



PFAS in gewasbeschermingsmiddelen en biociden

5.1.2.e

16 december 2024

ctgb



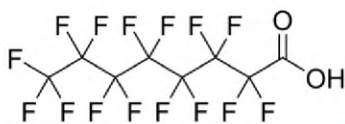
Opbouw

- Introductie en context
- PFAS in gewasbeschermingsmiddelen (gbm) en biociden
- Beoordelingskader
 - persistentie
 - metabolieten
 - grondwater
- TFA
- Lopende Europese processen

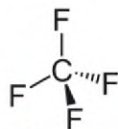


PFAS 101

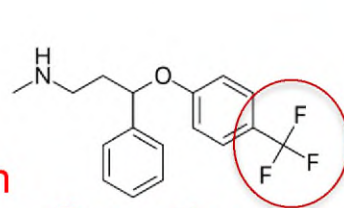
- Poly- en perfluoralkylstoffen: stoffen met tenminste één volledig gefluorideerde methylgroep ($-\text{CF}_3$) of methyleengroep ($-\text{CF}_2-$), met een paar uitzonderingen.



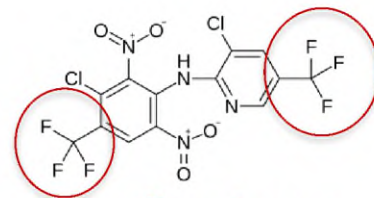
PFOA



Tetrafluormethaan
(freon 14)



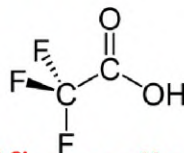
fluoxetine
(prozac)



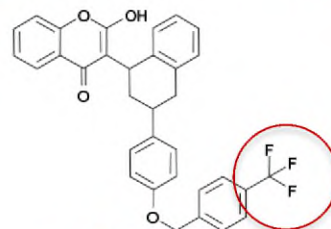
fluazinam



PFOS



trifluorazijnzuur
(TFA)



flocoumafen

ctgb



Restrictievoorstel onder REACH

- Grootste zorgpunt: persistentie van PFAS en/of hun afbraakproducten
- Restrictievoorstel DE, NL, SE, NO, DK: voorstel voor verbod op productie, verkoop en gebruik
- Ligt voor bij RAC en SEAC



ANNEX XV RESTRICTION REPORT

PROPOSAL FOR A RESTRICTION

SUBSTANCE NAME(S): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)

IUPAC NAME(S): n.a.

EC NUMBER(S): n.a.

CAS NUMBER(S): n.a.

CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTERS:

BAuA

Federal Institute for Occupational Safety and Health
Division 5 - Federal Office for Chemicals
Friedrich-Henkel-Weg 1-25
D-44149 Dortmund, Germany

Bureau REACH, National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Antonie van Leeuwenhoeklaan 9
3721 MA Bilthoven, The Netherlands

Swedish Chemicals Agency (KEMI)
PO Box 2,
SE-172 13 Sundbyberg, Sweden

Norwegian Environment Agency
P.O. Box 5672 Torgarden
N-7485 Trondheim, Norway

The Danish Environmental Protection Agency
Tolderundsvej 5
5000 Odense C, Denmark

ctgb



Derogatie voor gbm, bp en mp

- Onderbouwing: deze werkzame stoffen worden gereguleerd onder EU kaders met een uitgebreide beoordeling en goedkeuringsprocedure
- Alleen voor werkzame stoffen, niet voor co-formulanten, verpakkingen etc.



