

Pesticidy v pitné vodě a další aktuality v HRA

MUDr. Bohumil Havel
KHS Pardubického kraje

Limity pesticidních látek v pitné vodě

- ▶ Vyhl.č. 252/2004 Sb. má jednotný limit (NMH) PL 0,1 µg/l (dřívější mez detekce – zásada nepřipustit přítomnost PL v pitné vodě jako jednoznačně cizorodých látek s neúplně prozkoumaným účinkem na lidské zdraví)
- ▶ Metabolity PL se dělí na relevantní (významné z hlediska nebezpečných vlastností) a nerelevantní (méně nebezpečné)
- ▶ Relevantní metabolismy – také limit 0,1 µg/l
- ▶ Nerelevantní metabolismy – individuálně stanovený limit KHS na základě HRA (pomůcka – doporučené limity odvozené SZÚ – tabulka na webu MZ)

Posouzení relevantnosti metabolitů

- ▶ Metodika Evropské komise 2003 – 5 kroků:
- ▶ 1. Vyloučení produktů rozkladu, kterých se není třeba obávat
- ▶ 2. Kvantifikace možné kontaminace podzemních vod ($>0,1 \mu\text{g/l}$)
- ▶ 3. Posouzení nebezpečnosti
 - screening biologické aktivity
 - screening genotoxicity (mutagenita, karcinogenita)
 - screening toxicity (reprodukční toxicita)
- ▶ 4. Posouzení expozice
- ▶ 5. Hodnocení rizik pro non-relevantní významné metabolity

Kdo posuzuje relevantnost metabolitů

- ▶ SZÚ – oddělení chemické bezpečnosti
 - v rámci hodnocení k registraci přípravku –výsledek je pak uveden v přehledu účinných látek přípravků na ochranu rostlin a jejich metabolitů na stránkách ÚKZÚZ: <http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal/pripravky-na-or/prehled-ucinnych-latek-a-jejich.html>
 - na žádost provozovatele vodovodu
- ▶ Nerelevantní metabolit – návrh limitu na základě HRA autorizovaná osoba na žádost provozovatele vodovodu + kontrola SZÚ – Seznam již posouzených a jejich doporučených limitů na stránkách MZ ČR:
http://www.mzcr.cz/Verejne/obsah/pitna-voda-pesticidy-nerelevantni-metabolity_3170_5.html

Výjimky z jakosti pitné vody

- ▶ Pro MH podle §3 odst.4 zákona dočasné povolení užití vody s výjimkou mikrobiolog. ukazatelů
- ▶ Pro NMH dtto do 30 dnů nebo určení mírnějšího hygienického limitu podle § 3a zákona na max. 3 roky
- ▶ Podmínka: zásobování pitnou vodu nelze zajistit jinak a nebude ohroženo veřejné zdraví, osobám s omezením používání vody povinnost zajistit dodávku kvalitní vody

VV ČR – výjimky z kvality pitné vody – 2015

| Ukazatel | Počet oblastí | Počet obyvatel |
|-------------------------|---------------|----------------|
| dusičnany | 43 | 24 250 |
| pesticidy a metabolismy | 22 | 350 000 |
| mangan | 13 | 5 500 |
| uran | 10 | 12 600 |
| železo | 8 | 7 700 |
| konduktivita | 7 | 3 400 |
| chloridy | 7 | 2 500 |
| nikl | 5 | 3 600 |
| sírany | 5 | 1 100 |
| arsen | 4 | 700 |
| hliník | 2 | 350 |

VV ČR – výjimky z kvality pitné vody – 2016

| Ukazatel | Počet oblastí | Počet obyvatel |
|------------------------|---------------|----------------|
| pesticidy a metabolity | 55 | 505 000 |
| dusičnany | 37 | 11 100 |
| mangan | 12 | 6 900 |
| uran | 10 | 13 200 |
| železo | 7 | 7 800 |
| chloridy | 7 | 3 300 |
| konduktivita | 6 | 3 000 |
| nikl | 5 | 3 900 |
| selen | 5 | 2 600 |
| sírany | 4 | 800 |
| arsen | 3 | 250 |

