

**B.BK.610.6.2024**

## **EKSPERTYZA**

### **Zakładu Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska NIZP PZH-PIB**

dotycząca wpływu na zdrowie konsumentów ponadnormatywnych stężeń chloridazonu-desfenylu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi dostarczanej przez lokalne wodociągi z ujęcia w miejscowości Siedlec w gminie Długołęka w powiecie wrocławskim

Ekspertyza w rozumieniu §28.4. pkt 7 Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. (Dz. U. 2017, poz. 2294), sporządzona na potrzeby wniosku o drugą zgodę na odstąpienie.

#### **Wnioskodawca:**

Zakład Usług Komunalnych Sp. z o.o.

ul. Wilczycka 14, 55-093 Kiełczów

NIP: 1010010472, REGON: 931976499

Warszawa, 14 marca 2024

## 1. Spis treści

2. Podstawa sporządzenia i cel wykonywania ekspertyzy przez NIZP PZH - PIB.....	3
3. Narażenie konsumentów na chloridazon-desfenyl w okresie pierwszego odstępowania i narażenie prognozowane na okres drugiego odstępowania. ....	5
4. Podstawy ustalenia obowiązującej wartości parametrycznej dla chloridazonu-desfenylu.....	7
5. Występowanie metabolitu chloridazon-desfenyl w wodach gruntowych oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. ....	10
6. Toksykologia metabolitu chloridazon-desfenyl.....	11
7. Ustalenie wartości wytycznej dla metabolitu chloridazon-desfenyl w oparciu o kryterium zdrowotne i ocena prognozowanego narażenia maksymalnego konsumentów. ....	12
8. Wnioski końcowe i opinia NIZP PZH-PIB w sprawie. ....	15
9. Bibliografia.....	16

## 2. Podstawa sporządzenia i cel wykonywania ekspertyzy przez NIZP PZH - PIB

Zakład Usług Komunalnych Sp. z o.o. z siedzibą przy ul. Wilczyckiej 14 w Kielczowie, zwany dalej Wnioskodawcą, w dniu 26 stycznia 2024 roku zwrócił się do Zakładu Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska NIZP PZH-PIB z wnioskiem o wydanie ekspertyzy dotyczącej wpływu na zdrowie konsumentów ponadnormatywnych stężeń chloridazonu-desfenylu (metabolitu pestycydu chloridazon) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, dostarczanej przezeń z ujęcia w Siedlcu w gminie Długołęka w powiecie wrocławskim. Ekspertyza ma stanowić załącznik do wniosku o udzielenie drugiej zgody na odstępstwo w rozumieniu §31 Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2017, poz. 2294) [1], a proponowana przez Wnioskodawcę wartość maksymalna stężenia chloridazonu-desfenylu w dostarczanej przezeń wodzie na czas drugiego odstępstwa wynosi **0,325 µg/l**. Do wniosku załączono: (I) decyzję Państwowego Powiatowego Inspektora Sanitarnego (PPIS) we Wrocławiu nr 964/21 z dnia 5 marca 2021 roku o udzieleniu pierwszej zgody na odstępstwo; (II) sprawozdania z badań jakości wody w pełnym zakresie pestycydów z okresu ostatnich 3 lat; (III) karty otworów czterech eksploatowanych w tej chwili studni, (IV) karty nowych otworów, odwierconych w 2022 roku; (V) wyniki badań jakości wody z próbnych pompowań nowo odwierconych studni, których wpięcie do Stacji Uzdatniania Wody (SUW) Siedlec ma stanowić docelowe rozwiązanie problemu ponadnormatywnych stężeń chloridazonu-desfenylu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz (VI) link do sprawozdań z działań naprawczych (<https://zukunftkielczow.pl/badania-i-twardosc-wody/>).

Przekroczenia wartości parametrycznej 0,1 µg/l, mającej w Polsce zastosowanie dla metabolitu chloridazon-desfenyl z mocy Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku [1], stwierdzone są w wodzie dostarczanej przez Wnioskodawcę z ujęcia w Siedlcu od lipca 2020 roku. W konsekwencji, Wnioskodawca w dniu 4 grudnia 2020 roku zwrócił się do Zakładu Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska NIZP PZH-PIB z wnioskiem o sporządzenie analogicznej ekspertyzy - została ona wystawiona 1 lutego 2021 roku z numerem B-BK-547-152/20. Stwierdzono w niej, iż stężenia metabolitu chloridazon-desfenyl w wodzie

przeznaczonej do spożycia przez ludzi dostarczanej przez Wnioskodawcę w okresie lipiec – grudzień 2020 roku, mieszczące się w zakresie 0,111 - 0,157 µg/l (mediana 0,126 µg/l), nie stanowią zagrożenia dla zdrowia konsumentów, także w warunkach długotrwałego narażenia. Uznano, iż na czas prowadzenia działań naprawczych nie zachodzi potrzeba wprowadzania jakichkolwiek ograniczeń w wykorzystaniu wody z powyższego wodociągu w stosunku do żadnej z grup zaopatrywanych mieszkańców (w tym niemowląt i małych dzieci), zarówno do celów spożywczych, higienicznych jak i sanitarnych, także w placówkach oświatowo-wychowawczych, przychodniach lekarskich oraz w zakładach produkcji żywności.

