgeleid. Hiervoor werd een one-way ANOVA gebruikt in combinatie met een Dunnett's posthoc test. De ECx-waarden met bijbehorende 95% betrouwbaarheidsintervallen en de NOEC-waarden werden bepaald met behulp van het programma SPSS 21.0 voor Windows.

6.2 Resultaten

6.2.1 Effect van de blusadditieven op bodemeigenschappen

toont de resultaten van de pH en WHC bepalingen aan de kunstgrond AS1 na toevoeging van verschillende concentraties van de additieven. Uit de resultaten blijkt dat alleen Firesorb bij hoge concentraties de pH van de grond enigszins verhoogde. Firesorb had ook invloed op het watervasthoudend vermogen; de WHC van de grond nam toe bij toename van de concentratie. Een dergelijk effect werd ook gezien voor One Seven, doch in veel mindere mate.

Tab 6.2 Effect van blusadditieven op het watervasthoudend vermogen (WHC) en de pH van de kunstgrond AS1 in de range-finding testen met springstaarten en oribatide mijten.

Tab 6.2 Effect of FFC's on the water holding capacity (WHC) and pH of the artificial soil AS1 in the range finding tests with collembolans and oribatid mites.

Concentratie (mg/kg droge grond)	WHC (%)				pH _{KCl}			
	One Seven	Firesorb	FireAde 2000	M51	One Seven	Firesorb	FireAde 2000	M51
0	32,6	33,5	31,9	33,4	3,43	3,38	3,45	3,42
33	33,7	34,4	33,0	33,9	3,40	3,43	3,51	3,62
100	34,7	34,9	33,2	33,8	3,38	3,45	3,44	3,56
333	34,4	35,7	33,3	33,9	3,44	3,53	3,44	3,46
1000	36,6	39,7	32,1	34,1	3,42	3,48	3,48	3,41
3333	36,7	42,2	33,3	33,3	3,50	3,62	3,48	3,44
10000	37,3	-	32,5	34,1	3,50	-	3,45	3,50

- niet getest

6.2.2 Toxiciteit voor springstaarten

Om geldig te zijn moet de overleving in controle ten minste 80% bedragen en het aantal juvenielen in de controle moet groter zijn dan 100 (ISO 1999). De range-finding testen zijn voor alle stoffen goed verlopen, zeker gelet op de toch wat afwijkende eigenschappen van de gebruikte kunstgrond AS1, met name de lage pH. De overleving in de controles was 70-73% en er werden gemiddeld 295-407 juvenielen geproduceerd. De enige uitzondering was de test met Firesorb, waarin de overleving in de controle (43%) te laag was. Daardoor lukte het niet om een LC50 te berekenen. Omdat de reproductie in de controle wel hoog was (295 juvenielen) en consistent concentratie-gerelateerd afnam, konden wel ECx-waarden en een NOEC worden afgeleid. De betrouwbaarheidsintervallen zijn wel vrij ruim, maar dat was ook het geval voor FireAde 2000.

Tab 6.3 toont de resultaten van de *range-finding* en definitieve testen met springstaarten in de kunstgrond AS1. Op grond van de *range-finding* testen kan worden geconcludeerd dat One Seven en M51 weinig giftig zijn voor de springstaarten, met EC50-waarden van 295 resp. 463 mg/kg droge grond. Firesorb en FireAde 2000 zijn zeer weinig giftig voor springstaarten met EC50-waarden van 1654 resp. 3261 mg/kg droge grond. In hoeverre de verandering van de WHC (Tab 6.2) van invloed is geweest op de toxiciteit van Firesorb voor de springstaarten is onduidelijk. Het is echter niet uit te sluiten dat door de toename van de WHC bij hoge concentraties van Firesorb, de grond te droog aanvoelde voor de springstaarten en dat dit heeft geleid tot een verminderde reproductie. Springstaarten zijn erg gevoelig voor uitdroging.

Tab. 6.2 Toxiciteit van blusadditieven voor de springstaart *Folsomia candida* in een kunstgrond (AS1) met pH_{KCl} 3.5 en 7% organisch stof. De tabel toont de resultaten van een drie weken durende range-finding test met volwassen dieren en van een definitieve vier weken durende test die is gestart met 10-12 dagen oude juvenielen. LC50 waarden geven het effect op de overleving, EC50, EC10 en NOEC waarden het effect op de reproductie; alle waarden zijn gegeven in mg/kg droge grond.

Tab 6.3 Toxicity of FFC's for the collembolan *Folsomia candida* in an artificial soil (AS1) with pH_{KCl} 3.5 and 7% OM content. The table shows the results of a range finding test (three week duration) with adults and of a final test (four week duration) started with 10-12 days old juveniles. LC50 values depict the effect on survival, EC50, EC10 and NOEC values depict the effect on reproduction; all values are given in mg/kg dry soil.

Additief	range-finding test				definitieve test			
	LC50	EC50	EC10	NOEC	LC50	EC50	EC10	NOEC
One Seven	974 (775-1224)	295 (124-467)	55,9 (0-132)	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Firesorb	n.a.	1654 (140-3169)	461 (0-1393)	1000	1477 (1178-1851)	833 (349-1318)	592 (0-1470)	500
FireAde 2000	>10000	3261 (-)	2578 (-)	3333	>10000	3390 (1659-5120)	1078 (0-2392)	2500
M51	1498 (711-3156)	463 (221-704)	235 (49,4-420)	333	>2000	455 (401-509)	281 (174-388)	250

n.d. test mislukt; geen waarden beschikbaar;

n.a. door lage overleving in de controle kon geen LC50 worden berekend;

() 95% betrouwbaarheidsinterval;

(-) er kon geen betrouwbaarheidsinterval worden berekend.

Bij de uitvoering van de definitieve testen bleek de kweek van *Folsomia candida* besmet te zijn met een ziekte, waarschijnlijk een schimmelinfectie, waardoor dieren vroegtijdig stierven. Daardoor is het niet gelukt toxiciteitsgegevens te genereren voor alle additieven in alle vier de geteste gronden. Door dit probleem was de overleving en/of reproductie in de controles in veel testen te laag, waardoor deze als ongeldig moesten worden gekwalificeerd. De testen in de eerste kunstgrond (AS1) lukten wel, behalve voor One seven. De resultaten zijn vermeld in Tab 6.3 Voor M51 lukte het om de toxiciteit voor springstaarten te bepalen in drie van de vier gronden; zie Tab 6.4

.

Tab. 6.3 Toxiciteit van het additief M51 voor de springstaart *Folsomia candida* in drie verschillende gronden. De tabel toont de LC50 waarden voor het effect op de overleving en EC50, EC10 en NOEC waarden voor het effect op de reproductie na 4 weken blootstelling. Alle waarden zijn gegeven in mg/kg droge grond, en voor de LC50- en ECx-waarden zijn ook de bijbehorende 95% betrouwbaarheidsintervallen vermeld. AS1 en AS2 zijn kunstgronden, Lufa 2.2 is een natuurlijke standaardgrond (zie Tab. 6.1)

Tab 6.4 Toxicity of the FFC M51 for the collembolan *Folsomia candida* in three different soils. The table shows the LC50 values for the effect on survival and the EC50, EC10 and NOEC values for the effect on reproduction after a four week period of exposure. All values are given in mg/kg dry soil, and for LC50 and ECx-values, 95% Confidence Intervals are also given. AS1 and AS2 are artificial soils, Lufa 2.2. is a natural soil standard (see Tab. 6.1).

Parameter	AS1	Lufa 2.2	AS2
LC50	>2000	>1000	>2000
EC50	455 (401-509)	889 (678-1100)	1930 (-)
EC10	281 (174-388)	513 (152-874)	1750 (-)
NOEC	250	500	1000

(-) er kon geen betrouwbaarheidsinterval worden berekend.

De resultaten van de definitieve testen in de kunstgrond AS1 bevestigen de waarden verkregen in de *range-finding* testen. De EC50-waarden voor M51 en Firesorb waren met 455 resp. 3390 mg/kg droge grond vrijwel gelijk aan die in de *range-finding* test. De EC50 voor FireAde 2000 was met 833 mg/kg droge grond een factor 2 lager dan de waarde verkregen in de *range-finding* test, maar een dergelijk verschil is niet ongebruikelijk in ecotoxicologische testen. Bovendien lagen de EC10-waarden wel vrij dicht bij elkaar. Aangenomen mag dus worden dat de schatting van de toxiciteit van One Seven in de *range-finding* test dus ook voldoende betrouwbaar is.

Doordat de respons van springstaarten over het algemeen een vrij grote variatie kent, zijn de 95% betrouwbaarheidsintervallen voor de EC50- en vooral voor de EC10 waarden nogal ruim. In sommige gevallen was het zelfs niet mogelijk een betrouwbaarheidsinterval te schatten. Ook vanwege deze variatie in de response van de dieren is de NOEC in een aantal gevallen hoger dan de EC10, in een geval (Firesorb) zelfs gelijk aan of hoger dan de EC50. Dit is een bekend probleem met NOEC-waarden (zie Fox 2009; Laskowski 1995). Om die reden wordt over het algemeen de voorkeur gegeven aan EC10-waarden voor gebruik in de risicobeoordeling.

De resultaten van de testen met M51 in drie gronden laten zien dat de EC50 het hoogst en het additief dus het minst giftig is in de kunstgrond AS2 met 7,0% organische stof en een pH_{KCl} van 5,5. Het additief is giftiger in de Lufa 2.2 grond met een pH_{KCl} van 5,5 en 3,7% organische stof en het meest giftig in de kunstgrond AS1 met een lage pH en een laag gehalte aan organische stof. Dit resultaat laat dus zien dat het additief minder giftig is bij een hoge pH, maar over het effect van het organische stofgehalte op de giftigheid kan geen harde uitspraak worden gedaan door het ontbreken van toxiciteitsgegevens voor de kunstgrond AS3.

6.2.3 Toxiciteit voor oribatide mijten

Er zijn nog geen kwaliteitscriteria gedefinieerd voor de uitvoering van toxiciteitstesten met *Oppia nitens*. Vooralsnog hebben we daarom, mede op basis van de resultaten van de uitgevoerde testen, de volgende criteria aangehouden: ten minste 70% overleving en gemiddeld tenminste 20 juvenielen in de controle. Wanneer deze criteria niet werden behaald in een van de geteste kunstgronden, maar wel in de tegelijkertijd meegenomen Lufa 2.2 controle, dan werd de test wel als geldig beschouwd omdat dan aangenomen moet worden dat de slechte prestatie in de controle werd veroorzaakt door de minder gunstige eigenschappen van de kunstgrond en niet door een onvoldoende gezondheidstoestand van de dieren. In dit geval werd wel als extra criterium aangehouden dat de test een consistente dosis-effectrelatie moest laten zien.

De range-finding test met M51 was geldig. In de *range-finding* testen met Firesorb en FireAde 2000 waren zowel de overleving (56 resp. 35%) als het aantal juvenielen (17 resp. 8,7) in de controles te laag, maar in beide gevallen werden in de behandelde gronden meer overlevenden en juvenielen gevonden. In het geval van Firesorb leek overleving en reproductie toe te nemen met de concentratie, terwijl bij FireAde 2000 de hoogste aantallen werden gevonden bij intermediaire concentraties. Geconcludeerd moet daarom worden dat beide additieven nauwelijks giftig zijn tot bij de hoogst geteste concentraties van 3333 resp. 10000 mg/kg droge grond. In de *range-finding* test met One Seven werden ondanks een goede overleving (85%) geen juvenielen gevonden in de controles. Omdat de overige behandelingen wel goede aantallen juvenielen en een consistente dosis-effectrelatie te zien gaven, kan de test wel als geldig worden beschouwd. Er kon wel een LC50 worden berekend, maar geen EC50 of EC10. Op grond van de zeer steile dosis-effectrelatie kan worden geschat dat de EC50 tussen 3333 en 10000 mg/kg droge grond in moet liggen. Tab. 6.4 toont de resultaten van de *range-finding* testen met *Oppia nitens*. Op grond van deze resultaten kan worden geconcludeerd dat de mijten weinig gevoelig zijn voor de blusadditieven, met alle EC50 waarden >3333 mg/kg droge grond.

Tab. 6.4 Toxiciteit van vier blusadditieven voor de oribatide mijt Oppia nitens in een kunstgrond met pHKCl 3.5 en 7% organische stof, in een 3 weken durende range-finding test met volwassen dieren. De tabel toont LC50-waarden voor het effect op de overleving en EC50-, EC10- en NOEC-waarden voor het effect op de reproductie. Alle waarden zijn gegeven in mg/kg droge grond. Voor de LC50- en ECx-waarden is ook het bijbehorende 95% betrouwbaarheidsinterval vermeld.

Tab. 6.4 Toxicity of four FFC's for the oribatid mite Oppia nitens in an artificial soil with pHKCl 3.5 and 7% OM content, in a range finding test (three week duration) with adults. The table shows the LC50 values for the effect on survival and the EC50, EC10 and NOEC values for the effect on reproduction after a four week period of exposure. All values are given in mg/kg dry soil, and for LC50 and ECx-values, 95% Confidence Intervals are also given.

Parameter	One Seven ¹	Firesorb	FireAde 2000	M51
LC50	3933 (2842-5444)	>3333	>10000	8027 (5940-10847)
EC50	>3333 <10000	>3333	>10000	7000 (-)
EC10	-	>3333	>10000	5800 (-)
NOEC	3333	≥3333	≥10000	3333

¹ test niet geldig door lage controle-reproductie; consistente dosis-gerelateerde respons boven 3333 mg/kg droge grond

(-) er kon geen betrouwbaarheidsinterval worden berekend.

¹ test niet geldig door lage controle-reproductie; consistente dosis-gerelateerde respons boven 3333 mg/kg droge grond

Tab. 6.5 (volgende pagina) Toxiciteit van vier blusadditieven voor de oribatide mijt Oppia nitens na vier weken blootstelling in vier verschillende gronden. De tabel toont LC50-waarden voor het effect op de overleving en EC50, EC10 en NOEC-waarden voor het effect op de reproductie. Alle waarden zijn gegeven in mg/kg droge grond. Voor de LC50 en ECx-waarden is ook het bijbehorende 95% betrouwbaarheidsinterval vermeld. AS1, AS2 en AS3 zijn kunstgronden, Lufa 2.2 is een natuurlijke standaard grond. Zie Tab. 6.1 voor eigenschappen van deze gronden. Op grond van de resultaten van range-finding testen zijn voor Firesorb en FireAde 2000 slechts twee concentraties zijn getest, waardoor geen betrouwbare ECx-waarden kunnen worden afgeleid.

Tab. 6.5 Toxicity of four FFC's for the oribatid mite *Oppia nitens* after four week exposure in four different soils. The table shows the LC50 values for the effect on survival and the EC50, EC10 and NOEC values for the effect on reproduction after a four week period of exposure. All values are given in mg/kg dry soil, and for LC50 and ECx-values, 95% Confidence Intervals are also given. AS1, AS2 and AS3 are artificial soils, Lufa 2.2 is a natural standard soil. See Tab. 6.1 for an overview of soil characteristics. Based on the results of the range finding tests, only two concentrations were tested for Firesorb and FireAde 2000, hence no reliable ECx values could be obtained.

Grond	Parameter	One Seven	Firesorb	FireAde 2000	M51
AS1	LC50	~10000	>3333	>10000	>10000
	EC50	4848 (-)	>3333	>10000	~10000
	EC10	4682 (-)	<3333 ^a	>10000	-
	NOEC	5000	≥3333	≥10000	≥10000
Lufa 2.2	LC50	3210 (-)	>3333	>10000	5698 (5044-6437)
	EC50	3918 (-)	~3333	>10000	5877 (4350-7403))
	EC10	3824 (-)	<3333	~10000	4924 (3646-6201)
	NOEC	2500	≥3333	≥10000	5000
AS2	LC50	3593 (2611-4946)	>3333	8052 (6466-10028)	9086 (-)
	EC50	4673 (-)	>3333	4642 (-)	8612 (5761-11463)
	EC10	4300 (-)	>3333	2375 (-)	7680 (4522-10839)
	NOEC	2500	≥3333	< 5000	7500
AS3	LC50	1996 (1608-2477)	>3333	>10000	6421 (5900-6987)
	EC50	2462 (-)	>3333	>10000	4937 (3623-6251)
	EC10	2238 (-)	~3333	>5000 <10000	4146 (-)
	NOEC	2500	≥3333	≥10000	5000

^a 33% effect bij 3333 mg/kg droge grond

Tab. 6.5 toont de resultaten van de definitieve testen met *Oppia nitens*. In een aantal gevallen was de overleving of reproductie in de controle kunstgrond te laag, maar wel voldoende hoog in de tegelijkertijd meegenomen Lufa 2 controle. Alle testen konden dus als geldig worden beschouwd. De enige uitzondering was de test met Firesorb in kunstgrond AS2, waarbij ondanks een vrij goede overleving in de AS2 en Lufa 2.2 controles met 68 resp. 76%, maar het aantal juvenielen met 14 resp. 17 te laag was. Desondanks vertoonde de respons van de reproductie wel een consistente concentratie-gerelateerde afname. De test kan derhalve toch als bruikbaar worden beschouwd.