| PL – všechny oblasti ČR 2016 | % vzorků > MS |
|------------------------------|---------------|
| Metazachlor ESA | 41 |
| Alachlor ESA | 35 |
| Chloridazon-despehenyl | 32 |
| Acetochlor ESA | 29 |
| Metolachlor ESA | 27 |
| Chloridazon-desphenyl-methyl | 17 |
| Desethylterbutylazin | 10,5 |
| Desethylatrazin | 10 |
| Metazachlor OA | 10 |
| Atrazin | 8 |
| Terbutylazin | 7 |
| Hydroxyterbutylazin | 7 |
| Metolachlor OA | 6 |
| Acetochlor OA | 5 |
| Hydroxyatrazin | 4,5 |
| Hexazinon | 4 |

| PL – Pardubický kraj 2017 | % vzorků > 0,1 µg/l |
|------------------------------|---------------------|
| Chloridazon-desphenyl | 21,5 |
| Metazachlor ESA | 10 |
| Alachlor ESA | 9 |
| Metolachlor ESA | 4,5 |
| Chloridazon-desphenyl-methyl | 4,5 |
| Acetochlor ESA | 2,5 |
| Desethylatrazin | 2 |
| Desethylisopropylatrazin | 1 |
| Terbutylazin | 0,5 |
| Hexazinon | 0,5 |
| 2,6-dichlorbenzamid | 0,5 |

Chloracetanilidové herbicidy

- ▶ Acetochlor, alachlor, metazachlor, metolachlor – selektivní herbicidy hlavně u techn. plodin
- ▶ Zákaz v EU – alachlor 2008, acetochlor 2013
- ▶ V současnosti S-metolachlor nebo metazachlor, preemergentní aplikace
- ▶ V půdě střední až vysoká mobilita – splachy do povrchových vod
- ▶ Rychlá degradace – půdní bakterie – metabolity ESA, OA – vysoce mobilní, stabilní
- ▶ Nejistoty – doba setrvání v podzemní vodě, další metabolismus

Chloracetanilidové PL – zdr. riziko

- ▶ Vysoké dávky u pokusných zvířat:
 - toxické účinky
 - narušení funkce štítné žlázy
 - karcinogenita – pro člověka ?
- ▶ Metabolity – méně informací, jen částečné vstřebání a metabolizace, méně toxické nežli mateřské látky, v testech mutagenity a genotoxicity negativní, karcinogenita se nepředpokládá
- ▶ Relevantní:
 - acetochlor ESA, OA (EFSA 2011 – důvodem omezené podklady a karcinogenita acetochloru)
 - metabolity metazachloru 479M09 a 479M011, (EFSA 2017, podobné tox. vlastnosti a karcinogenní potenciál, výskyt v podzemní vodě ?)

Chloracetanilidové PL – referenční hodnoty metabolitů (µg/kg/den)

- ▶ Acetochlor ESA/OA:
 - ▶ 2009 TERA: RfD 200
 - ▶ 2011 MDH: RfD 75/26
 - ▶ 2017 MDH: RfD 56/19
 - ▶ 2011 EFSA: ADI 3,6
- ▶ Alachlor ESA/OA:
 - ▶ 2009 TERA: RfD 800
 - ▶ 2008 MDH: RfD 15,7
 - ▶ 2016 MDH: RfD 12
- ▶ Metolachlor ESA/OA:
 - ▶ 2011 MDH: RfD 170
 - ▶ 2008 EFSA: ADI 80
 - ▶ 2017 EFSA: ADI 200/330

Jiné nesledované metabolity

- ▶ Příklad – metabolismy alachloru s předpokladem možnosti výskytu v podzemních vodách v koncentraci $> 0,1 \mu\text{g/l}$:
 - t-sulfinylacetic acid
 - t-methylsulfoxid*
 - t-hydroxyalachlor
 - s-hydroxyalachlor*
 - s-norchloroacetochlor*
- ▶ U metabolitů* není k dispozici dostatek dat k posouzení relevantnosti
- ▶ Alachlor ESA: blíže neurčená směs izomerů t-ESA a s-ESA*

HRA aditivních účinků chloracetanilidových herbicidů při současném výskytu více látok

