



## Metodický postup pro monitoring dynamiky pesticidů v zemědělských drenážích a drobných vodních tocích

Petr FUČÍK, Antonín ZAJÍČEK a kolektiv

CERTIFIKOVANÁ METODIKA

Technologická agentura ČR

T A

Č R

Program **Alfa**

## Metodický postup pro monitoring dynamiky pesticidů v zemědělských drenážích a drobných vodních tocích



**Výzkumný ústav meliorací  
a ochrany půdy, v.v.i.**



**POVODÍ VLTAVY**

Autorský kolektiv:

**VÝZKUMNÝ ÚSTAV MELIORACÍ A OCHRANY PŮDY, v.v.i. (70%)**

Ing. Petr Fučík, Ph.D., Mgr. Antonín Zajíček, Ph.D., Ing. Renata Duffková, Ph.D., Ing. Jana Maxová, Mgr. Markéta Kaplická

**POVODÍ VLTAVY, STÁTNÍ PODNIK (30%)**

RNDr. Marek Liška, Ph.D., Mgr. Jakub Dobiáš, Mgr. Milan Koželuh, Ing. Jan Válek

**Poděkování:**

Metodika byla zpracována jako plánovaný výstup z projektu Technologické Agentury ČR **TA04021527** „Studium příčin a dynamiky zátěže vod drobných vodních toků přípravy na ochranu rostlin“, řešeného v letech 2014 – 2017.

Certifikaci metodiky provedl **Odbor státní správy ve vodním hospodářství a správy povodí** Ministerstva zemědělství ČR, osvědčením č. 3570/2018-MZE-15112. Smlouva o uplatnění certifikované metodiky mezi Výzkumným ústavem meliorací a ochrany půdy, v.v.i. a Povodí Moravy, státní podnik je uložena ve VÚMOP, v.v.i.

**Recenzovali:**

Ing. Martin Ferenčík

Povodí Labe, státní podnik, Odbor vodohospodářských laboratoří, Víta Nejedlého 951, Hradec Králové

Mgr. Martin Pták

Oddělení ochrany vod, Ministerstvo životního prostředí ČR, Vršovická 1442/65, Praha 10

V roce 2017 v nákladu 100 ks vydal VÚMOP, v.v.i. a Povodí Vltavy, státní podnik

Tisk: powerprint, s.r.o., Praha – Suchdol

ISBN: 978-80-87361-78-8

## Obsah

I) Cíl metodiky .....	7
II) Vlastní popis metodiky .....	8
1. Úvod.....	8
2. Přehled a souhrn platné legislativy k pesticidům v ČR a EU .....	10
3. Základní pojmy a charakteristiky vyhodnocovaných pesticidů.....	12
4. Separace odtoku a doba zdržení vody v povodí .....	33
5. Stručný souhrn poznatků z monitoringu pesticidů ve vodách.....	38
6. Experimentální část .....	42
6.1 Charakteristika a popis pilotních lokalit.....	42
6.2 Způsoby monitoringu pesticidních látek na pokusných lokalitách .....	49
6.3 Výsledky monitoringu pesticidů zemědělských půdních vod .....	55
6.4 Shrnutí výsledků a praktické doporučení pro monitoring půdních vod .....	58
6.5 Výsledky monitoringu pesticidů v drenážních vodách .....	59
6.6 Bilance pesticidních látek a vyčíslení jejich celkového odnosu v drenáži .....	69
6.7 Shrnutí poznatků o vyplavování pesticidních látek drenážemi a systému monitoringu .....	73
6.8 Koncentrace a dynamika pesticidních látek v drobných vodních tocích .....	75
6.9 Popis vzorové vzorkovací stanice – malý vodní tok .....	80
6.10 Shrnutí poznatků o dynamice pesticidních látek v drobných vodních tocích .....	85
III) Srovnání „novosti postupů“ oproti původní metodice a jejich zdůvodnění.....	87
IV) Popis uplatnění Certifikované metodiky .....	88
V) Ekonomické aspekty Certifikované metodiky.....	89
VI) Seznam použité související literatury .....	91
VII) Seznam publikací, které předcházely metodice .....	96
Souhrn .....	96
English abstract.....	97
Seznam zkratk .....	98

Seznam grafů .....	99
Seznam obrázků.....	99
Seznam tabulek .....	100

## **I) Cíl metodiky**

Cílem metodiky je na základě výsledků a zkušeností ze čtyřletého výzkumného projektu a poznatků ze zahraničí představit zobecněné, praktické postupy pro nastavení, provoz a hodnocení monitoringu dynamiky pesticidů ve vodách drobných vodních toků a drenáží v zemědělsky využívaných povodích krystalinika České republiky.

## II) Vlastní popis metodiky

### 1. Úvod

Prostředky na ochranu rostlin (dále jen pesticidy) jsou syntetické organické látky, nezbytné pro současnou intenzivní zemědělskou výrobu. Při jejich případném průniku do vodního prostředí mohou působit značně negativně a zhoršovat chemický, popř. ekologický stav vodních útvarů (Peters et al. 2013). Zvýšené koncentrace pesticidů představují problém jednak pro vodní ekosystémy z hlediska toxicity vůči přítomným organismům, ale také pro člověka, který vodní zdroje využívá k odběru surové vody pro úpravu na vodu pitnou. Pesticidy byly již před více než 10 lety, spolu s těžkými kovy, farmaky a produkty osobní péče (tzv. PPCPs - Pharmaceuticals and Personal Care Products) identifikovány jako hlavní antropogenní stresory útvarů povrchových vod (MEA, 2005). Zatímco PPCPs, farmaka a těžké kovy jsou do vodního prostředí emitovány převážně z bodových zdrojů znečištění, vnos pesticidů do vod se děje zejména prostřednictvím plošných zdrojů znečištění, z intenzivně zemědělsky a lesnický obhospodařovaných pozemků (Szöcs et al. 2017; Lefrancq et al. 2017). Evropský program pro modelování pesticidů FOCUS (Forum for Coordination of Pesticide Fate Models and Their Use; 2007) definuje tři hlavní cesty vstupu pesticidů do vod z plošných zdrojů; a sice povrchový odtok, drenážní odtok a aerosolový rozptyl. Identifikace a monitoring těchto zdrojů, resp. produktů plošného znečištění jsou velmi obtížné, neboť faktory a procesy, ovlivňující časoprostorovou dynamiku a působení těchto zdrojů, jsou značně proměnlivé a pro různé skupiny pesticidů mohou být jejich vlivy rozdílné (Bereswill et al. 2014; Doppler et al. 2014; Sandin et al. 2018).

Pro poznání dynamiky výskytu pesticidů ve vodách, popis souvisejících procesů, řídicích vyplavování těchto látek do vod a pro navrhování případných nápravných či zmírňujících (mitigačních) opatření, je nezbytný vhodně sestavený, efektivní a reprezentativní monitorovací systém. Tedy takový monitoring, který umožní popsat hydrologické procesy ve sledovaném území a dokáže odhadnout, odkud, kdy a za jakých podmínek dochází k průnikům pesticidů do povrchových či podzemních vod a jaké může být jejich působení v níže ležících vodních útvarech (Bundschuh et al. 2014; Lorenz et al. 2016; Tang et al. 2017).

Výsledky tradičních monitorovacích schémat; tj. provozních i průzkumných monitoringů v zahraničí i v ČR dokládají, že průměrné sumy koncentrací pesticidů a jejich metabolitů přesahují (někdy až několikanásobně) limit pro surovou vodu určenou pro výrobu pitné vody (Bereswill et al. 2014; Lefrancq et al. 2017; Liška et al. 2016). Tato provozní či průzkumná monitorovací schémata – byť nastavená v souladu s požadavky Vodní rámcové směrnice (European Commission; 2000) – bývají ovšem obvykle založena na měsíčních či sezónních odběrech vzorků vod, a zpravidla v datech z těchto monitoringů

nejsou zahrnuty epizodní koncentrace a odnosy pesticidů a někdy ani nejsou v okamžiku odběru vzorků měřeny průtoky vody. Přitom řada studií z několika posledních let dokladuje, že právě během srážko-odtokových epizod, i těch středních a nižších intenzit, je ze zemědělské půdy odnášen převažující podíl pesticidů, zejména mateřských látek, povrchovým odtokem nebo v případě odvodněné půdy drenážemi (Brown and van Beinum, 2009; Lefrancq et al. 2017; Sandin et al. 2018; Zajíček et al. 2017). Monitoring s pouze měsíční či podobně pravidelnou periodicitou tudíž není schopen tyto epizodní odnosy podchytit a skutečná zátěž vod pesticidy v zemědělských povodích je podhodnocována (Bundschuh et al. 2014; Lefrancq et al. 2017).

Monitoring vod zemědělských drenáží a drobných vodních toků (s plochou povodí kolem 10 km<sup>2</sup>) nebývá rutinně ani plošně provozován a tento typ monitoringu ani nevyplývá z požadavků Vodní rámcové směrnice a navazujících předpisů (Bundschuh et al. 2014). Malé vodní toky ovšem velmi dobře odrážejí dynamiku pohybu pesticidů v malých zemědělských povodích (tzv. headwaters), která se dále promítá v níže ležících vodních útvarech (Baattrup-Pedersen et al. 2018). Podobně přínosná je znalost dynamiky vyplavování pesticidů vodami drenážních systémů, neboť v ČR je odvodněno systematickou drenáží téměř 30 % zemědělské půdy (Vašků, 2011). Drenážní voda představuje - společně s pomalým základním odtokem - podstatnou složku hydrologické bilance. V malých povodích krystalinika ČR tvoří tato voda kolem 65 - 75 % celkového odtoku (Doležal a Kvítek, 2004; Kulhavý et al., 2007).

Tato metodika přináší souhrn poznatků a souvisejících metodických doporučení pro nastavení, provoz a hodnocení monitoringu dynamiky pesticidů ve vodách drobných vodních toků a drenáží v zemědělsky využívaných povodích krystalinika České republiky.

## 2. Přehled a souhrn platné legislativy k pesticidům v ČR a EU

Z hlediska ochrany vod je nejdůležitějším evropským dokumentem **Směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady z 23. října 2000**, ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky (tzv. Rámcová směrnice o vodách). Ve vztahu k řešené problematice je dalším důležitým dokumentem **Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES** ze dne 16. prosince 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky. Z hlediska prioritních látek a norem environmentální kvality byly tyto směrnice na základě rozsáhlého přezkumu pozměněny **Směrnici Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU** ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění **směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES**, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky. V české legislativě je tato problematika řešena v **zákoně č. 254/2001 Sb. o vodách** a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů a na něj navazujících prováděcích předpisech. Především se jedná o **nařízení vlády č. 61/2003 Sb.**, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění pozdějších předpisů a **vyhlášku č. 98/2011 Sb.** o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod. **Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.**, které nahradilo NV č. 61/2003 Sb., již reflektuje změny vyvolané přijetím nové směrnice 2013/39/EU.

Problematikou pesticidů se zabývá **Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/128/ES** ze dne 21. října 2009, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství za účelem dosažení udržitelného používání pesticidů. Další dva významné právní předpisy Společenství jsou **Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1107/2009** ze dne 21. října 2009 o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh a **Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1185/2009** ze dne 25. listopadu 2009 o statistice pesticidů.

V české legislativě je problematika pesticidů zaštitěna především **zákonem č. 326/2004 Sb., o rostlinolékařské péči** a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů (dále rostlinolékařský zákon) a příslušnými prováděcími předpisy. Jedná se například o **vyhlášku č. 32/2012 Sb.**, o přípravcích a dalších prostředcích na ochranu rostlin, ve znění pozdějších předpisů **nebo vyhlášku č. 205/2012 Sb.**, o obecných zásadách integrované ochrany rostlin. V gesci Ministerstva zdravotnictví je to potom **vyhláška č. 83/2014 Sb.**, která stanovuje hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Ze směrnice **2009/128/ES** vychází pro členské státy povinnost sestavit tzv. národní akční plány, pomocí nichž mají být realizovány programy snížení vlivu pesticidů na zdraví

lidí a životní prostředí. V České republice byl připraven **Národní akční plán ke snížení používání pesticidů** v ČR (dále **NAP**), který byl schválen vládou a nabyl účinnosti od 1. 1. 2013 (MZe, 2012).

NAP je v problematice pesticidů významným nástrojem pro ochranu vodních zdrojů a životního prostředí včetně zdraví lidí obecně. V NAP jsou stanoveny cíle a pro jednotlivé definované oblasti (pro vodní zdroje je stěžejní oblast ochrany vod) i dílčí cíle, jichž má být dosaženo pomocí různých obecnějších i zcela konkrétních opatření. U každého definovaného opatření je stanovena resortní odpovědnost (Ministerstvo zemědělství, Ministerstvo životního prostředí, Ministerstvo zdravotnictví, případně spolupráce) a termín, do kterého má být opatření naplněno. Pokrok v plnění je každoročně hodnocen ve výroční zprávě. NAP nemůže přímo zakládat novou povinnost ani zvyšovat administrativní zátěž, proto jsou cíle naformulovány v souladu s českými programy rozvoje ekologického zemědělství a integrované produkce rostlin, jejichž využívání je podpořeno dotačními pobídkami.

Předmětem NAP jsou oblasti, které jsou nebo mohou být dotčeny negativními dopady používáním přípravků na ochranu rostlin. **NAP se týká těchto tří oblastí:**

- 1) ochrany zdraví lidí, prevence akutních a chronických otrav v důsledku nehod a neopatrného používání přípravků a zdravotních rizik v důsledku konzumace potravin s nadlimitním obsahem reziduí účinných látek přípravků
- 2) ochrany podzemních a povrchových vod, zejména vodních zdrojů a zdrojů pitné vody. Zde je zmíněna možnost využití tzv. „hot spot management“, kdy jsou lokalizovány prostorově a časově definované pozemky s vyšším rizikem vyplavení pesticidů
- 3) ochrany necílových živých organismů (rostlin, bezobratlých, obratlovců) přímo i nepřímo (prostřednictvím potravního řetězce) ohrožených používáním přípravků v zemědělských a lesních ekosystémech.

### 3. Základní pojmy a charakteristiky vyhodnocovaných pesticidů

V této kapitole jsou popsány hlavní fyzikálně-chemické, toxikologické a statistické charakteristiky a dostupné metabolizační cesty pesticidů a metabolitů, které byly v rámci řešení projektu TA04021527 nalézány ve vodách drobných vodních toků a zemědělských drenáží v pozitivních koncentracích.

Vymezení základních pojmů

*pesticid*

- přípravek či prostředek na ochranu rostlin určený k tlumení a hubení rostlinných a živočišných škůdců. Vyhláška č. 83/2014 Sb. definuje pesticidní látky jako organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematocidy, akaricidy, algicidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např. regulátory růstu) a jejich relevantní metabolity, rozkladné nebo reakční produkty.

*biocid*

- přípravek používaný k hubení, tlumení nebo omezování růstu škodlivých organismů ve všech oblastech lidské činnosti

*metabolit*

- produkt látkové přeměny (metabolismu) určité látky

*relevantní metabolit*

- metabolit se považuje za významný („relevantní“), existuje-li důvod předpokládat, že jeho přirozené vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi mateřské látky, pokud jde o účinek na biologický cíl, nebo že představuje pro organismy vyšší riziko než mateřská látka nebo riziko srovnatelné anebo že má určité toxikologické vlastnosti, jež jsou považovány za nepřijatelné, takový metabolit je významný pro rozhodnutí o celkovém schválení nebo pro stanovení opatření ke snížení rizika

Chemické složení pesticidů představuje širokou škálu typů sloučenin s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, persisterací v životním prostředí a dalšími vlastnostmi, jako je např.

vznik relevantních nebo nerelevantních metabolitů. Podle chemického složení lze klasifikovat následující typy těchto látek:

- **chloracetanilidy** (metazachlor, acetochlor, alachlor, dimethachlor, metolachlor)
- **pyridazinony** (chloridazon)
- **organochlorové deriváty** (aldrin, lindan, dieldrin, alachlor, endosulfan)
- **di- a triazinové deriváty** (atrazin, terbutylazin, cyanazin)
- **organofosfáty** (forát, dimethoát, chlorpyrifos)
- **karbamáty** (fenoxykarb, karbaryl, karbofuran)
- **pyretroidy** (bifenthrin, cypermethin, deltamethin, alimethrin)
- **fenoxyalkanové pesticidy** (MCPA, MCPB, MCPP)
- **pesticidy na bázi bipyridilů** (dikvat, parakvat)
- **pesticidy na bázi močoviny** (diuron, isoproturon, chlorotoluron)
- **pesticidy na bázi glyfosfátu** (N-(fosfonomethyl)glycin)
- **triazolové pesticidy** (tebukonazol, propikonazol, tritikonazol).