Aanbeveling aan de EU Commissie

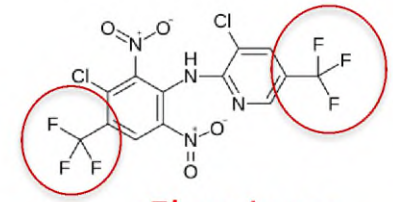
- Restrictievoorstel: persistentie wordt niet voldoende meegenomen in het toelatingsproces
- Aanbeveling: adresseer deze zorg in de verschillende kaders om de emissie van PFAS zo veel mogelijk terug te dringen
- Rapportageverplichting voor werkzame stoffen onder de derogatie
- COM bereidt breed statement over PFAS voor



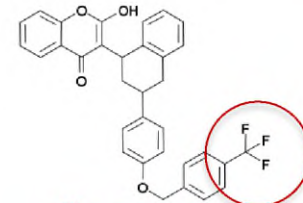
PFAS in gbm en biociden

Fluorgroep

- Versterkt interactie met doelwit
 - Verhoogt selectiviteit
 - Vertraagt afbraak
- Verbetert werkzaamheid



Fluazinam



flocoumafen

ctgb



Stand van zaken PFAS in gbm/bp

Gewasbeschermingsmiddelen:

- ~31 werkzame stoffen goedgekeurd in EU (~8%)
- In NL: ~27 stoffen in ~124 middelen (~12%)

Biociden:

- ~7 werkzame stoffen goedgekeurd in EU
- In NL: ~2 stoffen in ~6 middelen (<1%)



Stand van zaken niet-werkzame stoffen

- ~3 hulpstoffen in ~5 middelen (gbm + bp), ~90 F-HDPE (gbm) verpakkingen → eerste wijzigingsaanvragen binnen
- Geen safeners en synergisten
- Geen adjuvantia (= toevoegingsstoffen)



PFAS werkzame stoffen in NL gbm

cyflufenamid

cyflumetofen

diflufenican

flonicamid

fluazifop-P-butyl

fluazinam

flufenacet

fluopicolide

fluopyram

flutianil

flutolanil

isoxaflutool

lambda-cyhalothrin

mefentrifluconazool

metaflumizone

oxathiapiprolin

penthiopyrad

picolinafen

prosulfuron

pyridalyl

pyroxsulam

sulfoxaflor

tefluthrin

tembotrione

trifloxystrobin

triflusulfuron-methyl

tritosulfuron

ctgb



PFAS werkzame stoffen in bp

NL:

flocoumafen

lambda-cyhalothrin



hexaflumuron

(vrijstelling in NL
tegen termieten tot
21-12-2024)

EU:

flocoumafen

lambda-cyhalothrin

tralopyril

chlorfenapyr

indoxacarb*

fludioxonil*

* Voldoen niet aan PFAS definitie in het
restrictievoorstel

ctgb

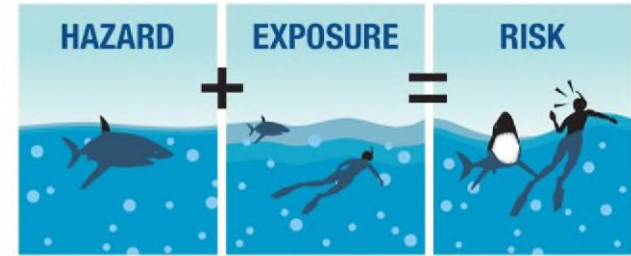
Persistentiebeoordeling

Exposure:

- Afbraak wordt meegenomen in blootstellingsberekening

Hazard:

- PBT/vPvB (P =persistent, B = bio-accumulatief, T = toxisch) → exclusiecriterium gbm/bp
- POP (persistent organic pollutant) → exclusiecriterium gbm



ctgb



Beoordeling van metabolieten

- Welke metabolieten worden gevormd?
- Hoeveel wordt er gevormd?
- Waar komen ze terecht?
 - Mens: gewas, volggewas, dierlijk product
 - Milieu: bodem, oppervaktewater, grondwater
- Welk effect hebben ze daar?
- Welk risico volgt hieruit?