De resultaten van de definitieve testen met *Oppia nitens* bevestigen de bevindingen van de *range-finding* testen. Alle additieven zijn zeer weinig giftig voor oribatide mijten, met alle LC50- en EC50-waarden ruim boven 1000 mg/kg droge grond. One Seven bleek het meest giftig te zijn, en voor alle gronden konden LC50- en EC_x-waarden worden berekend. Door de grote variatie in de data kon in de meeste gevallen echter geen betrouwbaarheidsinterval worden geschat. FireAde 2000 en M51 waren het minst giftig met laagste EC50-waarden van 4642 resp. 4937 mg/kg droge grond. Voor Firesorb lagen alle EC50 rond of boven de hoogst geteste concentratie van 3333 mg/kg droge grond. Er leek geen sprake van een consistent effect van pH of organisch stofgehalte op de toxiciteit van de additieven.

7 Veldvalidatie

Uit een navraagronde met terrein beherende instanties bleek dat een van de in dit onderzoek behandelde blus additieven recent in het veld was toegepast bij de bestrijding van een natuurbrand.

Deze brand vond op 2 april 2013 in de avond plaats op de Cartierheide, een door Staatsbosbeheer beheerd heideterrein in Noord-Brabant (RD coördinaten: 147.0 - 371.0). Het betrof een middelgrote brand (Fig. 7.1: ca 2,5 – 3 ha). De brand was vrij snel onder controle vanwege de inzet van 16 brandweerwagens, 2 tankwagens en 2 watertonnen van 12.000 liter van een loonwerker (pers. med. S. Smits, beheerder Staatsbosbeheer). Omstreeks 21.30 uur heeft de brandweer zich teruggetrokken. Een deel van de brand is door middel van de inzet van drukluchtschuim bestreden.

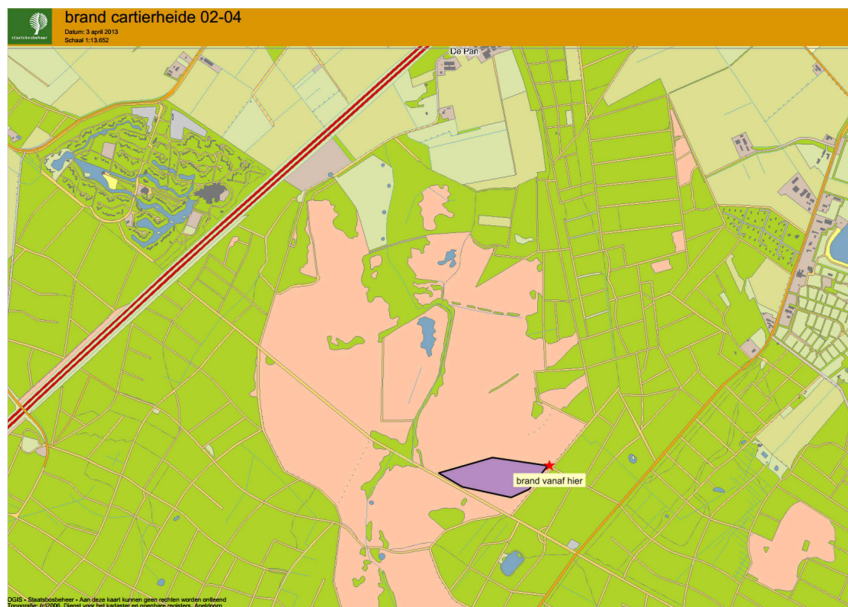


Fig. 7.1 Situering van het verbrande oppervlak van de natuurbrand op de Cartierheide. Bron: Staatsbosbeheer regio Zuid.

Fig. 7.1 Situation of the wild fire affected area at Cartierheide nature reserve. Source: State forestry service, South department.

Navraag bij de regionale brandweer (Veiligheidsregio Brabant Zuidoost) leverde informatie op over het type additief dat gebruikt is, de hoeveelheid en de concentratie waarmee het is ingezet. Op twee locaties is tijdens de brand One Seven drukluchtschuim ingezet in een mengverhouding van 0,3%. Er is op deze locaties ongeveer 10 liter schuim per vierkante meter opgebracht, wat ongeveer overeenkomt met 1,43 liter (verhouding water:schuim is 1:7) 0.3% One Seven per m² (pers. med. H. van Woerkum, Veiligheidsregio Brabant Zuidoost). Er is zowel in het gebrande deel als net buiten de begrenzing van de brand met One Seven geblust. Op 1 locatie is rondom een vliegden schuim aangebracht om overslaan op deze boom te voorkomen, op de andere locatie is een stoplijn met schuim aangebracht (voor een situatieschets zie Fig. 7.2).

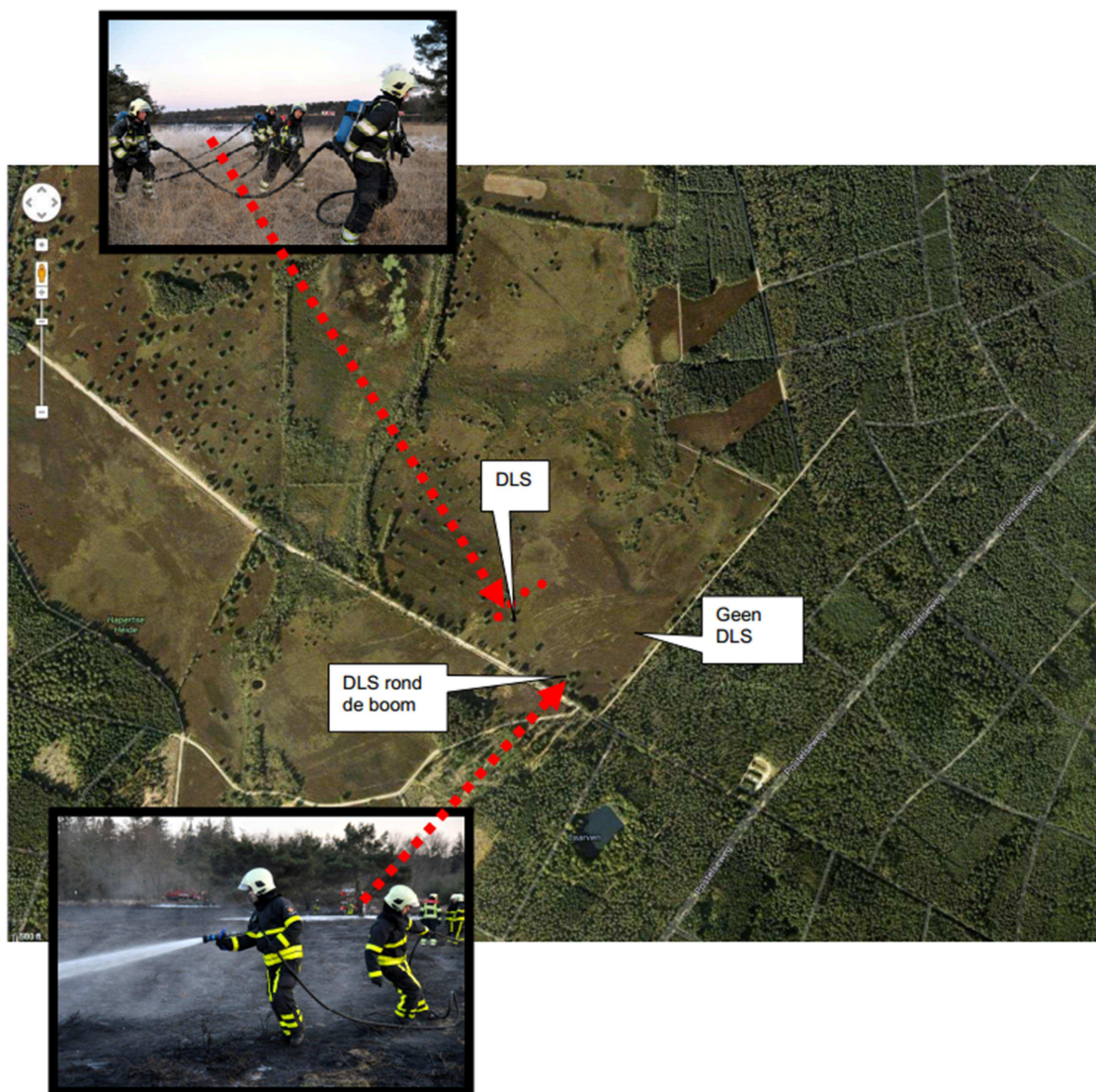


Fig. 7.2 Google earth © Situatieschets van de inzet van One Seven drukluchtschuim bij de brand op de Cartierheide. (Foto's: H. van Woerkum). DLS: locaties van de inzet van drukluchtschuim "One Seven".

Fig. 7.2 Google earth © schematic situation report for the use of One Seven foaming agent at the Cartierheide wildfire (foto's H. van Woerkum). DLS: Locations where one seven was used.

7.1 Onderzoeksmethode

Om eventuele middellange termijn effecten van de inzet van dit middel in het veld te evalueren zijn op 4 juni 2014 bodemonsters genomen van deze locatie. Er zijn zowel controle monsters als met One seven behandelde bodemonsters genomen in wel en niet gebrande vegetatie. Per behandelingscombinatie zijn 9 monsters per behandeling genomen, in totaal dus 36 monsters. Deze bodemonsters zijn vervolgens koel bewaard en binnen twee dagen na bemonstering voor een in een Tullgren apparaat alle in de bodem aanwezige dieren te extraheren. Na een periode van drie weken zijn de fauna monsters op een 70% alcohol oplossing gezet voor latere analyse.

Uit de verkregen monsters zijn het totaal aantal springstaarten (Collembola) geteld onder een Nikon SMZ645 stereo microscoop bij 10 tot 30 keer vergroting. Significante verschillen in de aantallen springstaarten in de bodem als gevolg van brand en/of One Seven additie zijn vervolgens getoetst door middel van een GLM met een negatief binomiaal error verdeling. Hier is voor gekozen door een sterke mate van overdispersie in de dataset (hoge extreme uitschieters). Dit is gebruikelijk voor dit type van bemonstering, welke samples uit een waarschijnlijk heterogene populatie neemt en bestaat uit *count data* (geen negatieve waarden, alle waarden zijn integers). Het effect van de brand vs controle en additief vs controle inclusief de interactie Brand x One Seven additie is getoetst. Voor de statistische analyse is gebruik gemaakt van het statistiek programma R, versie 3.1.1 (R Core Team 2014) en de MASS package binnen R (Venables & Ripley 2002).

7.2 Resultaten

Brand had het sterkste effect op het aantal aangetroffen Collembola in de bodem (Fig. 7.3, Tab 7.1: Effect controle= 1.71; $z=3.223$, $p<0.01$). Er was geen significant overall effect van inzet van One Seven drukluchtschuim (DLS) op het aantal aangetroffen Collembola (Fig. 7.3, Tab 7.1: Effect DLS=0.9035; $z=1.693$, $p<0.09$). Wel is er een significante interactie tussen de controle behandeling en de inzet van One Seven Drukluuchtschuim gevonden (Fig. 7.3, Tab 7.1 : Effect controle : DLS = -1.4835; $z=-1.97$, $p<0.05$). De significante interactie indiceert dat de verandering in het aantal Collembola tussen de behandelingen Brand – DLS → Brand + DLS enerzijds en de behandelingen Controle – DLS → Controle + DLS significant van elkaar verschilt. In Fig. 7.3 is dit visueel te interpreteren als een sterkere afname tussen de gemiddelden van Controle – DLS tov. Controle + DLS dan bij Brand – DLS tov. Brand + DLS, welke zelfs licht toeneemt bij One Seven additie). Tot slot is te zien dat de spreiding in het aantal aangetroffen Collembola in de ongebrande plots beduidend hoger is dan in de gebrande plots. Dit is een normaal optredend fenomeen in dit soort type monsterdata, waar de variantie binnen de data doorgaans toeneemt met het gemiddelde.

Tab. 7.1. Model samenvatting (GLM met negatief binomiale error verdeling) van het effect van de verschillende parameters op het aantal aangetroffen Collembola in bodemonsters op de Cartierheide, ruim een jaar na optreden van een natuurbrand. DLS: DrukLuchtSchuim toegepast, in dit geval het middel One Seven. Intercept: gemiddeld aantal Collembola in de behandeling Brand – DLS. Controle: bodem niet door brand aangetast (met en zonder DLS additie).

Tab 7.1. Model summary (GLM; negative binomial error distribution) of the effect of the different treatments on the number of extracted collembolans in soil samples on Cartierheide, one year after wildfire occurrence. DLS: air pressure foam (One seven) used. Intercept: mean number of Collembola in the treatment Fire; no DLS. Controle: soil with no fire damage (with or without DLS added).

Parameter	Estimate	Std. Error	z-waarde	P
(Intercept)	3.6917	0.3785	9.754	< 2 E-16***
Controle	1.7185	0.5331	3.223	0.00127**
+ DLS	0.9035	0.5337	1.693	0.0905
Controle : + DLS	-1.4835	0.7531	-1.97	0.04886*

***: $p<0.001$

**: $p<0.01$

*: $p<0.05$

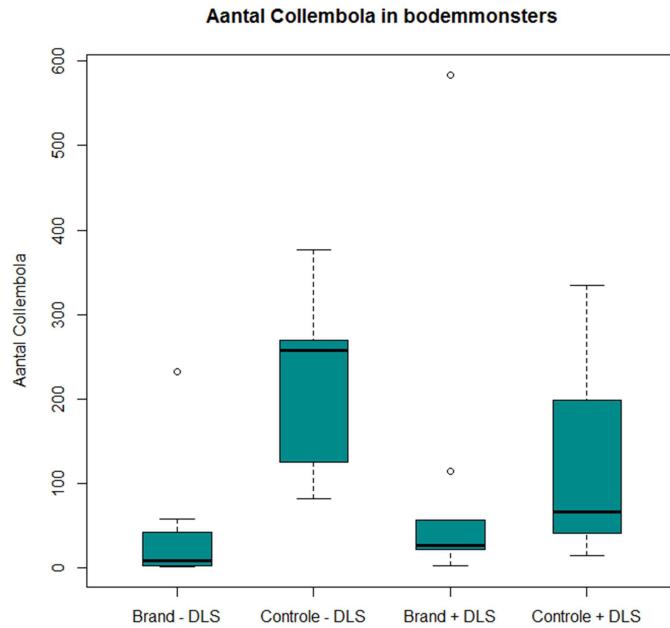


Fig. 7.3 Box en Whisker plots van het aantal aangetroffen Collembola in de verschillende behandelingen in bodemonsters op de Cartierheide, ruim een jaar na optreden van een natuurbrand. DLS: DrukLuchtSchuim toegepast, in dit geval het middel One Seven. Boxen geven de range van het 25 en 75 percentiel van de data weer. Horizontale lijnen geven de gemiddelde van alle gevonden waarden weer, gestippelde lijnen de $1.5 \times$ interkwartiel range van alle data. Bolletjes geven datapunten weer die als "outlier" te beschouwen zijn (gedefinieerd als $> 1.5 \times$ de interkwartiel waarde + mediaan).

Fig. 7.3 Box-and whisker plots of the number of Collembola found in the different treatments in soil samples from Cartierheide, one year after the occurrence of the wildfire. DLS: air pressure foam One Seven used. Boxes indicate the 25 and 75 percentile, dotted lines the $1.5 \times$ inter quantile range (IQR) of all data. Dots indicate data points that are considered an outlier (defined as $> 1.5 \times$ IQR + median).

8 Conclusies

8.1 Literatuurstudie

Er is relatief veel kennis beschikbaar over de ecotoxicologische en ecologische effecten van brand bestrijdende chemicaliën. De meeste nadruk in de behandelde studies lag op het effect van deze stoffen op het aquatisch milieu, maar van alle typen stoffen zijn ook studies naar de effecten op de terrestrische omgeving voorhanden. De additieven die in dit onderzoeksproject nader onderzocht worden zijn zogenaamde "korte termijn brand vertragende stoffen". Ze behouden hun werkingsduur voor slechts een korte tijd en worden typisch ingezet bij branden die binnen een dag geblust kunnen worden. De langdurige brandvertragende middelen behouden hun vertragende eigenschappen voor veel langere duur en worden wereldwijd ingezet bij grote langdurige natuurbranden, vooral vanuit de lucht, maar grond toepassingen zijn ook mogelijk. Voor de Nederlandse situatie zijn zij daardoor niet zeer bruikbaar, maar dit kan in de toekomst wellicht veranderen.

8.1.1 Firesorb

Er bestaat enig risico op schadelijke effecten op organismen in het aquatisch milieu. Wanneer grote hoeveelheden Firesorb in het oppervlaktewater terecht komen, kan dit leiden tot sterfte van aquatische organismen. In het terrestrisch milieu is bij normaal gebruik geen sterfte van terrestrische organismen te verwachten. Eutrofiëring van de bodem treedt niet op bij normaal gebruik, maar inzet van het middel lijkt wel te leiden tot een stimulatie van microbiële activiteit en op de korte termijn tot een verschuiving van de microbiële gemeenschap in de bodem. In van nature sterk voedselarme, schimmel gedomineerde heidebodems kan dit een ongewenste ontwikkeling zijn en op de lange termijn mogelijk leiden tot verschuivingen in soortensamenstelling van de vegetatie. Het is echter niet bekend of deze verandering van de microbiële gemeenschap ook op lange termijn standhoudt. Gezien de relatief hoge bio-afbreekbaarheid van de stof is dit niet erg aannemelijk.