K odhadu působení a chování pesticidů a jejich reziduí v různých biologických systémech, v půdě a ve vodě se používají různé parametry, z nichž nejčastější jsou:

- rozpustnost ve vodě
- rozdělovací koeficient oktanol-voda (**K<sub>ow</sub>**)
- rozdělovací koeficient na organický uhlík (**K<sub>oc</sub>**); půdní adsorpční koeficient, který informuje o schopnosti látky vázat se k organické složce půdních částí
- rozdělovací koeficient pevná fáze-voda (**K<sub>d</sub>**)
- poločas rozpadu (**DT<sub>50</sub>**). **DT<sub>50</sub>** vyjadřuje počet dní, potřebných k odbourání mateřské látky na 50% její původní koncentrace (z půdy či vody)
- toxicita pro organismy:
  - i) **EC<sub>50</sub>** (Effective Concentration level); vyjadřuje koncentraci dané látky ve vodě (mg/l), při které 50% a více organismů umírá, byvše vystaveno působení této látky po 24-48 hodin. Nejčastěji je **EC<sub>50</sub>** uváděno pro perloočku Hrotnatku velkou (*Daphnia magna*) či pro různé řasy.

- ii) **LD<sub>50</sub>** (Lethal Dose); **střední smrtná dávka**; vyjadřuje množství dané látky na hmotnost organismu (mg/g nebo mg/kg), při které 50% a více organismů umírá na orální či kožní jednorázové vystavení se látce.
- iii) **LC<sub>50</sub>** (Lethal Concentration); **střední smrtná koncentrace**; vyjadřuje koncentraci dané látky ve vzduchu či ve vodě (mg/l; ppm), při které 50% a více organismů umírá na orální či kožní vystavení se látce, obvykle po dobu 4 hodin.

Šíření pesticidů a jejich metabolických produktů prostředím vychází ze vztahu mezi retencí, transformací a transportním procesem. Významným faktorem je adsorpce na půdních částicích, která tento řetězec ovlivňuje. Vysoká adsorpce vede k akumulaci v půdě, přičemž se snižuje biodostupnost a biologická degradace pesticidu. Následná desorpce pak vede k zpětnému vymytí do povrchových či podzemních vod.

Persistence je vlastnost pesticidu související se schopností dlouhodobě setrvávat v prostředí bez tendence k přeměnám. Většina pesticidů se v půdě časem rozkládá jako výsledek různých chemických a mikrobiologických reakcí. Výsledkem chemických reakcí je jenom částečná deaktivace pesticidů, zatímco půdní mikroorganismy mohou pesticidy rozložit na oxid uhličitý, vodu a anorganické látky. Některé pesticidy vytváří během degradace tzv. metabolity. Biologická aktivita těchto látek může a nemusí mít pro životní prostředí význam.

Jako měřítko míry degradace je používán zejména poločas rozpadu. Pro popsání potenciální persistence jsou podle Kerle et al. (2007) pesticidy klasifikovány jako:

**nepersistentní** - poločas rozpadu do **30** dní

**středně persistentní** - poločas rozpadu od **30** do **100** dní

**persistentní** - poločas rozpadu nad **100** dní.

Podrobné členění a hodnoty těchto parametrů udává řada publikací (FAO, 2000; US EPA, 2015).

**Níže jsou popsány tyto látky:** Acetochlor, Alachlor, Atrazin, Azoxystrobin, Bentazone, Clomazone, Chlorsulfuron, Cyprosulfamide, Dimetachlor, Fluopicolide, Fluroxypyr, Glyphosate, Chloridazon, Chlortoluron, Isoproturon, Isoxaflutole, Linuron, Metazachlor, Mesotrione, Metalaxyl, Metolachlor, Nicosulfuron, Pethoxamid, Simazin, Terbutylazine, Thiocloprid, Thiencazone-meth., Tebuconazol

## Acetochlor

(E)-N-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N-cyano-N-methylethanimidamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
34256-82-1	223-282	15-239	3,03-4,14

Acetochlor je členem třídy herbicidů známých jako chloracetanilidy. Používá se ke kontrole konkurenční vegetace při pěstování kukuřice. Jeho způsob účinku je inhibice elongázy a inhibice cyklizačních enzymů geranylgeranylpyrofosfátu (GGPP). Poločas rozpadu DT50 v půdě je 8-18 dní. Acetochlor v půdě rychle degraduje dvěma hlavními cestami. První cesta spočívá ve vytěsnění chloru glutathionem a následný katabolismus vzniklého konjugátu až na produkty acetochlor ethansulfonic acid (ESA) a acetochlor sulfinylacetic acid (SAA). Druhá cesta je hydrolyticko-oxidační vytěsnění chlóru za vzniku alkoholu, který dále oxiduje na metabolit acetochlor oxalinic acid.

Spotřeba acetochloru (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	101 052,805	x	x	x
Okres Benešov	351,468	x	x	X
Okres Pelhřimov	918,857	x	X	x

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán na kukuřici. Doba aplikace je od dubna do září. Důležitost acetochloru vzrostla po zákazu atrazinu, kdy se stal jeho náhradou. Avšak vykazuje vysoké riziko kontaminace životního prostředí, proto je v EU od r. 2013 zakázáno jeho používání. Klasifikace toxicity dle WHO je III = málo nebezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 12,15 mg/l.

## Alachlor

2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)acetamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
15972-60-8	148-242	120-2138	2,64-3,52

Alachlor je členem třídy herbicidů známých jako chloracetanilidy. Používá se ke kontrole konkurenční vegetace při pěstování kukuřice a dalších plodin. Jeho způsob účinku je inhibice elongázy a inhibice cyklizačních enzymů geranylgeranylpyrofosfátu (GGPP). Poločas rozpadu DT50 v půdě je 4-24 dny. Alachlor v půdě rychle degraduje dvěma hlavními cestami. První cesta spočívá ve vytěsnění chloru glutathionem a následný katabolismus vzniklého konjugátu až na produkty alachlor ethansulfonic acid (ESA) a alachlor sulfinylacetic acid (SAA). Druhá cesta je hydrolyticko-oxidační vytěsnění chlóru

za vzniku alkoholu, který dále oxiduje na metabolit alachlor oxalinic acid. V anaerobním systému např. ve vodě uloženého písčitého, resp. jílovitého sedimentu degraduje alachlor s hodnotami poločasu rozpadu DT50 18, resp. 37 dní, resp. DT90 58, resp. 123 dní. Hlavní degradační reakcí je redukční dechlorace.

Alachlor je v zemích EU od r. 2008 zakázán. V USA se naopak jedná o druhý nejpoužívanější herbicid. Klasifikace toxicity dle WHO je II = středně nebezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 11,5 mg/l. Alachlor je vysoce toxický pro vodní organismy a snadno proniká do podzemních vod. Přestože se již řadu let nepoužívá, jeho metabolity jsou dodnes nalézány v měřitelných koncentracích téměř v průběhu celého roku. Metodické doporučení Státního zdravotního ústavu - Národního referenčního centra pro pitnou vodu pro hodnocení relevantnosti metabolitů pesticidů v pitné vodě a následně MZd ČR v souladu s ustanovením § 80 odst. 1 písm. a) a b) zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví v platném znění uvádí doporučené limitní hodnoty metabolitů alachloru ESA a OA jako nerelevantních pesticidů v pitné vodě 1 µg/l.

### Atrazin

6-chloro-N-ethyl-N-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
1912-24-9	28-52	39-1164	2,34-2,8

Atrazin je triazinový širokospektrální herbicid pracující na principu inhibice fotosyntézy. Používá se proti širokolistým a travním plevelům při pěstování nejrůznějších zemědělských plodin. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 16-147 dní.

Atrazin patřil k nejpoužívanějším herbicidům v ČR. Od 1.8.2005 je zakázán v EU, v USA i např. v Asii se však používá dosud. Je klasifikován jako endokrinní disruptor, dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny je klasifikován jako možný karcinogen. Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č. 232/2004 je Xn (zdraví škodlivý), dle WHO je III = málo nebezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 85 mg/l, EC50 pro řasy *Desmodesmus subspicatus* je 0,043 mg/l.

### Azoxystrobin

methyl (E)-2-[[6-(2-cyanophenoxy)-4-pyrimidinyl]oxy]-α-(methoxymethylene)benzeneacetate				
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 20 °C (mg/l)	Koc	log Kow	pKa
131860-33-8	6	423-581	2,5	neionizuje

Azoxystrobin je analogem strobilurinu a jeho první registrace byla provedena v r. 1996. Tento širokospektrální fungicid používaný proti houbovým patogenům napříč všemi zemědělskými plodinami působí proti taxonomickým skupinám *Oomycetes*, *Ascomycetes*, *Deuteromycetes* a

*Basidiomycetes*, kde inhibuje mitochondriální respiraci. Jeho ochranné, léčivé a eradikační vlastnosti účinkují dlouhodobě. Metabolizace je charakterizována poločasem rozpadu DT50, který je 11 – 17 dní v podmínkách vodní fotolýzy a až 30 dní v podmínkách půdní fotolýzy. Hydrolyzou vzniká biologicky neaktivní karboxylová kyselina. V půdě se azoxystrobin snadno rozkládá a nakonec je mineralizován. Tyto produkty jsou metabolizovány v rostlinných a živočišných organismech, přičemž bylo identifikováno pět různých metabolizačních cest. Metabolizace je složitá, neboť molekula azoxystrobinu obsahuje několik funkčních skupin. Počet metabolitů je >20.

Spotřeba azoxystrobinu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	47 738,51	46 636,06	48 506,06	49 291,94
Okres Benešov	1 259,99	1 668,70	1 704,42	1 469,83
Okres Pelhřimov	789,166	1 059,15	979,18	996,83

V okrese Benešov byl přípravek používán na obiloviny a olejniny, v menší míře na luskoviny. V okrese Pelhřimov dominovaly také obilniny a olejniny, menší množství bylo aplikováno na brambory. Období aplikace je od března do listopadu. Azoxystrobin je klasifikován jako velmi toxický pro vodní organismy (EC50 pro *Daphnia magna* je 0,155 mg/l), včetně hlavního produktu metabolizace n-desmethyl azoxystrobinu (označován též R234886). I po dlouhém období po aplikaci představují mateřská látka i metabolit potenciální hrozbu ohrožení vodního prostředí a zdrojů pitné vody.

### Bentazone

3-Isopropyl-1 <i>H</i> -2,1,3-benzothiadiazin-4(3 <i>H</i> )-one 2,2-dioxide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 20 °C (mg/l)	Koc	log Kow
25057-89-0	500	37,5 – 55,3	-0,46 – 2,8

Bentazon patří do skupiny benzodiathiazolů. Tento selektivní herbicid zabraňuje šíření plevelu v potravinářských plodinách. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 7 - 20 dní. Hlavními metabolity bentazonu jsou kyselina 2-aminobenzoová, 2-amino-N-(isopropyl)benzamide, bentazon 6-hydroxy, bentazon 8-hydroxy a bentazon methyl.

Spotřeba bentazonu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	15 986,14	15 625,62	19 791,02	21 211,45
Okres Benešov	270,16	486,85	613,40	1 028,35
Okres Pelhřimov	734,67	527,49	358,15	403,23

V okrese Benešov byl přípravek používán na píceiny a luskoviny, v menší míře na obiloviny, kukuřici a brambory. V okrese Pelhřimov dominovaly obilniny, menší množství bylo aplikováno na luskoviny, brambory a píceiny. Období aplikace je od března do listopadu. Bentazon je klasifikován jako velmi toxický pro vodní organismy (LC50 pro *Daphnia magna* je 125 mg/l).

### Clomazone

2-[(2-chlorophenyl)methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinone			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
81777-89-1	1100	139-608	2,55

Clomazon je isoxazolanový herbicid používaný k regulaci plevelu v potravinářských plodinách. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 5 - 60 dní. Hlavními metabolity clomazonu jsou 5-hydroxycloamazone (2), hydroxymethylclomazone (4) a 3'-hydroxycloamazone (10).

Spotřeba clomazonu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	18 457,28	16 567,96	15 775,90	17 741,61
Okres Benešov	527,19	538,55	545,45	512,09
Okres Pelhřimov	507,98	514,29	429,97	518,13

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán na olejiny, v menší míře na brambory. Clomazon je klasifikován jako středně až vysoce toxický pro vodní organismy (EC50 pro *Daphnia magna* je 5,4 mg/l).

### Cyprosulfamide

N-[4-(cyklopropylkarbamoyl)fenylsulfonyl]-2-methoxybenzamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc (pH 5,5)	log Kow
221667-31-8	nenalezeno	13,83	nenalezeno

Cyprosulfamide je jednou ze tří složek přípravku Adengo používaného k preemergentnímu a časně postemergentnímu hubení jednoletých trávovitých a jednoletých dvouděložných plevelů v kukuřici. Prozatím nebyly nalezeny zdroje, které by se zmiňovaly o metabolizaci cyprosulfamidu. Spotřeba cyprosulfamidu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016 také není k dispozici. Jelikož se však používá ve spojení s jinými účinnými látkami, dá se vytvořit alespoň odhad.

## Dimethachlor

2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-methoxyethyl)acetamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
50563-36-5	2300	63-70	2,17

Dimethachlor je členem třídy herbicidů známých jako chloracetanilidy. Brzdí klíčení plevelů a je přijímán prostřednictvím kořenů, klíčků a děložních listů. Jeho způsob účinku je stejný jako v případě dalších chloracetanilidů, tzn. inhibice elongázy a inhibice cyklizačních enzymů geranylgeranylpyrofosfátu (GGPP). Poločas rozpadu DT50 v půdě je 4-15 dní. Metabolizace v půdě probíhá stejným způsobem jako např. u acetochloru či alachloru. Hlavní metabolity jsou dimethachlor ethansulfonic acid (ESA) a dimethachlor oxalinic acid (OA).

Spotřeba dimethachloru (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	44 100,51	34 077,83	32 973,83	27 649,54
Okres Benešov	240,50	755,73	808,94	412,43
Okres Pelhřimov	483,94	536,35	527,46	342,00

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán na ozimou řepku olejku. Doba aplikace je v březnu a pak od září do listopadu. Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č. 232/2004 je Xn (zdraví škodlivý), dle WHO III = málo nebezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 24 mg/l. Dimethachlor je vysoce toxický pro vodní organismy a snadno proniká do podzemních vod. Vzhledem k rychlé degradaci je třeba počítat s jeho metabolity ESA a OA.

## Fluopicolide

2,6-dichloro-N-[[3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl]methyl]benzamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
239110-15-7	2,8-2,86	337-25000	2,9-3,26

Fluopicolide je systémový fungicid chemické třídy acylpicolidových fungicidů. Používá se od r. 2006 a je zaměřen na likvidaci *oomycetes*, které způsobují onemocnění u široké škály plodin, např. brambor, zeleniny či vinné révy. Způsob účinku je pravděpodobně založen na delokalizaci spektrinových proteinů. V rostlinách fluopicolide metabolizuje různým způsobem, v půdě je primární aerobní degradace fluopikolidu pomocí oxidativního štěpení za vzniku metabolitů M-01, M-02 a M-05. Poločas rozpadu DT50 mateřského fluopicolidu v půdě je však odhadován na více než 200 dní. Fluopikolid je proto považován za perzistentní.

Spotřeba fluopicolidu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	1 906,16	22 889,22	1 648,33	1 442,71
Okres Benešov	33,24	51,11	28,53	38,35
Okres Pelhřimov	265,50	283,66	229,06	199,27

V okresech Benešov a Pelhřimov je fluopicolide používán při pěstování brambor. Doba aplikace je od dubna do listopadu. Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č. 232/2004 je nebezpečný pro životní prostředí. Hodnota LC50 pro potkana je 5 000 mg/l.

### Fluroxypyr

[(4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridinyl)oxy]acetic acid			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	K <sub>oc</sub>	log K <sub>ow</sub>
69377-81-7	125-7300	74-24 600	-1,24 až 5,04

Fluroxypyr je systémový herbicid používaný k postemergentní regulaci širokolistého plevele v obilovinách. Může být použit také v sadech a v jehličnatých lesích. Aplikáční přípravky obsahují 1-methylheptylester, tzv. fluroxypyr-meptyl, který velmi rychle přechází na volnou kyselinu fluroxypyr. Ta hydrolyzou degraduje na 4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridinol a dále 4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-methoxy-pyridine. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 3-36,3 dní. Přibližně 120 dní po aplikaci fluroxypyru je v půdě hlavním komponentem metabolit, který se označuje jako fluroxypyr metabolit III.