- ▶ Acetochlor ESA > NMH = součást HRA k výjimce
- ▶ Nerelevantní metabolit > dop. hodnoty SZÚ = součást HRA ke stanovení limitu
- ▶ Nerelevantní metabolity < dop. hodnoty SZÚ = screeningové hodnocení:
Koncentrace (C) / Dop. hodnota SZÚ (DH)
 - ❖ $\Sigma(C/DH) < 1$ nehrozí riziko aditivního účinku
 - ❖ $\Sigma(C/DH) \geq 1$ konzultace

Chloridazon a jeho metabolity

- ▶ Herbicid široce používaný u cukrové a krmné řepy
(Betoxon, Flirt, Chloridan, Pyramin Turbo, S-Chloridazon)
- ▶ Omezení dávky a frekvence použití kvůli spodním vodám (max. 2,6 kg/ha 1x za 3 roky)
- ▶ Hlavní metabolity v rostlinách i půdě: Chloridazon-desphenyl a Chloridazon-desphenyl-methyl
- ▶ Snadno se vyluhují do spodních vod, kde jsou stabilní
- ▶ Podobné toxikologické vlastnosti jako chloridazon (nekarcinogenní, toxicke na játra a ledviny až ve vysokých dávkách), nepředpokládá se aditivní účinek s jinými PL, při výskytu v pitné vodě nerelevantní
- ▶ HRA: referenční hodnota chloridazonu (ADI EFSA 100 µg/kg/den), dop. limit SZÚ 6 µg/l

Triazinové herbicidy

- ▶ Atrazin, terbutylazin (TBA), hexazinon
- ▶ Širokospektré herbicidy v různých kulturách, hexazinon (Velpar) hlavně v lesnictví
- ▶ Zákaz v EU – atrazin 2005, hexazinon 2008
- ▶ Mobilita v půdě: hexazinon > atrazin > TBA
- ▶ U všech možnost vyluhování do podzemní vody s velmi pomalou degradací , u TBA hlavně metabolismy
- ▶ Obavy hlavně z atrazinu endokrinní disruptor, reprodukční a vývojová toxicita relevantní i pro člověka (epidemiologické studie), karcinogenita ?
- ▶ Metabolity – atrazinu relevantní kromě hydroxyatrazinu, TBA relevantní, hexazinon ?

Triazinové herbicidy – referenční hodnoty ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{den}$)

- ▶ **Atrazin:**
 - ❖ 1993 EPA RfD 35
 - ❖ 1996 WHO ADI 0,5
 - ❖ 2001 EPA RfD 18
 - ❖ 2007 JMPR: skupinový ADI 20 (pro atrazin a chloro-s-triazinové metabolity), ADI 40 pro hydroxyatrazin
- ▶ **Terbutylazin:**
 - ❖ 1998 WHO ADI 2,2
 - ❖ 2011 EFSA ADI 4 (i pro desethyl-TBA, desethyl-hydroxy-TBA a hydroxy-TBA)
- ▶ **Hexazinon:**
 - ❖ 1987 EPA RfD 33,
 - ❖ 1994, 2002 EPA RfD 50

2,6-dichlorbenzamid (BAM)

- ▶ 2 různé mateřské účinné látky:
- ▶ Dichlobenil – herbicid používaný do r. 2011 v ovocných sadech, vinicích a nezem. plochách
- ▶ Fluopikold – fungicid u brambor, rajčat, okurek a cibule, vyloučen v PHO II. stupně
- ▶ BAM – vysoká perzistence v půdě, snadný průnik do spodních vod, stabilní
- ▶ Toxikologie u zvířat – hepatotoxicita, vývojová toxicita, karcinogenita (prahový mechanismus), zhruba srovnatelné u mat. látek i BAM
- ▶ EFSA – BAM nerelevantní, ADI 50 µg/kg/den

Závěr k PL v pitné vodě

- ❖ Kontaminace zdroje pitné vody PL nebo jejím metabolitem je vždy rizikovým faktorem a to i u tzv. nerelevantních metabolitů v koncentraci pod doporučeným limitem
- ❖ Indikuje zranitelnost zdroje vody a možnou přítomnost i jiných nesledovaných látek a metabolitů
- ❖ Vyžaduje prošetření příčiny, zohlednění jako rizikového faktoru v posouzení rizik a v kontrolních a nápravných opatřeních a monitoringu