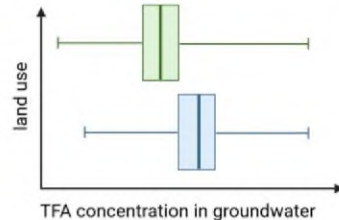
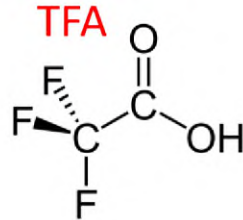
Grondwaterbeoordeling

- “Relevante” metaboliet → grenswaarde 0,1 µg/L of de toxicologische grenswaarde indien lager
- Overige metabolieten →
 - risicobeoordeling: stofs specifieke risicobeoordeling voor consumenten
 - Overige wet- en regelgeving: Nationale Drinkwater Besluit & Regeling: grenswaarde 1 µg/L





Trifluorazijnzuur (TFA)



Environmental International 193 (2024) 109681

Contents lists available at ScienceDirect

Environment International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envint

Full length article

Pesticides can be a substantial source of trifluoroacetate (TFA) to water resources

Hanna Joers^{a,b,*}, Finnian Freeling^{b,c}, Stefan van Leeuwen^{c,d}, Juliane Hollender^{c,d}, Xingang Liu^e, Karsten Nödler^f, Zhanyun Wang^g, Bochi Yu^h, Daniel Zahnⁱ, Gabriel Sigmund^{j,k}

^a *Organic Environmental Chemistry, Humboldt-Universität Berlin, Unter den Eichen 6, 10085 Berlin, Germany*
^b *ITB: 2020 Technology Transfer (Greenhouse House Group), Karlsruhe Str. 44, 70372 Karlsruhe, Germany*
^c *Environmental Technology, Wageningen University, P.O. Box 37, 6700 AA Wageningen, The Netherlands*
^d *Wageningen Food Safety Research (WFSR), Wageningen University & Research, P.O. Box 338, 6700 AH Wageningen, The Netherlands*
^e *Farming, Inven, Inven Institute of Applied Science and Technology, Orléansville, 133, 8000, Switzerland*
^f *Cellulose and Institute of Biotechnology and Polymer Dynamics, 228, 2000, 8000 Zurich, Switzerland*
^g *State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, No. 2 Yuan Ming Yuan West Road, Beijing 100193, China*
^h *Yangpu - State Key Laboratory for Materials Science and Technology, Technology and Society Laboratory, 9034 St. Götting, Switzerland*
ⁱ *Department of Environmental Analytical Chemistry, Humboldt University for Environmental Research, Perlebergstr. 15, 10318 Leipzig, Germany*

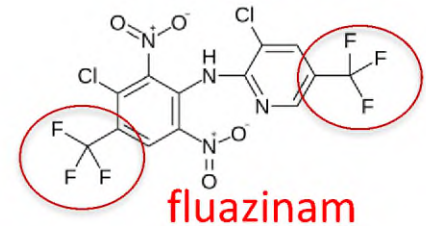
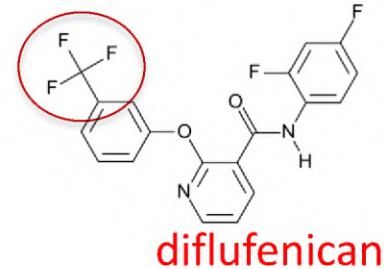
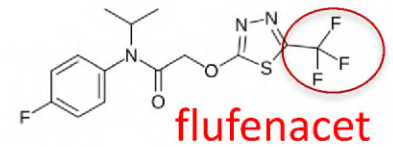
ARTICLE INFO

Keywords:
 TFA
 Chlorinated
 Nitrate
 Pesticides
 Transformation products
 Metabolites

ABSTRACT

Through the application of C-CPs-containing plant protection products (PPP) in agriculture, a substantial quantity of trifluoroacetate (TFA) can be formed and emitted. We here present estimations of TFA formation potentials from PPP across three important economic regions, namely Europe, the United States of America and China. PPP with TFA formation potential vary in type and use profile across these regions, but can be found throughout, with the estimated maximum TFA emissions ranging from 0 to 83 kg km⁻² per year. Thereby, some PPP are only used for specific crops in specific regions, while others are used more widely. The importance of PPP as a TFA source is supported by the field data from a region in Germany, which revealed a significant increase in TFA groundwater concentrations with agriculture compared to other land uses. Substance-specific TFA formation rates and field studies are necessary to characterize the formation of TFA from pesticides under environmental conditions and to enable precise PPP of concern for potential (regulatory) action.