Spotřeba fluroxypyru (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	15 754,89	13 590,64	14 759,02	15 556,44
Okres Benešov	221,784	206,38	307,63	415,47
Okres Pelhřimov	247,73	302,61	256,85	240,14

V okresech Benešov a Pelhřimov byl fluroxypyr aplikován hlavně na obiloviny, v menší míře na kukuřici, pícniny a olejny. Doba aplikace je od března do listopadu. Klasifikace toxicity dle WHO je U – pravděpodobně bezpečný. Hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 100 mg/l.

## Glyfosát

N-(phosphonomethyl)glycine			
<b>CAS#</b>	<b>Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)</b>	<b>Koc</b>	<b>log Kow</b>
1071-83-6	10100-12000	2600-21699	-3,2218 až -1,6

Glyfosát je širokospektrální systémový herbicid a desikant plodin. Používá se na hubení jednorokých širokolistých plevelů a trav, které konkurují zemědělským plodinám. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 1-130 dní. Půdní rozklad glyfosátu probíhá dvěma metabolizačními cestami. Hlavními metabolity jsou kyselina aminofosfonová (AMPA) a glyoxylát, resp. anorganický fosfát a sarkosin (N-methylglycin), který degraduje dále na glycin. Finálními produkty obou cest jsou CO<sub>2</sub> a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Spotřeba glyfosátu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

<b>Oblast</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>
ČR	935 469,25	858 510,66	697 689,46	772 330,68
Okres Benešov	17 325,45	17 311,73	13 173,76	15 347,05
Okres Pelhřimov	14 690,56	15 015,83	15 045,29	14 846,65

V okresech Benešov i Pelhřimov byl přípravek používán na obiloviny (50-60 %) a olejninu (20 %), v menší míře na kukuřici, brambory a píce. Přestože byl glyfosát dlouhou dobu považován za neškodný pro zdraví člověka i životní prostředí, v posledních letech jsou tyto závěry revidovány na základě výzkumů a studií, ze kterých vyplývají nové poznatky o toxicitě a nebezpečnosti glyfosátu. Důležitým faktorem je i to, že glyfosát je mezi herbicidy na prvním místě ve spotřebovaném množství. Dále je podstatné, že jeho používání není jen v zemědělství, ale i v průmyslu (infrastruktura průmyslových hal a příjezdových komunikací) a v komunální oblasti (ničení plevelů v obytných a zónách a na ně navazujících infrastrukturách). Zdrojem glyfosátu jsou tak (na rozdíl od většiny přípravků na ochranu rostlin) i bodové zdroje znečištění. Jako příklad škodlivosti glyfosátu možno uvést studii ze Spojených států amerických (Seneff et al. 2015), která popisuje vzájemnou vazbu mezi rostoucí spotřebou glyfosátu a výskytem autismu, přičemž se vychází z předpokladu, že výrobce glyfosátu Monsanto má od r. 2004 patentovaný oxalát jako přísadu glyfosátu pro zvýšení toxicity. Předpokládá se, že oxalát s glyfosátem a kyselinou listovou může synergicky ovlivňovat esenciální nedostatek železa a vznik anémie, která je příčinou kyslíkového deficitu vedoucí k encefalopatii spojené s autismem. Aktuálně jsou prostředky na bázi glyfosátu zkoumány z pohledu možných souvislostí se závažným onemocněním jater u krys (Mesnage et al. 2017).

## Chloridazon

5-amino-4-chloro-2-phenyl-3(2H)-pyridazinone			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
1698-60-8	340-422	33-346	1,14-1,19

Chloridazon je selektivní herbicid ze skupiny derivátů pyridazonu, který byl v 60. letech uveden na trh společností BASF. Používá se ke kontrole plevelů při pěstování cukrové a krmné řepy. Principem účinku je inhibice fotosyntézy přes kořenový systém do ostatních částí rostliny. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 10-133,7 dní. Ztrátou fenylové skupiny degraduje v půdě mateřský chloridazon na metabolit chloridazon desphenyl, který je stabilnější (DT50 = 235,5 dní) dále na chloridazon methyl-desphenyl (DT50 = 145 dní).

Spotřeba chloridazonu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	43 371,928	37 027,79	32 779,14	26 709,31
Okres Benešov	x	x	x	x
Okres Pelhřimov	x	x	x	x

V okresech Benešov a Pelhřimov není chloridazon používán. Doba aplikace je od dubna do října. Klasifikace toxicity dle WHO je U = pravděpodobně bezpečný, hodnota LC50 pro *Daphnia magna* je 132 mg/l.

## Chlorsulfuron

2-Chlor-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-carbonyl]benzolsulfonamid			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
64902-72-3	587 (pH 5), 31,8 (pH 7,25)	13-54	2,13

Chlorsulfuron je sulfonylureový herbicid používaný k preemergentní a postemergentní kontrole širokolístých a travních plevelů u obilovin. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 20 dní. Hlavním faktorem pro rychlost degradace je pH půdy. Např. DT50 chlorsulfuronu při pH 5,6 je 20 dní, při pH 7,5 je 70 dní. Degradací rychlost chlorsulfuronu v zatopeném rybníčním sedimentu je snížena ještě výrazněji (DT50 >365 dní). Hlavními metabolity jsou 5-hydroxy sulfuron, N-demethyltriazinamin, 2-chlorbenzenesulfonamide a metabolit IN-J998.

Spotřeba chlorsulfuronu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	2 158,67	1 866,64	2 079,13	1 472,75
Okres Benešov	64,13	52,40	58,79	40,89
Okres Pelhřimov	37,46	25,21	24,01	26,29

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán výhradně na obilniny. Chlorsulfuron je považován spíše za netoxický pro ryby a vodní hmyz, nicméně v literatuře uváděná hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 112 mg/l.

### Chlortoluron

N-(3-chloro-4-methylphenyl)-N,N-dimethylurea			
CAS#	Rozpuštnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
15545-48-9	70-74	150-420	2,41-2,5

Chlortoluron je fenylureový herbicid používaný k preemergentní a postemergentní kontrole širokolístých a travních plevelů zejména u zimních obilovin. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 30-52 dní. Hlavními metabolity jsou chlortoluron desmethyl a 3-chlor-4-methylanilin.

Spotřeba chlortoluronu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	107 418,15	104 533,70	117 883,16	110 591,49
Okres Benešov	1 877,29	3 810,03	3 955,87	3 210,56
Okres Pelhřimov	1 460,51	1 863,13	2 084,11	2 846,84

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán výhradně na obilniny. Období aplikace je březen – srpen a říjen a listopad. Klasifikace toxicity dle vyhlášky č.232/2004 Sb. a WHO je U = pravděpodobně bezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 67 mg/l, EC50 pro řasy *Desmodesmus subspicatus* je 0,024 mg/l.

## Isoproturon

N,N-dimethyl-N-[4-(1-methylethyl)phenyl]urea			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
34123-59-6	65-70,2	122	2,5

Isoproturon je fenylureový herbicid používaný proti širokolistým a travním plevelům při pěstování obilovin. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 6-28 dní. Isoproturon je stabilní ve vodním prostředí za mírných teplot a v rozmezí pH 4-10 a chemická degradace je málo významná i v zemědělské půdě. Hlavní metabolická cesta spočívá v postupném odštěpení methylových skupin (n-dealkylace), následuje hydrolýza na anilinový derivát. Hlavními metabolity jsou isoproturon monodesmethyl (MDIPU), isoproturon desmethyl (DDIPU) a 4-isopropyl-aniline (4IA).

Spotřeba chlortoluronu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	93 986,11	73 389,77	54 130,75	29 796,45
Okres Benešov	2 608,64	2 145,32	1 047,39	1 491,16
Okres Pelhřimov	2 367,84	1 331,80	7 56,18	1 31,30

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán výhradně na obilniny. Doba aplikace je od března do července a od září do listopadu. Klasifikace toxicity dle vyhlášky č.232/2004 Sb. je Xn = zdraví škodlivý a dle WHO je III = málo nebezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 1 mg/l, EC50 pro řasy *Desmodesmus subspicatus* je 0,04525 mg/l.

## Isoxaflutole

(5-cyklopropyl-1,2-oxazol-4-yl)(alfa, alfa, alfa-2-mesylyl-p-tolyl) methanon			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc (pH 5,5)	log Kow
141112-29-0	6-6,2	112	2,32-2,34

Isoxaflutole je jednou ze tří složek přípravku Agengo používaného k preemergentnímu a časně postemergentnímu hubení jednoletých trávovitých a jednoletých dvouděložných plevelů v kukuřici. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 1,3 – 2 dny. Isoxaflutol se otevřením isoxazolového kruhu velmi rychle mění na isoxaflutole diketonitril (DKN). Tento metabolit má aktivní herbicidní účinky. Postupně také podléhá dalšímu metabolismu na inaktivní derivát isoxaflutole benzoic acid (BA).

Spotřeba isoxaflutolu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	7 435,32	8 177,22	8 368,41	7 239,80
Okres Benešov	145,78	149,09	202,35	198,67
Okres Pelhřimov	188,37	225,77	197,10	224,61

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán výhradně na kukuřici. Období aplikace je duben a květen. Isoxaflutol je považován spíše mírně až středně toxický pro ryby a vodní hmyz (LC50 pro pstruha duhového je 1,7 mg/l, EC50 pro *Daphnia magna* je 1,5 mg/l).

### Linuron

3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
330-55-2	55-81	269-863	3-3,2

Linuron je fenylureový herbicid používaný proti širokolistým a travním plevelům při pěstování obilovin. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 38-67 dní. Hlavními metabolity linuronu jsou 3,4-dichloroaniline a diuron desmethyl.

Spotřeba linuronu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	16 250,021	14 736,55	15 442,82	15 596,82
Okres Benešov	304,83	284,87	184,96	241,37
Okres Pelhřimov	1278,47	1213,72	929,21	792,06

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán především na brambory, méně na luskoviny a olejninu, sporadicky na obilniny. Doba aplikace je od března do listopadu. Klasifikace toxicity dle vyhlášky č.232/2004 Sb. je Xn = zdraví škodlivý a dle WHO je III = málo nebezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 0,4975 mg/l, EC50 pro řasy *Raphidocelis subspicata* je 0,016 mg/l.

## Metalaxyl

methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)-DL-alaninate			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
57837-19-1	7100-8400	22,6-284	1,27-1,75

Metalaxyl je fenylamidový fungicid s ochranným a léčebným účinkem používaný k potlačení vzduchem přenášených či půdních patogenů (některé rody z *Oomycetes* – řasovek) v široké škále plodin. Zabraňuje syntéze bílkovin zpomalením biosyntézy ribosomální RNA. Poločas rozpadu DT50 v půdě je přibližně 19 dní. Hlavním metabolitem půdní hydrolyzy je metalaxyl carboxylic acid. Ostatní metabolity vznikají v rostlinných a živočišných tkáních.

Spotřeba metalaxylu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	1 661,83	1 905,17	1 766,32	1 509,13
Okres Benešov	50,23	38,85	64,70	36,77
Okres Pelhřimov	110,76	164,28	137,97	167,97

V okresech Benešov a Pelhřimov byl metalaxyl aplikován pouze na brambory. Doba aplikace je od dubna do října. Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č.232/2004 Sb. je Xn – zdraví škodlivý, dle WHO je III – málo nebezpečný. Hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 61,725 mg/l.

## Metazachlor

2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)acetamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
67129-08-2	430-450	54	2,13-2,49

Patří mezi chloracetanilidy. Přípravky obsahující účinnou látku metazachlor jsou určeny k hubení jednoduchých a dvouděložných plevelů v řepce olejce ozimé. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 3-21 dní. Hlavními metabolity jsou metazachlor ethanesulfonic acid (ESA) a metazachlor oxalamic acid (OA).

Spotřeba metazachloru (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	169 985,47	152 394,41	152 647,75	165 290,28
Okres Benešov	4 704,48	3 589,99	4 265,23	4 055,62
Okres Pelhřimov	3 131,42	2 864,80	2 007,81	3 225,72

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán výhradně na řepku olejku. Metazachlor je považován spíše za středně toxický pro ryby a vodní hmyz, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 33 mg/l, LC50 pro pstruha duhového je 8,5 mg/l. Z hlediska spotřeby je metazachlor v popředí seznamu účinných látek. Doporučené doby aplikace jsou od března do listopadu. Po aplikaci se metazachlor v závislosti na hydrologických podmínkách snadno dostává do povrchových vod. Mateřská látka rychle vymizí, avšak metabolity jsou ve vodě nalézány plošně a celoročně. Dne 21. 7. 2014 bylo vydáno a v r. 2015 dále doplněno Metodické doporučení Státního zdravotního ústavu - Národního referenčního centra pro pitnou vodu pro hodnocení relevantnosti metabolitů pesticidů v pitné vodě a následně MZ ČR v souladu s ustanovením § 80 odst. 1 písm. a) a b) zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví v platném znění zveřejnilo doporučené limitní hodnoty nerelevantních pesticidů v pitné vodě. Metabolity metazachloru ESA a OA jsou nadále hodnoceny jako nerelevantní a mají své vlastní limitní hodnoty 5 µg/l.

### Mesotrione

2-[4-(methylsulfonyl)-2-nitrobenzoyl]-1,3-cyclohexanedione			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
104206-82-8	160	15-390	0,11

Mesotrione je podle rozdělení HRAC (Herbicide Resistance Action Committees) inhibitorem HPPD, tzv. běličem. Mechanismus účinku mesotriionu je založen na inhibici tvorby 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenasy (HPPD), enzymu, který ovlivňuje rozklad tyrosinu. Rozkladné produkty tyrosinu využívají rostliny k tvorbě karotenoidů, které chrání chlorofyl v rostlinách před slunečním světlem. Ztrátou chlorofylu rostliny mění barvu na bílou a hynou. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 3-7 dní. Metabolický osud mesotriionu je založen buď na hydroxylaci dionového kruhu (mesotriion-4-hydroxy a mesotriion-5-hydroxy) nebo na štěpení molekuly, přičemž vznikají metabolizační produkty 4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic acid (MNBA) a 2-amino-4-methylsulfonylbenzoic acid (AMBA).

Spotřeba mesotriionu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	10 049,47	9 886,73	10 889,58	10 403,03

Okres Benešov	176,16	186,16	238,61	257,87
Okres Pelhřimov	101,59	159,77	216,28	122,63

V okresech Benešov a Pelhřimov byl mesotrione aplikován na kukuřici a na řepku olejku. Doba aplikace je od května do září. Hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 761 mg/l, EC50 pro řasy *Raphidocelis subcapitata* je 3,5 mg/l.

### Metolachlor

(RS)-2-Chloro-N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-N-(1-methoxypropan-2-yl)acetamide			
<b>CAS#</b>	<b>Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)</b>	<b>Koc</b>	<b>log Kow</b>
51218-45-2	480-530	22-310	2,6-3,45

Tento zástupce skupiny chloracetanilidů je používán k regulaci plevelu v kukuřici. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 15-70 dní. Hlavními metabolity jsou metolachlor ethanesulfonic acid (ESA) a metolachlor oxalamic acid (OA).

Spotřeba metolachloru (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

<b>Oblast</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>
ČR	68 577,01	59 552,25	55 232,80	51 607,39
Okres Benešov	1 547,78	1 892,70	902,20	2 136,02
Okres Pelhřimov	872,44	1 194,03	1 695,73	1 129,63

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán na kukuřici. Metolachlor je potenciálně podezřelý z karcinogenity, je bioakumulativní a obecně má nepříznivé účinky na lidské zdraví (např. indukce cytotoxických a genotoxických účinků v lymfocytech). Hodnoty EC50 pro *Daphnia magna* je 23,725 mg/l, LC50 pro pstruha duhového je 3,45 mg/l. Z důvodu častých případů překročení limitních hodnot koncentrací metabolitů metolachloru ESA a OA byl zvolen přístup tzv. vyčlenění nerelevantních metabolitů, kterým byly stanoveny limitní hodnoty 6 µg/l (viz kapitola metazachlor).