Uwzględniając powyższą ekspertyzę PPIS we Wrocławiu decyzją nr 964/21 z dnia 5 marca 2021 roku udzielił Wnioskodawcy zgody na odstępstwo od maksymalnych dopuszczalnych stężeń metabolitu chloridazon-desfenyl oraz sumy pestycydów na okres 3 lat, do dnia 5 marca 2024 roku. Decyzją to ustanowiono, iż w okresie odstępstwa stężenie metabolitu chloridazon desfenyl nie może przekroczyć wartości 0,325 µg/l, a suma pestycydów wartości 3,0 µg/l, również w przypadku stwierdzenia obecności w wodzie związku macierzystego (chloridazon) oraz jego drugiego metabolitu (chloridazon-metyl-desfenyl). Jednocześnie wprowadzono obowiązek prowadzenia działań naprawczych zmierzających do spełnienia obowiązujących wartości parametrycznych dla metabolitu chloridazon-desfenyl (tj. 0,1 µg/l) oraz dla sumy pestycydów (tj. 0,5 µg/l), a także obowiązek monitorowania stężenia metabolitu chloridazon-desfenyl w wodzie uzdatnionej pobranej na SUW lub w wodzie pobranej z punktu zgodności w pierwszym półroczu odstępstwa co 2 miesiące, a następnie (w przypadku ustabilizowania się jego poziomu na poziomie 0,111 µg/l):

- w drugim półroczu co kwartał,
- w drugim roku co 3 miesiące;
- w trzecim roku co 6 miesięcy.

Dodatkowo nakazano raz w roku monitorować poziom chloridazonu, chloridazonu-metyl-desfenylu oraz wszystkich pestycydów i ich metabolitów stosowanych na terenie powiatu wrocławskiego o szczególnie dużym potencjale wnikania do wód podziemnych.

W okresie obowiązywania pierwszego odstępstwa Wnioskodawca prowadził wskazany

monitoring oraz wdrażał działania naprawcze polegające na odwierceniu nowych studni – w próbkach wody pobranych z nowych odwiertów nie stwierdzono obecności chloridazonu-desfenylu ani przekroczenia wartości parametrycznej dla sumy pestycydów. Zgodnie z deklaracją Wnioskodawcy został już złożony wniosek o wydanie decyzji pozwolenia wodnoprawnego na pobór wody z dwóch nowych studni, trwa także postępowanie na wykonanie projektu uzbrojenia i ich wpięcia do SUW Siedlec (termin realizacji – I kwartał 2025 roku). W związku z przedłużaniem się prowadzonych działań naprawczych i brakiem możliwości dotrzymania obowiązującej wartości parametrycznej 0,1 µg/l dla metabolitu chloridazon-desfenyl po zakończeniu okresu pierwszego odstępstwa, Wnioskodawca zwrócił się do NIZP PZH-PIB o sporządzenie kolejnej ekspertyzy w przedmiotowej sprawie. Jej celem jest ustalenie czy zgodnie z aktualnym stanem wiedzy przedłużające się na kolejne 3 lata narażenie konsumentów na ponadnormatywne stężenia chloridazonu-desfenylu w wodzie pitnej wynoszące, maksymalnie 0,325 µg/l może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi.

### 3. Narażenie konsumentów na chloridazon-desfenyl w okresie pierwszego odstępstwa i narażenie prognozowane na okres drugiego odstępstwa.

Z przekazanych do NIZP PZH-PIB wyników badań jakości wody w zakresie parametrów wymienionych w decyzji PPIS we Wrocławiu nr 964/21 z dnia 5 marca 2021 roku wynika, iż w okresie od marca 2021 roku do października 2023 roku, poziom chloridazon-desfenylu w próbkach wody uzdatnionej pobranej na SUW (łącznie 17 próbek) mieścił się w zakresie <0,05-0,382 µg/l (mediana: 0,164 µg/l) – **Tabela 1**. W próbkach tych jednocześnie oznaczano stężenia chloridazonu (we wszystkich wynik <0,05 µg/l) oraz chloridazonu-metyl-desfenylu (wykryty tylko raz, w stężeniu 0,056 µg/l – w tej samej próbce, w której wykryto chloridazon-desfenyl w maksymalnym odnotowanym stężeniu 0,382 µg/l). W przesłanych raportach z badań nie wykryto obecności innych pestycydów. Wszystkie oznaczenia wykonano w laboratorium ALS Czech Republic s.r.o., na Harfe 9, 336/9, Praha–Vysocany 190 00, które Decyzją PPIS w Cieszynie nr ONS-HKiŚ-0615/7/2019 z dnia 26 sierpnia 2019 roku uzyskało zatwierdzenie systemu jakości badań wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w zakresie przedmiotowych parametrów.

**Tabela 1.** Stężenia (w  $\mu\text{g/l}$ ), chloridazonu-desfenylu, chloridazonu-metyl-desfenylu i chloridazonu w próbkach wody pobranych na Stacji Uzdatniania Wody w miejscowości Siedlec w gminie Długoleka w powiecie wrocławskim w okresie marzec 2021 roku – październik 2023 roku.