Top 3 in Europa





Voorstel voor classificatie TFA

- Repr. 1B
- Acute Tox. 3
- Skin Corr. 1A
- Aquatic Chronic 3
- PMT
- vPvM
- Voorstel TFA REACH registrant:
Repr. 2

TFA relevant voor de
grondwaterbeoordeling?

Maar:

- Nog geen RAC-opinie
- Nog geen eenduidigheid
COM

Beperkingen in detectie TFA

- Studieduur te kort
- Radioactief label op verkeerde plaats
- Analytische methode niet passend

TFA niet gevonden $\neq$ TFA niet gevormd

- Niet bekend of individuele stoffen leiden tot overschrijding grondwaternorm





Consequenties ontwikkelingen TFA

- Vaststelling nieuwe toxicologische grenswaarden EFSA (ETA eind 2025)
- Residubeoordeling (gewas): gevolgen voor volggewassen (flutolanil)
- Grondwaterbeoordeling (gewas): grenswaarde 0,1 $\mu\text{g/L}$

ctgb

Relevante ontwikkelingen EU

- Discussie over EU-aanpak TFA (ongoing in SCoPAFF)
- Verwacht: COM statement over PFAS en aanbeveling persistentie (breed)
- Herziening toxicologische grenswaarden TFA (EFSA)
- Nieuwe gevarenklassen CLP: PMT/vPvM → herziening goedkeuringscriteria (gewas)





Wat is er nodig

- Inzicht in vorming TFA en consequenties voor de risicobeoordeling
- Helderheid EU aanpak:
 - PFAS breed
 - TFA
- Discussie over aanpak via standaard regulatoire proces of alternatieve routes



Bedankt voor de aandacht.

Vragen?

5.1.2.e

@ctgb.nl

ctgb



Restrictievoorstel onder REACH

“The main concern for all PFASs and/or their degradation products that are in the scope of this restriction proposal is the very high persistence[...]”

- Restriction proposal, p. 1.



ANNEX XV RESTRICTION REPORT

PROPOSAL FOR A RESTRICTION

SUBSTANCE NAME(S): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)

IUPAC NAME(S): n.a.

EC NUMBER(S): n.a.

CAS NUMBER(S): n.a.

CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTERS:

BAuA
Federal Institute for Occupational Safety and Health
Division 5 - Federal Office for Chemicals
Friedrich-Henkel-Weg 1-25
D-44149 Dortmund, Germany
Bureau REACH, National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Antonie van Leeuwenhoeklaan 9
3721 MA Bilthoven, The Netherlands
Swedish Chemicals Agency (KEMI)
PO Box 2,
SE-172 13 Sundbyberg, Sweden
Norwegian Environment Agency
P.O. Box 5672 Torgarden
N-7485 Trondheim, Norway
The Danish Environmental Protection Agency
Toldervej 5
5000 Odense C, Denmark

ctgb



Definitie in restrictievoorstel

“Any substance that contains at least one fully fluorinated methyl (CF₃-) or methylene (-CF₂-) carbon atom (without any H/Cl/Br/I attached to it).



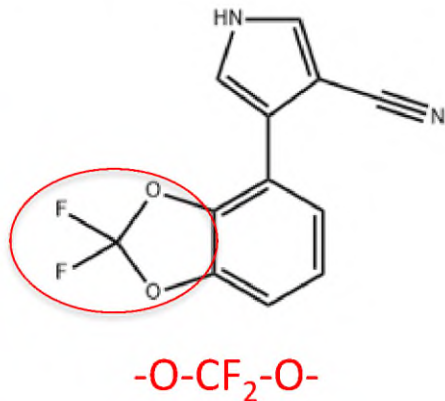
A substance that only contains the following structural elements is excluded from the scope of the proposed restriction: CF₃-X or X-CF₂-X', where X = -OR or -NRR' and X' = methyl (-CH₃), methylene (-CH₂-), an aromatic group, a carbonyl group (-C(O)-), -OR'', -SR'' or -NR''R'''; and where R/R'/R''/R''' is a hydrogen (-H), methyl (-CH₃), methylene (-CH₂-), an aromatic group or a carbonyl group (-C(O)-).”