### Nicosulfuron

2-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-N,N-dimethyl-3-pyridinecarboxamide			
<b>CAS#</b>	<b>Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)</b>	<b>Koc</b>	<b>log Kow</b>

111991-09-4	7400-18500	15,4-78,8	-1,8 až 0,61
-------------	------------	-----------	--------------

Nicosulfuron je sulfonylureový herbicid používaný selektivně proti širokolistým a travním plevelům při pěstování kukuřice. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 26 dní. Jednou z možných metabolických cest je hydrolytické bakteriální štěpení sulfonylmočovinné vazby, kdy vznikají pyridylsulfonamide a aminopyrimidine. Jinými produkty biodegradace nicosulfuronu jsou metabolity označené jako UCSN, HMUD, ASUN či ASDM, výrazně stabilnější než mateřská látka (např. DT50 pro ASDM je 102 dní).

Spotřeba nicosulfuronu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	3 259,79	2 458,43	2 247,46	1 823,80
Okres Benešov	39,52	31,81	26,75	17,66
Okres Pelhřimov	22,278	39,91	34,55	26,86

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán na kukuřici. Doba aplikace je od května do září. Klasifikace toxicity dle WHO je U = pravděpodobně bezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 545 mg/l, EC50 pro řasy *Desmodesmus subspicatus* je 7,8 mg/l.

### **Pethoxamid**

2-chloro-N-(2-ethoxyethyl)-N-(2-methyl-1-phenyl-1-propenyl)acetamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
106700-29-2	400-401	154	2,96

Pethoxamid je selektivní herbicid ze skupiny chloracetamidů. Používá se ke kontrole plevelů při pěstování kukuřice a řepky olejky. V některých přípravcích je společně s terbuthylazinem (Balaton, Boltob Duo, Coban, Talos), nebo s clomazonem (Nero), v dalších je jedinou účinnou látkou (Successor, Somero). Principem účinku je inhibice buněčného dělení. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 4,4-22 dní. Jediný hlavní metabolit pethoxamidu nalezený v půdě a podzemních vodách je pethoxamid ethanesulfonic acid (ESA). Pethoxamid je metabolizován glutathionem S-transferázou na cysteinové konjugáty, které jsou dále oxidovány na sulfoxidy a sulfony. Následně dochází k deethylaci N- (2-ethoxyethyl) skupiny a k oxidaci připojené methylové skupiny k ethylenové vazbě. Z hlediska ekotoxikologie na vodní organismy je metabolit bezpečnější než mateřská látka a biologicky neaktivní. Hodnocení toxikologického významu tohoto hlavního metabolitu dosud není dokončeno.

Spotřeba pethoxamidu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	115 124,72	133 022,99	137 344,64	147 031,28
Okres Benešov	1 292,59	2 507,35	1 585,45	1 185,53
Okres Pelhřimov	816,78	1 668,27	1 496,38	1 965,75

V okresech Benešov a Pelhřimov je pethoxamid používán při pěstování kukuřice a řepky. Doba aplikace je od března do listopadu. Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č. 232/2004 je zdraví škodlivý. Biokinetika a metabolismus pethoxamidu byly zkoumány u potkanů (hodnota LC50 pro potkana je 1089,5 mg/l).

### Simazin

6-chloro-N,N-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
122-34-9	3,5-6,2	103-340	1,96-2,3

Simazin je širokospektrální herbicid ze skupiny triazinů pracující na principu ovlivnění fotosyntézy, kterou v podstatě zastavuje. Je určen k likvidaci širokolistých a travních plevelů při pěstování nejrůznějších zemědělských plodin. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 49-110 dní. Existují tři hlavní produkty primární degradace (fotolýza) ve vodě, v půdě či v rostlinách, popř. mikrobiální metabolismus). Jsou to hydroxy-simazin, desisopropyl-atrazin a diaminochlorotriazin. Na rozdíl od mateřské látky jsou metabolity mnohem polárnější, a proto mohou snáze pronikat do spodních vod.

Simazin není v současnosti registrován v EU ani v České republice. V ČR se používal k ošetření rostlin (brambor, vojtěšky, sadů, vinic, chmelnic, angreštu, malin, ostružin, jahodníku, okrasných dřevin a rostlin) společně s přípravkem Gesetop. Platnost registrace přípravku skončila a je povoleno používat ho do vypotřebování zásob. V roce 2000 spotřeba poklesla v ČR na pouhých 200 kg/rok. Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č. 232/2004 je Xn (zdraví škodlivý), dle WHO je U = pravděpodobně bezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 1,1 mg/l, EC50 pro řasy *Desmodesmus subspicatus* je 0,04 mg/l.

### Tebuconazol

(RS)- 1-(4-Chlorophenyl)- 4,4-dimethyl-3-(1H, 1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan- 3-ol			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
107534-96-3	32-36	769-1023	3,7

Tebuconazol je triazolový fungicid s ochranným, léčebným a eradikačním účinkem používaný v obilovinách a olejninách. Mechanismus účinku je zabránění demethylace steroidů. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 62 dní.

Spotřeba tebuconazolu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	179 055,274	171 853,30	171 153,84	165 093,02
Okres Benešov	2 716,820	3 121,23	3 682,16	2 946,76
Okres Pelhřimov	2 591,77	2 834,48	2 344,35	7 405,76

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán na obiloviny a olejny. Doba aplikace je od března do listopadu. Tebuconazole je podezřelý jako lidský teratogen a též je uveden v Agentuře pro ochranu životního prostředí (US EPA Office of Pesticide Programs) s hodnocením C (možný karcinogen). Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č. 232/2004 je Xn (zdraví škodlivý) a dle WHO je III = málo nebezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 2,79 mg/l, EC50 pro řasy *Desmodesmus subspicatus* je 1,96 mg/l. Tebuconazol patří k nejpoužívanějším herbicidům v ČR.

### Terbuthylazin

6-chloro-N-(1,1-dimethylethyl)-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	K <sub>oc</sub>	log K <sub>ow</sub>
5915-41-3	6,6-8,5	100,9-278	3,21

Terbuthylazin je triazinový širokospektrální herbicid pracující na principu inhibice fotosyntézy. Používá se proti širokolísným a travním plevelům při pěstování kukuřice. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 30-116 dní.

Spotřeba terbuthylazinu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	113 123,96	113 121,08	116 578,50	99 628,89
Okres Benešov	1 686,76	2 286,93	1 704,13	1 636,61
Okres Pelhřimov	1 909,83	2 140,35	2 208,15	2 025,57

V okresech Benešov a Pelhřimov byl přípravek používán hlavně na kukuřici. Doba aplikace je od května do září. Klasifikace toxicity dle Vyhlášky č. 232/2004 je Xn (zdraví škodlivý) a N (nebezpečný pro životní prostředí) a dle WHO je U = pravděpodobně bezpečný, hodnota EC50 pro *Daphnia magna*

je 21,1 mg/l, EC50 pro řasy *Desmodesmus subspicatus* je 0,018 mg/l. Terbutylazin patří k nejpoužívanějším herbicidům v ČR. V přípravcích na ochranu rostlin je zpravidla společně s pethoxamidem, popř. flufenacetem, bromoxinylem či dimethenamidem.

### **Thiacloprid**

(Z)-[3-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinylidene]cyanamide			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
111988-49-9	184-185	615	1,26

Thiacloprid je insekticid ze skupiny neonikotinoidů. Jeho mechanismus působení spočívá v narušení nervového systému hmyzu stimulací nikotinových acetylcholinových receptorů. Thiacloprid byl vyvinut pro použití na zemědělských plodinách pro kontrolu řady druhů savých a žvýkajících hmyzů, především mšic a molíc. Poločas rozpadu DT50 v půdě je 7-21 dní. V literatuře je popsáno téměř 50 metabolitů thiaclopridu, které jsou produkty rozkladu v půdě anebo v živých tkáních (rostliny a zvířata).

Spotřeba thiaclopridu (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	24 990,58	24 987,92	25 833,20	25 972,18
Okres Benešov	395,05	368,43	728,11	526,34
Okres Pelhřimov	405,44	458,36	383,83	548,35

V okresech Benešov a Pelhřimov byl thiacloprid aplikován převážně na řepku olejku, sporadicky i na obilniny. Doba aplikace je od března do listopadu. Klasifikace toxicity dle WHO je II – středně nebezpečný. Hodnota EC50 pro *Daphnia magna* je 85,1 mg/l, EC50 pro řasy *Raphidocelis subcapitata* je 60,6 mg/l.

### **Thiencarbazone-methyl**

methyl 4-({[(3-methoxy-4-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl)karbonyl]amino}sulfonyl)-5-methylthiofen-3-karboxylát			
CAS#	Rozpustnost ve vodě při 25 °C (mg/l)	Koc	log Kow
317815-83-1	72		-1,98 při pH 7

Thiencarbazone-methyl je jednou ze složek kombinovaných přípravků Adengo, Capremo či Maister Power používaného k hubení jednoletých trávovitých a jednoletých dvouděložných plevelů v kukuřici. Metabolismus v rostlinách byl zkoumán např. u kukuřice za použití izotopově značeného

standardu  $^{14}\text{C}$ -thienkarbazon-methyl, přičemž byly zjištěny nízké úrovně radioaktivních reziduí (TRR) v rozmezí od 0,001 do 0,083 mg/kg, a proto byly všechny metabolity detekovány ve velmi nízkých hladinách pod 0,010 mg/kg. Po preemergentní aplikaci převládaly v metabolickém profilu metabolity, které jsou výsledkem štěpení mateřské molekuly a obsahovaly buď dihydrotriazolovou nebo thiofenovou skupinu. Dihydrotriazolový metabolit BYH 18636-MMT byl charakterizován až do 60% TRR a thiofenový metabolit BYH 18636 až do 23% TRR.

Spotřeba thienkarbazonu-methyl (kg) v ČR v letech 2013 – 2016:

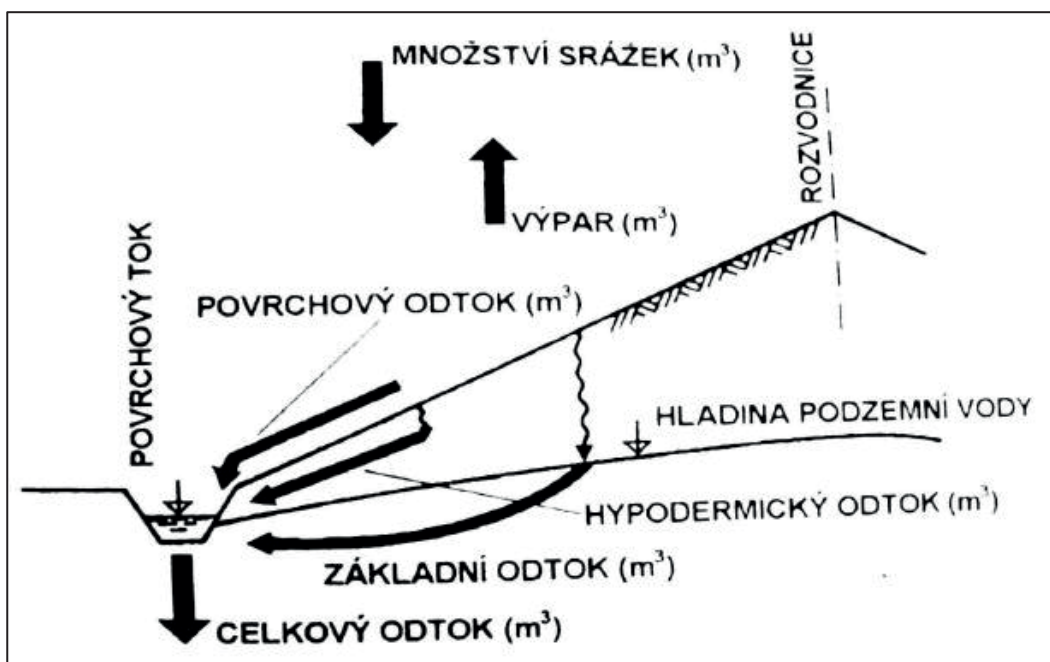
Oblast	2013	2014	2015	2016
ČR	2 886,34	3 202,43	3 197,40	3 174,51
Okres Benešov	58,31	59,48	77,75	78,05
Okres Pelhřimov	75,35	90,31	76,01	88,38

Thienkarbazone-methyl je klasifikován jako prakticky netoxický pro ryby a vodní bezobratlé, hodnoty pro akutní expozice zatím nebyly vypočteny.

#### 4. Separace odtoku a doba zdržení vody v povodí

Znalost typu (složení) odtoku je základní podmínkou pro posouzení každého povodí z hlediska jeho hydrologie a následné látkové bilance z pohledu odtoků z orné půdy, TTP, lesů a ostatních ploch. Různými složkami odtoku (povrchový, mělký podpovrchový a podzemní) jsou časoprostorově různě dotovány vody v drenážích, potocích a řekách či vody podzemní. Podzemní voda (v hlubokých a mělkých zvodních) tvoří tzv. základní odtok, který je zpravidla velmi pomalý. Přímý odtok je tvořen rychlým odtokem podpovrchovým a odtokem povrchovým. Podpovrchový (hypodermický; půdní) tok vody může být středně až velmi rychlý (během srážko-odtokových epizod) a odtok vody po povrchu je převážně velmi rychlý (Brutsaert 2005; Hubačíková et al. 2002). Schematizace složek odtoku je znázorněna na obr. 1.

Jednotlivé složky odtoku vody mohou, ve vazbě na různé mechanismy jejich tvorby, dobu zdržení a cesty, kterými protékají, obsahovat různé koncentrace rozpuštěných i nerozpuštěných látek, neboť voda, která naprší, často není ta, která v reakci na srážku odtéká. Proto je pro studium dynamiky jakosti vod v drenážích, malých vodních tocích i podzemních vodách potřebná znalost odtokových charakteristik, z hlediska doby trvání dlouhodobého i krátkodobého oběhu. Tyto analýzy jsou souhrnně nazývány **separace odtoku**.



Obr. 1. Schematizované složky odtoku z povodí (Hubačíková, 2002)

Drenážní odtok svým charakterem patří do oblasti podpovrchového odtoku (interflow) a je vlastně opožděnou součástí odtoku povrchového. Zároveň však má společné znaky s vodou podzemní (Fídlér, 1971). V kvalitativním složení drenážního odtoku a odtoku v malých povrchových tocích není výrazný rozdíl. Jednotlivé složky drenážního odtoku lze tedy separovat s kvalitativně podobným výsledkem jako odtok povrchový (Kvítek a Doležal, 2003; Doležal and Kvítek, 2004). To naznačuje, že mechanismy tvorby odtoku povrchového a drenážního jsou obdobné, liší se však bude kvantitativní zastoupení jeho složek. Pro drenážní odtok ve svahu je charakteristická značná prostorová i časová variabilita; průběh drenážního odtoku má stochastický charakter (Švihla et al., 1992; Doležal et al., 2004). Další specifikum drenážních systémů vybudovaných v prostředí krystalinika a situovaných ve svažitých podmínkách je fakt, že obvykle odvodňují (daleko) větší území, než jaké fyzicky zaujímají (Doležal and Kvítek, 2004; Fučík et al. 2015).

Zohlednění vyplavování pesticidů vodami drenážních systémů je v podmínkách ČR, kde je odvodněno systematickou drenáží téměř 30% zemědělské půdy (Vašků, 2011), nezbytné, neboť drenážní voda představuje - společně s pomalým základním odtokem - podstatnou složku hydrologické bilance. V malých povodích krystalinika ČR tvoří tato voda kolem 65 - 75% celkového odtoku (Doležal a Kvítek, 2004; Kulhavý et al., 2007).