8.1.2 Schuimvormende middelen FireAde 2000, M51 en One seven

In de wetenschappelijke vakliteratuur zijn geen studies uitgevoerd naar deze middelen. Gelukkig is er wel een massa studies beschikbaar naar andere soorten schuimvormende middelen. Het meeste risico voor het gebruik van al deze middelen ligt in het aquatisch milieu. De werkzame stoffen in deze middelen bestaan voor een groot deel uit oppervlakte actieve stoffen en hebben als doel om de oppervlaktespanning van het bluswater te verlagen. In het aquatisch milieu leidt deze eigenschap echter al snel tot problemen in de zuurstofopname. Hierdoor zijn deze stoffen nagenoeg allemaal te karakteriseren als redelijk toxisch voor aquatische organismen. Met uitzondering van 1 product in de literatuurstudie en M51 verschilde de toxiciteit van de onderzochte stoffen niet wezenlijk van elkaar. Alle andere stoffen in de wetenschappelijke literatuur gerapporteerde toxiciteitswaarden waren vergelijkbaar met de gegevens die voorhanden waren van FireAde 2000 en One Seven. Door de relatief hoge toxiciteit van deze stoffen brengt de inzet van deze additieven in de directe nabijheid van oppervlaktewateren zoals vennen, maar ook waterlopen, een klein maar niet te verwaarlozen risico van directe schade aan biota in deze systemen met zich mee. Deze effecten zijn naar verwachting slechts van korte duur door de hoge bio-afbreekbaarheid van deze stoffen. En treden in de praktijk slechts op bij een vervuiling van het oppervlaktewater met grote hoeveelheden (>200 tot 4000 liter bluswater met additief). De impact van deze stoffen op terrestrische organismen was nauwelijks onderzocht, en is onderdeel van deze studie. De resultaten hiervan zijn terug te lezen in hoofdstuk 6 in deze rapportage, en de conclusies in paragraaf 8.3 van dit hoofdstuk.

Ecologische effecten van schuimvormende middelen op bodem chemische eigenschappen, plant kwaliteit of langdurige aantasting van de soortsaanpak van faunagemeenschappen is verwaarloosbaar klein. Er zijn geen verzurende of eutrofiërende effecten van deze middelen te verwachten. De microbiële gemeenschap wordt eveneens minimaal aangetast door de inzet van deze middelen, en er zijn geen effecten op plantchemie gevonden. Door de hoge biologische afbreekbaarheid van deze stoffen zijn eventuele negatieve effecten op faunagemeenschappen alleen te verwachten bij een extreme vervuiling van geïsoleerd gelegen aquatische systemen.

Op basis van deze literatuurstudie kunnen geen harde aanbevelingen worden gedaan voor een van de drie stoffen. Aangenomen mag worden dat verkeerde inzet van de stoffen (met ander woorden: leidend tot vervuiling van het oppervlaktewater) voor alle drie de stoffen kan leiden tot schade aan organismen. Van M51 kunnen door gebrek aan relevante toxiciteitsgegevens echter ook geen harde uitspraken worden gedaan over de (verschillen in) veiligheid van inzet van deze stof.

8.1.3 Ammoniumfosfaat gebaseerde middelen

Deze middelen worden in sterke concentratie ingezet (10-20% Ammoniumfosfaat, 1-3 liter per m²) en hebben dan ook een sterk eutrofiërend effect in aquatische en terrestrische ecosystemen. Hierdoor hebben deze stoffen een aantoonbaar langdurig negatief effect op het ecologisch functioneren van deze systemen. Natuurgebieden in Nederland bestaan voor een groot deel uit van nature sterk door nutriënt beschikbaarheid gestuurde ecosystemen en hebben bovendien een onder Natura 2000 wettelijk beschermde status. Inzet van deze middelen in de ecosystemen "droge heide" (H4030), "vochtige heiden" (H4010), "Heischrale graslanden" (H6230), "zandverstuivingen" (H2330), "stuifzandheiden met struikhei" (H2310), "grijze duinen" (H2130), "duinheiden met kraaihei" (H2140), "duinheiden met struikhei" (H2150), "zure vennen" (H3160), "zeer zwakgebufferde vennen" (H3110) en "zwakgebufferde vennen" (H3130) leidt zonder twijfel in al deze typen tot een sterke mate van eutrofiëring van deze systemen.

Naast het langdurig eutrofiërende effect hebben deze stoffen eveneens een met schuimvormende middelen vergelijkbaar ecotoxicologisch effect in aquatische systemen. De relatieve toxiciteit van deze stoffen is weliswaar vele malen lager dan de schuimvormende middelen, maar de hoge concentratie van inzet van deze stoffen leidt tot vergelijkbare, bovendien langdurige toxische effecten op aquatische organismen.

8.2 Modelstudie

In dit deel van het onderzoek is een modelmatige inschatting gemaakt van de potentiële ecologische risico's als gevolg van gebruik van de vier bluswateradditieven in heidesystemen. Hierbij is gekeken naar zowel het aquatische milieu (oppervlaktewater) als het terrestrische milieu (bodem). Risico's zijn gekwantificeerd door de concentraties van de additieven en de samenstellende stoffen in beide milieucompartimenten ('predicted environmental concentrations' ofwel PEC-waarden) te vergelijken met bijbehorende drempelwaarden voor het optreden van schadelijke effecten in blootgestelde organismen ('predicted no-effect concentrations' ofwel PNEC-waarden). Deze risicobeoordeling bestond uit twee stappen:

1. In een eerste stap (Stap A) zijn de PEC-waarden geschat o.b.v. een worst case scenario, waarbij is aangenomen dat het gebruikte additief geheel in ofwel de bodem ofwel het oppervlaktewater terecht komt, zonder dat verliezen optreden door verspreiding naar andere milieucompartimenten of door (bio)degradatie.
2. Indien de berekeningen in Stap A resulteerden in PEC>PNEC zijn met het model SimpleBox modelsimulaties uitgevoerd voor een meer gedetailleerde, realistischer schatting van de PEC-waarden en de risico's (Stap B). Deze simulaties zijn uitsluitend uitgevoerd voor de individuele stoffen in de additieven, aangezien de benodigde parameterwaarden (o.a. K_{ow}) niet kunnen worden bepaald voor mengsels.

Voor het bepalen van de PEC-waarden is uitgegaan van een brand met een oppervlakte van 2 km² in combinatie met de door de producenten van de additieven versterkte informatie over de hoeveelheid benodigd additief per km² (Tab 5.1). Voor één van de vier additieven (M51) was deze informatie niet beschikbaar en is deze afgeleid uit de informatie voor de overige drie additieven (Firesorb, FireAde2000 en One Seven). In Stap A is voor het berekenen van de PEC-waarden uitgegaan van een oppervlaktecompartiment ter grootte van 20% van de totale oppervlakte van het systeem en van een gehalte organische koolstof in de toplaag van de bodem overeenkomstig met de mediane waarde karakteristiek voor Nederlandse heidesystemen. De in Stap B met behulp van SimpleBox gemodelleerde PEC-waarden zijn berekend op basis van verschillende scenario's met betrekking tot het organisch koolstofgehalte in de bodem, de mate van bodemerosie, het volume en organisch koolstofgehalte van het oppervlaktewater en de K_{oc}-waarden van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen. Drempelwaarden voor toxiciteit (PNEC-waarden; Tab. 5.7) zijn op basis van richtlijnen van de European Chemicals Agency (ECHA) afgeleid uit gerapporteerde of geschatte toxiciteitsgegevens.

Aanvullend op de risicoschatting op basis van de concentraties in de milieucompartimenten is voor de samenstellende stoffen van elk van de vier additieven een inschatting gemaakt van het risico op doorvergiftiging naar hogere trofische niveaus op basis van REACH-criteria voor bioaccumulatie en toxiciteit.

8.2.1 Algemene conclusies

Voor alle vier de additieven resulteerde de worst case benadering van Stap A in PEC>PNEC voor zowel oppervlaktewater als bodem. Vergelijkbare resultaten werden verkregen voor de samenstellende stoffen binnen de additieven (Tab. 5.7). Voor zover mogelijk op basis van de beschikbare gegevens is voor alle individuele stoffen daarom een meer gedetailleerde risicoschatting gemaakt (Stap B). Hierbij werden over het algemeen lage ecologische risico's gevonden voor het aquatisch milieu, terwijl voor het bodemcompartiment voor een aantal stoffen sprake was van een tijdelijk risico in de periode volgend op de emissie (Fig. 5.1-Fig. 5.4). Bij de bovenstaande bevindingen dient in gedachten te worden gehouden dat de gebruikte referentiewaarden voor toxiciteit (PNEC-waarden) een grote mate van onzekerheid kennen. De risicoschattingen vormen derhalve niet meer dan een eerste indicatie. Risico's op doorvergiftiging waren laag voor die stoffen waarvoor op basis van de beschikbare gegevens een inschatting kon worden gemaakt (Tab. 5.8).

8.2.2 Firesorb

Voor het additief Firesorb kon voor twee van de vier samenstellende stoffen (IPE en HNN) een complete risicoschatting worden gemaakt. Hoewel deze twee stoffen biologisch afbreekbaar zijn, lagen de voor de toplaag van de bodem gemodelleerde PEC-waarden van IPE voor een periode van twee jaar na de emissie boven de bijbehorende PNEC-waarde (Fig. 5.1). De PEC-waarden van IPE kennen echter een relatief grote onzekerheid vanwege de onzekerheid in de K_{oc}-waarde van de stof, die sterk bepalend is voor de binding aan de bodem. Bij een lagere K_{oc}-waarde zullen de voor de bovenste bodemlaag gemodelleerde concentraties lager liggen als gevolg van uitspoeling. De stof SAAC is niet goed biologisch afbreekbaar. Meer informatie over de structuur van deze stof en de overige vetzuren in dit additief is nodig om het gehele product te kunnen beoordelen.

8.2.3 FireAde2000

Voor alle vier de samenstellende stoffen in dit additief kon een complete risicoschatting worden uitgevoerd. Alle componenten zijn goed biologisch afbreekbaar. Over het algemeen daalden de concentraties in de bodem tot onder de PNEC-waarden binnen een periode van zes maanden volgend op de emissie. De PEC-waarden van de stof PEG kenden echter een grote variatie afhankelijk van de gekozen modelscenario's, hetgeen resulteerde in een PEC>PNEC voor een periode variërend van 30 dagen tot ruim een jaar.

8.2.4 M51

Voor dit additief kon voor drie van de vier samenstellende stoffen een risicoschatting worden uitgevoerd (BEE, ED en AIC₁₂₋₁₄). Deze drie stoffen zijn goed biologisch afbreekbaar. De bodemconcentraties van BEE en ED namen snel af in de periode volgend op de emissie. De bodemconcentraties van AIC₁₂₋₁₄ namen iets minder snel af als gevolg van een sterke binding aan bodemdeeltjes. Het ecologische risico van AIC₁₂₋₁₄ kon echter slecht worden ingeschat als gevolg van de grote onzekerheid in de bijbehorende PNEC-waarde voor de bodem. Voor de vierde samenstellende stof van M51 kon geen risicoschatting worden uitgevoerd omdat de chemische structuur niet bekend was.

8.2.5 One Seven

Voor dit additief kon voor drie van de zes samentellende stoffen een complete risicoschatting worden uitgevoerd. Twee van deze stoffen (BEE en MPD) zijn goed biologisch afbreekbaar, hetgeen resulteerde in een snelle afname van de PEC-waarden in de periode na de emissie. Voor de derde stof (TT) bleef de PEC-waarde voor 1 tot 2 jaar volgend op de emissie boven de bijbehorende PNEC-waarde (Fig. 5.4). Voor de stof CAPB kon geen modelschatting van de PEC-waarde worden gemaakt met SimpleBox omdat deze stof buiten het toepassingsbereik van het model ligt. Deze stof is echter goed biologisch afbreekbaar en zal naar verwachting geen risico geven op doorvergiftiging (Tab. 5.8).

Voor de twee overige samenstellende stoffen kon in het geheel geen risicoschatting worden gemaakt omdat de structuurformule van deze stoffen niet bekend was.

8.3 Toxiciteitstesten

8.3.1 Bodem eigenschappen

De geteste blusadditieven hebben weinig invloed op de eigenschappen van de bodem. Alleen bij hoge doseringen kan Firesorb de pH van de grond enigszins verhogen. One Seven en Firesorb kunnen daarnaast het vochtvasthoudend vermogen van een grond verhogen. Dit effect is het sterkst voor Firesorb, en kan er mogelijk toe leiden tot indirect effecten op bodemorganismen die gevoelig zijn voor lage vochtgehalten.

8.3.2 Toxiciteit voor *Folsomia candida* en *Oppia nitens*

De geteste blusadditieven zijn giftiger voor de springstaart *Folsomia candida* dan voor de oribatide mijt *Oppia nitens*. De blusadditieven zijn over het algemeen weinig tot zeer weinig giftig voor *Folsomia candida* met EC50-waarden tussen 100 en 1000 of boven 1000 mg/kg droge grond. De additieven zijn zeer weinig giftig voor *Oppia nitens* met alle EC50-waarden >1000 mg/kg droge grond.

One Seven was het meest giftig voor zowel mijten als springstaarten. M51 was vrijwel even giftig voor de springstaarten als One Seven, maar veel minder giftig voor de mijten. FireAde 2000 en Firesorb lijken het minst giftig voor beide testorganismen.

Op grond van de verkregen resultaten kunnen geen conclusies worden getrokken ten aanzien van de invloed van de pH of het organische stofgehalte op de toxiciteit van de blusadditieven.

8.4 Veldvalidatie

8.4.1 Beperkingen in de opzet en interpretatie van de gegevens

Allereerst moet opgemerkt worden dat het veld validerend onderzoek als een zogenaamd "natuurlijk experiment" beschouwd moet worden. De toediening en uitvoering van de additie van One Seven is hier in een werkelijke natuurbrand situatie toegepast, waardoor van een weloverwogen uitgevoerde proefopzet geen sprake is. Hierdoor kan de invloed van andere factoren, zoals ruimtelijke verschillen in ligging, vochtgraad, enz. niet zonder meer uitgesloten worden, als is bij de bemonstering wel zo veel mogelijk getracht om met deze factoren rekening te houden. Dit onderzoek mag daarom beschouwd worden als een pilot-onderzoek om na te gaan of

het zinvol is om de ecologische effecten van additieven in natuurbrandbestrijding op een wetenschappelijk verantwoorde wijze in het veld te toetsen. Met andere woorden: in een vooraf opgezet gecontroleerd en gerandomiseerd experiment, met metingen vóór uitvoering en op een aantal tijdstippen na uitvoering van een brand versus een controle, met en zonder inzet van additief.

8.4.2 Effecten van One Seven op bodemorganismen Cartierheide

De inzet van One Seven drukluchtschuim bij de bestrijding van een natuurbrand op de Cartierheide van begin april 2013 had ruim een jaar na dato nog een meetbaar significant effect op de bodemfauna (gemeten in aantallen Collembola in bodemonsters), maar alleen in de niet gebrande vegetatie. Mogelijke mechanismen zijn 1) een direct toxisch effect op de getelde organismen door een van de werkzame stoffen in One Seven, of 2) een indirect negatief effect van One Seven op de groei en reproductie van Collembola door remming van de microbiële activiteit door een van de werkzame stoffen. Als One Seven de groei van bacteriën en schimmels remt, heeft dit ook mogelijk invloed op de doorgaans detritivore en/of fungivore trofische groep waartoe de Collembola behoren. De stof die uit de modelstudie als mogelijk verantwoordelijke stof naar voren komt, is Tolyltriazole (TT), een corrosie inhiberend stof. Van de sterk in werking en structuurformule gelijkende stof Benzeentriazole (BT) is bekend dat deze een remmende werking kan uitoefenen op de microbiële activiteit (Jia et al. 2006), al waren de concentraties gebruikt in deze studie wel beduidend hoger (2.7 – 44 mg/Kg DW bodem) dan die gevonden in de modelberekeningen in hoofdstuk 5. De in de genoemde studie gerapporteerde lage afbreekbaarheid van deze stof strookt evenwel met de bevindingen uit de modelstudie (Hoofdstuk 5).

Het effect van de inzet van One Seven in de niet gebrande situatie was minder sterk dan het effect van de brand zelf op de bodemfaunagemeenschap. Ook hier is een jaar na dato nog duidelijk een merkbaar effect op de bodemfauna gemeenschap aanwezig. De met One Seven behandelde bodems leken iets meer individuen te herbergen, maar dit effect was niet significant. Bovendien kan dit ook te maken hebben met de ligging van de monsterpunten, de Brand – One Seven bemonsteringen lagen dieper in het gebrande vlak dan die van de Brand + One Seven behandelingen. Logischer wijs liggen deze aan de rand van het gebrande oppervlak, aangezien het schuim hier is ingezet als zogenaamde “stoplijn”. Een snellere herkolonisatie van de Brand + One Seven monsterpunten uit de niet gebrande situatie kan dus ook een rol spelen in de gevonden aantallen.

Al met al kan geconcludeerd worden dat er aanwijzingen zijn dat er kleine negatief effecten van het op de Cartierheide ingezette One Seven drukluchtschuim op de bodemfauna hebben plaatsgevonden, maar alleen in de niet gebrande bodems. Onduidelijk is hoe lang dit effect zal voort duren, maar verwacht wordt dat dit gaandeweg zal verminderen. Wel geven de resultaten aanleiding om het effect van deze stoffen te toetsen door middel van een vooraf ontworpen gecontroleerd experiment, zodat de exacte impact en mate van invloed van deze stoffen nauwkeuriger geëvalueerd kunnen worden.

8.5 Integratie van de gevonden bevindingen

Dit onderzoek is sterk interdisciplinair van aard geweest. Literatuurstudie, modelmatige risico-analyse, toxiciteitstoetsen en een (bescheiden) veldstudie vormen tezamen de brede basis van een beoordeling van de ecologische effecten van de inzet van blusadditieven bij de bestrijding van natuurbranden.