Autorizační návod SZÚ k hodnocení zdravotního rizika expozice hluku – AN 15/04 verze 4 (srpen 2017)

- obecné základní požadavky na autorizované HRA a základní neopomenutelné zdroje informací
- povinnost sledovat a používat další nové poznatky
- hodnotit výchozí i budoucí celkovou hlukovou expozici a významnost její změny z hlediska rizika poškození zdraví
- kvalitní a dostatečné podklady
- vždy orientační kvalitativní hodnocení rizika
- podle možnosti kvantitativní hodnocení:
 - rušení spánku, KVO, obtěžování (pomocný ukazatel)
- vždy popis nejistot, nelze hodnotit kombinovaný hluk
- upozornění na vývoj nových poznatků – DM, CMP, duševní zdraví
- nelze dělat závěr HRA pro akceptabilitnost rizika (k tomu slouží hlukové limity, které zohledňují i nezdravotní aspekty)

Výsledek výpočtu atributivního rizika infarktu myokardu – Pa kraj (silniční hluk)

| Hlukové pásmo Ldn (dB) | OR | počet exponovaných obyvatel | % obyvatel |
|---------------------------|------|-----------------------------|--------------|
| 50 – 55 | 1,00 | 51 120 | 0,50 |
| 55 – 60 | 1,02 | 25 619 | 0,25 |
| 60 – 65 | 1,06 | 10 503 | 0,10 |
| 65 – 70 | 1,10 | 6 894 | 0,07 |
| 70 – 75 | 1,14 | 7 387 | 0,07 |
| > 75 | 1,18 | 1 247 | 0,01 |
| celkový počet obyvatel | | 102 770 | 1,00 |
| PAF | | | 0,029 |

AN SZÚ 17/15 k hodnocení zdr. rizika expozice chemickým látkám ve venkovním ovzduší

Obecné zásady a pravidla pro:

- výběr hodnocených láték
- hodnocení nebezpečnosti
- hodnocení expozice:
 - *imisní pozadí*
 - *rozptylové studie*
 - *exponovaná populace*
 - *další cesty expozice*
- charakterizaci rizika – *výčet základních doporučených ukazatelů* (*celková úmrtnost, nemocnost – akutní účinky, chronické účinky*)
- základní doporučená literatura, aktuální k datu vydání AN (říjen 2015)

Atributivní zdravotní riziko částic frakce PM₁₀ a PM_{2,5} pro 90 044 obyvatel Pardubic za jeden rok

| Ukazatele zdravotního stavu | pozadí | limit ČR |
|---|--------|----------|
| Celková úmrtnost | | |
| Celková úmrtnost u populace nad 30 let | 79 | 101 |
| Nemocnost pro celou populaci | | |
| Hospitalizace pro kardiovaskulární onemocnění | 36 | 46 |
| Hospitalizace pro respirační onemocnění | 36 | 47 |
| Dny s omezenou aktivitou (RADs) | 78 045 | 76 031 |
| Nemocnost u dospělých | | |
| Incidence (nové případy) chronické bronchitis, dospělí nad 18 let | 53 | 99 |
| Nemocnost u dětí | | |
| Prevalence bronchitis u dětí ve věku 6–12 let | 44 286 | 82 011 |
| Incidence astm. symptomů u astmatických dětí ve věku 5–19 let | 1 499 | 2 776 |