Existuje řada metod pro separaci složek odtoku. K jedněm z nejstarších patří postupy, založené na analýze změn měřených hladin podzemních vod (Kille, 1970; Kliner a Kněžek, 1974). Dále byly rozvíjeny empirické metody, využívající data průtoků v tocích. Tyto metody používají analogii zpracování signálů, kdy povrchový odtok je považován za

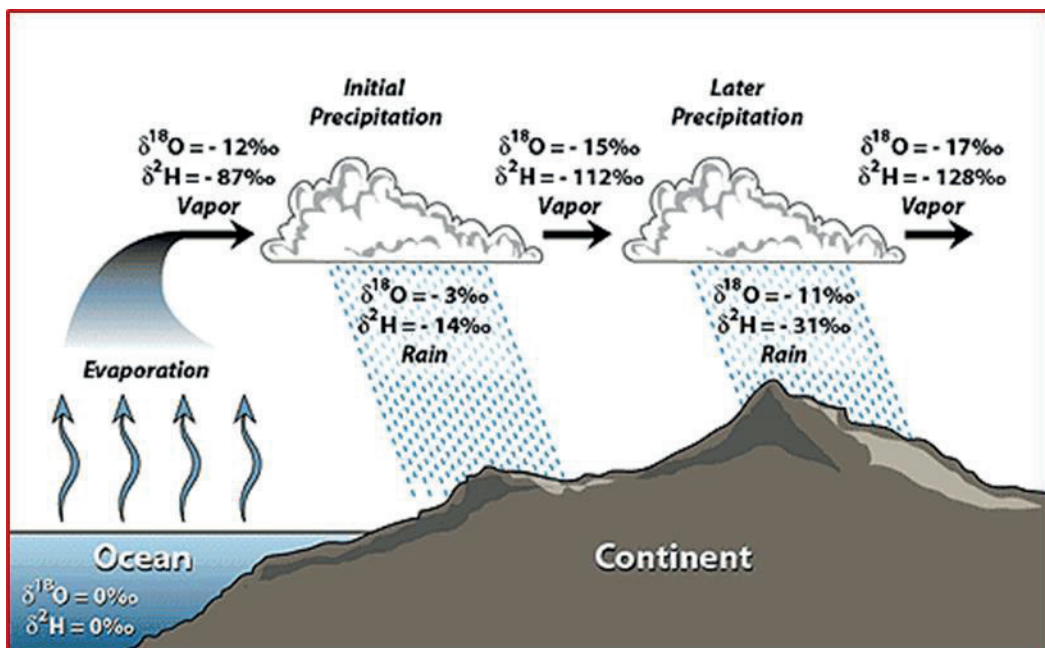
vysokofrekvenční signály, zatímco základní odtok se považuje za nízkofrekvenční signály. Od konce 70. let 20. století bylo tak vyvinuto mnoho postupů, souhrnně nazývaných jako **digitální rekurzivní filtry** (např. Lyne and Hollick, 1979; Nathan and McMahon, 1990; Chapman et al. 1996). V ČR byla vyvinuta metoda GROUND (separace základního odtoku; Doležal et al. 2003) a metoda MGPM (Kulhavý et al. 2001), které byly spolu s některými zahraničními metodami digitálních filtrů úspěšně testovány v malých odvodněných, zemědělsko-lesních povodích krystalinika ČR (Doležal and Kvítek, 2004; Fučík et al. 2014).

### **Použití stabilních izotopů pro separaci složek odtoku a odhad doby zdržení vody**

Významný vliv na tvorbu názorů na vznik odtoku ve svažitých povodích a rozlišení složek odtoku mají stopovače, jejichž využití se stalo v hydrologii běžnou metodou již před více než 15 lety (Uhlenbrook and Hoeg, 2003). Stopovače jsou definovány jako hmota či energie unášená vodou, která je schopna podat informaci o směru a rychlosti toku vody stejně jako o toku látek, které mohou být vodou unášeny. Ideální stopovač je látka, která se ve zkoumaném systému chová stejně jako stopovaný materiál (s ohledem na zkoumané parametry) a zároveň má vlastnost, která ji odlišuje od stopovaného materiálu (Maloszewski a Zuber, 1996).

Jako vhodné byly rozpoznány přirozeně se vyskytující **izotopy vodíku a kyslíku**, jako jediné látky přítomné ve všech složkách hydrologického oběhu vod. Jejich využití je založeno na odlišném chování malého množství molekul, které osahují těžší stabilní izotopy těchto prvků. Jedná se především o  $^2\text{H}$  – deuterium a těžší izotopy kyslíku  $^{17}\text{O}$  a  $^{18}\text{O}$ . Proměnlivost množství těchto izotopů ve vodě je popsána jako relativní úbytek těžších izotopů vůči standardu, vyjádřený jako tzv. delta hodnoty. Jako referenční byla určena „**Standard Mean Ocean Water**“, **V-SMOW** definovaná Mezinárodní agenturou pro atomovou energii ve Vídni, viz Obr. 2.

Výhodou použití izotopů je možnost provedení jejich bilance, protože jsou chemicky inertní a ve styku s prostředím nedochází k žádnému přírůstku nebo úbytku jejich množství. Jedná se tedy o zcela **konzervativní stopovače** (na rozdíl např. od teploty vody). Sezónně proměnlivý vstup těchto izotopů do hydrologických procesů v povodí prostřednictvím srážek je závislý na řadě relativně snadno měřitelných meteorologických a geografických proměnných (nadmořská výška, teplota vzduchu). Právě touto rychlou proměnlivostí vstupů jsou  $^2\text{H}$  a  $^{18}\text{O}$  ideální ke sledování krátkodobých srážko-odtokových procesů. Naopak pro sledování dlouhodobého pomalého proudění, zejména podzemní vody, je tato sezónní proměnlivost nevýhodou.



Obr. 2. Schéma přítomnosti stabilních izotopů ve vodách.

Největší využití má tato metoda pro separace hydrogramu na „starou vodu“ (pre-event water), tj. vodu, která se v prostředí nacházela již před srážkovou epizodou a „novou vodu“ (event water), tj. vodu, která pochází ze srážky, která tuto epizodu vyvolala. Separace jsou prováděny podle standardního směšného modelu, např. Šanda et al. (2009). Vyčerpávající přehled využití izotopů pro separaci staré a nové vody v odtoku, spolu s vyhodnocením kladů a slabín této metody podal Buttle (1994). Separace probíhá dle standardní rovnice směšného modelu při separaci na dvě složky:

$$Q_t = Q_s + Q_n$$

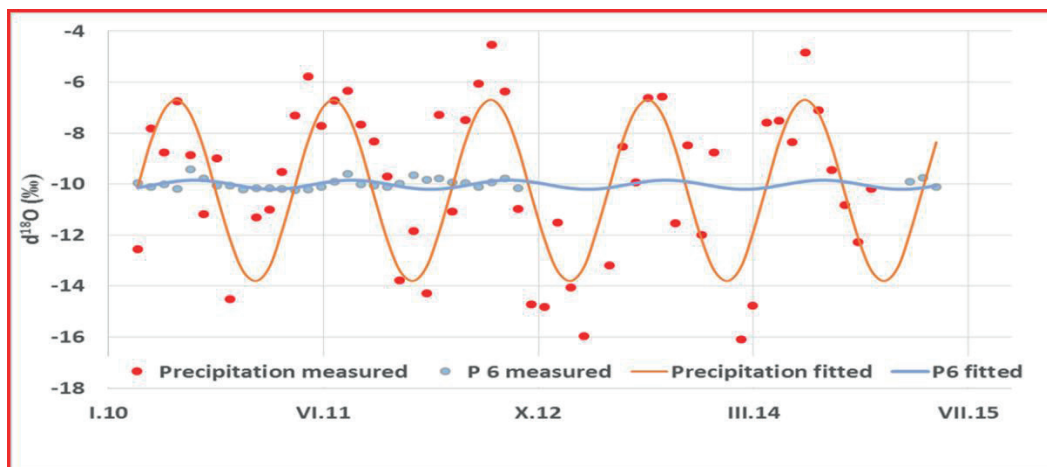
$$C_t Q_t = C_s Q_s + C_n Q_n$$

$$R_s = \frac{Q_s}{Q_t} = \frac{C_t - C_n}{C_s - C_n} \quad [1]$$

kde  $Q_t$  je celkový průtok,  $Q_s$  je průtok staré (pre-event) vody,  $Q_n$  průtok nové (event) vody,  $C_s$  koncentrace izotopu ve staré vodě,  $C_n$  koncentrace izotopu se srážkové vodě,  $C_t$  koncentrace izotopu v odtoku a  $R_s$  podíl staré vody na celkovém odtoku.

Druhým významným okruhem užití izotopů při studiu hydrologických procesů v povodích je **odhad doby zdržení vody v povodí** (Mean Residence Time, **MRT**) tzn. odhad doby, která uplyne, než se jednotlivé složky vody od okamžiku infiltrace dostanou do místa odběru nebo než opustí povodí v odtoku. Pro výpočet střední doby zdržení je využívána metoda útlumu amplitudy průběhu koncentrací  $^{18}\text{O}$  a  $^2\text{H}$  ve srážkové a drenážní vodě, kdy sezónní fluktuace deficitu  $^{18}\text{O}$  nebo  $^2\text{H}$  v odebraných srážkových úhrnech a ve vzorku vody v toku (obr. 3) jsou proloženy sinovou funkcí:  $d^{18}\text{O} = \text{mean}(d^{18}\text{O}) + A * \text{SIN}(2\pi t/b) + C$ , kde  $\text{mean}(d^{18}\text{O})$  (% V-SMOW) je průměrná hodnota  $d^{18}\text{O}$ ,  $A$  (‰ V-SMOW) je sezónní amplituda  $d^{18}\text{O}$ ,  $b$  je perioda sezónního cyklu (1rok =  $2\pi$ ),  $t$  je čas v měsících a  $C$  fázový posun amplitudy. Střední doba zdržení (dotoku)  $\text{MRT}$  (=Mean Residence Time), se určí dle rovnice vyjadřující pokles amplitudy vstupu (srážek  $A_p$ ) a výstupu (např. odtoku  $A$ ) sinové funkce v tzv. lineární  $((1/b') = 6 / 2 \pi)$ .

$$\text{MRT} = \left(\frac{1}{b'}\right) \left[ \left(\frac{A_p}{A}\right)^2 - 1 \right]^{0.5} \quad [2]$$



Obr. 3. Sezónní fluktuace koncentrací  $^{18}\text{O}$  ve srážkách a v drenáži (P6)

Největší výhodou izotopických separací je skutečnost, že jsou **založeny na reálném fyzikálním základě**, na rozdíl od metod jako grafická separace hydrogramu či různé digitální filtry a další empiricky založené metody.

### Použití teploty vody pro separaci složek drenážního odtoku

Podobně jako rozdíl v koncentraci stabilních izotopů v celkovém odtoku před epizodou, v průběhu epizody a ve srážkové vodě, může fungovat také **kontinuální záznam teploty drenážní a srážkové vody**. Z dat získaných jejím kontinuálním měřením lze získat celou řadu poznatků o hydrologii zkoumaného povodí. Teplotu vody pramenů pokládá za důležitou

indikaci původu vody již Hynie (1961). Pelikán (1988) určoval pomocí teploty hloubku podzemního oběhu vyvěrající vody. Lacas (1976) rozlišoval měřením teploty ve vrtech vodu rychle infiltrovanou ze srážek od hlubší teplotně stabilní podzemní vody. V krasu sledoval reakce teploty vody a průtoku na srážky např. Genthon (2005), který identifikoval preferenční cesty, kudy se voda ze srážek rychle dostává do odtoku. Shanley a Peters (1988) identifikovali na základě změn teploty vody v potoce mechanismus tvorby odtoku v počáteční fázi hydrologické odezvy povodí na srážku. Pomocí měření teploty vody lze též rozpoznávat přítoky podzemní vody do povrchového toku, např. (Pelikán a Herber, 2011; Westhoff et al., 2007). Zajíček et al. (2009) prokázali pomocí náhlé změny teploty drenážního odtoku průnik srážkové vody do rychlé složky drenážního odtoku. Výhodou této metody je její dostupnost cenová i technická. Nevýhodou je skutečnost, že patří k tzv. nekonzervativním stopovačům, které své vlastnosti mohou měnit stykem s prostředím, kterým procházejí.

Protože však voda má velkou tepelnou kapacitu a v porovnání s většinou přírodních materiálů mění svoji teplotu pomaleji, je **použití teploty vody jako stopovače možné, zejména pro kvalitativní účely** (Keys a Brown 1978). Zajíček et al. (2016) prokázali možnost využití izotopické separace a současné měření teploty vod k separaci a identifikaci složek drenážního odtoku v průběhu srážko-odtokových epizod pro malé odvodněné povodí krystalinika Českomoravské vrchoviny.

Příklady použití izotopických i teplotních separací odtoku a odhadu doby zdržení vody v povodí jsou uvedeny v kapitole 6.

## 5. Stručný souhrn poznatků z monitoringu pesticidů ve vodách

### Procesy ovlivňující vyplavení pesticidů z půd do vod

Dynamika a intenzita vyplavování pesticidních látek z půdy souvisí s řadou fyzikálních a chemických vlastností půdního prostředí, počasím, hydrologickými faktory a dále s parametry pesticidů, zejména s jejich dávkami a načasováním aplikace, mobilitou, resp. potenciálem vyplavení a degradačními procesy těchto látek v půdách (Boithias et al. 2014; Bundschuh et al. 2014; Doppler et al. 2014; Gassmann et al. 2015; Lefrancq et al. 2017; Klaus et al. 2014). Z pohledu role půdy a jejího managementu je řadou studií konstatován pozitivní vliv zvýšeného obsahu organického uhlíku (ze zbytků plodin či formou aplikovaného kompostu, biouhlu, aj.) ve svrchních půdních horizontech při půdoochranných technologiích (např. bezorebné) na zvýšenou sorpci pesticidů na půdní částice či rostlinné zbytky v půdě (Alletto et al. 2010; Kodešová et al. 2012; Ouyang, et al. 2016). Půdoochranné technologie na druhou stranu zpravidla zvyšují výskyt a konektivitu půdních makropórů a mohou tak přispívat k vyššímu vyplavování pesticidů z půd do vod tzv. preferenčním prouděním (Dairon et al. 2017; Leu et al. 2004; Malone et al. 2014).

Významnou úlohu z pohledu vyplavování pesticidů jistě hrají mobilita, resp. potenciál vyplavení a degradační procesy v půdách, reprezentované především půdním adsorpčním koeficientem (Koc) a poločasem rozpadu pesticidu (DT50). S rozvíjejícími se metodami monitoringu, laboratorními postupy a experimenty v polních podmínkách nicméně řada studií zjistila, že hydrologické procesy se jeví být dominantními faktory z pohledu krátkodobého (cca 1-6 měsíců po aplikaci) osudu a vyplavení pesticidů v prostředí půdovoda; a to jak pro slabě, tak pro silně sorbující pesticidy. Tyto skutečnosti platí zejména pro srážko-odtokové epizody, během nichž mohou být fyzikálně-chemické vlastnosti půd a parametry pesticidů lokálně a krátkodobě převáženy intenzitou hydrologického režimu, jak dokladuje řada studií z různých zemědělských a přírodních podmínek (Doppler et al. 2012; Lefrancq et al. 2017; Klaus et al. 2014; McGrath et al. 2010; Sandin et al. 2018; Tang et al. 2017).

### **Odtokový režim povodí a kritické zdrojové lokality**

Výše uvedené skutečnosti byly zjištěny jak pro povodí s dominantní formou epizodního odtoku v podobě povrchového odtoku infiltračního - Hortonovského (Doppler et al. 2012; Lefrancq et al. 2017) i saturačního - Dunnovského (Gassman et al. 2015; Sandin et al. 2018), tak pro povodí odvodněná, s různými půdními podmínkami a parametry zemědělského odvodnění (Brown and van Beinum, 2009; Leu et al. 2004; Ulén et al. 2014; Sandin et al. 2018) a to zejména ve vazbě na fungování tzv. kritických zdrojových či hydrologicky aktivních lokalit (critical source areas, hydrological sensitive areas; CSA). CSA bývají vymezovány podle půdních, morfologických a land use charakteristik jako enklávy s vysokou pravděpodobností výskytu rychlého povrchového či podpovrchového odtoku a značnou hydrologickou spojitostí a je předpokládáno, že z těchto enkláv pochází většina plošného zemědělského znečištění, včetně pesticidů (Doppler et al. 2014; Gassmann et al. 2015). Jako CSA jsou ve zorněných povodích často identifikovány svahy ohrožené povrchovým odtokem a erozí, dále úpatí svahů, kde dochází k převlhčování půdního profilu a v případě odvodněných povodí zejména lokality s půdami náchylnými k výskytu makropórů (Leu et al. 2004; Ulén et al. 2014). Hydrologická a hydrochemická role CSA se projevuje zejména v souvislosti s významnými srážko-odtokovými epizodami (Duffková et al. 2014; Reid et al. 2012, Fučík et al. 2014; Ulén et al. 2014).

Jak je uvedeno v kap. 4, území, ze kterého pochází drenážní voda v případě podpovrchového odvodnění ve svažitých podmínkách krystalinika, není pouze samotná odvodněná plocha, kde je drenáží snižována hladina podzemní vody dle klasické drenážní teorie (např. Fuentes et al. 2009), ale **každá drenáž má svoje tzv. mikropovodí**, jehož rozvodnice zpravidla přibližně odpovídá orografické rozvodnici s přihlédnutím k místním morfologickým, hydrogeologickým, půdním a dalším podmínkám (související okolní přirozená / umělá drenáž); Kvítek a Doležal 2003; Fučík et al. 2015.

