

Factsheet – Biociden

Tolyfluanide

Dit Factsheet is onderdeel van een onderdeel van een serie factsheets over biociden.
Alle factsheets zijn beschikbaar op www.kiwk.nl

INHOUDSOPGAVE

Beknopte Samenvatting	2
1. Inleiding.....	2
2. Wettelijke Kaders	3
3. Eigenschappen en Analysemethoden.....	4
4. Concentraties in Milieu en Risicogrenzen.....	6
5. Risico's en Kansen	9
6. Colofon	12

BEKNOPTE SAMENVATTING

- Tolyfluanide is een stof met een biocidale werking tegen schimmels
- In Nederland zijn er sinds 2018 geen toegelaten biocide middelen meer op basis van tolyfluanide
- Binnen Europa is tolyfluanide echter wel goedgekeurd voor toepassing in filmconservering en voor aangroeiwerende middelen voor schepen op zout water. De goedkeuring voor toepassing in houtconservering is in september 2021 verlopen. Die toepassing is nu dus binnen de Europese Unie verboden.
- Recent gemeten concentraties in water zijn lager dan de milieu-, gezondheidskundige- of signaleringswaarden en veelal onder de rapportagegrens.
- Tolyfluanide wordt omgezet naar DMS en DMST. Hoewel DMST nog steeds biologisch actief is, is het zo veel minder giftig dan de moederstof dat het niet als milieurisico aangemerkt wordt. Daarentegen kan het niet-giftige DMS onder bepaalde omstandigheden in de drinkwaterzuivering omgezet worden naar het kankerverwekkende NDMA.

1. INLEIDING

Tolyfluanide is vooral effectief tegen schimmels. Vanaf 2018 zijn er in Nederland geen toegelaten biocide middelen meer met deze werkzame stof. In dat jaar verliep de Nederlandse toelating van een filmconserveringsmiddel op basis van deze werkzame stof. De meest recente Nederlandse toegelaten toepassing van tolyfluanide in een houtverduurzamingsmiddel voor het preventief behandelen van hout tegen houtaantastende en houtverkleurende schimmels is in 2000 niet meer verlengd. Import en toepassing van met tolyfluanide behandeld hout is sinds september 2021 niet meer toegestaan in Nederland. In de periode tot 2008 zijn er ook enkele gewasbeschermingsmiddelen op basis van tolyfluanide in Nederland toegelaten geweest.

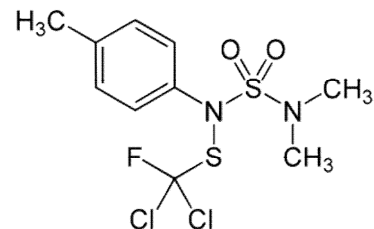
IUPAC Naam: *N*-[dichloro(fluoro)methyl]sulfanyl-*N*-(dimethylsulfamoyl)-4-methylaniline

Synoniemen: Euparen M, Dichlofluanid-methyl, Tolyfluanid

CAS nummer : 731-27-1

Moleculair gewicht: g/mol 347,24

Molecuulformule: C₁₀H₁₃Cl₂FN₂O₂S₂



2. WETTELIJKE KADERS

Tolyfluanide is onder de Biocidenverordening goedgekeurd als werkzame stof in biocide middelen in twee productsoorten (Product Types: PT). Dit betreft filmconserveringsmiddelen (PT7), en aangroeiwerende middelen (PT21). Voor deze laatste categorie geldt dat tolyfluanide niet als aangroeiwerend middel op zoetwaterschepen gebruikt mag worden (Bron: [goedkeuringsbesluit EC](#)). Filmconserveringsmiddelen zijn producten voor conservering van films en beschermingslagen om aantasting door bacteriën of algengroei tegen te gaan ter bescherming van de oorspronkelijke eigenschappen van het oppervlak van materialen of voorwerpen zoals verf, plastic, dichtingsproducten, zelfklevende wandbekleding, bindmiddelen, papier en kunstwerken. Tot september 2021 was het ook toegestaan om tolyfluanide in Europa te gebruiken voor houtconservering (PT8). Biocide middelen met tolyfluanide hebben voor toepassingen in Nederland een toelating nodig van het College voor de toelating van gewasbeschermingsmiddelen en biociden ([CTGB](#)). Op dit moment zijn er in Nederland geen biocidemiddelen met de werkzame stof tolyfluanide toegelaten. Import van zogenoemde behandelde voorwerpen met tolyfluanide is voor PT7 en PT21 wel toegestaan, omdat de werkzame stof Europees voor deze toepassingen is goedgekeurd.