Data pobrania próbki	Chloridazon-desfenyl	Chloridazon-metyl-desfenyl	chloridazon
19-03-2021	0,150	<0,050	<0,050
09-04-2021	0,156	<0,050	<0,050
14-05-2021	0,159	<0,050	<0,050
13-07-2021	0,193	<0,050	<0,050
15-09-2021	0,169	<0,050	<0,050
17-11-2021	0,156	<0,050	<0,050
12-01-2022	0,119	<0,050	<0,050
10-03-2022	0,168	<0,050	<0,050
11-05-2022	0,221	<0,050	<0,050
11-07-2022	0,169	<0,050	<0,050
13-09-2022	0,174	<0,050	<0,050
08-11-2022	0,382	0,056	<0,050
10-01-2023	0,079	<0,050	<0,050
21-03-2023	0,056	<0,050	<0,050
29-05-2023	<0,050	<0,050	<0,050
24-07-2023	0,300	<0,050	<0,050
23-10-2023	0,154	<0,050	<0,050

Zgodnie z metodologią opracowaną przez Światową Organizację Zdrowia (ang. *World Health Organization – WHO*), dzienne narażenie konsumentów na chloridazon-desfenyl należy określić w przeliczeniu na kilogram masy ciała oraz z założeniem dziennej konsumpcji 2 litrów wody przez osobę dorosłą o masie 60 kg, 1 litra przez dziecko o masie 10 kg oraz 0,75 litra przez karmioną butelką niemowlę o masie 5 kg [2]. Obliczone w powyższy sposób narażenie konsumentów na chloridazon-desfenyl w okresie trwania pierwszego odstępstwa (z uwzględnieniem mediany oraz wartości maksymalnej wykrytych stężeń chloridazonu-desfenylu) jak również narażenie prognozowane w okresie drugiego odstępstwa (z uwzględnieniem maksymalnej dopuszczalnej wartości stężenia chloridazonu-desfenylu zaproponowanej przez Wnioskodawcę, tj. 0,325  $\mu\text{g/l}$ ) zawiera **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Narażenie konsumentów na chloridazon-desfenyl zawarty w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi dostarczanej z ujęcia Siedlec w gminie Długotłęka w powiecie wrocławskim.

Grupa	Zakładana dobowa konsumpcja wody (w litrach) <sup>1</sup>	Zakładana masa ciała (w kg) <sup>1</sup>	Narażenie w µg/kg/dobę (stężenie w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi w µg/l)		
			Średnie <sup>2</sup>	Maksymalne <sup>3</sup>	Prognozowane <sup>4</sup>
dorośli	2	60	0,005 (0,164)	0,013 (0,382)	0,010 (0,325)
dzieci	1	10	0,016 (0,164)	0,038 (0,382)	0,032 (0,325)
niemowlęta	0,75	5	0,025 (0,164)	0,057 (0,382)	0,049 (0,325)

<sup>1</sup> na podstawie wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia [2].

<sup>2</sup> narażenie obliczone przy założeniu ekspozycji na stężenia równe medianie stężeń odnotowanych w czasie trwania pierwszego odstępstwa w okresie marzec 2021 roku – październik 2023 roku.

<sup>3</sup> narażenie obliczone przy założeniu ekspozycji na stężenia równe maksymalnemu stężeniu odnotowanemu w czasie trwania pierwszego odstępstwa w okresie marzec 2021 roku – październik 2023 roku.

<sup>4</sup> narażenie obliczone przy założeniu ekspozycji na stężenia równe wartości maksymalnej proponowanej przez Wnioskodawcę na czas trwania drugiego odstępstwa w okresie marzec 2024 roku – marzec 2027 roku.

Celem niniejszej opinii jest zatem określenie czy prognozowane narażenie konsumentów w okresie trwania drugiego odstępstwa na poziomie 0,010 µg/kg/dobę u osób dorosłych, 0,032 µg/kg/dobę u dzieci oraz 0,049 µg/kg/dobę u osób niemowląt nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzi w kontekście ponadnormatywnego narażenia z okresu ubiegłych 3 lat.

#### 4. Podstawy ustalenia obowiązującej wartości parametrycznej dla chloridazonu-desfenylu.

Zgodnie z aktualnie obowiązującym w Polsce Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. [1] wartość parametryczna dla pestycydów, tj. „organicznych insektycydów, herbicydów, fungicydów, nematocydów, akarocydów, algicydów, rodentycydów, slimicydów) oraz produktów pochodnych (w tym regulatorów wzrostu) i ich pochodnych metabolitów, a także produktów ich rozkładu i reakcji” w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi określona została na poziomie 0,1 µg/l, a dla ich sumy na poziomie 0,5 µg/l. Dodatkowo dla grupy pestycydów o szczególnej toksyczności i trwałości w środowisku (aldryna, dieldryna, heptachlor i epoksyd heptachloru) ustalono odrębną wartość parametryczną wynoszącą 0,03 µg/l [1]. Jednocześnie istnieje obowiązek monitorowania jedynie pestycydów, których

występowania można spodziewać się w danej strefie zaopatrzenia w wodę [1]. Wymagania te zostały wprowadzone w wyniku ścisłej implementacji do polskiego prawodawstwa zaleceń dyrektywy 98/83/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 3 listopada 1998 roku [3]. Powyższe wartości parametryczne nie zostały jednak ustalone na podstawie kryteriów zdrowotnych, a jedynie na podstawie założenia, że woda pitna nie powinna zawierać w ogóle pestycydów i ich metabolitów - w prawodawstwie europejskim funkcjonują od lat 80. XX wieku [4].

W dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 roku [5], uchylającej dyrektywę 98/83/WE [3], znajduje się natomiast zapis, że wartość parametryczna 0,1 µg/l jest obligatoryjna jedynie w stosunku do pestycydów oraz ich metabolitów uznanych za znaczące (ang. *relevant metabolites*) dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w rozumieniu art. 3 pkt 32 rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 [6], tj. metabolitów o swoistych właściwościach porównywalnych z właściwościami substancji wyjściowej pod względem docelowego działania biologicznego, stanowiących większe lub porównywalne zagrożenie dla organizmów niż substancja wyjściowa lub posiadających inne właściwości toksykologiczne uważane za niedopuszczalne [6]. Dla metabolitów uznanych za nieznaczące (ang. „*non-relevant*”) dopuszcza się natomiast możliwość przyjęcia wartości wytycznej innej niż 0,1 µg/l.

Na poziomie Unii Europejskiej nie opracowano żadnego wspólnego wykazu metabolitów pestycydów z podziałem na znaczące i nieznaczące, ani prawnie obowiązujących procedur ich klasyfikowania. Dyrekcja Generalna ds. Zdrowia i Bezpieczeństwa Żywności (SANTE) Komisji Europejskiej wydała jednak niewiążący prawnie dokument nr Sanco/221/2000 proponujący schemat postępowania podczas klasyfikowania metabolitów na znaczące i nieznaczące dla wody pitnej oraz odpowiednie kryteria [7]. Zgodnie z nim, za nieznaczący dla wody przeznaczonej do spożycia dla ludzi może być uznany metabolit, który [7]:

- wykazuje mniej niż 50% aktywności związku macierzystego;
- nie jest genotoksyczny w testach *in vitro* na komórkach bakteryjnych (mutacje punktowe) oraz ssaczy (mutacje punktowe, aberracje chromosomowe liczbowe i strukturalne);



- wg Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 roku [8] nie wykazuje toksyczności ostrej (tj. nie należy do kategorii 1, 2 lub 3, STOT SE1 lub STOT RE1), reprodukcyjnej (tj. nie należy do kategorii 1A, 1B lub 2) ani właściwości kancerogennych (tj. nie jest metabolitem pestycydu z kategorii 1A lub 1B, ani sam nie należy do kategorii 2).

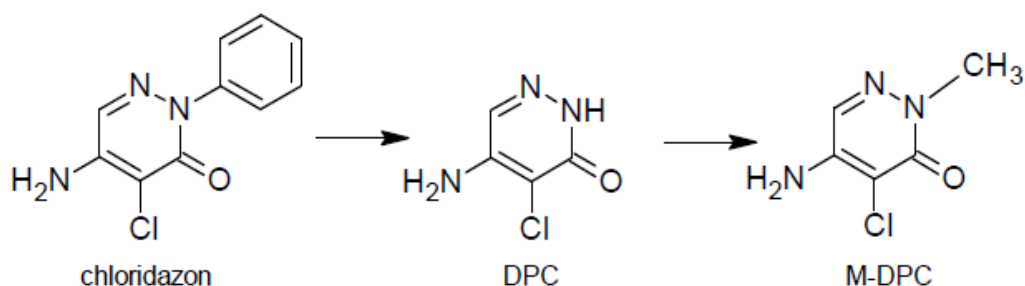
W chwili obecnej podejścia poszczególnych krajów członkowskich do monitorowania poziomów metabolitów pestycydów znacznie różnią się w tym zakresie [9,10]. Wykazy pestycydów nieznaczących wraz z określonymi dla nich wartościami wytycznymi obowiązują m.in. w Austrii (0,3 – 3 µg/l) [11], Niemczech (1-3 µg/l) [12], Czechach (1-6 µg/l) [13], Niderlandach (1 µg/l) [14,15], Francji (0,9 µg/l) [16] oraz w Danii, gdzie jednak obowiązuje dla nich także wartość wytyczna 0,1 µg/l [17]. Przyjęte w tych krajach wartości wytyczne dla pestycydów nieznaczących nie są jednak tożsame z wartościami obliczonymi dla poszczególnych związków w oparciu o kryterium zdrowotne - są to wartości traktowane jako poziomy alarmowe, przekroczenie których wymaga wdrożenia działań naprawczych przez wzgląd na ryzyko dalszego wzrostu stężeń tych związków w wodach podziemnych w wyniku ich akumulacji, zwiększonego dopływu z rzekami czy wzmożonego wykorzystywania związków macierzystych w rolnictwie [11,12,15,16]. W większości krajów członkowskich (w tym w Polsce) wartość parametryczna 0,1 µg/l ma jednak zastosowanie dla wszystkich pestycydów i ich metabolitów [1]. Mając na uwadze powyższe do zrealizowania celu niniejszej opinii konieczne jest ustalenie czy zgodnie z aktualnym stanem wiedzy chloridazon-desfenyl może być zaklasyfikowany jako metabolit nieznaczący oraz (jeśli tak) ustalenie czy proponowana przez Wnioskodawcę na czas drugiego odstępustwa wartość maksymalna stężenia chloridazonu-desfenylu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosząca 0,325 µg/l nie przekracza wartości wytycznych ustalonych w oparciu o kryterium zdrowotne.