De gegevens uit de literatuurstudie met betrekking tot de toxiciteit van de producten zijn in grote lijnen in overeenstemming tot de gegevens geleverd door de fabrikanten. De inzet van de onderzochte middelen brengt het grootste risico met zich mee voor het aquatisch milieu. De actieve ingrediënten (met andere woorden: de middelen die de brandwerende functie vervullen) leiden in het aquatisch milieu al bij relatief lage concentraties tot negatieve effecten op

waterorganismen. Dit zijn met name de oppervlakte actieve stoffen. De modelstudie liet evenwel een zeer beperkt risico voor het oppervlaktewater zien. Dit is een gevolg van de aannames waarop het model gebaseerd is. De modellering is uitgevoerd op basis van de aanname dat de producten uitsluitend worden toegepast in het terrestrisch milieu. Influx van deze middelen in het aquatisch milieu verloopt in dat geval uitsluitend via de instroom van lokaal vervuild grondwater en/of oppervlakkige afstroming naar het oppervlaktewater. Bij correct gebruik van deze middelen in een veldsituatie, met andere woorden: voldoende ver verwijderd van oppervlaktewateren, zal het risico voor vervuiling van het oppervlaktewater inderdaad beperkt zijn. Accidentele directe inbreng van grotere hoeveelheden in het oppervlaktewater is alleen in het eerste model (*worst case scenario*) meegenomen. Uit de modelberekeningen blijkt dat in dat geval een risico bestaat voor schade aan biota, met name bij relatief kleine watervolumes. Veel vennen in de Nederlandse heidegebieden bestaan uit relatief kleine watervolumes, wat het risico op negatieve effecten bij een dergelijk scenario dan ook reëel maakt.

Uit de modelstudies blijkt dat ieder onderzocht additief minstens 1 ingrediënt bevat dat voor de korte (1/2 tot 1 jaar) tot middellange termijn (2 jaar) in de bodem kan zijn in concentraties die liggen boven de bijbehorende drempelwaarden voor toxiciteit (PNEC). Daarom moet aangenomen worden dat deze stoffen in het terrestrisch milieu potentieel negatieve effecten kunnen uitoefenen op de samenstelling of het functioneren van de levensgemeenschap van bodemorganismen. Uit de toxiciteitstesten komt dit echter niet duidelijk naar voren. Het meest giftige additief, One seven, heeft nog steeds een relatief hoge EC50 voor effecten op de reproductie van de springstaart *Folsomia candida*.

Uit de veldvalidatie lijkt er een bescheiden, maar significant negatief effect van toediening van het blus additief One seven te zijn opgetreden: in de niet gebrande bodems die One seven hebben toegediend gekregen waren significant minder springstaarten aanwezig dan in de ongebrande, onbehandelde bodems. Dit effect lijkt in overeenstemming te zijn met de gemodelleerde toxiciteit van de actieve ingrediënten. Voor One seven was het actieve ingrediënt Tolytriazole (TT) voor langere tijd in de toplaag aanwezig in concentraties die PNEC overschrijden. Aangezien van een aantal stoffen in dit product het risico niet gemodelleerd kon worden als gevolg van gebrek aan informatie over de aard van deze ingrediënten, kan het in het veld gemeten effect ook het gevolg zijn van de toxiciteit van andere stoffen of hun gezamenlijke activiteit (mengseltoxiciteit). Op grond van de resultaten van de toxiciteitstesten werd echter geen risico verwacht, want de EC50 waarden liggen boven de concentratie bij juiste wijze van toediening verwacht wordt. Mogelijk spelen andere factoren dan directe toxiciteit voor de geteste organismen een bepalende rol in het gemeten effect. Voorbeelden zijn een verminderde afbraak of microbiële activiteit als gevolg van dit middel, leidend tot een verminderd voedselaanbod en bijgevolg lagere dichtheden. Het is ook mogelijk dat hier sprake is van een "pseudo-relatie"; lagere aantallen springstaarten door verschillen in bodemeigenschappen die onafhankelijk zijn van One seven additie. De aard van dit pilot onderzoek geeft een sterke beperking in de selectie en keuze van de onderzoekslocaties. Het betreft een evaluatie van een "regulier" uitgevoerde bestrijding van een natuurbrand. Hierdoor is het niet mogelijk om, zoals het geval is in een gecontroleerd experiment, de onderzoekslocaties dusdanig uit te kiezen dat ze voor andere relevante bodemeigenschappen onderling goed vergelijkbaar zijn. De resultaten van de kleinschalige pilot proef, in combinatie met de resultaten uit de andere onderdelen uit deze studie geven aanleiding om voorafgaand aan toelating van deze middelen de effecten van de verschillende stoffen in een veldsituatie op een intensiever, à priori ontworpen experiment te meten. Alleen in een gerandomiseerde, gecontroleerde experimentele opzet is het mogelijk om het effect van het additief te kunnen scheiden van dat van andere omgevingsvariabelen die eveneens van invloed kunnen zijn op de levensgemeenschap in de bodem.

9 Toetsingsprotocol voor toelating en gebruik van blus additieven in natuurbrand bestrijding

Voor het besluit voor de aanschaf en de inzet van blusadditieven in de bestrijding van natuurbranden is op basis van de bevindingen uit deze rapportage een stappenplan opgesteld. Dit stappenplan is geen kant-en-klaar kookboek voor het selecteren en gebruiken van deze middelen. Maar het levert wel belangrijke selectiecriteria, overwegingen en valkuilen in de fase van aanschaf en gebruik van deze middelen en geeft tevens aanbevelingen voor het beperken van risico's op milieuschade in de veldsituatie. De selectiecriteria zijn gebaseerd op "harde feiten" en van de resultaten van dit interdisciplinaire onderzoek, maar kennen deels ook hun oorsprong in de onzekerheden waar de auteurs tijdens het uitvoeren van dit onderzoek tegenaan zijn gelopen. In deze gevallen wordt aanbevolen om het voorzorgsprincipe in acht te nemen. Onduidelijkheid over de aard en/of mate van toxiciteit van een product wordt daarom eveneens als een negatief wegende factor meegenomen.

Toetsingscriteria:

1. De keuze voor de aanschaf van een product allereerst nemen op basis van de werking van het additief. Is het een gel-vormend middel, schuimvormend middel, of brandvertragend ammoniumfosfaat (AP) gebaseerd middel? De inzet van AP-gebaseerde middelen in Natura 2000 gebieden wordt sterk afgeraden, door de hoge milieuschade die deze stoffen kunnen veroorzaken. Gel-vormende middelen hebben een lagere impact, maar hebben invloed op microbiële processen in de bodem, met mogelijk negatieve gevolgen voor het functioneren van ecosystemen op de langere termijn. Schuimvormende middelen veroorzaken in de regel de laagste mate van milieuschade, maar zijn wel het meest giftig voor aquatische organismen.
2. Een blusadditief bestaat uit verschillende ingrediënten. In de MSDS (Materials Safety Data Sheet) worden vaak gegevens gepresenteerd over de toxiciteit van het gehele product. De exacte samenstelling wordt in de regel niet vermeld in de MSDS. Voor een gedetailleerde risicobeoordeling is kennis over de exacte samenstelling (ingrediënten en mengverhouding) vereist. Producten waarvoor de fabrikanten een volledige lijst hebben geleverd van de ingrediënten en mengverhoudingen kunnen het best beoordeeld worden. Voor een keuze op basis van een risicomodellering van deze producten moet de volledigheid van de gegevens geleverd door de fabrikant daarom eveneens zwaar meewegen als selectie criterium.
3. Het enkel in acht nemen van de "standaard" toxiciteitgegevens is onvoldoende om tot een afgewogen keuze te komen voor de aanschaf en/of inzet van blusadditieven. Aanvullende studies (modelberekeningen en/of toxiciteitstesten) zijn vereist.
4. Het product met de laagste gemeten toxiciteit (hoogste EC50 waarden) en/of laagste gemodelleerde risico (PEC/PNEC) verdient de voorkeur boven andere producten in de selectiefase. Overwegingen voor de aanschaf van een ander product met een hogere toxiciteit moet worden verantwoord door een afweging te maken tussen effectiviteit en de toxiciteit van het middel.
5. Veldstudies naar de effecten van schuimvormende middelen op de bodemfauna zijn tot op heden niet uitgevoerd. Voor een definitief besluit over de aanschaf en het gebruik van middelen is het raadzaam om door middel van een gerandomiseerd gecontroleerd experiment de invloed van deze middelen in een veldsituatie experimenteel te onderzoeken.
6. De resultaten verkregen uit veldstudies worden het beste in combinatie met gecontroleerde standaard toxiciteitsstudies in het laboratorium en risicomodelleringen uitgevoerd. Door

deze gecombineerde aanpak is het mogelijk om breder geldende uitspraken te doen over de aard en persistentie van eventueel verwachte negatieve effecten van het toedienen van deze middelen.

Voor de inzet van blusadditieven wordt aanbevolen om deze in ieder geval strikt te beperken tot droge systemen. De inzet van deze middelen in de directe nabijheid van oppervlaktewateren leidt tot een verhoogd risico op nadelige effecten in het oppervlaktewater, bijvoorbeeld door onbedoelde directe inbreng van blusmiddel in het oppervlaktewater, of door overmatige oppervlakkige instroom van het middel in het oppervlaktewater.

De inzet van blusadditieven lijkt ook voor het terrestrische milieu niet geheel zonder risico te zijn. Aanbevolen wordt daarom om deze middelen alleen in te zetten als:

1. Andere opties voor brandbestrijding, zoals aanleggen van stoplijnen door maaien en nat houden, inzet van tegenvuur, etc. niet mogelijk of wenselijk zijn
2. Er een groot risico bestaat voor het ontstaan van een oncontroleerbare natuurbrand zonder de inzet van blus additieven;
3. De beoogde toedieningslocatie ver verwijderd is van oppervlaktewater.
4. Er met zekerheid geen negatieve effecten op het functioneren van het ecosysteem ontstaan (met andere woorden: het gebruikte middel heeft aantoonbaar geen negatieve effecten op biota).
5. De inzet van additieven alleen lokaal, en op kleine oppervlakken toegepast kan worden. Het creëren van zgn. "stoplijnen" door het gebruik van blusschuim kunnen vaak zeer lokaal worden geïmplementeerd, waardoor het areaal aan behandeld gebied tot een minimum beperkt kan worden.

10 Referenties

- Adams R, Simmons D Ecological Effects of Fire Fighting Foams and Retardants. In: Australian Bushfire Conference, Albury, 1999.
- Angeler DG, Martin S, Moreno JM (2005) Daphnia emergence: a sensitive indicator of fire-retardant stress in temporary wetlands *Environment International* 31:615-620
doi:10.1016/j.envint.2004.10.015
- Angeler DG, Moreno JM (2006) Impact-recovery patterns of water quality in temporary wetlands after fire retardant pollution *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 63:1617-1626 doi:10.1139/f06-062
- Angeler DG, Rodriguez M, Martin S, Moreno JM (2004) Assessment of application-rate dependent effects of a long-term fire retardant chemical (Fire Trol 934 (R)) on *Typha domingensis* germination *Environment International* 30:375-381 doi:10.1016/j.envint.2003.09.003
- Angeler DG, Sanchez B, Garcia G, Moreno JM (2006) Community ecotoxicology: Invertebrate emergence from Fire Trol 934 contaminated vernal pool and salt marsh sediments under contrasting photoperiod and temperature regimes *Aquatic Toxicology* 78:167-175
doi:10.1016/j.aquatox.2006.02.030
- Barreiro A, Martin A, Carballas T, Diaz-Ravina M (2010) Response of soil microbial communities to fire and fire-fighting chemicals *Science of the Total Environment* 408:6172-6178
doi:10.1016/j.scitotenv.2010.09.011
- Basanta MR, Diaz-Ravina M, Gonzalez-Prieto SJ, Carballas T (2002) Biochemical properties of forest soils as affected by a fire retardant *Biol Fertil Soils* 36:377-383 doi:10.1007/s00374-002-0533-x
- Bell T, Tolhurst K, Wouters M (2005) Effects of the fire retardant Phos-Chek on vegetation in eastern Australian heathlands *International Journal of Wildland Fire* 14:199-211
doi:http://dx.doi.org/10.1071/WF04024
- Bobbink R, Weijters M, Nijssen M, Vogels J, Haveman R, Kuiters L (2009) Branden als EGM maatregel. DK-LNV, Ede
- Boulton AJ, Moss GL, Smithyman D (2003) Short-term effects of aerially-applied fire-suppressant foams on water chemistry and macroinvertebrates in streams after natural wild-fire on Kangaroo Island, South Australia *Hydrobiologia* 498:177-189
doi:10.1023/a:1026213301871
- Buhl KJ, Hamilton SJ (1998) Acute toxicity of fire-retardant and foam-suppressant chemicals to early life stages of chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) *Environmental Toxicology and Chemistry* 17:1589-1599 doi:10.1897/1551-5028(1998)017<1589:atofra>2.3.co;2
- Buhl KJ, Hamilton SJ (2000) Acute toxicity of fire-control chemicals, nitrogenous chemicals, and surfactants to rainbow trout *Transactions of the American Fisheries Society* 129:408-418
doi:10.1577/1548-8659(2000)129<0408:atofcc>2.0.co;2
- Calfee RD, Little EE (2003) The effects of ultraviolet-13 radiation on the toxicity of fire-fighting chemicals *Environmental Toxicology and Chemistry* 22:1525-1531 doi:10.1897/1551-5028(2003)22<1525:teouro>2.0.co;2
- Chandler CC (1983) *Fire in forestry - Forest fire behaviour and effects*. vol 1-2. Wiley, New York
- Couto-Vázquez A, García-Marco S, González-Prieto SJ (2011) Long-term effects of fire and three firefighting chemicals on a soil-plant system *International Journal of Wildland Fire* 20:856-865 doi:http://dx.doi.org/10.1071/WF10084
- Couto-Vázquez A, Gonzalez-Prieto SJ (2006) Short- and medium-term effects of three fire fighting chemicals on the properties of a burnt soil *Science of the Total Environment* 371:353-361
doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.016
- Crommentuijn T, Doornekamp A, Van Gestel CAM (1997) Bioavailability and ecological effects of cadmium on *Folsomia candida* (Willem) in an artificial soil substrate as influenced by pH and organic matter *Applied Soil Ecology* 5:261-271 doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0929-1393(97)00003-6
- Degussa (2005a) Firesorb ® MO Product liability and environmental compatibility. Degussa Stockhausen GmbH, Krefeld
- Degussa (2005b) Technische Informatie Richtlijnen voor het gebruik van FIRESORB® Toelatingsnummer: PL - 1/98. Krefeld

- Di Toro DM, Dodge LJ, Hand VC (1990) A model for anionic surfactant sorption Environmental Science & Technology 24:1013-1020 doi:10.1021/es00077a010
- Eau et Feu (2013) M51 - safety data sheet. Eau et Feu, Reims
- ECHA (2012a) Characterisation of dose (concentration) - response for environment. In: Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Helsinki, Finland,
- ECHA (2012b) Environmental Exposure Estimation. In: Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Helsinki, Finland,
- First Value Holdings Ltd. (2008) FireAde 2000 - Fire fighting agent - Safety Data Sheet.
- Flannigan MD, Krawchuk MA, de Groot WJ, Wotton BM, Gowman LM (2009) Implications of changing climate for global wildland fire International Journal of Wildland Fire 18:483-507 doi:http://dx.doi.org/10.1071/WF08187
- Fox DR (2009) Is the ecx a legitimate surrogate for a noec? Integrated Environmental Assessment and Management 5:351-353 doi:10.1897/1551-3793-5.3.351
- Gaikowski MP, Hamilton SJ, Buhl KJ, McDonald SF, Summers CH (1996a) Acute Toxicity of Firefighting Chemical Formulations to Four Life Stages of Fathead Minnow Ecotoxicology and Environmental Safety 34:252-263 doi:http://dx.doi.org/10.1006/eesa.1996.0070
- Gaikowski MP, Hamilton SJ, Buhl KJ, McDonald SF, Summers CH (1996b) Acute toxicity of three fire-retardant and two fire-suppressant foam formulations to the early life stages of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) Environmental Toxicology and Chemistry 15:1365-1374 doi:10.1897/1551-5028(1996)015<1365:atotfr>2.3.co;2
- Garcia-Marco S, Gonzalez-Prieto S (2008) Short- and medium-term effects of fire and fire-fighting chemicals on soil micronutrient availability Science of the Total Environment 407:297-303 doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.021
- Gimaex-Schmitz Fire and Rescue GmbH (2007) One seven Class A foam concentrate - Safety Data Sheet.
- Giménez A, Pastor E, Zárate L, Planas E, Arnaldos J (2004) Long-term forest fire retardants: a review of quality, effectiveness, application and environmental considerations International Journal of Wildland Fire 13:1-15 doi:http://dx.doi.org/10.1071/WF03001
- Gimingham CH (1972) Ecology of Heathlands. Chapman and Hall, London
- Goodwin S, Zeikus JG (1987) Ecophysiological adaptations of anaerobic bacteria to low pH: analysis of anaerobic digestion in acidic bog sediments Applied and Environmental Microbiology 53:57-64
- Haanstra L, Doelman P, Voshaar JHO (1985) The use of sigmoidal dose response curves in soil ecotoxicological research Plant and Soil 84:293-297 doi:10.1007/BF02143194
- Hamilton MA, Russo RC, Thurston RV (1977) Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays Environmental Science & Technology 11:714-719 doi:10.1021/es60130a004
- Hollander H, van Eijkeren J, van de Meent D (2004) SimpleBox 3.0: multimedia mass balance model for evaluating the fate of chemicals in the environment.
- Huibers PDT, Lobanov VS, Katritzky AR, Shah DO, Karelson M (1996) Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure-Property Relationship Approach. 1. Nonionic Surfactants Langmuir 12:1462-1470 doi:10.1021/la950581j
- Institut Pasteur de Lille (1994) Bulletin d'analyse M51. Rheims
- ISO (1999) Soil Quality Inhibition of Reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by Soil Pollutants vol ISO11267. International Standardization Organization, Geneva
- Jia Y, Bakken LR, Breedveld GD, Aagaard P, Frostegård Å (2006) Organic compounds that reach subsoil may threaten groundwater quality; effect of benzotriazole on degradation kinetics and microbial community composition Soil Biology and Biochemistry 38:2543-2556 doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.03.010
- Kiewiet AT, de Beer KGM, Parsons JR, Govers HAJ (1996) Sorption of linear alcohol ethoxylates on suspended sediment Chemosphere 32:675-680 doi:http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00346-0
- Kinako P, Gimingham C (1980) Heather burning and soil erosion on upland heaths in Scotland. Journal of Environmental Management 10:277-284
- Király Z, Dekány I (2001) A Thermometric Titration Study on the Micelle Formation of Sodium Decyl Sulfate in Water Journal of Colloid and Interface Science 242:214-219 doi:http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2001.7777
- Larson DL, Newton WE, Anderson PJ, Stein SJ (1999) Effects of fire retardant chemical and fire suppressant foam on shrub steppe vegetation in northern Nevada International Journal of Wildland Fire 9:115-127 doi:http://dx.doi.org/10.1071/WF00013
- Laskowski R (1995) Some good reasons to ban the use of NOEC, LOEC and related concepts in ecotoxicology Oikos 73:140-144