Screeningový odhad rizika imisí ze spalovny PDO – akutní účinky

| Látka | 1hod ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Ref.koncentrace ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Podíl 1hod/ref.k. | Pozn. k referenční hodnotě |
|----------------------|--------------------------------------|---|----------------------|----------------------------|
| Chlorovodík | 4,85 | 750 | 0,006 | 1hod. GV – UK |
| Fluorovodík | 0,16 | 160 | 0,001 | 1hod. GV – UK |
| Amoniak | 7,21 | 3200 | 0,002 | Akutní 1hod. REL CalEPA |
| Kadmium | 0,02 | 0,03 | 0,67 | Akutní MRL ATSDR |
| Thalium | 0,02 | 5 | 0,004 | 1/100 NPK-P ČR |
| Rtut' | 0,02 | 0,6 | 0,03 | Akutní 1hod. REL CalEPA |
| Antimon | 0,02 | 1 | 0,02 | Akutní MRL ATSDR |
| Arsen | 0,02 | 0,2 | 0,1 | Akutní 1hod. REL CalEPA |
| Olovo | 0,02 | 2 | 0,01 | 1/100 NPK-P ČR |
| Chrom ^{III} | 0,02 | 5 | 0,004 | Subakutní MRL ATSDR |
| Chrom ^{VI} | 0,02 | 0,3 | 0,07 | Subakutní MRL ATSDR |
| Kobalt | 0,02 | 1 | 0,02 | 1/100 NPK-P ČR |
| Měď | 0,02 | 100 | 0,0002 | Akutní 1hod. REL CalEPA |
| Mangan | 0,02 | 0,17 | 0,12 | Akutní 8hod. REL Cal EPA |
| Vanad | 0,02 | 0,8 | 0,025 | Akutní MRL ATSDR |
| Nikl | 0,02 | 0,2 | 0,1 | Akutní 1hod. REL Cal EPA |
| Cín | 0,02 | 40 | 0,0005 | 1/100 NPK-P ČR |

Screeningový odhad rizika imisí ze spalovny PDO – chronický účinek

| Látka | Rp ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Ref.koncentrace ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Podíl Rp/Ref.h. | Pozn. k referenční hodnotě |
|----------------------|------------------------------------|---|--------------------|--------------------------------|
| HCL | 0,0038 | 9 | 0,004 | Chron. REL CalEPA |
| HF | 0,0012 | 1 | 0,0012 | GV WHO |
| Amoniak | 0,056 | 70 | 0,0008 | Chron. MRL ATSDR |
| Kadmium | 0,00015 | 0,005 | 0,03 | GV WHO |
| Thalium | 0,00015 | 1 | 0,00015 | 1/100 PEL ČR |
| Rtut' | 0,00015 | 0,03 | 0,005 | Chron. REL CalEPA |
| Antimon | 0,00015 | 0,2 | 0,00075 | RfC US EPA (IRIS) |
| Arsen | 0,00015 | 0,00066 | 0,23 | Riziko 10^{-6} dle UCR WHO |
| Olovo | 0,00015 | 0,5 | 0,0003 | GV WHO |
| Chrom ^{III} | 0,00015 | 6 | 0,000025 | TCA WHO 2009 |
| Chrom ^{VI} | 0,00015 | 0,000025 | 6 | Ref. konc. MZ ČR (dle UCR WHO) |
| Kobalt | 0,00015 | 0,1 | 0,0015 | TC WHO |
| Měď' | 0,00015 | 1 | 0,00015 | TCA RIVM |
| Mangan | 0,00015 | 0,15 | 0,001 | Ref. konc. MZ ČR |
| Nikl | 0,00015 | 0,0026 | 0,06 | Riziko 10^{-6} dle UCR WHO |
| Vanad | 0,00015 | 1 | 0,00015 | Ref. Konc. MZ ČR |
| Cín | 0,00015 | 20 | 0,000007 | 1/100 PEL ČR |
| PCDD/F | 4E-11 | 7,4E-08 | 0,00054 | RSL US EPA (TCDD) |
| PCB | 4E-12 | 0,0049 | 8,2E-10 | RSL US EPA (TCDD) |

Spalovny PDO – epidemiologické studie

- ▶ Důležitá část hodnocení vlivů na veřejné zdraví v dokumentaci EIA
- ▶ Nádorová on., vrozené vývojové vady
- ▶ Souborná vyhodnocení z posledních 10 let
- ▶ Všeobecný závěr – u dnešních spaloven není důvod k obavám ze závažných zdravotních rizik, ale nelze to současnými metodami spolehlivě potvrdit
- ▶ Upozornění na nejistoty, nepřímé vlivy, potřebu dalšího výzkumu