## 5. Występowanie metabolitu chloridazon-desfenyl w wodach gruntowych oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Chloridazon-desfenyl to powstający w roślinach korzeniowych oraz w glebie tzw. metabolit B herbicydu chloridazonu (5-amino-4-chloro-2-fenylpyrydazyn-3(2H)-onu), w przeszłości powszechnie stosowanego m. in. w ochronie upraw buraków, cebuli, czosnku oraz roślin ozdobnych [18]. W chwili obecnej chloridazon nie posiada już ważnej rejestracji na poziomie Unii Europejskiej (wygasła z dniem 31 grudnia 2018) a jedynie lokale dopuszczenie w Niderlandach i na Węgrzech [19]. W produktach roślinnych chloridazon-desfenyl występuje w większym stężeniu niż związek macierzysty, częściowo tworzy z nim także koniugaty – w żywności obowiązkowemu monitoringowi podlega suma obu związków wyrażona jako chloridazon [18]. W glebie chloridazon-desfenyl ulega w niewielkim stopniu dalszemu metabolizmowi z wytworzeniem związku chloridazon-metyl-desfenyl (tzw. metabolit B1), w większości utrzymuje się jednak w formie niezmienionej, tworząc różne koniugaty. Środowiskowe przemiany chloridazonu przedstawia **Rycina 1**. Oba metabolity chloridazonu nie wykazują aktywności herbicydu, charakteryzują się jednak wyższą niż związek macierzysty trwałością i mobilnością w glebie oraz lepszą rozpuszczalnością w wodzie, a tym samym także wyższym potencjałem przenikania do wód powierzchniowych i gruntowych [18]. Konsekwentnie są one częściej niż chloridazon wykrywane w wodzie ujmowanej oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [18,20]. Metabolity B i B1 to również od lat jedne z najczęściej zanieczyszczających wodę do spożycia metabolitów pestycydów w Europie [9,10,21–23]. Stężenia chloridazonu-desfenylu w próbkach wód gruntowych często przekraczają wartość parametryczną 0,1 µg/l [10,18,20,23]. Najczęściej jednak mieszczą się one w zakresie 0,1-1 µg/l (ok. 50% oznaczeń), choć niekiedy stwierdza się obecność tego metabolitu w stężeniach w zakresie 1-3 µg/l (ok. 14% oznaczeń), a nawet >3 µg/l (ok. 8% oznaczeń) [9]. Oba metabolity chloridazonu mogą również przenikać do warstw wodonośnych zlokalizowanych poza terenami, na których stosowany jest chloridazon i być w nich wykrywane przez kilka lat po zaprzestaniu stosowania tego pestycydu w regionie. W przeciwieństwie do związku macierzystego, stężenia

chloridazonu-desfenylu w wodach gruntowych i powierzchniowych nie wykazują wahań sezonowych [10,20–22].

**Rycina 1.** Przemiany środowiskowe chloridazonu.



**DPC** - chloridazon-desfenyl (ang. *desphenyl chloridazon*); **M-DPC** – chloridazon metyl-desfenyl (ang. *chloridazon methyl-desphenyl*).

## 6. Toksykologia metabolitu chloridazon-desfenyl

Dla chloridazonu-desfenylu wykazano brak działania mutagennego i genotoksycznego w testach *in vitro* oraz brak ostrej toksyczności po podaniu doustnym szczurom (dawka powodująca śmierć 50% zwierząt użytych do doświadczenia po jednorazowym podaniu substancji, tj. LD<sub>50</sub> wynosiła  $\geq 5000$  mg/kg). Z kolei przy krótkotrwałej ekspozycji szczurów (od 3 tygodni do 4 miesięcy) wartości NOAEL (z ang. *no observed adverse effect level* - największa dawka, przy której nie zaobserwuje się objawów niepożądanych) ustalono na poziomie 15 mg/kg/dzień dla hepato- i nefrotoksyczności, 60 mg/kg/dzień dla toksyczności matczynej oraz 120 mg/kg/dzień dla toksyczności rozwojowej [18]. W organizmach zwierząt chloridazon-desfenyl nie jest metabolizowany i nie wykazuje tendencji do kumulacji w organizmie [18]. Na podstawie powyższych obserwacji Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (ang. *European Food Safety Authority* – EFSA) ustalił dla chloridazonu-desfenylu wartość akceptowalnego dziennego spożycia (ang. *acceptable daily intake* – ADI, tj. ilość substancji, która może być bezpiecznie spożywana codziennie przez całe życie danej osoby, bez jakichkolwiek negatywnych konsekwencji dla jej zdrowia [2]) na poziomie **0,1 mg/kg/dzień** [18]. Jest to wartość identyczna z ADI chloridazonu, a wyznaczono ją z uwzględnieniem

współczynnika bezpieczeństwa wynoszącego 100 [18]. W Australii wartość ADI dla chloridazonu przyjęto natomiast na poziomie **0,04 mg/kg/dzień** [24]. W ostatnich latach **nie pojawiły się** dodatkowo dane toksykologiczne zmieniające ocenę toksyczności chloridazonu i jego metabolitów.