Omdat er een Europese goedkeuring voor toepassing van tolyfluanide als werkzame stof in filmconserveringsmiddelen en aangroeiwerende middelen (antifouling) is, is een toekomstige een nieuwe toelating van biociden op basis van deze stof in Nederland niet uitgesloten (bron: CTGB).

Er zijn voorwaarden verbonden aan het gebruik van tolyfluanide in producten voor filmconservering en antifouling. Dit gaat om voorwaarden met aandacht voor blootstellingen en risico's (inclusief afbraakproducten) en maatregelen om risico's te

beperken. Daarnaast gaat het om voorwaarden rond doeltreffendheid van het product, en etikettering en/of veiligheidsinformatiebladen van de producten waar het voldoen aan de voorwaarden op vermeld staat. Elk producttype heeft eigen voorwaarden. Deze staan in de goedkeuringsbesluiten van de EC voor [PT7](#) en [PT21](#).

Tolyfluanide is momenteel niet goedgekeurd in Nederland als werkzame stof in gewasbeschermingsmiddelen, diergeneesmiddelen of humane geneesmiddelen. Tolyfluanide is als fungicide in gewasbeschermingsmiddelen vanaf 2008 niet meer in Nederland toegelaten en heeft ook geen [Europese goedkeuring](#) meer voor gewasbeschermingsmiddelen. Dit komt vooral door potentieel giftige afbraakproducten, hierover staat verderop in deze factsheet meer informatie.

3. EIGENSCHAPPEN EN ANALYSEMETHODEN

3.1 Fysisch-chemische eigenschappen

In Tabel 1 staan een aantal eigenschappen van tolyfluanide. Deze fysisch-chemische eigenschappen bepalen het gedrag in het milieu.

Tabel 1. Relevante fysisch-chemische eigenschappen van tolyfluanide en informatie over gedrag in het milieu. Bron: [EU Beoordelingsrapport](#).

Eigenschap	Waarde
Oplosbaarheid in water [mg/L]	1,0 (bij 20°C)
Dampspanning [Pa]	0,0002 (bij 20°C)
Relatieve vluchtigheid (Henry-coëfficiënt [$\text{Pa m}^3/\text{mol}$])	0,066
Octanol/water partiticoëfficiënt (logKow)	3,9 (bij 20°C)
Bodem-adsorptiecoëfficiënt (logKoc [L/kg])	3,35
Bioconcentratiefactor BCF [L/kg]	74
Biodegradeerbaarheid	Snel, maar afbraakproducten niet

3.2 Gedrag in de waterketen en zuivering

Tolyfluanide is matig oplosbaar. Tolyfluanide is slechts in kleine mate vluchtig, en verdampt bijna niet. Dit is af te leiden van de Relatieve vluchtigheid en dampspanning in Tabel 1. Als tolyfluanide in oppervlaktewater terecht komt is er op basis van de bodem adsorptie coëfficiënt logKoc een potentieel om te binden aan sediment maar in de praktijk wordt dit niet gevonden. Tolyfluanide blijft ook niet lang aanwezig in het milieu. Via hydrolyse, waarbij water bindingen verbreekt, wordt de helft van de aanwezige concentratie ('halfwaarde tijd') afgebroken in 7,2 uur (bij 20 °C) en

hierdoor is de stof binnen een etmaal nagenoeg afgebroken (Bron: [EU Beoordelingsrapport](#)). Dit proces is veel sneller dan via fotolyse, waarbij licht bindingen verbreekt.

Bij afbraak van tolylfluanide ontstaan er afbraakproducten die persistent tot zeer persistent zijn. Dit zijn N,N-Dimethyl-N'-p-tolylsulphamide (DMST, CAS nummer 66840-71-9) en N,N-dimethylsulfamide (DMS, CAS nummer 3984-14-3). DMST heeft een halfwaarde tijd van 48 dagen (bij 12 °C). Uit DMST vormt zich snel DMS en dit heeft een halfwaarde tijd van >1896 dagen (bij 12 °C). Uit Tolylfluanide ontstaat mogelijk 78% DMS. (Bron: [EU Beoordelingsrapport](#)). Tolylfluanide is niet de enige verbinding die DMS als afbraakproduct heeft. Ook voor het in Nederland niet toegelaten [dichlofluanide](#) geldt dit.