Tzv. Infiltrační zóny (IZ) jsou plochy, resp. malé enklávy půdních bloků, kde dochází k mnohem většímu a rychlejšímu vsakování srážkové vody a dotaci mělké podzemní vody,

v porovnání s ostatními plochami. Jedná se většinou o mělké, skeletovité půdy neschopné zadržet vodu v půdním profilu. Vzhledem k rychlému vsakování vody může docházet k vyplavování živin a dalších látek do půdních vod a v případě, že má lokalita hydrologickou návaznost na odvodnění (drenáž), je tato rychle infiltrovaná voda transportována drenáží dále do povrchových vod. Infiltrační zóny tak mohou pro tyto lokality - ve vazbě na intenzivní způsoby hospodaření - fungovat jako CSA, tedy plošný zdroj znečištění. Prostřednictvím statistických metod (Fučík et al. 2015), přímých měření a separací odtoku pomocí stabilních izotopů a teplot vod (Kvítek a Doležal, 2003; Zajíček et al. 2011) byly prokázány vazby mezi způsobem využití půdy v IZ (orná půda, travní porost, les) a koncentracemi i odnoy dusičnanového dusíku drenážemi a fakt, že toto znečištění (tj. dusík i voda), pocházejí převážně z těchto IZ.

Během řešení tohoto projektu bylo zjištěno, že **mateřské látky většiny pesticidů se ve vodách drobných vodních toků a v drenážních vodách objevují téměř výhradně během srážko-odtokových epizod**, vyvolaných deštěm i relativně mírné intenzity, a to cca do 60 dnů po aplikaci pesticidu (Zajíček et al. 2017). Ze separací odtoku a analýz doby zdržení vody v povodí vyplývá, že plochy, odkud pocházejí tyto mateřské látky, jsou v případě drenážních systémů v prostředí půd na krystaliniku velmi pravděpodobně výše uvedené infiltrační zóny.

### **Schémata monitoringu pesticidů ve vodách**

Monitoring pesticidů ve vodách vychází z Vodní rámcové směrnice a pro ČR je specifikován ve Vyhlášce č. 98/2011 Sb. *o způsobu hodnocení stavu útvarů povrchových vod, způsobu hodnocení ekologického potenciálu silně ovlivněných a umělých útvarů povrchových vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu povrchových vod*, novelizovanou vyhláškou č. 313/2015 Sb. Tato vyhláška definuje sledování pesticidů ve vodách prostřednictvím situačních, provozních a průzkumných monitorovacích schémat. Každé monitorovací schéma má svůj účel, možnosti a vypovídající schopnost. V převážné většině případů se jedná o bodové odběry vzorků vod; v případě průzkumných monitoringů jsou čím dál častěji také v ČR používány přístupy kontinuálních monitorovacích schémat vod drobných vodních toků a drenáží, reflektujících proměnlivost plošných či bodových zdrojů znečištění ve vazbě zejména na hydrologické faktory (Fiala et al. 2015; Fučík et al. 2010, Kosour et al. 2015; Liška et al. 2016).

Metodický návod pro monitoring povrchových vod, v rámci Vodní rámcové směrnice, vydaný Evropskou komisí z r. 2009 (EC, 2009) doporučuje zvýšit četnost sledování pesticidů ve vodách během jarního období, kdy je uváděna vyšší pravděpodobnost vnosu pesticidů z půd do vod během intenzivních dešťů. Dále tento dokument doporučuje, pro polutanty ovlivněné průtokem vody, průtokově a/nebo časově proporcionální odběr vzorků. Výhody a nevýhody těchto přístupů jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1. Přehled některých výhod a nevýhod jednotlivých způsobů monitoringu pesticidů ve vodách (upraveno dle Bundschuh et al. 2014)

Princip odběru vzorků	Výhody	Nevýhody	
Bodový ( <i>grab sampling</i> )	Přesný údaj o koncentraci pesticidů v daném místě a čase	Nejsou informace o znečištění mezi jednotlivými odběry	
	Časový harmonogram odběrů a finanční náročnost lze plánovat spolehlivě předem	Většinou se provádí ve fixních intervalech a profilech, které nemusí zahrnovat nejhorší podmínky	
		Výsledky mohou být zkreslené	
Odběr v pravidelných časových intervalech ( <i>time proportional sampling</i> )	Dává představu o koncentraci pesticidů během dlouhého časového období (např. týdny)	Podhodnocuje maximální koncentrace, zejména u insekticidů	
	Časový harmonogram odběrů a finanční náročnost lze spolehlivě plánovat předem	Může být finančně náročný (v závislosti na délce časového kroku a typu odběru vzorků - aktivní vs. pasivní)	
	Sběr dat v pravidelných časových intervalech	Pasivní odběr vzorků vyžaduje hlubší výzkum před běžným zavedením do monitoringu pesticidů	
	Zachytí zvýšené hodnoty pesticidů, ale nemusí zachytit přesnou hodnotu maxima		
Podle velikosti průtoku ( <i>flow proportional sampling</i> )	Zachytí maximální koncentrace pesticidů	Nedává informace o pozadí pesticidů, které jsou aplikovány kontinuálně	
	Jsou k dispozici levné, ale ne perfektně vypracované postupy pro monitoring	Časový rozpis a finanční náročnost jsou ovlivněny nepředvídatelnými parametry (např. počasí)	
	Sběr dat v pravidelných intervalech proteklého množství vody		Spolehlivost nastavení monitoringu je potřeba prověřit před běžným zavedením do monitoringu pesticidů
			Proměnlivé množství vody může být na překážku analytických procedur, pokud není nabrané dostatečné množství vzorku
			Přesné měření průtoků může být nákladné (myšleno na mnoha měřících profilech).

Řada studií doporučuje průtokově a/nebo časově proporcionální odběr vzorků vod z drobných vodních toků pro analýzy dynamiky pesticidů realizovat a zpřesňovat tak obraz zátěže vodních toků a níže ležících vodních útvarů těmito látkami, za využití automatických (ISCO, aj.) či pasivních vzorkovačů (POCIS, SPMD); Bundschuh et al. 2014; Criquet et al. 2017. Návrhy a dimenzování opatření pro snížení této zátěže takové přístupy vyžadují (Bereswill et al. 2014).

## 6. Experimentální část

### 6.1 Charakteristika a popis pilotních lokalit

Monitoring koncentrací a dynamiky vyplavování pesticidů v půdních vodách, drenážních vodách a v drobných povrchových tocích probíhal v rámci projektu TA04021527 v letech 2014 – 2017 na několika pokusných lokalitách – malých vodních tocích a odvodněných subpovodích. Hlavní společnou charakteristikou odvodněných subpovodí je drenážní systém na zemědělské půdě vybudovaný ve svahu. Hlavní pokusné lokality byly Černičí, povodí Čechtického potoka (Leský mlýn), Dehtáře a Vepřikov. Vzorky půdních vod byly odebírány též z lokality Košetice. Poloha a přehledná mapa hlavních pokusných lokalit jsou znázorněny na obr. 4., lokalita Košetice na obr. 5, povodí Čechtického potoka na obr. 6.

#### Povodí Čechtického potoka

Povodí Čechtického potoka, nacházejícího se v rámci VN Švihov na Želivce, leží ve Středočeském kraji, okres Benešov, v oblasti Křemešnické vrchoviny mezi Vlašimí, Pacovem a Ledčí nad Sázavou. V zájmovém území je několik obcí, z nichž největší jsou Čechtice a Křivsoudov. Nadmořská výška území je v průměru 491 m, maximální nadmořská výška je 578 m a minimální nadmořská výška 415 m. Plocha zájmového území je 31,3 km<sup>2</sup>.

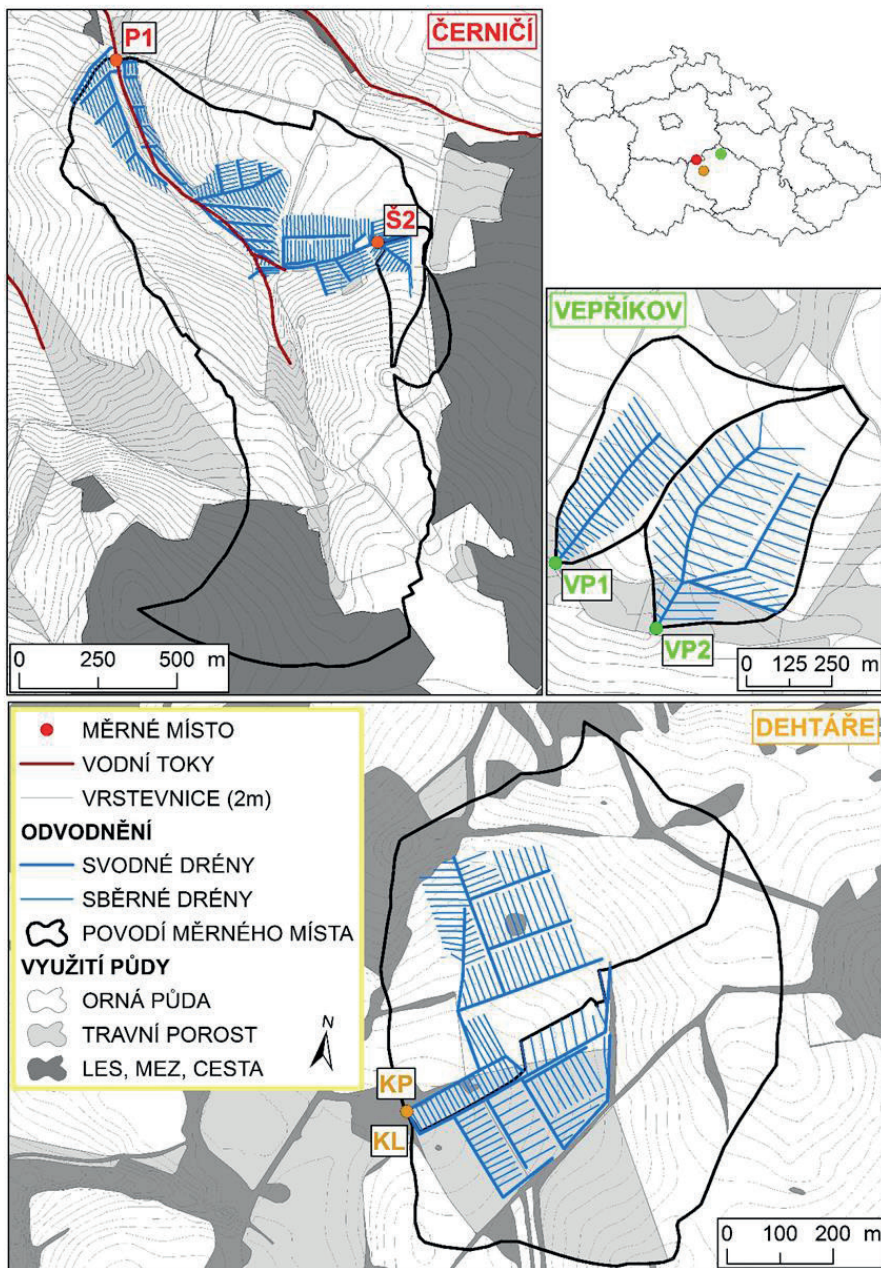
#### Povodí Černičí

Černičí je malé (1,34 km<sup>2</sup>) zemědělské povodí, nacházející se na Českomoravské Vrchovině u Čechtic. Zájmové území náleží podle geomorfologického členění (Demek, 1987) do provincie Česká Vysočina, subprovincie Česko-moravská soustava, oblasti Českomoravská vrchovina, celku Křemešnická vrchovina, podcelku Želivská pahorkatina, okrsku Čechtická pahorkatina. Ploché partie se sklonem do 3 % u rozvodnice v jižní, jihovýchodní a východní části povodí přecházejí poměrně strmými svahy do poměrně hluboce zaříznuté hlavní údolnice. Povodí je asymetrické jak velikostí dílčích ploch, tak i rozdílnou členitostí levé a pravé části. Prochází jím bezejmenný malý vodní tok, pravobřežní přítok Čechtického potoka. Průměrná nadmořská výška povodí je 516 m, délka hlavní údolnice je 2,1 km, průměrný sklon hlavní údolnice je 3,9 % a průměrný sklon povodí 7,8 %.

Půdy v povodí jsou nejvíce zastoupeny kambizeměmi ve všech formách (arenická, modální, oglejená), v hlavní údolnici se nacházejí gleje. V nižších partiích svahů povodí s menšími sklony podél toku potoka (převážně pravý břeh) jsou koluvizemě mírně oglejené až oglejené (pseudogleje). Půdy jsou středně hluboké, středně těžké až lehké. Zastoupení kultur (% z celkové plochy povodí) je následující: orná půda (75 %), les (16 %), trvalý travní porost (8 %), zastavěné plochy (1 %). Pěstovány jsou zejména obilniny, jarní i ozimé (pšenice, ječmen), řepka ozimá, kukuřice a brambory. Povodí je z části odvodněné podpovrchovou systematickou drenáží z r. 1981. Celková rozloha odvodněných ploch v povodí je 0,36 km<sup>2</sup>, tj. 28 % celkové plochy povodí resp. 33 % rozlohy zemědělské půdy v povodí. V rámci melioračních prací byl napřímen a opevněn také potok.

Pro účely sledování dynamiky pesticidních látek ve vodách byly na povodí sledovány mikropovodí drenážní skupiny Š2 a závěrový profil povodí P1. Drenážní skupina Š2 má rozlohu 1,2 ha a odvodňuje mikropovodí o ploše 3,82 ha. Jedná se o nepřerušovaný dlouhý svah o délce 380 m, s průměrným sklonem 7,6 %, ve spodní části přecházející v lokální sníženinu. Půdy jsou kambizemě

modální (60 % plochy), lehké až středně těžké, nacházející se v morfoloicky výše situované části mikropovodí. V dolní části mikropovodí se nachází pseudogleje modální, středně těžké a středně hluboké půdy. Mikropovodí je využíváno jako orná půda (80 %) a trvalý travní porost (20 % plochy). Pěstovány jsou zejména obilniny, jarní i ozimé (pšenice, ječmen) a řepka ozimá. Závěrový profil P1 leží na jediném stálém vodním toku, bezejmenném potoce VIII. řádu v povodí Sedlického potoka a Želivky. Z boků ústí pouze suché údolnice s občasným průtokem vody z přívalových dešťů a drenážní výústě několika odvodňovacích systémů.



Obr. 4. Přehledná mapa experimentálních lokalit.