Mając na uwadze powyższe NIZP PZH-PIB stoi na stanowisku, iż istnieją wystarczające przesłanki by uznać metabolit chloridazon-desfenyl jako metabolit nieznaczący dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w rozumieniu dyrektywy 1107/2009 [6]. Stanowisko to jest zgodne ze stanowiskiem odpowiednich instytucji m. in. w Niderlandach [14], Austrii [11], Niemczech [12], w Danii [17] oraz w Czechach [13]. Możliwe jest zatem ustalenie dla niego odrębnej wartości wytycznej na czas drugiego odstępstwa, niemogącej jednak przekraczać wartości wytycznej wyznaczonej w oparciu o kryterium zdrowotne [2].

## 7. Ustalenie wartości wytycznej dla metabolitu chloridazon-desfenyl w oparciu o kryterium zdrowotne i ocena prognozowanego narażenia maksymalnego konsumentów.

Zgodnie z rekomendacjami WHO wartość wytyczna ustalona w oparciu o kryterium zdrowotne powinna w powinna być obliczona wg wzoru [2]:

$$GV = (ADI \times m.c. \times P) / K$$

Gdzie:

**GV** – z ang. *guideline value* – wartość wytyczna

**ADI** – akceptowalne spożycie w  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dobę}$

**m. c.** – masa ciała w kg

**P** – zakładany udział wody w dobowym spożyciu w %

**K** – zakładana dobowa konsumpcja wody w litrach

Zważywszy na fakt, iż głównym źródłem narażenia człowieka na chloridazon-desfenyl jest żywność (zarówno pochodzenia roślinnego jak i zwierzęcego) [18], należy przyjąć udział wody pitnej w całkowitym dziennym narażeniu poziomie 20% [2]. W przypadku braku odpowiednich danych toksykologicznych dla metabolitów pestycydów możliwe jest również wyznaczenie

wartości wytycznej z zastosowaniem bardziej restrykcyjnego podejścia opartego o tzw. toksykologiczny próg zagrożenia (ang. *threshold of toxicological concern* – TTC) [25]. W podejściu tym dla nieznaczających metabolitów zastosowanie ma wartość TTC wynosząca 1,5 µg/kg/dobę (klasa III wg Cramera). Stosując to podejście, w powyższym wzorze wartość TTC zastępuje wartość ADI [25]. Mając na uwadze rozbieżności w obowiązujących w Europie [18] oraz w Australii [24] wartościach ADI dla chloridazonu, w niniejszej ekspertyzie wyznaczono wartość wytyczną na podstawie dwóch wartości ADI oraz (dla celów porównawczych) z zastosowaniem najbardziej restrykcyjnego podejścia opartego na wartości TTC. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 3**. Z ich analizy wynika, iż proponowana na czas drugiego odstępstwa wartość maksymalnego stężenia chloridazonu-desfenylu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosząca 0,325 µg/l nie przekracza nawet najbardziej restrykcyjnej wartości wytycznej obliczonej w oparciu kryterium zdrowotne na podstawie wartości TTC [25], tj. 2 µg/l w grupie niemowląt. Jest to również wartość niższa niż wartości wytyczne przyjęte dla tego metabolitu w Niderlandach (1 µg/l) [14], Austrii (3 µg/l) [11], Niemczech (3 µg/l) [12] oraz w Czechach (6 µg/l).

Przy założeniu narażenia konsumentów na stężenia chloridazonu-desfenylu w wodzie przeznaczonej do spożycia o wartości 0,325 µg/l wraz z nią pobrane zostanie maksymalnie 0,12% ADI. Zważywszy na fakt, iż oszacowane teoretyczne maksymalne dzienne spożycie (z ang. *theoretical maximum daily intake* - TMDI) sumy chloridazonu i jego metabolitów z żywnością, z zastosowaniem modelu standardowej diety europejskiej osoby dorosłej (WHO) i niemieckiego modelu diety dziewczynki w wieku 4-6 lat wynosi mniej niż 5% wartości ADI [18], łączne narażenie konsumentów przy maksymalnej proponowanej wartości stężenia chloridazonu-desfenylu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynoszącej 0,325 µg/l nie spowoduje przekroczenia wartości ADI w żadnej z analizowanej grup konsumentów.

**Tabela 3.** Wartości wytyczne dla chloridazonu-desfenylu wyznaczone w oparciu o kryterium zdrowotne oraz prognozowany udział wody pitnej w dobowym spożyciu chloridazonu-desfenylu w przypadku utrzymywania się stężenia równego wartości maksymalnej proponowanej na czas odstępstwa.

Założenia	Grupa konsumentów		
	niemowlęta	dzieci	dorośli
masa ciała (kg)	5	10	60
dobowa konsumpcja wody (l)	0,75	1	2
udział wody w dobowym spożyciu (%)	0,2	0,2	0,2
<b>wartość maksymalna proponowana na czas odstępstwa (µg/l)</b>	<b>0,325</b>	<b>0,325</b>	<b>0,325</b>
wartość wytyczna (µg/l) na podstawie TTC=1,5 µg/kg/dobę	2	3	9
wartość wytyczna (µg/l) na podstawie ADI=40 µg/kg/dobę	53	80	240
wartość wytyczna (µg/l) na podstawie ADI=100 µg/kg/dobę	133	200	600
<b>prognozowane narażenie maksymalne konsumentów (µg/kg/dobę)</b>	<b>0,049</b>	<b>0,033</b>	<b>0,011</b>
prognozowany maksymalny %TTC przyjmowany przez konsumentów z wodą (TTC=1,5 µg/kg/dobę)	3,25%	2,17%	0,72%
prognozowany maksymalny %ADI przyjmowany przez konsumentów z wodą (ADI=40 µg/kg/dobę)	0,12%	0,08%	0,03%
Prognozowany maksymalny %ADI przyjmowany przez konsumentów z wodą (ADI=100 µg/kg/dobę)	0,05%	0,03%	0,01%