Op basis van de BCF-waarde van 74 l/kg hoopt tolylfluanide zich licht op in vis. DMST en DMS lijken geen potentieel te hebben voor bioconcentratie wegens hun hydrofiele eigenschappen en lage logKow-waarden (DMST oplosbaarheid 677 mg/l en logKow 1,99, DMS: oplosbaarheid 140.000 mg/L en logKow -0,8 bij pH 7 bij 20°C) (Bron: [EU Beoordelingsrapport](#)).

Voor de zuivering is het belangrijk dat tolylfluanide waarschijnlijk via oxidatie, dat zuurstofverbindingen in het molecuul verbreekt, kan worden afgebroken. Verwijdering via filtratie over actieve kool is waarschijnlijk mogelijk, al zal relatief snel doorbraak (altnog loslaten van de stof van de actieve kool) optreden vanwege de aanwezige chloor- en fluoride-atomen die een sterke hechting in de weg staan. Voor DMST geldt de verwachting dat, gezien de eigenschappen, adsorptie op actieve kool kan optreden, maar de capaciteit zal niet heel hoog zijn vanwege de polariteit van dit molecuul. Met ozon zal deze stof nauwelijks reageren. In geavanceerde oxidatieprocessen kan de ringstructuur worden geopend, en daarmee wordt DMST als stof verwijderd. Met behulp van membranen is deze stof ook te verwijderen. DMS is een heel kleine en polaire stof, wat betekent dat die nauwelijks zal adsorberen aan actieve kool. Deze verbinding is niet gevoelig voor fotolyse. De stof wordt ook nauwelijks biologisch omgezet (bijvoorbeeld in afvalwaterbehandeling voor slechts 0,09 %). Alleen membranen met hele kleine poriën kunnen deze stof ook verwijderen. [DMS](#) kan wel reageren met ozon. Bij [ozonatie](#) in de drinkwaterzuivering kan DMS verder omgevormd worden naar het [giftige](#) N-nitrosodimethylamine (NDMA). Een maximum van 32%

omzetting wordt aangehouden voor het berekenen van de potentiële hoeveelheid te vormen NDMA ([EU Beoordelingsrapport](#)).

3.3 Analysemethoden

Tolyfluanide wordt gemeten met een rapportagegrens van 0,002 µg/L (bron: [waterkwaliteitsportaal](#)). Deze stof staat niet geregistreerd in de stoffendatabase (stoffendatabase KWR, niet openbaar). DMST (rapportagegrens 0,5-0,02 µg/L) en DMS (rapportagegrens 0,5 µg/L) staan daar wel in. Onder de rapportagegrens is het zeer onzeker of de concentratie goed wordt gemeten. Daarom worden concentraties lager dan deze grens over het algemeen gerapporteerd als 'kleiner dan de rapportagegrens'.

4. CONCENTRATIES IN MILIEU EN RISICOGRENZEN

4.1 Bronnen en gemeten en/of berekende concentraties in het milieu

Er zijn momenteel geen toegelaten biociden middelen in Nederland op basis van tolyfluanide. Het kan wel zijn dat er in Nederland illegale middelen op basis van deze stof worden toegepast. Daarnaast zullen er in Nederland nog met tolyfluanide behandeld hout en film/beschermlagen aanwezig zijn, waaruit deze stof kan uitloggen. Dit materiaal kan in het verleden zijn behandeld of geïmporteerd uit het buitenland. In het buitenland kunnen er wel legaal biociden op basis van tolyfluanide worden toegepast voor conservering van filmlagen en tot in 2021 voor de conservering van hout. Ook zou tolyfluanide in het water kunnen komen door toepassing als antifouling op schepen. Dit mag alleen op schepen die alleen in zout water varen, maar het kan illegaal zijn toegepast op andere schepen.