## Subpovodí Dehtáře

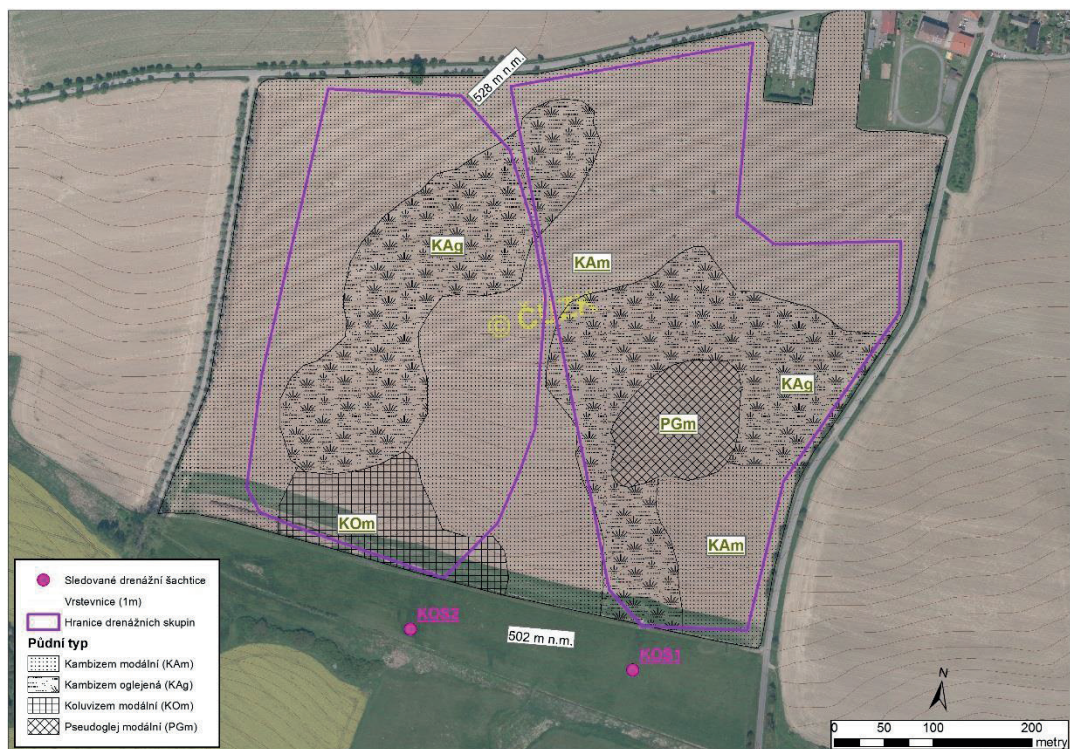
Pokusné subpovodí Dehtáře je dlouhodobě sledovanou experimentální lokalitou. Jedná se o malé zemědělské subpovodí typické pro oblast krystalinika Českomoravské vrchoviny. Lokalita leží poblíž města Pelhřimov. Má nadmořskou výšku od 497,0 do 549,8 m a plochu 57,9 ha. Pokryto je převážně zemědělskou půdou s malým zastoupením lesa. Zemědělská půda je většinou využita jako orná, nejnižší část povodí jako trvalý travní porost. Srážkový úhrn se pohybuje ve vegetačním období od 350 do 450 mm, v zimních měsících od 250 do 300 mm, průměrný roční úhrn je 666 mm. Substrátem jsou částečně migmatizované pararuly v různém stádiu rozpadu. Kvarterní sedimenty jsou zastoupeny svahovými písky a hlínami, které dosahují mocnosti 1-2 m. Půdní složení je značně variabilní, v akumulaci oblasti se vyskytují kambizemě oglejené, pseudogleje, gleje i náznaky organozemí. Ve zdrojové oblasti je půdní pokryv více homogenní, převažují kambizemě modální, rankerové a arenické. Poblíž rozvodnice jsou půdy mělké s vyšším obsahem písku a často kamenité, ve středních partiích svahů převažují půdy písčito-hlinité a v dolní části povodí, zejména v jeho ose se vyskytují půdy, hlubší a těžší, často zajílené. Druhý půdní horizont v akumulaci oblasti ležící v hloubce 40 - 60 cm (tj. mezi povrchem a drény) působí jako izolátor, který zpomaluje, až znemožňuje vertikální pohyb vody půdou. Pro území jsou charakteristické mělké zvodně, vázané na kvartérní propustné uloženiny. Ve středních částech svahů byly zjištěny sezónní vzestupné pramenné vývěry, projevující se jako významné lokální a liniové zdroje zamokření. Permanentní vodoteč se v povodí nenachází. Odvodňovací systémy byly vybudovány v roce 1977, jako plošná systematická drenáž s rozchody sběrných drénů 13 a 20 m. Hloubka uložení sběrných drénů je 1,0 m, svodných 1,1 m; záchytné drény jsou uloženy v hloubce 1,1-1,8 m se šterkovým obsypaním.

Na pokusné ploše Dehtáře byly sledovány závěrové profily dvou drenážních skupin KL (29 ha) a KP (28 ha) s rozdílným využitím půdy. Plocha skupiny KL je téměř celá zatrávněna a pesticidy byly aplikovány naposledy v r. 2006. Půda v mikropovodí drenážní skupiny KP je využívána jako orná a probíhá zde běžné zemědělské hospodaření s tradičním 7-letým osevním postupem (jetel, pšenice ozimá, ječmen jarní/kukuřice, řepka ozimá, pšenice ozimá, brambory/kukuřice, ječmen jarní s podsevem jetele). Na tomto subpovodí byly také zkoumány koncentrace pesticidních látek v půdních vodách pomocí gravitačních lyzimetřů a sukčních (podtlakových) kelímků. Pro tuto pokusnou lokalitu byly od místních zemědělců získány přesné údaje o aplikaci pesticidních látek, které jsou pro hodnocení dynamiky a odnosu pesticidů nezbytným podkladem. Tyto údaje jsou uvedeny v tab. 2.

## Experimentální lokalita Košetice

Lokalita Košetice (obr. 5) byla do monitoringu zařazena v roce 2015 za účelem sledování koncentrací pesticidních látek v půdních vodách. Nachází se JZ od obce Košetice, cca 15 km na S od Pelhřimova. Jedná se o pozemek s ornou písčito-hlinitou až hlinitou půdou (34,50 ha), s nadmořskou výškou 500-525 m a průměrnou sklonitostí 2,5°. V roce 1963 zde byla vybudována stavba drenážního odvodnění, dosud funkční, s dvěma drenážními skupinami, které jsou vyústěny do recipientu vzdáleného 70-100 m J od pozemku. Převažujícím půdním typem byla kambizem modální, a v terénních depresích se vyskytující kambizem oglejená (mírné až středně výrazné znaky mramorování v půdním profilu) a pseudoglej modální (periodické provlhlčení půdního profilu, hlavní

půdotvorné procesy oglejení a illimerizace). V jihozápadní části pozemku byla prokázána koluvizem modální, která vznikla akumulací erozních smyčů z vyšší části pozemku. Pro účely sledování pesticidů v půdních vodách zde proběhla jednoletá kampaň, ve které bylo využito lyzimetru a sukčních kelímků pro sběr půdních vod. Údaje o aplikaci pesticidních látek na zkoumaný půdní blok jsou uvedeny v tab. 3.



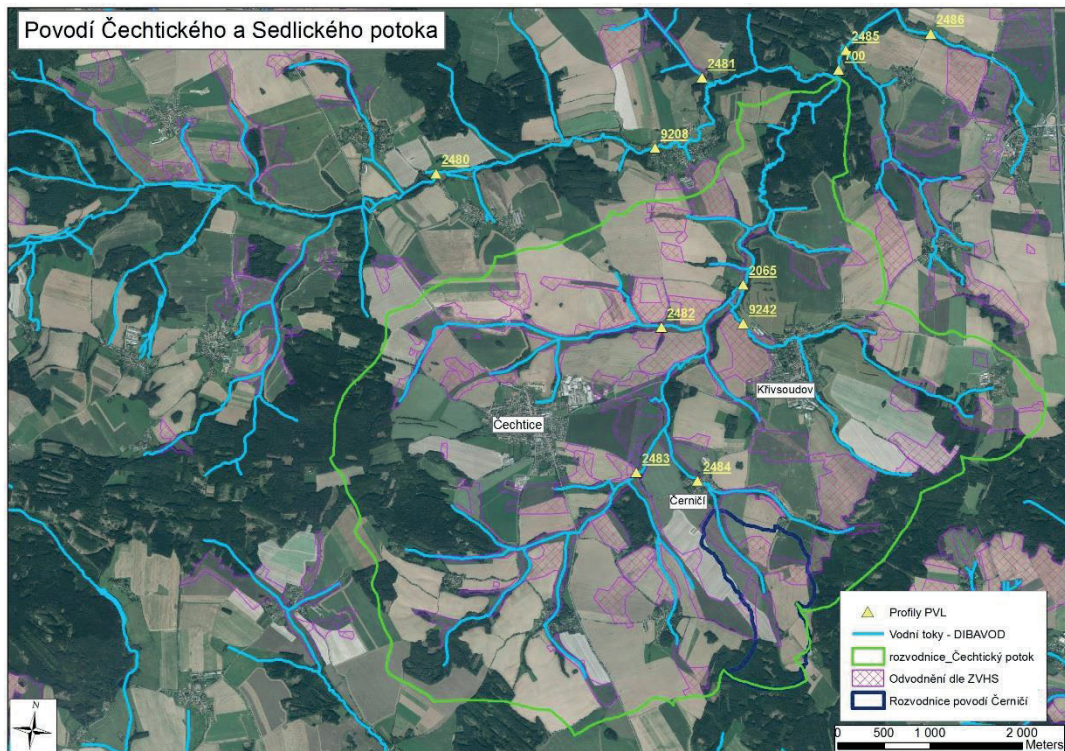
Obr. 5. Přehledná mapa experimentální lokality Košetice

### Pokusná lokalita Vepříkov

Jedná se o odvodněný půdní blok s ornou půdou s názvem Hrdlo obhospodařovaný Zemědělským obchodním družstvem Kámen ležícím v k.ú. Vepříkov jižně od obce. Tento půdní blok byl do sledování zařazen v letech 2016 a 2017 vzhledem ke skutečnosti, že zde byla opakovaně pěstována kukuřice pro bioplynovou stanici. U této plodiny je obecně velký předpoklad vyplavování pesticidních látek a pro jeho potvrzení bylo zahájeno sledování drenážních a půdních vod v rámci této lokality, a to zejména v průběhu srážko-odtokových epizod.

Lokalitu představuje půdní blok (PB) 6201/5 (čtverec 660-1090) o výměře 60,69 ha, v klimatickém regionu 7 (mírně teplý, vlhký), z hlediska nitrátové směrnice je pozemek zařazen do zranitelné oblasti dusičnany s aplikačním pásmem III a., s průměrnou sklonitostí 1,5°. Z hlediska erozní ohroženosti je značná část výměry pozemku považována za neohroženou a malá část pozemku za mírně erozně ohroženou (MEO). Na pozemku byla v roce 1988 vybudována stavba systematického odvodnění - dosud funkční, jejíž drenážní skupiny jsou vyústěny do recipientu vzdáleného od jižní hranice pozemku 120-140 m. Převažujícím půdním typem je kambizem modální

(KAm), v terénních depresích se jedná o kambizem oglejenou KAg (mírné až středně výrazné znaky mramorování v půdním profilu) a pseudoglej modální PGm (periodické provlhlení půdního profilu, hlavní půdotvorné procesy oglejení a illimerizace). Pouze v části s největším zamokřením byl zjištěn glej modální GLm s humusovými zátekami se stojatou vodou (povrchovou i podzemní) dokládající zřejmě poruchu drenážního systému. Vyplavování pesticidů bylo zkoumáno na dvou drenážních skupinách. Jedná se o drenážní skupinu VP 1, jejíž mikropovodí má velikost 19,95 ha, a drenážní skupinu VP 2 s mikropovodím o výměře 28,25 ha. Na tomto půdním bloku byly zkoumány koncentrace pesticidních látek v půdních vodách pomocí lyzimetrů a sukčních kelímků. Údaje o aplikaci pesticidních látek na lokalitě Vepřívok jsou uvedeny v tab. 4.



Obr. 6. Přehledná mapa povodí Čechtického potoka. Leský mlýn je měrný profil s č. 700.

Tab. 2. Přehled plodin, aplikovaných látek a jejich dávek na pokusné lokalitě Dehtáře

Plodina	Datum	Látka	Účel	Účinná látka	Konc. (g/mj)	mj	Plocha (ha)	Dávka (mj/ha)	Množství
PŠOZ	29.10.2013	Maraton	H	Isoproturon	125	l	25,4	4,00	101,6
				Pendimethalin	250				
PŠOZ	29.10.2013	Glean 75 WG	H	Chlorsulfuron	750	g	25,4	8,00	203,2
PŠOZ	29.10.2013	Cyperkill 25 EC	I	Cypermethrin	250	l	25,4	0,10	2,54
PŠOZ	20.5.2014	Capalo	F	Epoxykonazol	62,5	l	25,4	1,50	38,1
				Fenpropimorf	200				
				Metrafenon	75				
PŠOZ	4.6.2014	Teb-azol	F	Tebukonazol	250	l	25,4	1,00	25,4
PŠOZ	4.6.2014	Amistar Xtra	F	Azoxystrobin	200	l	25,4	0,50	12,7
				Cyprokonazol	80				
STR	19.10.2014	Clinic	H	Glyphosate-IPA	480	l	25,4	2,00	50,8
BR	13.5.2015	Ipiron	H	Linuron	450	l	14,8	2,00	29,6
BR	13.5.2015	Command 36 CS	H	Klomazon	360	l	14,8	0,10	1,48
BR	13.5.2015	Clinic	H	Glyphosate-IPA	480	l	14,8	2,00	29,6
JJ	29.5.2015	Amistar Xtra	F	Azoxystrobin	200	l	1,0	0,80	0,8
				Cyprokonazol	80				
JJ	29.5.2015	Artea Plus	F	Cyprokonazol	160	l	1,0	0,50	0,5
				Propikonazol	250				
KUK	3.6.2015	Equip Ultra	H	Foramsulfuron	22,5	l	7,2	1,65	11,8305
KUK	3.6.2015	Story	H	Florasulam	16,7	l	7,2	0,29	2,1
				Mezotrion	267	l			
JJ	6.6.2015	Osiris	F	Epoxykonazol	37,5	l	1,0	2,00	2,0
				Metkonazol	27,5				
BR	22.6.2015	Ecaip Ultra	I	Thiaklopid	240	l	14,8	0,20	2,96
BR	22.6.2015	omil Gold MZ Pe	F	Folpet	400	g	14,8	2500,00	37000,0
				Metalaxyl	8,5				
BR	2.7.2015	Infinito	F	Promokarb	63	l	14,8	1,60	23,7
				Fluopikolid	625				
BR	2.7.2015	Mospilan 20 SP	I	Acetamidrid	200	g	14,8	60,00	888
BR	16.7.2015	Infinito	F	Promokarb	63	l	14,8	1,60	23,7
				Fluopikolid	625				
BR	28.7.2015	Infinito	F	Promokarb	63	l	14,8	1,60	23,7
				Fluopikolid	625				
JJ	11.5.2016	Biplay SX	H	Metsulfuron-methyl	111	g	24,0	42,00	1008,0
				Tribenuron-methyl	222				
JJ	11.5.2016	Starane 250 EC	H	Fluroxypyr	250	l	24,0	0,35	8,4
JJ	28.5.2016	Axial Plus	H	Pinoxaden	50	l	25,4	0,60	15,24
JJ	9.6.2016	Artea Plus	F	Cyprokonazol	160	l	25,4	0,50	12,7
				Propikonazol	250				
JJ	9.6.2016	Amistar Opti	F	Azoxystrobin	200	l	25,4	0,80	20,3
				Cyprokonazol	80				
JJ	9.6.2015	Vaztak Active	I	Alfa-cypermethrin	50	l	25,4	0,18	4,572
STR	10.9.2016	Barbarian	H	Glyphosate	360	l	24,0	3,30	79,2
PŠOZ	21.10.2016	Cyperkill 25 EC	I	Cypermethrin	250	l	25,4	0,10	2,54
PŠOZ	21.10.2016	Sumimax	H	Flumioxazin	500	g	25,4	60,00	1524
PŠOZ	14.6.2017	Rubric 125 SC	F	Epoxykonazol	100	l	25,4	0,65	16,5
				Azoxystrobin	200				
PŠOZ	14.6.2017	Arena	F	Azoxystrobin	80	l	25,4	0,68	17,3
				Chlorthalonil	44				

PŠOZ – pšenice ozimá, BR – brambory, JJ – ječmen jarní, KUK – kukuřice, STR – strniště, H – herbicid, F – fungicid, I – insekticid, mj – měrná jednotka, Konc. – koncentrace

Tab. 3. Přehled plodin, aplikovaných látek a jejich dávek na pokusné lokalitě Košetice