## 8. Wnioski końcowe i opinia NIZP PZH-PIB w sprawie.

Mając na uwadze, iż: **(I)** mająca w Polsce zastosowanie dla metabolitu chloridazon-desfenyl z mocy Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku wartość parametryczna wynosząca 0,1 µg/l [1], nie została opracowana w oparciu o kryterium zdrowotne a jedynie na podstawie założenia, że woda przeznaczona do spożycia przez ludzi nie powinna w ogóle zawierać metabolitów pestycydów; **(II)** chloridazon-desfenyl jest uznawany za tzw. metabolit nieznaczący dla wody przeznaczonej do spożycia [11–14], dla których dyrektywa 2020/2184 [5] dopuszcza możliwość ustalenia przez poszczególne kraje członkowskie indywidualnej wartości wytycznej; **(III)** proponowana na czas drugiego odstępstwa wartość maksymalna stężenia chloridazonu-desfenylu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosząca 0,325 µg/l nie przekracza najbardziej restrykcyjnie wyznaczonej wartości wytycznej opartej o kryterium zdrowotnej wynoszącej 2 µg/l; **(IV)** picie wody zawierającej chloridazon-desfenyl w stężeniu 0,325 µg/l wiąże się ze spożywaniem wraz z nią maksymalnie 0,12% ADI tego metabolitu; **(V)** oszacowane przez EFSA dzienne spożycie sumy chloridazonu i obu jego metabolitów innymi drogami (tj. wraz z żywnością) w Europie nie przekracza 5% wartości ADI oraz **(VI)** wysoki stopień zaawansowania działań naprawczych wdrożonych przez Wnioskodawcę w okresie pierwszego odstępstwa zmierzających do uzyskania stężeń chloridazonu-desfenylu zgodnych z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku (brak obecności tego metabolitu w próbkach wody z nowo odwierconych studni) **w opinii Zakładu Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska NIZP PZH-PIB:**

- Proponowana na czas drugiego odstępstwa wartość maksymalna stężenia metabolitu chloridazon-desfenyl w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosząca 0,325 µg/l nie stanowi zagrożenia dla zdrowia konsumentów, także w odniesieniu do grup najbardziej wrażliwych oraz w warunkach stałego i długotrwałego narażenia.
- Możliwe jest kontynuowanie zaopatrzenia w wodę do czasu zakończenia działań naprawczych i jej wykorzystywanie celów spożywczych, higienicznych, sanitarnych i gospodarczych, także przez placówki oświatowo-wychowawcze, przychodnie lekarskie i zakłady produkcji żywności, bez wprowadzania ograniczeń.

- Zasadne jest zachowanie dotychczasowego harmonogramu monitoringu, tj. oznaczanie poziomu w wodzie uzdatnionej w przypadku chloridazonu-desfenylu minimum co kwartał, a chloridazonu oraz chloridazonu-metyl-desfenylu minimum raz w roku.
- Konieczne jest dążenie do jak najszybszego wdrożenia działań naprawczych umożliwiających dostarczanie wody przeznaczonej do spożycia spełniającej wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku w zakresie metabolitu chloridazon-desfenyl.

## 9. Bibliografia

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2017 poz. 2294. Dostępne online: <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170002294> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [2] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda, 2022, Dostępne online: <https://www.who.int/publications-detail-redirect/9789240045064> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [3] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dzienniki UE Dz.U.UE.L.1998.330.32. Dostępne online: <https://sip.lex.pl> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [4] Council Directive 80/778/EEC of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption, 1980. Dostępne online: <http://data.europa.eu/eli/dir/1980/778/oj/eng> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. L 435 z 23.12.2020. Dostępne online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX%3A32020L2184> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [6] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin i uchylające dyrektywy Rady 79/117/EWG i 91/414/EWG, 2009. Dostępne online: <http://data.europa.eu/eli/reg/>



2009/1107/oj/pol (dostępne dnia 2024-03-134).