Voor het bepalen van concentraties in het milieu zijn verschillende bronnen beschikbaar. De [Watson database](#) bevat metingen in influent en effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's). De [Atlas Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater](#) bevat verwerkte meetdata, specifiek voor bestrijdingsmiddelen. Het [Waterkwaliteitsportaal](#) bevat gegevens voor de Kaderrichtlijn Water (KRW) en waterkwaliteitsgegevens van oppervlaktewaterbeheerders, die jaarlijks worden verzameld in het kader van de Landelijke Enquête Waterkwaliteit. Daarmee is het mogelijk om een consistent beeld te presenteren van de Nederlandse waterkwaliteit. Voor drinkwater (vóór behandeling en gedistribueerd) wordt kwaliteit gemeten door de drinkwaterbedrijven en dit wordt verzameld in de database REWAB (niet openbaar). De Nederlandse rivieren Maas en Rijn zijn een bron voor drinkwater, deze data wordt

verzameld door de RIWA in de databases van RIWA-Rijn en RIWA-Maas (niet openbaar). In Tabel 2 staan de gegevens uit deze bronnen tegen elkaar uitgezet. Metingen onder de rapportagegrens worden hierbij meegenomen als nul, wat een lichte onderschatting geeft.

Tabel 2. Vergelijking van concentraties tolylfluanide per type water. RG is rapportagegrens.

Type water	Gemiddelde concentratie (µg/L)	Concentratie rond de hoogste 10% metingen (µg/L)
RWZI (Watson database) (RG onbekend)	0,0035	< RG
Oppervlaktewater landelijk (Waterkwaliteitsportaal) RG 0,002- 0,1(µg/L)	< RG	< RG
Grondwater landelijk (Waterkwaliteitsportaal) RG 0,005-0,12 (µg/L)	< RG	< RG
Oppervlaktewaterbronnen voor drinkwater (Maas, Rijn, RIWA) RG 0,01 (µg/L)	< RG	< RG
Grondwaterbronnen voor drinkwater (REWAB)	Geen metingen	Geen metingen
Gedistribueerd Drinkwater	Geen metingen	Geen metingen

Het afbraakproduct van tolylfluanide, DMS, wordt ook gemeten. In de Watson database is de concentratie gemiddeld 0,08 µg/L, in het oppervlaktewater van het [waterkwaliteitsportaal](#) (2018) is dit 0,06 µg/L. In grondwater van het [Waterkwaliteitsportaal](#) (2016-2019) is het ook 0,06 µg/L. In ruw grondwater bedoeld voor drinkwaterproductie is de concentratie gemiddeld 0,054 in 2018 (RG 0,001-0,002 µg/L)

Voor DMST wordt in de Watson database in alle metingen onder de RG gemeten, en in het [waterkwaliteitsportaal](#) oppervlaktewater 0,0001 µg/L. Deze lage waarde komt omdat maar in 23 van de 2104 locaties boven de rapportagegrens wordt gemeten. In de data van het [waterkwaliteitsportaal](#) voor grondwater (2006-2018) is het gemiddelde 0,007 µg/L. Dit komt vooral door enkele hoge waarden (tot 6 µg/L) in 2016.

De gemiddelde concentratie DMS is hoger dan die van tolylfluanide zelf. Metingen aan tolylfluanide alleen geven niet het complete beeld van de concentratie die in het milieu komt, door de afbraak tot DMS en DMST.

4.2 Risicogrenzen

Milieurisicogrenzen In Nederland is de officieel vastgestelde milieu waterkwaliteitsnorm voor tolylfluanide een MTR (Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, voor meer informatie zie website RIVM) van 0,5 µg/L (Tabel 3). De Europese PNEC ('Predicted No Effect Concentration', oftewel de concentratie van een stof waar beneden geen nadelige effecten voor een ecosysteem worden gemeten) ligt echter onder deze MTR-waarde. (0,265 µg/L). Aangezien de precieze onderbouwing van de MTR niet te achter halen is, en deze boven de Europese PNEC ligt, wordt in deze factsheet de Europese PNEC waarde gebruikt om milieurisico's te bepalen. De afbraakproducten DMST en DMS zijn minder toxisch dan tolylfluanide, met respectievelijk een PNEC van 0,14 mg/L en 10 mg/L ([Europees beoordelingsrapport voor tolylfluanide](#)), en worden daarom niet relevant geacht voor milieurisico's. NDMA wordt vervolgens weer gevormd onder ozonatie van DMS. Omdat dit voornamelijk relevant is in drinkwaterproductie, komt NDMA via deze route niet of nauwelijks in oppervlaktewater terecht, en er is om deze reden geen milieurisicogrens afgeleid.