- McDonald SF, Hamilton SJ, Buhl KJ, Heisinger JF (1996) Acute toxicity of fire control chemicals to *Daphnia magna* (Straus) and *Selenastrum capricornutum* (Printz) *Ecotoxicology and Environmental Safety* 33:62-72 doi:10.1006/eesa.1996.0007
- McDonald SF, Hamilton SJ, Buhl KJ, Heisinger JF (1997) Acute toxicity of fire-retardant and foam-suppressant chemicals to *Hyalella azteca* (Saussure) *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:1370-1376 doi:10.1897/1551-5028(1997)016<1370:atofra>2.3.co;2
- OECD (2009) OECD Guidelines for testing chemicals No. 232: Collembolan Reproduction Test in Soil. Organization for Economic Co-operation and Development, Paris
- One Seven of Germany GmbH (2013) One seven Class A foam concentrate - Safety Data Sheet.
- Paschka MG, Ghosh RS, Dzombak DA (1999) Potential water-quality effects from iron cyanide anticaking agents in road salt *Water Environment Research* 71:1235-1239 doi:10.2175/106143096x122410
- Princz JI, Behan-Pelletier VM, Scroggins RP, Siciliano SD (2010) Oribatid mites in soil toxicity testing—the use of *Oppia nitens* (C.L. Koch) as a new test species *Environmental Toxicology and Chemistry* 29:971-979 doi:10.1002/etc.98
- Princz JI, Moody M, Fraser C, Van der Vliet L, Lemieux H, Scroggins R, Siciliano SD (2012) Evaluation of a new battery of toxicity tests for boreal forest soils: Assessment of the impact of hydrocarbons and salts *Environmental Toxicology and Chemistry* 31:766-777 doi:10.1002/etc.1744
- R Core Team (2014) R: A language and environment for statistical computing, 3.1.1 edn. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria
- Rosenbaum R et al. (2008) USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment *Int J Life Cycle Assess* 13:532-546 doi:10.1007/s11367-008-0038-4
- Scheffer F, Schachtschabel HCP (1998) *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Schwarzenbach RP, Egli T, Hofstetter TB, von Gunten U, Wehrli B (2010) Global Water Pollution and Human Health *Annual Review of Environment and Resources* 35:109-136 doi:10.1146/annurev-environ-100809-125342
- Staples CA, Boatman RJ, Cano ML (1998) Ethylene glycol ethers: An environmental risk assessment *Chemosphere* 36:1585-1613 doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10056-X
- Sutherland GJ, Haselbach J, Aust S (1997) Biodegradation of crosslinked acrylic polymers by a white-rot fungus *Environ Sci & Pollut Res* 4:16-20 doi:10.1007/BF02986258
- Thurman M (1985) *Organic geochemistry of natural waters*. M. Nijhoff, Dordrecht
- Urano K, Saito M, Murata C (1984) Adsorption of surfactants on sediments *Chemosphere* 13:293-300 doi:http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(84)90136-X
- US-EPA (2012) ECOSAR, 1.11 edn.,
- US-EPA (2013) Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, 4.1 edn.,
- Van Brummelen TC, Van Gestel CAM, Verweij RA (1996) Long-term toxicity of five polycyclic aromatic hydrocarbons for the terrestrial isopods *Oniscus Asellus* and *Porcellio Scaber* *Environmental Toxicology and Chemistry* 15:1199-1210 doi:10.1002/etc.5620150728
- van de Meent D (1993) SimpleBox, a generic multimedia fate evaluation model.
- Venables WN, Ripley BD (2002) *Modern Applied Statistics with S*. 4th edn. Springer, New York
- Vogels J, Van den Burg A, Remke E, Siepel H (2011) Effectgerichte maatregelen voor het herstel en beheer van faunagemeenschappen van heideterreinen - Evaluatie en ontwerp van bestaande en nieuwe herstelmaatregelen (2006-2010). DKI-EL&I, Den Haag
- Vogels JJ, Frazao J (2013) De zomerbrand op de Strabrechtse Heide 2010-2013 - Monitoring van de korte en middellange termijn effecten op bodemchemie, vegetatie en fauna. Stichting Bargerveen, Nijmegen
- Vyas NB, Spann JW, Hill EF (2009) Acute oral toxicities of wildland fire control chemicals to birds *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72:862-865 doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.001
- Wells JB, Little EE, Calfee RD (2004) Behavioral response of young rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to forest fire-retardant chemicals in the laboratory *Environmental Toxicology and Chemistry* 23:621-625 doi:10.1897/02-635
- Yatcilla MT, Herrington KL, Brasher LL, Kaler EW, Chiruvolu S, Zasadzinski JA (1996) Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS) *The Journal of Physical Chemistry* 100:5874-5879 doi:10.1021/jp952425r
- Ying G-G (2006) Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment *Environment International* 32:417-431 doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2005.07.004

Bijlage 1: Toxicity data used in model study

Table S1: Aquatic toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of Firesorb.

Substance		Endpoint ^a [mg/L]		References or assessment factors (AF) applied for PNEC derivation
Formulated product:				
Firesorb				
Danio rerio	96h	LC ₀	50	Material safety data sheet
	96h	LC ₅₀	>100	Material safety data sheet
Daphnia magna	48h	EC ₀	16	Material safety data sheet
	48h	EC ₅₀	48	Material safety data sheet
Algae	72h	NOEC	<u>17</u>	Material safety data sheet
	72h	EC ₅₀	34	Material safety data sheet
Garden cress (plant)		NOEC	10	Material safety data sheet
PNEC _{AQUA}			1.7	Using AF=10 (ECHA Table R.10-4)
Sodium acrylate/acrylamid copolymer				
No data available				
Other fatty acids, unknown identity				
No data available				
Heavy hydrotreated Naphtha				
Fish	96h	LC ₅₀	*0,349	Ecwin prediction for neutral organics
Fish (SW)	96h	LC ₅₀	*0,447	Ecwin prediction for neutral organics
Fish		ChV	0,046	Ecwin prediction for neutral organics
Fish (SW)		ChV	*0,262	Ecwin prediction for neutral organics
Daphnid	48h	LC ₅₀	*0,256	Ecwin prediction for neutral organics
Daphnid		ChV	0,051	Ecwin prediction for neutral organics
Mysid Shrimp (SW)	96h	LC ₅₀	0,051	Ecwin prediction for neutral organics
Mysid Shrimp (SW)		ChV	<u>0,002</u>	Ecwin prediction for neutral organics
Green Algae	96h	EC ₅₀	*0,547	Ecwin prediction for neutral organics
Green Algae		ChV	*0,253	Ecwin prediction for neutral organics
PNEC _{AQUA}			0.0002	Using AF=10 (ECHA Table R.10-4)

Isotridecyl polyglycol ether

Daphnid	48h	LC ₅₀	<u>*39,99</u>	<i>Ecwin prediction for non-ionic surfactants--> 5 Ethoxylates and C13</i>
Fish	96h	LC ₅₀	<u>*39,99</u>	<i>Ecwin prediction for non-ionic surfactants--> 5 Ethoxylates and C13</i>
PNEC_{AQUA}			0.04	Using AF=1000 (ECHA Table R.10-4)
PNEC _{AQUA}			0.074	<i>ECHA registered substances list</i>

^aEndpoint chosen for PNEC derivation is underlined, and final chosen PNEC indicated in bold *value exceeds water solubility

Table S2: Terrestrial toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of Firesorb.

Substance			Endpoint ^a [mg/kg(dw)] ^b		Reference
Formulated product: Firesorb					
Folsomia candida	-AS1	4w	LC ₅₀	1477	VU
		4w	EC ₅₀	833	VU
		4w	EC ₁₀	592	VU
		4w	NOEC	<u>500</u>	VU
Oppia nitens	- AS1	4w	LC ₅₀	>3333	VU
		4w	EC ₅₀	>3333	VU
		4w	EC ₁₀	<3333	VU
		4w	NOEC	>3333	VU
	AS2	4w	LC ₅₀	>3333	VU
		4w	EC ₅₀	>3333	VU
		4w	EC ₁₀	<3333	VU
		4w	NOEC	>3333	VU
	Lufa 2.2	4w	LC ₅₀	>6305 ^c	VU
		4w	EC ₅₀	≈6305 ^c	VU
		4w	EC ₁₀	<6305 ^c	VU
		4w	NOEC	>6305 ^c	VU
	AS3	4w	LC ₅₀	>6305 ^c	VU
		4w	EC ₅₀	>6305 ^c	VU
		4w	EC ₁₀	≈6305 ^c	VU
		4w	NOEC	>6305 ^c	VU
Soil worm <i>Eisenia fetida</i>	14d	LC ₀	<u>4375</u>	Material safety data sheet	
	14d	LC ₅₀	>8750	Material safety data sheet	
bacteria <i>Pseudomonas putida</i>		EC ₀	4000 mg/L	Material safety data sheet	
		EC ₅₀	>4000mg/L	Material safety data sheet	
PNEC _{SOIL,EXP}				50	Using AF=10: (ECHA Table R.10-10, [1])
Sodium acrylate/acrylamid copolymer					
No data available					
Other fatty acids, unknown identity					
No data available					
Heavy hydrotreated Naphtha					
Earthworm		14d	LC ₅₀	115mg/L	Ecwin prediction for neutral organics Concentration in porewater

$PNEC_{SOIL,EXP}$	32	<i>Calculated from LC_{50} using Equ-3 and $f_{oc}=0.035$; $AF=1000$ (ECHA Table R.10-10, [1]) and factor 10 for soil ingestion</i>
$PNEC_{SOIL,EPM}$	0.05	<i>Calculated from $PNEC_{AQUA}$ using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$</i>
Isotridecyl polyglycol ether		
$PNEC_{SOIL,EPM}$	0.16	Calculated from $PNEC_{AQUA}$ using Equ-3 and $f_{oc}=0.035$
$PNEC_{SOIL}$	0.1	<i>ECHA</i>

^aEndpoints chosen for PNEC derivation is underlined, and final chosen PNEC is indicated in bold ^bunless stated otherwise ^cNormalised to soil containing 7%OM (ECHA R10, Equ. R.10-4)

Table S3: Aquatic toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of FireAde 2000.

Substance	Endpoint ^a [mg/L]			Reference
Formulated product:				
FireAde 2000				
Fish	48h	LC ₀	<u>20</u>	Material safety data sheet
	48h	LC ₅₀	40	Material safety data sheet
<i>Daphnia magna</i>	48h	EC ₅₀	780	Material safety data sheet
Algae	72h	EC ₅₀	1902	Material safety data sheet
	72h	EC ₂₀	565	Material safety data sheet
	72h	EC ₁₀	299	Material safety data sheet
PNEC _{AQUA}			0.4	AF=50 (ECHA Table R.10-4, [1])
2-Methyl-2,4-pentanediol				
Fish	96h	LC ₅₀	8510	Experimental, material safety data sheet
	96h	LC ₅₀	10700	Experimental, Ecosar
<i>Daphnia</i>	48h	LC ₅₀	3200	Experimental, material safety data sheet
Bact tox	5min	EC ₅₀	3028	Experimental, material safety data sheet
Fish	96h	LC ₅₀	1829	Ecowin prediction for neutral organics
Fish (SW)	96h	LC ₅₀	2283	Ecowin prediction for neutral organics
Fish		ChV	153	Ecowin prediction for neutral organics
Fish (SW)		ChV	104	Ecowin prediction for neutral organics
Daphnid	48h	EC ₅₀	911	Ecowin prediction for neutral organics
Daphnid		ChV	<u>62</u>	Ecowin prediction for neutral organics
Mysid Shrimp (SW)	96h	LC ₅₀	4440	Ecowin prediction for neutral organics
Mysid Shrimp (SW)		ChV	585	Ecowin prediction for neutral organics
Green Algae	96h	EC ₅₀	395	Ecowin prediction for neutral organics
Green Algae		ChV	77	Ecowin prediction for neutral organics
PNEC _{AQUA}			6	Using exp+est data; AF=10 (ECHA Table R.10-4, [1])
PNEC _{AQUA}			0.4	ECHA registered substances list
Sodium octyl sulfate				
Fish	96h	LC ₅₀	13339	Ecowin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 8C
Fish	28d	NEC	2052	Ecowin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 8C
Daphnid	48h	LC ₅₀	13339	Ecowin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 8C
Daphnid	21d	NEC	2052	Ecowin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates,8C
Green Algae	96h	EC ₅₀	55	Ecowin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates,8C
Green Algae	21d	NEC	<u>39</u>	Ecowin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates,8C

PNEC _{AQUA}			4	AF=10 (ECHATable R.10-4 [1])
PNEC _{AQUA}			0.1	ECHA registered substances list
Polyethylene glycol, nonyl, decyl, undecyl ether^b				
Fish	96h	LC ₅₀	<u>9</u>	Experimental, material safety data sheet
Daphnia	48h	EC ₅₀	21	Experimental, material safety data sheet
Bact tox	5min	EC ₅₀	100	Experimental, material safety data sheet
PNEC _{AQUA}			0.01	AF=1000 (ECHATable R.10-4, [1])
Sodium decyl sulfate				
Fish	96h	LC ₅₀	91	Ecwin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 10C
Fish	28d	NEC	14	Ecwin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 10C
Daphnid	48h	LC ₅₀	91	Ecwin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 10C
Daphnid	21d	NEC	14	Ecwin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 10C
Green Algae	96h	EC ₅₀	0,30	Ecwin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 10C
Green Algae	21d	NEC	<u>0.21</u>	Ecwin prediction for anionic surfactants-->alkyl sulfonates, 10C
PNEC _{AQUA}			0.02	AF=10 (ECHATable R.10-4, [1])
PNEC _{AQUA}			0.095	ECHA registered substances list

^aEndpoint chosen for PNEC derivation is underlined, and final chosen PNEC is indicated in bold ^bestimated LC50 for each of the substances ranged from 6-25mg/L for fish and Daphnia, and thus agreed with the experimental data. Due to the unknown % of the substances the QSAR results are not shown.

Table S4: Terrestrial toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of FireAde 2000.

