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 metabolity – také limit 0,1 µg/l
- Nerelevantní metabolity – 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 µg/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 metabolity	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
Desethylterbuthylazin	10,5
Desethylatrazin	10
Metazachlor OA	10
Atrazin	8
Terbuthylazin	7
Hydroxyterbuthylazin	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
Terbuthylazin	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 metabolity

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
- Metolachlor ESA/OA:
  - 2011 MDH: RfD 170
- Alachlor ESA/OA:
  - 2009 TERA: RfD 800
  - 2008 MDH: RfD 15,7
  - 2016 MDH: RfD 12
- Metazachlor ESA/OA:
  - 2008 EFSA: ADI 80
  - 2017 EFSA: ADI 200/330

Jiné nesledované metabolity

- Příklad – metabolity alachloru s předpokladem možnosti výskytu v podzemních vodách v koncentraci > 0,1 μg/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 látek

- 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)

  - Σ(C/DH) < 1 nehrozí riziko aditivního účinku
  - Σ(C/DH) ≥ 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, toxické 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, terbuthylazin (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 metabolity
- 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 (µg/kg/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
- **Terbuthylazin:**
  - 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 zdr. 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 možností 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 akceptovatelnost 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 látek
- 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 PM_{10} 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 ($\mu g/m^3$)	Ref.koncentrace ($\mu g/m^3$)	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
Rtuť	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 ($\mu g/m^3$)	Ref.koncentrace ($\mu g/m^3$)	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
Rtuť	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