Humane risicogrenzen Voor drinkwater geldt er een signaleringswaarde van 0,1 µg/L voor pesticiden ([Drinkwaterbesluit, bijlage A, Tabel II](#)). De drinkwatersignaleringswaarde ligt voor tolylfluanide aanzienlijk lager dan de indicatieve drinkwaterrichtwaarde die een veilige inname aangeeft (Tabel 3). Het afbraakproduct DMS zelf is niet bijzonder giftig. Echter, bij ozonatie in de drinkwaterzuivering kan dit verder omgevormd worden naar het wel potentieel schadelijke N-nitrosodimethylamine (NDMA), een kankerverwekkende stof. De gezondheidkundige richtwaarde voor NDMA is 0,1 µg/l ([bron: WHO](#)). NDMA wordt tussen 2012 en 2018 niet boven de rapportagegrens (0,001-0,002 µg/l) aangetroffen in water bestemd voor distributie als drinkwater.

Tabel 3: Overzicht van alle waarden (normen, signaleringswaarden, gidswaarden) die voor tolylfluanide zijn afgeleid voor verschillende compartimenten.

Compartiment	Eindpunt	Waarde (µg/L)	Bron
Drinkwater (humaan)	Indicatieve drinkwaterrichtwaarde ¹	350	Europees beoordelingsrapport voor tolylfluanide
Drinkwater (humaan)	Drinkwatersignaleringswaarde	0,1	Drinkwaterbesluit
Zoetwater (milieu)	PNEC	0,265	Europees beoordelingsrapport voor tolylfluanide
Zoetwater (milieu)	JG-MKN	-	-
Zoetwater (milieu)	Indicatieve MTR	0,5	RIVM

¹Berekend als 10% van een ADI (Acceptable Daily Intake) van 0,1 mg/kg lw/dag met daarbij de aanname dat een persoon 2 L water per dag drinkt, een gewicht van 70 kg heeft en drinkwater 10% van de totale inname zal zijn.

5. RISICO'S EN KANSEN

5.1 Kennisleemtes

Hoewel tolylfluanide veel is bestudeerd, bestaan er nog steeds een aantal kennisleemtes. Het is de vraag hoeveel van het tolylfluanide in grond- en oppervlaktewater en RWZI wordt omgezet in DMS, dat weer een schadelijk bijproduct (NDMA) kan vormen tijdens drinkwaterzuivering bij met name ozonatie. Ook is niet in alle omstandigheden duidelijk hoeveel DMST er wordt gevormd.

Met betrekking tot het landelijk meetnetwerk, is het aantal metingen van tolylfluanide over de tijd (en dus het meetnetwerk) toegenomen. Een opvallend hiaat dat bestaat in de ruimtelijke metingen is te zien voor een aantal waterschappen, zoals Noorderzijlvest, Hunze en Aa's, Hollands Noorderkwartier, en Limburg. Uitbreiden van de meetlocaties is nu niet dringend, vanwege de constante lage gemeten waarden.