Substance			Endpoint ^a [mg/kg(dw)] ^b		Reference
Formulated product: FireAde 2000					
Folsomina candida	– AS1	4w	LC ₅₀	10000	VU
		4w	EC ₅₀	3390	VU
		4w	EC ₁₀	1078	VU
		4w	NOEC	2500	VU
Oppia nitens	– AS1	4w	LC ₅₀	>10000	VU
		4w	EC ₅₀	>10000	VU
		4w	EC ₁₀	>10000	VU
		4w	NOEC	≥10000	VU
	AS2	4w	LC ₅₀	8052	VU
		4w	EC ₅₀	4642	VU
		4w	EC ₁₀	2375	VU
		4w	NOEC	<5000	VU
	Lufa 2.2	4w	LC ₅₀	>18918 ^c	VU
		4w	EC ₅₀	>18918 ^c	VU
		4w	EC ₁₀	≈18918 ^c	VU
		4w	NOEC	≥18918 ^c	VU
	AS3	4w	LC ₅₀	>18918 ^c	VU
		4w	EC ₅₀	>18918 ^c	VU
		4w	EC ₁₀	>18918 ^c	VU
		4w	NOEC	≥18918 ^c	VU
earthworm <i>Eisenia fetida</i>		14d	LC ₅₀	>500	Report of Hygiene Institut des Ruhrgebietes (HIR)
			NOEC	>500	Report of HIR
barley	germination	14d	EC ₅₀	>500	Report of HIR
		14d	NOEC	>500	Report of HIR
	growth	14d	EC ₅₀	>500	Report of HIR
		14d	NOEC	≤125	Report of HIR
cress	germination	14d	EC ₅₀	>500	Report of HIR
		14d	NOEC	>500	Report of HIR
	growth	14d	EC ₅₀	>500	Report of HIR
		14d	NOEC	125	Report of HIR
radish	germination	14d	EC ₅₀	>500	Report of HIR

	14d	NOEC	>500	<i>Report of HIR</i>
growth	14d	EC ₅₀	>500	<i>Report of HIR</i>
	14d	NOEC	>500	<i>Report of HIR</i>
PNEC _{SOIL}			1.25	<i>AF=50 (ECHA Table R.10-4)</i>
2-Methyl-2,4-pentanediol				
Earthworm		LC ₅₀	288mg/L	<i>Ecwin prediction for neutral organics</i> <i>Concentration in porewater</i>
PNEC _{SOIL,est}			0.03	<i>Calculated from LC50 using Equ-2 and f_{oc}=0.035; AF=1000 (ECHA Table R.10-10, [1])</i>
PNEC _{SOIL,EPM}			0.57	<i>Calculated from PNEC_{AQUA} using Equ-2 and f_{oc}=0.035</i>
PNEC _{SOIL}			0.11	<i>ECHA registered substances list</i>
Sodium octyl sulfate				
PNEC _{SOIL,EPM}			1.2	<i>Calculated from PNEC_{AQUA} using Equ-2 and f_{oc}=0.035</i>
PNEC _{SOIL}			0.22	<i>ECHA registered substances list</i>
Polyethylene glycol, nonyl, decyl, undecyl ether				
PNEC _{SOIL,EPM}			0.01	<i>Calculated from PNEC_{AQUA} using Equ-2 and f_{oc}=0.035</i>
Sodium decyl sulfate				
PNEC _{SOIL,EPM}			0.04	<i>Calculated from PNEC_{AQUA} using Equ-2 and f_{oc}=0.035</i>
PNEC _{SOIL}			0.2	<i>ECHA registered substances list</i>

^aEndpoint chosen for PNEC derivation is underlined, and final chosen PNEC is indicated in bold ^bunless stated otherwise ^cNormalised to soil containing 7%OM (ECHA R10, Equ. R.10-4)

Table S5: Aquatic toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of M51.

Substance	Endpoint ^a [mg/L]			Reference
Formulated product: M51				
<i>Daphnia magna</i>	24h	EC ₅₀	100	Material safety data sheet
	48h	EC ₅₀	<u>61</u>	Material safety data sheet
PNEC _{AQUA}			0.061	Using AF=1000 (ECHA Table R.10-4)
2-(2-butoxyetoxy)ethanol				
Fish				
<i>Menidia beryllina</i>	96h	LC ₅₀	2000	Staples et al., 1998 [2]
<i>Lepomis macrochirus</i>	96h	LC ₅₀	1300	Staples et al., 1998 [2]
<i>Carassius auratus</i>	24h	LC ₅₀	2700	Staples et al., 1998 [2]
<i>Poecilia reticulata</i>	7d	LC ₅₀	1150	Staples et al., 1998 [2]
<i>Leuciscus idus</i>	48h	LC ₅₀	2750	Staples et al., 1998 [2]
<i>Leuciscus idus</i>	48h	LC ₅₀	1805	Staples et al., 1998 [2]
<i>Leuciscus idus</i>	48h	LC ₅₀	2304	Staples et al., 1998 [2]
Fish	96h	LC ₅₀	4555	ECOSAR prediction for neutral organics
Fish		ChV	370	ECOSAR prediction for neutral organics
Fish (SW)	96h	LC ₅₀	5676	ECOSAR prediction for neutral organics
Fish (SW)		ChV	217	ECOSAR prediction for neutral organics
Invertebrates				Staples et al., 1998 [2]
<i>Daphnia magna</i>	24h	EC ₀	2333	Staples et al., 1998 [2]
<i>Daphnia magna</i>	24h	EC ₅₀	2850	Staples et al., 1998 [2]
<i>Daphnia magna</i>	24h	EC ₅₀	3200	Staples et al., 1998 [2]
<i>Daphnia magna</i>	24h	EC ₁₀₀	5000	Staples et al., 1998 [2]
<i>Daphnia magna</i>	48h	EC ₅₀	>100	Staples et al., 1998 [2]
<i>Daphnia magna</i>	48h	NOEC	<u>>100</u>	Staples et al., 1998 [2]
Daphnid	48h	LC ₅₀	2209	ECOSAR prediction for neutral organics
Daphnid		ChV	139	ECOSAR prediction for neutral organics
Mysid	96h	LC ₅₀	13415	ECOSAR prediction for neutral organics
Mysid (SW)		ChV	1924	ECOSAR prediction for neutral organics
Algae				Staples et al., 1998 [2]
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	7d	EC	1000	Staples et al., 1998 [2], >3% decrease in cell multiplication
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	8d	TT	1000	Staples et al., 1998 [2] toxicity threshold

<i>Scenedesmus quadricauda</i>	8d	EC	1000	<i>Staples et al., 1998 [2]</i>
				>3% decrease in cell multiplication
Green Algae	96h	LC ₅₀	857	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Green Algae		ChV	158	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
PNEC			10	<i>Using AF=10 (ECHA Table R.10-4)</i>
PNEC			1	<i>ECHA registered substances list</i>
Ethanediol				
Fish	96h	LC ₅₀	38109	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish (SW)	96h	LC ₅₀	47067	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish		ChV	2629	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish (SW)		ChV	724	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Daphnid	48h	LC ₅₀	16103	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Daphnid	48h	LC ₅₀	50452	<i>ECOSAR measured data point</i>
Daphnid		ChV	690	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Mysid (SW)	96h	LC ₅₀	3·10 ⁵	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Mysid (SW)		ChV	68175	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Green Algae	96h	EC ₅₀	3536	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Green Algae		ChV	<u>479</u>	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
PNEC _{AQUA}			47.9	<i>Using AF=10 (ECHA Table R.10-4)</i>
PNEC_{AQUA}			10	<i>ECHA registered substances list</i>
C12- C14 alcohols				
C12				
Fish	96h	LC ₅₀	0.498	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish	96h	LC ₅₀	1	<i>ECOSAR measured data point</i>
Fish (SW)	96h	LC ₅₀	0.638	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish		ChV	0.066	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish (SW)		ChV	0.376	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Daphnid	48h	LC ₅₀	0.365	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Daphnid		ChV	0.073	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Mysid (SW)	96h	LC ₅₀	0.073	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Mysid (SW)		ChV	<u>0.003</u>	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Green Algae	96h	EC ₅₀	0.783	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Green Algae		ChV	0.363	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
PNEC_{AQUA}			0.0003	<i>Using AF=10 (ECHA Table R.10-4)</i>
C14				
Fish	96h	LC ₅₀	0.075	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>

Fish (SW)	96h	LC ₅₀	0.097	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish		ChV	0.011	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Fish (SW)		ChV	0.104	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Daphnid	48h	LC ₅₀	0.06	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Daphnid		ChV	0.015	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Mysid (SW)	96h	LC ₅₀	0.006	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Mysid (SW)		ChV	<u>0.000161</u>	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Green Algae	96h	EC ₅₀	0.188	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
Green Algae		ChV	0.107	<i>ECOSAR prediction for neutral organics</i>
PNEC_{AUQA}			1.61·10⁻⁵	Using AF=10 (ECHA Table R.10-4)

Surfactants?

No information

^aEndpoint chosen for PNEC derivation is underlined, and final chosen PNEC is indicated in bold

Table S6: Terrestrial toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of M51.

Substance		Endpoint ^a [mg/kg(dw)] ^b			Reference	
Formulated product: M51						
Folsomia candida	AS1	4w	LC ₅₀	>2000	VU	
		4w	EC ₅₀	455		
		4w	EC ₁₀	281		
		4w	NOEC	<u>250</u>		
	AS2	4w	LC ₅₀	>2000		
		4w	EC ₅₀	1930		
		4w	EC ₁₀	1750		
		4w	NOEC	1000		
	Lufa 2.2	4w	LC ₅₀	>1892 ^c		
		4w	EC ₅₀	1682 ^c		
		4w	EC ₁₀	971 ^c		
		4w	NOEC	946 ^c		
	Oppia nitens	AS1	4w	LC ₅₀		>10000
			4w	EC ₅₀		≈10000
			4w	EC ₁₀		
			4w	NOEC		≥10000
AS2		4w	LC ₅₀	9086		
		4w	EC ₅₀	8612		
		4w	EC ₁₀	7680		
		4w	NOEC	7500		
Lufa 2.2		4w	LC ₅₀	10780 ^c		
		4w	EC ₅₀	11119 ^c		
		4w	EC ₁₀	9316 ^c		
		4w	NOEC	9459 ^c		
AS2		4w	LC ₅₀	12842 ^c		
		4w	EC ₅₀	9874 ^c		
		4w	EC ₁₀	8292 ^c		
		4w	NOEC	10000 ^c		
PNEC _{SOIL, meas}				5	AF=50 (ECHA Table R.10-10, [1])	
2-(2-butoxyetoxy)ethanol						
Earthworm		14d	LC ₅₀	424mg/L	Ecwin prediction for neutral organics Concentration in porewater	

PNEC_{SOIL,est}				0.07	Calculated from LC50 using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$; AF=1000 (ECHA Table R.10-10, [1])
PNEC _{SOIL,EPM}				0.22	Calculated from PNEC _{AQUA} using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$
PNEC _{SOIL}				0.4	ECHA registered substances list
Ethandiol					
Earthworm	14d	LC ₅₀	231mg/L		Ecwin prediction for neutral organics Concentration in porewater
PNEC_{SOIL,est}				0.002	Calculated from LC50 using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$; AF=1000 (ECHA Table R.10-10, [1])
PNEC _{SOIL,EPM}				0.38	Calculated from PNEC _{AQUA} using Equ-3 and $f_{oc}=0.035$
PNEC _{SOIL}				1.53	ECHA registered substances list
C12- C14 alcohols					
C12					
Earthworm	14d	LC ₅₀	167mg/L		Ecwin prediction for neutral organics Concentration in porewater
PNEC_{SOIL,est}				1.3	Calculated from LC50 using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$; AF=1000 (ECHA Table R.10-10, [1])
PNEC _{SOIL,EPM}				0.002	Calculated from PNEC _{AQUA} using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$
C14					
Earthworm	14d	LC ₅₀	152mg/L		Ecwin prediction for neutral organics Concentration in porewater
PNEC_{SOIL,est}				3.8	Calculated from LC50 using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$; AF=1000 (ECHA Table R.10-10, [1])
PNEC_{SOIL,EPM}				0.0004	Calculated from PNEC_{AQUA} using Equ-2 and $f_{oc}=0.035$
Surfactants?					
No information					

^aEndpoint chosen for PNEC derivation is underlined, and final chosen PNEC is indicated in bold ^bunless stated otherwise ^cNormalised to soil containing 7%OM (ECHA R10, Equ. R.10-4)

Table S7: Aquatic toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of One seven.

Substance	Endpoint ^a		Reference	
	[mg/L]			
Formulated product: One seven				
Fish	LC ₅₀	<u>9</u>	MSDS	
Daphnid	EC ₅₀	59	MSDS	
Algae	EC ₁₀	12	MSDS	
Bacteria	EC ₁₀	45	MSDS	
PNEC _{AQUA}		0.009	AF=1000 (ECHA Table R.10-4, [1])	
2-(2-butoxyetoxy)ethanol				
See Table S5				
2-Methyl-2,4-pentanediol				
See Table S3				
Cocoamidopropyl betaine				
Daphnia magna	EC ₅₀	5.5	Garcia et al. 2008 [3]	
P.phosphoerum	EC ₅₀	78	Garcia et al. 2008 [3]	
U. lactuca (SW)	EC ₅₀	<u>30</u>	Vonlanthen et al. 2011 [4]	
PNEC _{AQUA}		0.03	AF=1000 (ECHA Table R.10-4, [1])	
Tolytriazole				
Fish				
D.rerio	96h	LC50	122	MSDS tolytriazole PMC water systems
L. macrochirus	96h	LC50	>173	MSDS tolytriazole PMC water systems
O. mykiss	96h	LC50	25	MSDS tolytriazole PMC water systems
Fish	96h	LC50	16	ECOSAR prediction for benzotriazoles
Fish		ChV	2.1	ECOSAR prediction for benzotriazoles
Fish	96h	LC50	197	ECOSAR prediction for baseline tox
Fish		ChV	19	ECOSAR prediction for baseline tox
Invertebrates				
D.magna	48h	EC50	280	MSDS tolytriazole PMC water systems
D.magna	48h	EC10	42	Seeland 2012 [5] (immobilization)
D.magna	48h	EC50	51	Seeland 2012 [5] (immobilization)
D.magna	Chronic	EC10	5.9	Seeland 2012 [5] (reproduction)

<i>D.magna</i>	Chronic	NOEC	6.4	Seeland 2012 [5] (reproduction)
<i>D.magna</i>	Chronic	LOEC	12.8	Seeland 2012 [5] (reproduction)
<i>D.galeata</i>	48h	EC10	4.17	Seeland 2012 [5] (immobilization)
<i>D.galeata</i>	48h	EC50	8.58	Seeland 2012 [5] (immobilization)
<i>D.galeata</i>	Chronic	EC10	0.4	Seeland 2012 [5] (reproduction)
<i>D.galeata</i>	Chronic	NOEC	1	Seeland 2012 [5] (reproduction)
<i>D.galeata</i>	Chronic	LOEC	2	Seeland 2012 [5] (reproduction)
Daphnid	48h	EC50	36	ECOSAR prediction for benzotriazoles
Daphnid		ChV	1.9	ECOSAR prediction for benzotriazoles
Daphnid	48h	EC50	109	ECOSAR prediction for baseline tox
Daphnid		ChV	10	ECOSAR prediction for baseline tox
Plants				
Green algae	96h	EC50	26.2	MSDS tolytriazole PMC water systems
s. subspicatus	Chronic	EC10	2.9	Seeland 2012 [5] (growth inhibition)
s. subspicatus	Chronic	NOEC	2.5	Seeland 2012 [5] (growth inhibition)
s. subspicatus	Chronic	LOEC	5	Seeland 2012 [5] (growth inhibition)
<i>I.minor</i>	Chronic	EC10	4	Seeland 2012 [5] (growth inhibition)
<i>I.minor</i>	Chronic	NOEC	5	Seeland 2012 [5] (growth inhibition)
<i>I.minor</i>	Chronic	LOEC	10	Seeland 2012 [5] (growth inhibition)
PNEC _{AQUA}			0.04	AF=10 (ECHA Table R.10-4, [1])
PNEC _{AQUA}			0.008	ECHA registered substances list

^aEndpoint chosen for PNEC derivation is underlined, and final chosen PNEC is indicated in bold

Table S8: Terrestrial toxicity of the formulated product and the individual substances, and the derived PNECs of One seven.

Substance		Endpoint [mg/kg]			Reference
Formulated product: One seven					
Folsomia candida	– AS1	4w	LC ₅₀	n.d.	VU
		4w	EC ₅₀	n.d.	VU
		4w	EC ₁₀	n.d.	VU
		4w	NOEC	n.d.	VU
Oppia nitens	–AS1	4w	LC ₅₀	≈10000	VU
		4w	EC ₅₀	4848	VU
		4w	EC ₁₀	4682	VU
		4w	NOEC	5000	VU
	AS2	4w	LC ₅₀	3593	VU
		4w	EC ₅₀	4673	VU
		4w	EC ₁₀	4300	VU
		4w	NOEC	<u>2500</u>	VU
	Lufa 2.2	4w	LC ₅₀	6073	VU
		4w	EC ₅₀	7412	VU
		4w	EC ₁₀	7235	VU
		4w	NOEC	4730	VU
	AS3	4w	LC ₅₀	3992	VU
		4w	EC ₅₀	4924	VU
		4w	EC ₁₀	4476	VU
		4w	NOEC	5000	VU
PNEC _{SOIL} ,			25	AF=50 (ECHA Table R.10-10, [1])	
Cocoamidopropyl betaine					
No information (due to lack of Koc value the EPM was not possible)					
Tolytriazole					
PNEC _{SOIL,EPM}			0.0027	Calculated from PNEC _{AQUA} using Equ-2 and f _{oc} =0.035	
PNEC _{SOIL}			0.0024	ECHA registered substances list	

Bijlage 2: Simple Box parameters and calculations

General model parameter inputs

Table S9: Full overview of the parameters concerning the local scale model in SimpleBox that are defined in the sheet "Input". Values that differ from the default are printed in bold.