- Restrictievoorstel, p. 14

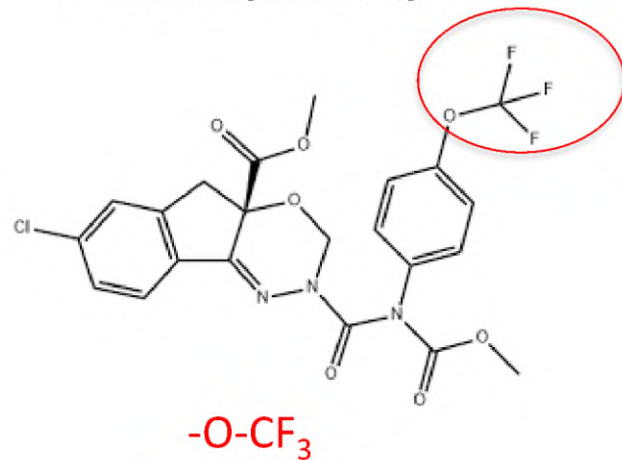
ctgb

F-groepen die uitgezonderd zijn

- *Fludioxonil* [131341-86-1]



- *Indoxacarb* [173584-44-6]



ctgb



Derogatie voor gbm, bp en mp

“[...]it is recognized that the use of these substances is specifically regulated in the EU with extensive evaluations and approval processes by designated bodies with specific expertise and experience. Hence, it is proposed to derogate the use of PFASs as active substances (but not the use of PFASs as co-formulants) in PPP, BP and MP in the restriction proposal for PFASs.”

- Restriction proposal, p. 74

ctgb



Aanbeveling aan de EU Commissie

“[...] it is acknowledged that the predominant concern for the restriction, i.e. persistence, is not sufficiently taken into account during the current authorization processes

[...] the derogation therefore comes with a recommendation to the European Commission to address these concerns in the respective regulations, in order to reduce the use and emissions of PFASs as much as possible”

- Restriction proposal, p. 74

ctgb

Relevante metaboliet (1107/2009)



32. „relevant metaboliet” :

elk metaboliet of afbraakproduct van een werkzame stof, beschermstof of synergist, dat in organismen of in het milieu wordt gevormd.

Een metaboliet wordt relevant geacht indien er reden is om aan te nemen dat het intrinsieke eigenschappen heeft die vergelijkbaar zijn met die van de moederstof wat betreft de biologische doelactiviteit, of dat het een hoger of vergelijkbaar gevaar vormt voor organismen dan de moederstof of dat het bepaalde toxicologische eigenschappen bezit die als onaanvaardbaar worden beschouwd. Een dergelijk metaboliet is relevant voor het algemene goedkeuringsbesluit of voor de vaststelling van risicobeperkende maatregelen;



Milieubeoordeling van metabolieten

Metabolieten in bodem, water en sediment moeten worden geïdentificeerd als ze:

- Meer dan 10% van de hoeveelheid toegevoegde werkzame stof uitmaken
- Meer dan 5% uitmaken in twee opeenvolgende metingen
- Meer dan 5% uitmaken aan het einde van de studie, en toenemen.



“metabolites of no concern”: eenvoudige stoffen zonder schadelijke eigenschappen

**Bepalen Predicted
Environmental Concentration
(PEC)**

bodem

**Oppervlaktewater
/sediment**

grondwater

**Risicobeoordeling
ecotox**

**Beoordeling op basis van
relevantie humane tox**



Overzicht TFA-precursors en status

Werkzame stoffen in gewasbeschermingsmiddelen

Status	Aantal stoffen
Niet goedgekeurd of goedkeuring loopt binnenkort af	16
Nieuwe stof (nog geen goedkeuring)	1
Onder renewal – nog bij RMS	15
Onder renewal – peer review bezig	7
Niet onder renewal	6

ctgb