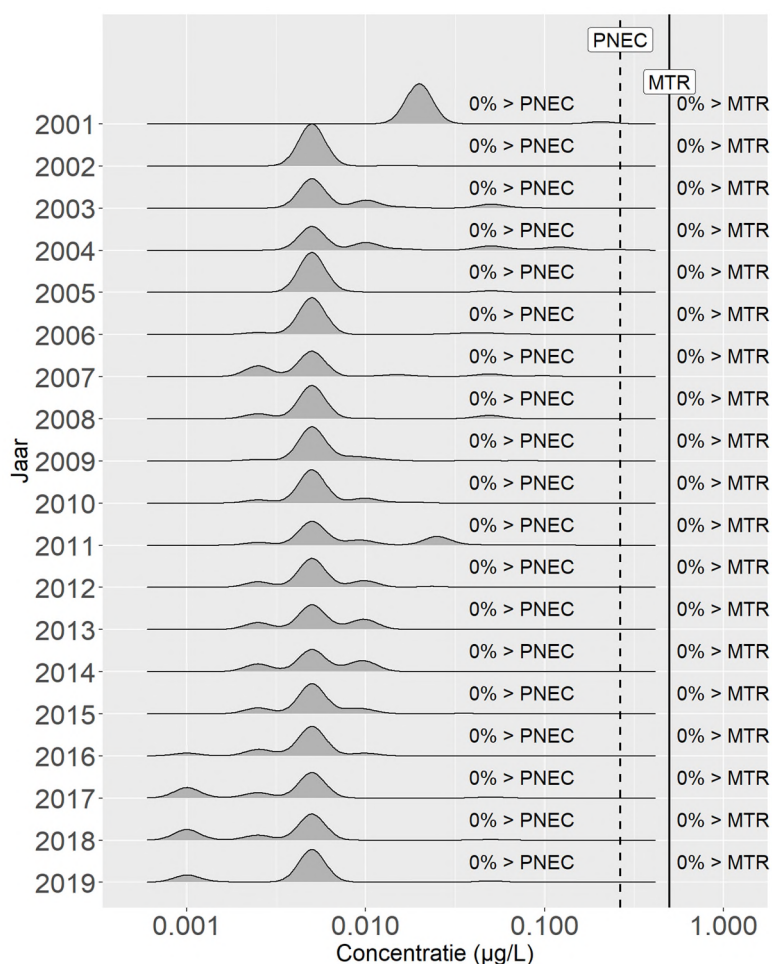
5.2 Risico's en kansen met betrekking tot de waterketen

Humane risico's In de risicobeoordeling voor drinkwaterbronnen is er reden tot zorg als de maximale concentratie meer dan 10% van de drinkwaterrichtwaarde is ([Schriks et al, 2010](#)). Dat zou een waarde zijn van 35 µg/L, dat wordt niet gemeten voor tolylfluanide. Het zou relevanter kunnen zijn om op de drinkwaterwinlocaties het

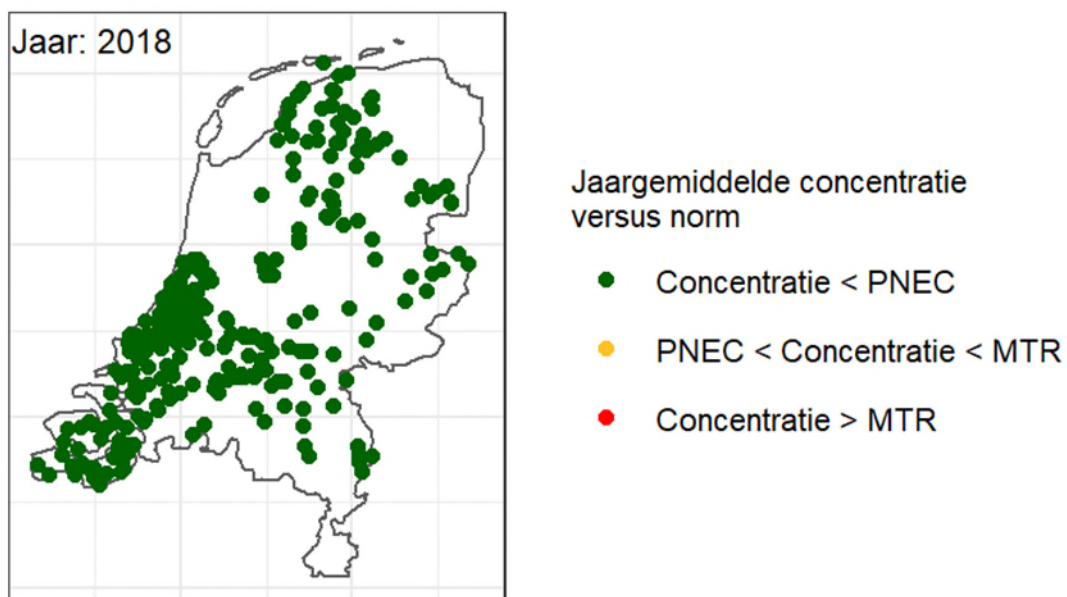
afbraakproduct DMS te meten omdat dit in de drinkwaterzuivering omgezet kan worden tot het giftige NDMA.