GENERAL MODEL INPUTS	Symbol	Unit	Value
SUBSTANCE PROPERTIES			
Gas phase DIFFUSION coefficient	DIFFgas	[m ² .s ⁻¹]	Calculated
Water phase DIFFUSION coefficient	DIFFwater	[m ² .s ⁻¹]	calculated
MOLECULAR WEIGHT	Molweight	[g.mol ⁻¹]	chemical specific
Solids/water PARTITION COEFFICIENT for standard solids	Kp	[-]	chemical specific. Kow regression was replaced with K_{oc} value (Table 6 in manuscript)
Octanol/water PARTITION COEFFICIENT	Kow	[-]	chemical specific
Standard mass FRACTION organic carbon in soil/sediment	CORG	[-]	0,02
Mineral DENSITY sediment and soil	RHOSolid	[kg.m ⁻³]	2500
Gas/water PARTITION COEFFICIENT at 25 °C	Kh	[-]	chemical specific
VAPOR PRESSURE at 25 °C	Pvap25	[Pa]	chemical specific
ENTHALPY of vaporization	H0vap	[kJ.mol ⁻¹]	50
Water SOLUBILITY at 25 °C	Sol25	[mg.L ⁻¹]	chemical specific
ENTHALPY of dissolution	H0sol	[kJ.mol ⁻¹]	10
Junge's constant	JungeConst	[Pa.m]	0,172
Melting point	Tm	[°C]	chemical specific
Gas phase degradation RATE CONSTANT at 25 °C	kdeg.air	[s ⁻¹]	chemical specific
OH radical CONCENTRATION	C.OHrad	[cm ⁻³]	500000
FREQUENCY FACTOR OH radical reaction	k0.OHrad	[cm ³ .s ⁻¹]	5E-11
ACTIVATION ENERGY OH radical	Ea.OHrad	[kJ.mol ⁻¹]	6

reaction		1]	
Dissolved phase degradation RATE CONSTANT at 25 °C	kdeg.water	[s ⁻¹]	chemical specific
Biodegradability test result	Biodeg	[r / r- / i / p]	chemical specific
CONCENTRATION BACTERIA in test water	BACT.test	[CFU.mL ⁻¹]	40000
RATE INCREASE factor per 10 °C	Q.10	[-]	2
Bulk degradation RATE CONSTANT standard sediment at 25 °C	kdeg.sed	[s ⁻¹]	chemical specific
Bulk degradation RATE CONSTANT standard soil at 25 °C	kdeg.soil	[s ⁻¹]	chemical specific

EMISSIONS

LOCAL SCALE

EMISSION to air	E.aL	[t.yr ⁻¹]	0
EMISSION to water	E.wL	[t.yr ⁻¹]	0
EMISSION to natural soil	E.s1L	[t.yr ⁻¹]	chemical specific
EMISSION to agricultural soil	E.s2L	[t.yr ⁻¹]	0
EMISSION to other soil	E.s3L	[t.yr ⁻¹]	0
USE volume	Use.L	[t.yr ⁻¹]	0
EMISSION FACTOR air	Efact.aL	[-]	0
EMISSION FACTOR water	Efact.wL	[-]	0
EMISSION FACTOR natural soil	Efact.s1L	[-]	0
EMISSION FACTOR agricultural soil	Efact.s2L	[-]	0
EMISSION FACTOR other soil	Efact.s3L	[-]	0

Local scale model definition

Table S10: Full overview of the parameters concerning the local scale model in SimpleBox with symbol and corresponding value if not calculated (c). Parameters of the top soil (.s1L) and lower soil (.s1lowL or .low) are highlighted in orange.

Variable name	Symbol	Unit	Value or calculated (c)
ENVIRONMENT			
VOLUME air compartment	VOLUME.aL	[m ³]	c
VOLUME wL compartment	VOLUME.wL	[m ³]	c
VOLUME wL sediment compartment	VOLUME.sdL	[m ³]	c
VOLUME natural soil compartment top layer	VOLUME.s1L	[m ³]	c
VOLUME natural soil compartment lower layer	VOLUME.low	[m ³]	c
VOLUME agricultural soil compartment	VOLUME.s2L	[m ³]	c
VOLUME other soil compartment	VOLUME.s3L	[m ³]	c
VOLUME natural vegetation compartment	VOLUME.v1L	[m ³]	c
VOLUME agricultural vegetation compartment	VOLUME.v2L	[m ³]	c
AREA local system	SYSTEMAREA.L	[km ²]	see scenario
AREA FRACTION wL	AREAFRAC.wL	[-]	see scenario
AREA FRACTION natural soil	AREAFRAC.s1L	[-]	see scenario
AREA FRACTION agricultural soil	AREAFRAC.s2L	[-]	0,01
AREA FRACTION other soil	AREAFRAC.s3L	[-]	0,01
Mixed HEIGHT air compartment	HEIGHT.aL	[m]	1000
Mixed DEPTH wL compartment	DEPTH.wL	[m]	see scenario
Mixed DEPTH wL sediment compartment	DEPTH.sdL	[cm]	3
Effective DEPTH natural soil compartment	DEPTH.s1L	[m]	0,05
PENETRATION DEPTH natural soil	PENdepth.s1L	[m]	0,05
Effective ADVECTIVE TRANSPORT in natural soil	Veff.s1L	[m.s ⁻¹]	c
SOLID phase advection velocity natural soil	SOLIDadv.s1L	[m.s ⁻¹]	6,34E-12
Effective DIFFUSION coefficient in natural soil	Deff.s1L	[m ² .s ⁻¹]	c
SOLID phase turbation coefficient natural soil	SOLIDdiff.s1L	[m ² .s ⁻¹]	6,37E-12
Effective DEPTH natural lower soil compartment	DEPTH.low	[m]	c
PENETRATION DEPTH natural soil	PENdepth.s1lowL	[m]	c
Effective ADVECTIVE TRANSPORT in natural soil	Veff.s1lowL	[m.s ⁻¹]	c
SOLID phase advection velocity natural soil	SOLIDadv.s1lowL	[m.s ⁻¹]	6,34E-12
Effective DIFFUSION coefficient in natural soil	Deff.s1lowL	[m ² .s ⁻¹]	c
SOLID phase turbation coefficient natural soil	SOLIDdiff.s1lowL	[m ² .s ⁻¹]	6,37E-12
Effective DEPTH agricultural soil compartment	DEPTH.s2L	[m]	c
PENETRATION DEPTH agricultural soil	PENdepth.s2L	[m]	c
Effective ADVECTIVE TRANSPORT in agricultural soil	Veff.s2L	[m.s ⁻¹]	c
SOLID phase advection velocity agricultural soil	SOLIDadv.s2L	[m.s ⁻¹]	6,34E-12
Effective DIFFUSION coefficient in agricultural soil	Deff.s2L	[m ² .s ⁻¹]	c
SOLID phase turbation coefficient agricultural soil	SOLIDdiff.s2L	[m ² .s ⁻¹]	6,37E-12
Effective DEPTH other soil compartment	DEPTH.s3L	[m]	c
PENETRATION DEPTH other soil	PENdepth.s3L	[m]	c
Effective ADVECTIVE TRANSPORT in other soil	Veff.s3L	[m.s ⁻¹]	c
SOLID phase advection velocity other soil	SOLIDadv.s3L	[m.s ⁻¹]	6,34E-12
Effective DIFFUSION coefficient in other soil	Deff.s3L	[m ² .s ⁻¹]	c
SOLID phase turbation coefficient other soil	SOLIDdiff.s3L	[m ² .s ⁻¹]	6,37E-12
VOLUME FRACTION air natural soil	FRACa.s1L	[-]	0,2
VOLUME FRACTION water natural soil	FRACw.s1L	[-]	0,2
VOLUME FRACTION solids natural soil	FRACs.s1L	[-]	0,6
VOLUME FRACTION air agricultural soil	FRACa.s2L	[-]	0,2
VOLUME FRACTION water agricultural soil	FRACw.s2L	[-]	0,2

VOLUME FRACTION solids agricultural soil	FRACs.s2L	[-]	0,6
VOLUME FRACTION air other soil	FRACa.s3L	[-]	0,2
VOLUME FRACTION water other soil	FRACw.s3L	[-]	0,2
VOLUME FRACTION solids other soil	FRACs.s3L	[-]	0,6
VOLUME FRACTION water in sediment	FRACw.sdL	[-]	0,8
VOLUME FRACTION solids in sediment	FRACs.sdL	[-]	0,2
LEAF AREA INDEX natural vegetation	LAI.v1L	[-]	3,9
LEAF AREA INDEX agricultural vegetation	LAI.v2L	[-]	2,7
Vegetation MASS on natural soil	VEGmass.v1L	[kg.m ⁻²]	1,2
Vegetation MASS on agricultural soil	VEGmass.v2L	[kg.m ⁻²]	1,8
Wet DENSITY of natural vegetation	RHO.v1L	[kg.m ⁻³]	900
Wet DENSITY of agricultural vegetation	RHO.v2L	[kg.m ⁻³]	900
FLOW of air from local to region	AIRflow.aL.aR	[m ³ .s ⁻¹]	c
RESIDENCE TIME of air over local scale	TAU.aL	[d]	c
Average WIND SPEED	WINDspeed.L	[m.s ⁻¹]	3
FLOW of local wL to regional wL	WATERflow.wL.w1R	[m ³ .s ⁻¹]	c
FLOW of local wL to regional sea water	WATERflow.wL.w2R	[m ³ .s ⁻¹]	c
RAIN input into local wL	RAINflow.aL.wL	[m ³ .s ⁻¹]	c
Water run off from natural soil	WATERrun.s1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
Water run off from agricultural soil	WATERrun.s2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
Water run off from other soil	WATERrun.s3L	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLUME FRACTION of local wL running to regional wL	FRAC.wL.w1R	[-]	1
INTER MEDIA PARTITIONING			
Dimensionless air/water PARTITION COEFFICIENT	Kh.L	[-]	c
FRACTION of chemical in gas phase air	FRg.aL	[-]	c
Local TEMPERATURE	TEMP.L	[oC]	12
Liquid phase vapor pressure at local temperature	PLT.L	[Pa]	c
Specific aerosol SURFACE	SURFaerosol.L	[m ² .m ⁻³]	0,0015
FRACTION of chemical in water phase wL	FRw.wL	[-]	c
Suspended solids/water PARTITION COEFFICIENT	Kp.suspL	[L.kg ⁻¹]	c
Mass FRACTION organic carbon in suspended matter	CORGsusp.L	[-]	0,1
CONCENTRATION suspended matter in wL	SUSP.wL	[mg.L ⁻¹]	see scenario
BIOCONCENTRATION FACTOR freshwater fish	BCFfish1.L	[L.kg ⁻¹]	c
FAT CONTENT freshwater fish	FATfish1.L	[-]	0,05
CONCENTRATION biota in wL	BIOfish1.L	[mg.L ⁻¹]	1
Dimensionless sed/water PARTITION COEFFICIENT wL	Ksdw.L	[-]	c
Sediment/water PARTITION COEFFICIENT wL	Kp.sdL	[L.kg ⁻¹]	c
Mass FRACTION organic carbon wL sediment	CORG.sdL	[-]	see scenario
Dimensionless soil/water PARTITION COEFFICIENT natural soil top layer	Ks1w.L	[-]	c
FRACTION of chemical in water phase natural soil top layer	FRw.s1L	[-]	c
FRACTION of chemical in solid phase natural soil top layer	FRs.s1L	[-]	c
Soil/water PARTITION COEFFICIENT natural soil top layer	Kp.s1L	[L.kg ⁻¹]	c
Mass FRACTION organic carbon natural soil top layer	CORG.s1L	[-]	See scenario
Dimensionless soil/water PARTITION COEFFICIENT natural soil lower layer	Ks1w.lowL	[-]	c
FRACTION of chemical in water phase natural soil lower layer	FRw.s1lowL	[-]	c
FRACTION of chemical in solid phase natural soil lower layer	FRs.s1lowL	[-]	c
Soil/water PARTITION COEFFICIENT natural soil lower	Kp.s1lowL	[L.kg ⁻¹]	c

layer			
Mass FRACTION organic carbon natural soil lower layer	CORG.s1lowL	[-]	0,005
Dimensionless soil/water PARTITION COEFFICIENT agricultural soil	Ks2w.L	[-]	c
FRACTION of chemical in water phase agricultural soil	FRw.s2L	[-]	c
FRACTION of chemical in solid phase agricultural soil	FRs.s2L	[-]	c
Soil/water PARTITION COEFFICIENT agricultural soil	Kp.s2L	[L.kg-1]	c
Mass FRACTION organic carbon agricultural soil	CORG.s2L	[-]	0,02
Dimensionless soil/water PARTITION COEFFICIENT other soil	Ks3w.L	[-]	c
FRACTION of chemical in water phase other soil	FRw.s3L	[-]	c
FRACTION of chemical in solid phase other soil	FRs.s3L	[-]	c
Soil/water partition coefficient other soil	Kp.s3L	[L.kg-1]	c
Fraction organic carbon other soil	CORG.s3L	[-]	0,02
Dimensionless plant/air partition coefficient natural vegetation	Kv1a.L	[-]	c
Dimensionless plant/air PARTITION COEFFICIENT agricultural vegetation	Kv2a.L	[-]	c
Dimensionless plant/water PARTITION COEFFICIENT natural vegetation	Kv1w.L	[-]	c
Dimensionless plant/water PARTITION COEFFICIENT agricultural vegetation	Kv2w.L	[-]	c
Volume FRACTION water natural vegetation	FRACw.v1L	[-]	0,8
Volume FRACTION water agricultural vegetation	FRACw.v2L	[-]	0,85
Mass FRACTION lipds natural vegetation	FRACl.v1L	[-]	0,015
Mass FRACTION lipds agricultural vegetation	FRACl.v2L	[-]	0,012
INTERMEDIA TRANSFER			
DEPOSITION flow to wL	DEPflow.aL.wL	[m ³ .s ⁻¹]	c
DEPOSITION flow to natural soil	DEPflow.aL.s1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
DEPOSITION flow to agricultural soil	DEPflow.aL.s2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
DEPOSITION flow to other soil	DEPflow.aL.s3L	[m ³ .s ⁻¹]	c
DEPOSITION flow to natural vegetation	DEPflow.aL.v1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
DEPOSITION flow to agricultural vegetation	DEPflow.aL.v2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
Dry aerosol DEPOSITION rate	DRYDEPaerosol.L	[m.s ⁻¹]	c
Aerosol WASHOUT	AerosolWashout.L	[m.s ⁻¹]	c
Gas WASHOUT	GasWashout.L	[m.s ⁻¹]	c
DEPOSITION VELOCITY aerosol particles	AEROSOLdeprate.L	[m.s ⁻¹]	0,001
Annual PRECIPITATION	RAINrate.L	[mm.yr ⁻¹]	700
Aerosol COLLECTION EFFICIENCY	COLLECTeff.L	[-]	20000
INTERCEPTION of DRY aerosol deposition by NATURAL vegetation	IFDRYaerosol.v1L	[-]	0,01
INTERCEPTION of DRY aerosol deposition by AGRICULTURAL vegetation	IFDRYaerosol.v2L	[-]	0,05
INTERCEPTION of WET aerosol deposition by NATURAL vegetation	IFWETaerosol.v1L	[-]	0,14
INTERCEPTION of WET aerosol deposition by AGRICULTURAL vegetation	IFWETaerosol.v2L	[-]	0,14
INTERCEPTION of WET dissolved washout by natural vegetation	IFWETgas.v1L	[-]	0,14
INTERCEPTION of WET dissolved washout by agricultural vegetation	IFWETgas.v2L	[-]	0,14
LITTER flow natural vegetation	LITTERflow.v1L.s1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
LITTER flow agricultural vegetation	LITTERflow.v2L.s2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
GROWTH RATE natural vegetation	GROWTHrate.v1L	[s ⁻¹]	2,88E-08

GROWTH RATE agricultural vegetation	GROWTHrate.v2L	[s ⁻¹]	1,27E-07
HARVESTING efficiency natural vegetation	HARVESTeff.v1L	[-]	0
HARVESTING efficiency agricultural vegetation	HARVESTeff.v2L	[-]	0,59
TRANSPIRATION flow natural vegetation top layer	TRANSflow.s1L.v1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
TRANSPIRATION flow natural vegetation lower layer	TRANSflow.s1Lo.wL.v1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
TRANSPIRATION flow agricultural vegetation	TRANSflow.s2L.v2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
Water ABSORPTION rate natural vegetation	Q.v1L	[m.s ⁻¹]	8,4E-09
Water ABSORPTION rate agricultural vegetation	Q.v2L	[m.s ⁻¹]	9,32E-09
TSCF natural vegetation	TSCF.v1L	[-]	c
TSCF agricultural vegetation	TSCF.v2L	[-]	c
GAS ABSORPTION flow to wL	GASABSflow.aL.wL	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLATILIZATION flow from wL	VOLATflow.wL.aL	[m ³ .s ⁻¹]	c
PARTIAL MASS TRANSFER COEFFICIENT air side of air/water interface	kaw.air.aL	[m.s ⁻¹]	c
PARTIAL MASS TRANSFER COEFFICIENT water side of air/water interface	kaw.water.wL	[m.s ⁻¹]	c
GAS ABSORPTION flow to natural soil	GASABSflow.aL.s1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLATILIZATION flow from natural soil	VOLATflow.s1L.aL	[m ³ .s ⁻¹]	c
GAS ABSORPTION flow to agricultural soil	GASABSflow.aL.s2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLATILIZATION flow from agricultural soil	VOLATflow.s2L.aL	[m ³ .s ⁻¹]	c
GAS ABSORPTION flow to other soil	GASABSflow.aL.s3L	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLATILIZATION flow from other soil	VOLATflow.s3L.aL	[m ³ .s ⁻¹]	c
PARTIAL MASS TRANSFER COEFFICIENT air side of air/soil interface	kas.air.aL	[m.s ⁻¹]	0,00105
PARTIAL MASS TRANSFER COEFFICIENT soil side of air/soil interface	kas.soil.sL	[m.s ⁻¹]	c
GAS ABSORPTION flow to natural vegetation	GASABSflow.aL.v1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLATILIZATION flow from natural vegetation	VOLATflow.v1L.aL	[m ³ .s ⁻¹]	c
GAS ABSORPTION flow to agricultural vegetation	GASABSflow.aL.v2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLATILIZATION flow from agricultural vegetation	VOLATflow.v2L.aL	[m ³ .s ⁻¹]	c
OVERALL MASS TRANSFER COEFFICIENT air/plant interface natural vegetation	g.v1L	[m.s ⁻¹]	0,001
OVERALL MASS TRANSFER COEFFICIENT air/plant interface agricultural vegetation	g.v2L	[m.s ⁻¹]	0,001
SEDIMENTATION flow to wL sediment	SEDflow.wL.sdL	[m ³ .s ⁻¹]	c
RESUSPENSION flow from freshwater sediment	RESUSPflow.sdL.wL	[m ³ .s ⁻¹]	c
GROSS SEDIMENTATION rate from wL	GROSSEDrate.wL	[m.s ⁻¹]	c
RESUSPENSION rate from wL sediment	RESUSPrate.sdL	[m.s ⁻¹]	c
SETTLING VELOCITY suspended particles	SETTLvelocity.L	[m.s ⁻¹]	0,0000289
Net SEDIMENT ACCUMULATION rate wL	NETsedrate.wL	[m.s ⁻¹]	c
Autochthonous PRODUCTION of suspended matter in wL	PRODsusp.wL	[g.m ⁻² .yr ⁻¹]	10
ADSORPTION flow to wL sediment	ADSORBflow.wL.sdL	[m ³ .s ⁻¹]	c
DESORPTION flow from wL sediment	DESORBflow.sdL	[m ³ .s ⁻¹]	c