- [7] European Commission - Health and Food Safety Directorate General, Guidance document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under regulation (EC) No 1107/2009. Sanco/221/2000 – rev.11, 21 October 2021. Dostępne online: [https://food.ec.europa.eu/document/download/918bd971-a1c1-4eeb-9885-eb5df074b31d\\_en](https://food.ec.europa.eu/document/download/918bd971-a1c1-4eeb-9885-eb5df074b31d_en) (dostępne dnia 2024-03-13).
- [8] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Tekst mający znaczenie dla EOG), 2008. Dostępne online: <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj/pol> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [9] WFD CIS Voluntary Groundwater Watch List Process, Non-relevant Pesticide Metabolites (nrM) – Groundwater Monitoring Data Collection and Initial Analysis. Version 5.0 / 7th October 2021, Dostępne online: <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/ea6fd51b-427a-485c-b572-163640d11cb6/details> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [10] N. Baran, A.E. Rosenbom, R. Kozel, D. Lapworth, Pesticides and their metabolites in European groundwater: Comparing regulations and approaches to monitoring in France, Denmark, England and Switzerland, Sci. Total Environ. 842 (2022) 156696. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156696>.
- [11] Bundesministerium Arbeit, Soziales, Gesundheit und Konsumenschutz, Aktionswerte bezüglich nicht relevanter metaboliten von pflanzen-schutzmittel-wirkstoffen in Wasser für den mensch-lichen gebrauch. 2021-0.549.058 vom 4.8.2021. Dostępne online: [https://www.verbrauchergesundheit.gv.at/lebensmittel/buch/codex/beschluesse/Aktionswerte\\_Tri nkwasser\\_Metaboliten.pdf?850km4](https://www.verbrauchergesundheit.gv.at/lebensmittel/buch/codex/beschluesse/Aktionswerte_Tri nkwasser_Metaboliten.pdf?850km4) (dostępne dnia 2024-03-13).
- [12] Umweltbundesamt, Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM). Fortschreibungsstand: November 2021. Dostępne online: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/gowpflanzenschutzmetabolite-20211109\\_0.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/gowpflanzenschutzmetabolite-20211109_0.pdf) (dostępne dnia 2024-03-13)
- [13] Ministerstvo zdravotnictví České Republiky, Seznam posouzených nerelevantních metabolitů pesticidů a jejich doporučené limitní hodnoty v pitné vodě, Minist. Zdr. (2023). Dostępne online: <https://www.mzcr.cz/seznam-posouzenych-nerelevantnich-metabolitu-pesticidu-a-jejich-doporucene-limitni-hodnoty-v-pitne-vode/> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [14] Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu - Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport, Stuurgroep Normstelling water en lucht - beleidsmatig vaststellen niet-relevantie van metabolieten van gewasbeschermingsmiddelen. 27 maart 2020, Dostępne online: <https://rvs.rivm.nl/sites/default/files/2020-04/Notitie-SG-niet-relevante-metabolieten.pdf> (dostępne dnia 2024-03-12)
- [15] KWR Water Research Institute, Occurrence of pesticides in drinking water sources in The Netherlands and Flanders. BTO RAPPORT - BTO 2017.071, (2017).

<https://library.kwrwater.nl/publication/58671012/occurrence-of-pesticides-in-drinking-water-sources-in-the-netherlands-and-flanders/> (dostępne dnia 2024-03-13).

- [16] ANSES - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, Pesticides in tap water., (n.d.). <https://www.anses.fr/en/content/pesticides-tap-water> (dostępne dnia 2024-03-13)
- [17] M.B. Nielsen, S.F. Hansen, Håndtering af pesticidmetabolitter i grund- og drikkevand i EU, DTU Miljø, Kgs. Lyngby, 2022.
- [18] European Food Safety Authority, Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chloridazon, EFSA J. 5 (2007) RN-108, 82 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2007.108r>.
- [19] EU Pesticides Database - Active substance: chloridazon (aka pyrazone). <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/active-substances/details/538> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [20] G. Buttiglieri, M. Peschka, T. Frömel, J. Müller, F. Malpei, P. Seel, T.P. Knepper, Environmental occurrence and degradation of the herbicide n-chloridazon, Water Res. 43 (2009) 2865–2873. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.035>.
- [21] S. Hintze, G. Glauser, D. Hunkeler, Influence of surface water - groundwater interactions on the spatial distribution of pesticide metabolites in groundwater, Sci. Total Environ. 733 (2020) 139109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139109>.
- [22] J. Chabera, A. Stara, J. Kubec, M. Buric, E. Zuskova, A. Kouba, J. Velisek, The effect of chronic exposure to chloridazon and its degradation product chloridazon-desphenyl on signal crayfish *Pacifastacus leniusculus*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 208 (2021) 111645. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111645>.
- [23] F. Kotal, F. Kožíšek, H. Jeligová, A. Vavrouš, L. Mayerová, D.W. Gari, A. Moulisová, Monitoring of pesticides in drinking water: finding the right balance between under- and over-monitoring - experience from the Czech Republic, Environ. Sci. Process. Impacts 23 (2021) 311–322. <https://doi.org/10.1039/d0em00389a>.
- [24] Australian Government - Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, Acceptable daily intakes for agricultural and veterinary chemicals. Edition 4/2023, current as of 31 December 2023, (2023). <https://www.apvma.gov.au/chemicals-and-products/health-based-guidance-values/ADI> (dostępne dnia 2024-03-13).
- [25] EFSA Scientific Committee, S.J. More, V. Bampidis, D. Benford, C. Bragard, T.I. Halldorsson, A.F. Hernández-Jerez, S. Hougaard Bennekou, K.P. Koutsoumanis, K. Machera, H. Naegeli, S.S. Nielsen, J.R. Schlatter, D. Schrenk, V. Silano, D. Turck, M. Younes, U. Gundert-Remy, G.E.N. Kass, J. Kleiner, A.M. Rossi, R. Serafimova, L. Reilly, H.M. Wallace, Guidance on the use of the Threshold of Toxicological Concern approach in food safety assessment, EFSA J. 17 (2019) e05708. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5708>.

Sporządził: JK