Milieurisico's De PNEC wordt in de periode van 2001 – 2019 nooit overschreden door de jaargemiddelde concentratie van tolylfluanide (Figuur 1), wat aanduidt dat er geen milieurisico's zijn geweest in die periode. Hierbij moet opgemerkt worden dat er tussen 2001 en 2005 aanzienlijk minder metingen gedaan werden dan in de periode daarna, terwijl er in die periode nog wel een toelating was als gewasbeschermingsmiddel (zie Inleiding).

Landelijk gezien lijken er geen ruimtelijke verschillen te zijn, in 2018 zijn er geen locaties met een jaargemiddelde concentratie boven de laagste norm (hier de PNEC) (Figuur 2).



Figuur 1. Dichtheidsplot van de jaargemiddelde concentraties tolylfluanide, op logaritmische schaal, uit de periode 2001 – 2019 uit de atlas bestrijdingsmiddelen. De hoogte van de curve geeft een maat van het aantal waarnemingen. De verticale doorgetrokken lijn geeft de MTR aan (0,5 µg/L); de verticale stippellijn geeft de PNEC aan (0,265 µg/L).



Figuur 2. Jaargemiddelde metingen van tolylfluamide in Nederland in 2018 op locaties uit de atlas bestrijdingsmiddelen. Op groene locaties is de jaargemiddelde concentratie van tolylfluamide beneden de PNEC van 0,265 µg/L; op gele locaties is de jaargemiddelde concentratie groter dan de PNEC en kleiner dan de MTR van 0,5 µg/L (komt niet voor in 2018); op rode locaties overschrijdt de jaargemiddelde concentratie de MTR (komt niet voor in 2018).

Handelingsperspectief

Omdat er momenteel in Nederland geen toegelaten biocide middelen zijn op basis van tolylfluanide is handhaving op de juiste toepassing niet relevant. Tolylfluanide komt momenteel naar verwachting in Nederland in het milieu door uitloging uit filmlagen en bestaande toepassingen van behandeld hout. De afbraakproducten worden via rivieren aangevoerd vanuit het buitenland. Het is wel een optie om de juiste afvoer van behandeld hout via milieustraat (particulieren) en afvalverwerkers (bedrijven) te bevorderen. Als er aanwijzingen zijn voor illegaal gebruik van biociden op basis van tolylfluanide is ingrijpen uiteraard wel belangrijk. De gemeten concentraties zijn laag. De gezondheidkundige- en milieurelevantie van tolylfluanide lijkt daardoor op dit moment ook laag.

Mochten er nieuwe toelatingen komen, dan kan de hoeveelheid tolylfluanide weer toenemen. Een deel van het aanwezige tolylfluanide wordt omgezet naar DMST en het persistentere DMS. Het is dan aan te bevelen om ook DMS te monitoren, vooral op plekken die bronnen voor drinkwaterproductie zijn omdat uit DMS onder bepaalde omstandigheden in de drinkwaterzuivering het giftige NDMA gevormd kan worden. Ook het afbraakproduct DMST is dan relevant om te monitoren omdat dit giftig is.

6. COLOFON

Deze notitie is opgesteld in het kader van het project Ketenverkenner van de Kennisimpuls Waterkwaliteit. In de Kennisimpuls werken Rijk, provincies, waterschappen, drinkwaterbedrijven en kennisinstututen aan meer inzicht in de kwaliteit van het grond- en oppervlaktewater en de factoren die deze kwaliteit beïnvloeden. Daarmee kunnen waterbeheerders en andere partijen de juiste maatregelen nemen om de waterkwaliteit te verbeteren en de biodiversiteit te vergroten.

In het programma brengen partijen bestaande en nieuwe kennis bijeen, en maken ze deze kennis (beter) toepasbaar voor de praktijk. Hiermee verstevigen ze de basis onder het waterkwaliteitsbeleid. Het programma is gestart in 2018 en duurt vier jaar. Het wordt gefinancierd door het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, STOWA, waterschappen, provincies en drinkwaterbedrijven.

Kennisimpuls Waterkwaliteit. Beter weten wat er speelt en wat er kan.

Auteurs

Tessa Pronk (KWR), Joke Wezenbeek (RIVM), Ivo Roessink (WEnR), Sanne van den Berg (WEnR), Bas Buddendorf (WEnR), Thomas ter Laak (KWR).

Versie: 28 januari 2022