PARTIAL MASS TRANSFER COEFFICIENT water side of water/sed interface	.wL		
PARTIAL MASS TRANSFER COEFFICIENT sediment side of water/sed interface	kwsd.water.wL	[m.s ⁻¹]	2,78E-06
	kwsd.sed.sdL	[m.s ⁻¹]	2,78E-08
RUN OFF flow from natural soil top layer	RUNOFFflow.s1L		
	.wL	[m ³ .s ⁻¹]	c
RUN OFF flow from natural soil lower layer	RUNOFFflow.s1l		
	owL.wL	[m ³ .s ⁻¹]	C,
RUN OFF flow from agricultural soil	RUNOFFflow.s2L		
	.wL	[m ³ .s ⁻¹]	c
RUN OFF flow from other soil	RUNOFFflow.s3L		
	.wL	[m ³ .s ⁻¹]	c
EROSION of natural soil	EROSION.s1L	[mm.yr ⁻¹]	See scenario
EROSION of agricultural soil	EROSION.s2L	[mm.yr ⁻¹]	0,03
EROSION of other soil	EROSION.s3L	[mm.yr ⁻¹]	0,03
VOLUME FRACTION of precipitation on natural soil running off to surface water	FRACrun.s1L	[-]	0,05
VOLUME FRACTION of precipitation on agricultural soil running off to surface water	FRACrun.s2L	[-]	0,25
VOLUME FRACTION of precipitation on other soil running off to surface water	FRACrun.s3L	[-]	0,45
REMOVAL FROM SYSTEM			
ESCAPE to stratosphere	kesc.aL	[s ⁻¹]	3,66E-10
DEGRADATION in air	KDEG.aL	[s ⁻¹]	c
Local OH-radical concentration	C.OHrad.aL	[cm ⁻³]	500000
Temperature correction reaction rate air	Tempfactor.aL	[-]	c
DEGRADATION in wL	KDEG.wL	[s ⁻¹]	c
Concentration BACTERIA in wL	BACT.wL	[CFU.mL ⁻¹]	40000
Temperature correction degradation rate water/sed/soil	Tempfactor.wsd		
	sL	[-]	c
DEGRADATION in wL sediment	KDEG.sdL	[s ⁻¹]	c
DEGRADATION in natural soil	KDEG.s1L	[s ⁻¹]	c
DEGRADATION in agricultural soil	KDEG.s2L	[s ⁻¹]	c
DEGRADATION in other soil	KDEG.s3L	[s ⁻¹]	c
DEGRADATION in natural vegetation	KDEG.v1L	[s ⁻¹]	c
DEGRADATION in agricultural vegetation	KDEG.v2L	[s ⁻¹]	c
SEDIMENT BURIAL flow wL sediment	BURIALflow.sdL	[m ³ .s ⁻¹]	c
LEACHING flow from natural soil top layer	LEACHflow.s1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
LEACHING flow from natural soil lower layer	LEACHflow.s1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
LEACHING flow from agricultural soil	LEACHflow.s2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
LEACHING flow from other soil	LEACHflow.s3L	[m ³ .s ⁻¹]	c
VOLUME FRACTION of precipitation infiltrating into natural soil	FRACinf.s1L	[-]	0,45
VOLUME FRACTION of precipitation infiltrating into agricultural soil	FRACinf.s2L	[-]	0,25
VOLUME FRACTION of precipitation infiltrating into other soil	FRACinf.s3L	[-]	0,05
REMOVAL flow below-ground parts of plants from natural soil	ROOTSremoval.s1L	[m ³ .s ⁻¹]	c
REMOVAL flow below-ground parts of plants from agricultural soil	ROOTSremoval.s2L	[m ³ .s ⁻¹]	c
HARVEST flow natural vegetation	HARVEST.v1L	[m ³ .s ⁻¹]	c

Calculations for new soil compartment "lower natural soil"

Table S11: Calculations related to the new soil compartment "lower natural soil" (s1lowL). All calculations were done analogously as in the default model for natural soil unless stated otherwise. .s1L refers to the natural top soil layer, while the endings .s1lowL or .low refer to the lower natural soil compartment. All Symbols are explained in Table S9 and S10.

Variable	Symbol (SimpleBox)	Unit	Calculation or value
ENVIRONMENT			
VOLUME natural soil compartment lower layer	VOLUME.low	[m ³]	=SYSTEMAREA.L*AREAFRAC.s1L*DEPTH.low
Effective DEPTH natural soil compartment (lower layer)	DEPTH.low	[m]	=IF(PENdepth.s1lowL>1;1;IF(PENdepth.s1lowL<0,03;0,03;PENdepth.s1lowL))
PENETRATION DEPTH natural soil	PENdepth.s1lowL	[m]	=(Veff.s1lowL+SQRT(Veff.s1lowL^2+4*KDEG.s1L*Deff.s1lowL))/(2*KDEG.s1L)
Effective ADVECTIVE TRANSPORT in natural soil	Veff.s1lowL	[m ² s ⁻¹]	=(RAINrate.L*FRACinf.s1L)*(FRw.s1lowL/FRACw.s1L)+SOLIDadv.s1lowL*(FRs.s1lowL/FRACs.s1L)
SOLID phase advection velocity natural soil	SOLIDadv.s1lowL	[m ² s ⁻¹]	=0,0002/(365*24*3600)
Effective DIFFUSION coefficient in natural soil	Deff.s1lowL	[m ² s ⁻¹]	=DIFFgas*FRACa.s1L^1,5*(1-FRw.s1lowL-FRs.s1lowL)/FRACa.s1L+DIFFwater*FRACw.s1L^1,5*FRw.s1lowL/FRACw.s1L+SOLIDdiff.s1L*FRs.s1lowL/FRACs.s1L
SOLID phase turbation coefficient natural soil	SOLIDdiff.s1lowL	[m ² s ⁻¹]	=0,00000055/(24*3600)
INTERMEDIA PARTITIONING			
Dimensionless soil/water PARTITION COEFFICIENT natural soil low	Ks1w.lowL	[-]	=FRACa.s1L*Kh.L+FRACw.s1L+FRACs.s1L*Kp.s1lowL*RHOsolid/1000
FRACTION of chemical in water phase natural soil low	FRw.s1lowL	[-]	=FRACw.s1L/(FRACa.s1L*Kh.L+FRACw.s1L+FRACs.s1L*Kp.s1lowL*RHOsolid/1000)
FRACTION of chemical in solid phase natural soil low	FRs.s1lowL	[-]	=FRACs.s1L/(FRACa.s1L*Kh.L/(Kp.s1lowL*RHOsolid/1000)+FRACw.s1L/(Kp.s1lowL*RHOsolid/1000)+FRACs.s1L)

Soil/water PARTITION COEFFICIENT natural soil low	Kp.s1lowL	[L kg ⁻¹]	=Kp*(1000/RHOsolid)*(CORG.s1lowL/CORG)
Mass FRACTION organic carbon natural soil low	CORG.s1lowL	[-]	0.005
INTERMEDIA TRANSFER			
TRANSPIRATION flow natural vegetation	TRANSflow.s1lowL.v1L	[m ³ s ⁻¹]	=(Q.v1L*TSCF.v1L/Ks1w.lowL)*(SYSTEMAREA.L*AREA FRAC.s1L)
^a RUN OFF flow from natural soil lower layer	RUNOFFflow.s1lowL.WI	[m ³ s ⁻¹]	=(RAINrate.L*FRACrun.s1L/Ks1w.lowL)*SYSTEMAREA. L*AREAFRAC.s1L
LEACHING flow from natural soil low	LEACHflow.s1lowL	[m ³ s ⁻¹]	=FRACinf.s1L*RAINrate.L/Ks1w.lowL*SYSTEMAREA.L* AREAFRAC.s1L

^aerosion was taken out from the calculation

Flows for new soil compartment "lower natural soil"

Table S12: Flows in steady state computation related to the new soil compartment "lower natural soil" (s1lowL).

From	To	Calculation	comment
s1lowL	Leaching	=LEACHflow.s1lowL	
s1lowL	Removal	None	because =0 in natural soils (default)
s1lowL	Degradation	=Volume.low*KDEG.s1L	
s1lowL	Local air (aL)	None	No evaporation from lower soil layer
s1lowL	Local freshwater (wL)	=RUNOFFflow.s1lowL.wL	
s1lowL	Local vegetation (v1L)	=TRANSflow.s1lowL.v1L	
s1L	s1lowL	=LEACHflow.s1L	Leaching from top soil was directed into the lower soil compartment

Testing the applicability domain for surfactants in SimpleBox (C_w vs CMC)

After running all the scenarios, it was tested whether the predicted aqueous concentration (C_w) in soil pore water in top and lower natural soil and fresh water were below the critical micelle concentration (CMC) of the surfactants. Only like this the assumption of linear sorption to soil as used in SimpleBox is valid also for surfactants. Table S13 summarizes the ratio of C_w/CMC for all the scenarios.

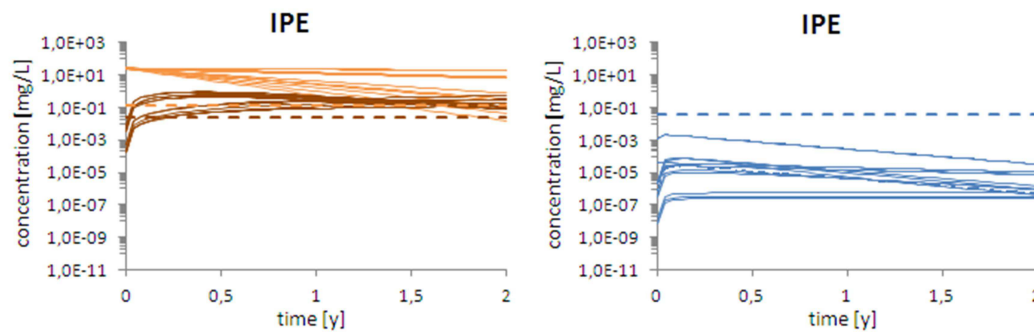
Table S13: Ratio of aqueous concentration (C_w) and critical micelle concentration (CMC) in the pore water of top (s1L) and lower (s1lowL) natural soil and in fresh water (wL), listed as C_w/CMC for all scenarios^c.

chemical ^a	CORG.s1L ^b	low erosion (scenario 1-3)			high erosion (scenario 4-6)			high erosion, small fresh water volume (scenario 7)			High erosion, small and CORG- rich fresh water (Scenario 8)		
		s1L	s1lowL	wL	s1L	s1lowL	wL	s1L	s1lowL	wL	s1L	s1lowL	wL
IPE (low K_{oc})	3%	1,75E+00	2,12E-01	3,77E-06	1,75E+00	1,93E-01	1,23E-05						
	7%	9,60E-01	1,45E-01	2,29E-06	9,59E-01	1,28E-01	1,16E-05						
	10%	6,61E-01	1,11E-01	1,65E-06	6,60E-01	9,64E-02	1,13E-05	6,60E-01	9,64E-02	3,44E-04	6,60E-01	9,64E-02	3,44E-04
IPE (high K_{oc})	3%	2,97E-02	2,37E-03	8,82E-08	2,96E-02	1,43E-03	4,13E-06						
	7%	1,58E-02	1,28E-03	5,35E-08	1,57E-02	7,72E-04	4,12E-06						
	10%	1,07E-02	8,79E-04	4,07E-08	1,07E-02	5,28E-04	4,12E-06	1,07E-02	5,28E-04	6,23E-06	1,07E-02	5,28E-04	6,20E-06
SOS	3%	6,11E-03	8,48E-04	6,50E-09	6,10E-03	8,39E-04	8,30E-09						
	7%	4,16E-03	6,43E-04	5,11E-09	4,15E-03	6,36E-04	6,95E-09						
	10%	3,15E-03	5,16E-04	4,30E-09	3,15E-03	5,10E-04	6,34E-09	3,15E-03	5,10E-04	1,00E-06			
SDS	3%	5,18E-04	8,31E-05	7,74E-10	5,18E-04	8,21E-05	1,49E-09						

Bijlage 3: Additional results concerning the PEC calculation with SimpleBox

PEC for IPE showing all scenarios as estimated by SimpleBox

In the manuscript, some scenarios for IPE (Isotridecyl polyglycol ether) had been excluded as they were outside the applicability domain. The figures here show the PEC for all scenarios, also those that were excluded in the manuscript.



Bijlage 4: Influence of water use during fire fighting on fate of chemicals

Approach

The water used to extinguish a fire was converted to a rain rate. Subsequently, the scenario 8 was recalculated using this new rain rate, and the PEC at day 1 were compared to the PEC obtained with the default method of scenario 8. This approach assumes that all the used water infiltrates into the soil and nothing is evaporated and thus reflects a worst case scenario.

Firesorb and One Seven

Twenty litres of pure Firesorb is sufficient to cover 1000m² if used as 1% additive (see Table 1), which equals 0.02L Firesorb/m². The corresponding water usage equals 1.98L/m² = 0.00198m³/m², which translates to a rain rate of 0.00198m/day=1.98mm/d. A similar water use was found for One Seven, where 1.43L of water mixed with the formulated product (0.3%) results in a water use of 1.425L/m² which translates to a rain rate of 1.4mm/d. Both water usage rates were comparable to the default rain rate of 1.92mm/d assumed in SimpleBox.

FireAde2000

Ten litres of additive and water mixture is used for 1m² (see Table 1) which corresponds to a water usage of 9.95L/m² = 0.00995 m³/m² and translates to a rain rate of 0.00995m/d = 9.95mm/d = 3631.75mm/y if it is assumed that the fire is extinguished within 1d. Scenario 8 was recalculated for all individual substances using this new rain rate. Table S12 lists the ratio between the new obtained PECs and the original PECs of scenario 8.

Table S14: Ratio of obtained PEC for scenario 8 using a rain rate=3631.75mm/y at day 1 (PEC_{new}(t=1d)) and the PEC for scenario using default rain rate at day 1 (PEC_{def}(t=1d)), i.e. PEC_{new}(t=1d) / PEC_{def}(t=1d).

		MDP	SOS	SDS	PEG	
					lowK _{oc}	high K _{oc}
Top soil	mg/kg(w)	0,91	0,96	0,99	0,97	1,00
porewater	mg/L	0,90	0,96	0,99	0,97	1,07
solid	mg/kg(d)	0,92	0,96	0,99	0,97	1,00
lower soil	mg/kg(w)	4,81	1,26	1,79	3,90	4,89
porewater	mg/L	4,40	1,01	1,08	2,65	2,70
solid	mg/kg(d)	9,00	2,02	2,16	5,29	5,03
Fresh water	mg/L	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Susp.mat	mg/kg	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
dissolved	mg/L	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Sediment	mg/kg(w)	8,33E-05	7,41E-05	4,96E-05	5,77E-05	6,58E-05

References

1. ECHA, *Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose (concentration) - response for environment*. 2012: Helsinki, Finland.
2. Staples, C.A., R.J. Boatman, and M.L. Cano, *Ethylene glycol ethers: an environmental risk assessment*. Chemosphere, 1998. **36**(7): p. 1585-1613.
3. Garcia, M.T., et al., *Fate and effects of amphoteric surfactants in the aquatic environment*. Environment International, 2008. **34**(7): p. 1001-1005.
4. Vonlanthen, S., M. Brown, and A. Turner, *Toxicity of the amphoteric surfactant, cocamidopropyl betaine, to the marine macroalga, Ulva lactuca*. Ecotoxicology, 2011. **20**(1): p. 202-207.
5. Seeland, A., et al., *Acute and chronic toxicity of benzotriazoles to aquatic organisms*. Environmental Science and Pollution Research, 2012. **19**(5): p. 1781-1790.

ontwikkeling+beheer natuurkwaliteit

o+bn

Het Kennisnetwerk Ontwikkeling Beheer Natuurkwaliteit:

- is een onafhankelijk en innovatief platform waarin beheer, beleid en wetenschap op het gebied van natuurherstel en -beheer samenwerken;
- ontwikkelt en verspreidt kennis met als doel het structureel herstel en beheer van natuurkwaliteit.