Plodina	Datum	Látka	Účel	Účinná látka	Konc. (g/mj)	mj	Plocha (ha)	Dávka (mj/ha)	Množství
LOS	6.3.2014	Clinic	H	Glyphosate-IPA	480	l	14,1	3	42,3
JJ	29.4.2014	Biathlon	H	Tritosulfuron	714	l	7,5	50	375
				Florasulam	54				
JJ	29.4.2014	Mustang Forte	H	Aminopyralid	10	l	7,5	0,8	6
				Florasulam	5				
				2,4-D	180				
JJ	23.5.2014	Bumper Super	F	Prochloraz	400	l	20,5	1	20,5
				Propikonazol	90				
JJ	17.6.2014	Delaro	F	Prothiokonazol	175	l	20,5	0,75	15,375
				Trifloxystrobin	150				
JJ	17.6.2014	Fury 10 EW	I	Zeta-cypermethrin	100	l	20,5	0,08	1,64
JJ	15.7.2014	Clinic	H	Glyphosate-IPA	480	l	20,5	3	61,5
LOS	21.7.2014	Agil	H	Propachizafop	100	l	14,1	1,5	21,15
KUK	4.5.2015	Adengo	H	Isoxaflutol	225	l	20,7	0,4	8,28
				Thienkarbazon	87				
KUK	25.5.2015	Principal Plus 66,5 WG	H	Dikamba	550	g	20,7	440	9108
				Nikosulfuron	92				
				Rimsulfuron	23				
KUK	1.6.2015	Nuelle D	I	Chlorpyrifos	500	l	20,7	0,6	12,42
				Cypermethrin	50				
JET	12.6.2015	Agil 100 EC	H	Propachizafop	100	l	13,8	1,5	20,7
JET	11.7.2015	Mospilan 20 SP	I	Acetamiprid	200	g	13,8	109	1504,2
KUK	11.7.2015	Biscaya 240 OD	I	Thiaklopid	240	l	20,7	0,21	4,347
JET	22.8.2015	QUAD-GLOB 200 SL	H	Dikvát	200	l	13,8	2,9	40,02
JET str.	20.9.2015	Roundap Flex	H	Glyphosate	480	l	13,8	2,3	31,74
PŠOZ	31.10.2015	Sempre	H	Diflufenikan	500	l	34,5	0,23	7,935
PŠOZ	31.10.2015	Lentipur 500 FW	H	Chlortoluron	500	l	34,5	1,62	55,89
PŠOZ	2.5.2016	Hutton	F	Prothiokonazol	100	l	34,5	0,8	27,6
				Spiroxamin	100				
PŠOZ	4.6.2016	Soleil	F	Bromukonazol	167	l	34,5	1,2	41,4
				Tebukonazol	107				
PŠOZ	4.6.2016	Fury 10 EW	I	Zeta-cypermethrin	100	l	34,5	0,1	3,45

PŠOZ – pšenice ozimá, LOS – lusco-obilná směs, JJ – ječmen jarní, KUK – kukuřice, str. – strniště, JET – jetel, H – herbicid, F – fungicid, I – insekticid, mj – měrná jednotka, Konc. – koncentrace

Tab. 4. Přehled plodin, aplikovaných látek a jejich dávek na pokusné lokalitě Vepřívok

Plodina	Datum	Látka	Účel	Účinná látka	Konc. (g/mj)	mj	Plocha (ha)	Dávka (mj/ha)	Množství
KUK	7.5.2016	Gardoprim Gold	H	S-metolachlor	312,5	l	48,2	4	192,8
				Terbutylazin	187,5				
KUK	16.6.2016	Story	H	Florasulam	16,7	l	48,2	0,3	14,5
				Mesotrion	267				
KUK	13.5.2017	Successor TX	H	Pethoxamid	300	l	48,2	4	192,8
				Terbutylazin	187,5				
KUK	15.6.2017	Story	H	Florasulam	16,7	l	48,2	0,3	14,5
				Mesotrion	267				

KUK – kukuřice, Konc – koncentrace, mj – měrná jednotka, H - herbicid

## 6.2 Způsoby monitoringu pesticidních látek na pokusných lokalitách

### Monitoring půdních vod

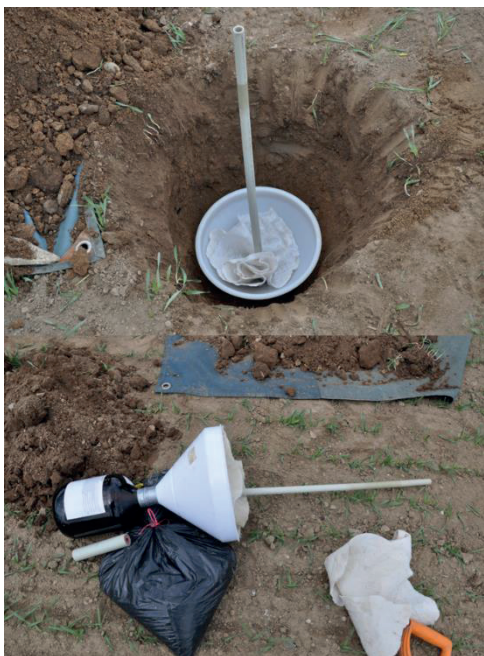
Monitoring půdních vod probíhal na pokusných lokalitách Dehtáře, Vepříkov a Košetice. Ke shromáždění vod byly využity sukční kelímky a malé lyzimetry. Sukční kelímky (obr. 8) jsou zařízení pro odběr půdní vody z matrice pomocí negativního tlaku a semipermeabilního dna kelímku, kterým je voda nasávána do zařízení.

Sukční kelímky byly instalovány vertikálně, jejich porézní dno bylo umístěno do hloubky 30 nebo 40 cm. Okolí porézního dna bylo obsypáno křemičitým pískem a malým množstvím půdy a zalito cca 1 dcl destilované vody. Kelímek byl postupně zasypán půdou, která byla odvrtna při přípravě díry pro sukční kelímek a která byla průběžně hutněna. Nakonec byl kelímek cca 5 cm pod povrchem půdy obsypán bentonitem a původní vrchní zeminou. Za účelem sběru kapilární vody z půdní matrice byl pomocí vakuové pumpy nastaven negativní tlak 50 kPa, který překonával kapilární půdní síly. Ze vzorků vody ze sukčních kelímků nebylo možné udělat bilanci množství ani odnosu sledovaných látek v roztoku.

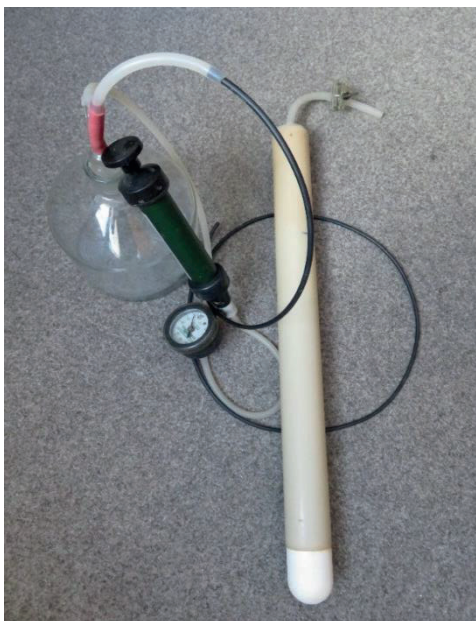
Maloplošné drenážní plastové lyzimetry (užitný vzor VÚMOP, v.v.i., obr. 7) jsou zařízení určená pouze pro sběr nekapilární (gravitační) půdní vody tzn., že voda jimi prochází volně, ovlivňována pouze gravitačními silami. Vzorky tedy obsahují i vodu z preferenčních cest. Lyzimetr se skládá ze zásobní nádržky (dvoulitrová skleněná láhev o průměru 12,5 cm s úzkým hrdlem), do které je voda jímána prostřednictvím standardního výrobku v podobě PVC sudové nálevky o vrchním průměru 30 cm (0,07m<sup>2</sup>) označené výrobcem jako chemicky inertní. Nálevka je zasunuta do hrdla jímací lahve a utěsněna. Za účelem filtrace vody je nálevka vystlána geotextílií geofiltex (netex) a opatřena svislou tenkostěnnou plastovou trubičkou pro vysávání vody. Její celý objem je vyplněn granitovým štěrkem frakce 4/8 a povrch překryt materiálem geofiltex. Celková výška zařízení je 40 cm.

Uložení na zvolené stanoviště v terénu se provádí pomocí sady půdních vrtáků. Doporučená úroveň vrchní sběrné plochy je 40 cm pod povrchem půdy. Při zpětném ukládání půdy by mělo být dodrženo její původní vrstvení. Nahromaděnou vodu v nádržce lze beze zbytku odsát pomocí ruční pumpy na olej.

Na každé odběrné místo na pokusných lokalitách byly umístěny dva lyzimetry a jeden sukční kelímek. Pro účely projektu bylo využito celkem 20 lyzimetrů a 10 sukčních kelímků na lokalitě Vepříkov, 16 lyzimetrů a 8 sukčních kelímků na lokalitě Košetice a celkem 8 lyzimetrů na lokalitě Dehtáře. Monitorovací kampaň probíhala v roce 2016 na všech třech lokalitách a v roce 2017 pokračovala na lokalitě Dehtáře. Voda z obou zařízení byla vysávána ručně v pravidelných 14 denních intervalech. Obě zařízení bylo potřeba vyjmout před podzimním zpracováním orné půdy.



Obr. 7. Maloplošný drenážní plastový lyzimetr se skleněnou sběrnou nádobou pro odběr pesticidů (vlevo) a pomůcky pro odběr lyzimetrických vod v terénu (vpravo)



Obr. 8. Sukční kelímek s vaku-pumpičkou (vlevo) a pohled na sukční kelímky instalované na pokusné lokalitě (vpravo)

## Monitoring drenážních a povrchových vod

Monitoring drenážních a povrchových vod na pokusných lokalitách probíhal pomocí kontinuálního měření průtoků a teplot vody na vybraných měrných profilech. Tyto byly vybaveny měrným přelivem (typu Thompson, typu V, Parshalův žlab, obr. 9). Průtok byl měřen pomocí ultrazvukové sondy, či byl průtok měřen prostřednictvím tlakové sondy (tzv. Bubbler, profil Leský mlýn) a zaznamenáván zpravidla v desetiminutových intervalech do stanice M 4016 firmy Fiedler-Mágr (obr. 9). Na pokusné ploše Dehtáře byly sledovány závěrové profily dvou drenážních skupin KL (29 ha) a KP (28 ha) s rozdílným využitím půdy. Mikropovodí skupiny KL je téměř celé zatravněno a pesticidy byly aplikovány naposledy v roce 2006. Půda v mikropovodí drenážní skupiny KP je využívána jako orná a probíhá zde běžné zemědělské hospodaření. Na lokalitě Černiči je sledována drenážní skupina Š2 (3,8 ha) plně pod ornou půdou a závěrový profil celého subpovodí (1,38 km<sup>2</sup>; malý vodní tok P1, obr. 4), do kterého je zaústěno více drenážních skupin, které z velké části dotují jeho odtok. Na lokalitě Vepřikov byly v průběhu roku 2016 sledovány dvě drenážní skupiny, a to VP 1 s mikropovodím o velikosti 19,95 ha a drenážní skupina VP 2 se mikropovodím o výměře 28,25 ha.

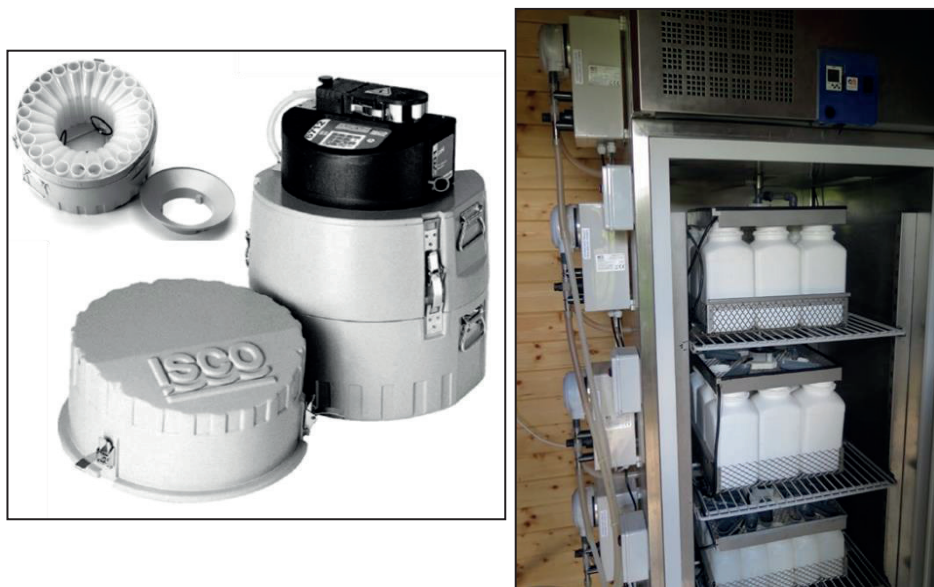


Obr. 9. Příklady měrných přelivů v drenážních šachticích (nahore), měrný přeliv na závěrovém profilu P1 Černiči (vlevo dole) a telemetrická stanice Fiedler – Mágr 4016 (vpravo dole)

Schéma odběru vzorků se lišilo podle aktuální hydrologické situace. V období běžných průtoků, kdy v odtoku převažuje podzemní voda (základní odtok) a pomalý svahový odtok (interflow), byly vzorky odebírány manuálně v pravidelném 14denním kroku. V průběhu srážko-odtokových epizod,

kdy v odtoku převažují rychlejší složky odtoku, byly vzorky odebírány pomocí automatických vzorkovačů v kroku od 20 minut (letní epizody) do 1 hodiny (zimní epizody). Odběr vzorků byl zajišťován pomocí automatických vzorkovačů ISCO (Černíčí, Vepřikov), SIGMA (Černíčí – profil P1) a Morava – na Dehtářích (obr. 10). Vzorkovače byly řízeny stanicemi M 4016 s možností měnění parametrů odběru (spouštěcí hladina, časový krok) manuálně v terénu, anebo na dálku pomocí GSM. Odebrané vzorky vod byly podrobeny analýze na koncentrace pesticidních látek v laboratořích Povodí Vltavy, státní podnik.

Pro účely separace odtoku v průběhu srážko-odtokových epizod (SOE) byly vzorky drenážních, povrchových a srážkových vod analyzovány na stanovení deficitu stabilních izotopů  $d^{18}O$  a  $d^2H$ . Analýza proběhla v laboratoři ČVUT Praha, pomocí přístroje liquid water isotope analyzer, LGR Inc. Device (Penna et al., 2010). Vzorky drenážních a povrchových vod byly odebírány jednak ručně při pravidelných odběrech a také pomocí automatických vzorkovačů v průběhu SOE. Vzorky srážkových vod byly odebírány ručně pomocí manuálních ombrometrů umístěných na každé sledované lokalitě a také pomocí automatického vzorkovače srážek s kontinuálním záznamem teploty srážkové vody (patent VÚMOP, v.v.i, obr. 11) umístěném přibližně ve středu zájmové oblasti.



Obr. 10. Automatický vzorkovač ISCO (vlevo) využíváný na většině pokusných lokalit a sestava vzorkovačů Morava (vpravo) používaná pro vzorkování závěrových profilů sledovaných drenážních skupin na lokalitě Dehtáře.

### Zajištění kvality při odběru vzorků

K odběru vzorků pro stanovení pesticidů a metabolitů se používají lahvičky objemu 60 ml vyrobené z tmavého skla a opatřené šroubovacím uzávěrem. Vzorky se již v době odběru chladí, po návratu do laboratoře mrazí. Při odběru se dbá na správnou analytickou praxi, která spočívá především ve vyloučení kontaminace vzorku stanovovanými látkami - používání ochranných rukavic,

zamezení kontaktu rukou s vnitřní částí vzorkovnice, hrdlem, závitem a uzávěrem a omezení používání výrobků obsahujících měřené analyty – např. repelenty obsahující diethyltoluamid (DEET) atd.

### **Možnosti využití pasivních vzorkovačů**

Pasivní vzorkování představuje metodu určenou pro sledování látek kontaminujících životní prostředí v pitných, podzemních, průmyslových a odpadních vodách, a také v ovzduší. Monitorování cizorodých látek ve vodě je spojeno s řadou problémů, např. jejich přítomnost v pevné i rozpuštěné fázi, časová proměnlivost, nebo velmi nízká koncentrační úroveň, což vede k nutnosti zpracování velkého množství vzorku pro dosažení požadovaných detekčních limitů. Mezi přednosti pasivních vzorkovačů, ve srovnání s dynamickými, patří to, že nepotřebují během expozice zdroj elektrické energie, nejsou hlučné, pořízené odběry jsou levnější v porovnání s jednorázovými aktivními odběry. Hlavní výhodou pasivního vzorkování, na rozdíl od bodových odběrů, je časově-integrované měření poskytující informaci o dlouhodobé koncentraci kontaminantů v prostředí (pasivní vzorkovače jsou málo citlivé na náhodné výrazné výkyvy koncentrací polutantů). Dalšími benefity pasivního vzorkování jsou reprodukovatelnost, robustnost, nízká cena zařízení a nízké provozní náklady. Při plánování optimalizace nebo redukce monitoringu je vhodné použít pasivní vzorkovače pro identifikaci zatížených lokalit nebo vodních toků a na základě výsledků tohoto screeningu zacílit monitoring do potřebných míst (Kodeš et al. 2011).

V současné době se pasivní vzorkovače používají pro účely screeningové, a stále častěji se dostávají do rutinních aplikací monitorovacích programů složek životního prostředí (Criquet et al. 2017). Pro účely projektu byla zkoumána použitelnost dvou neznámějších zařízení - POCIS a SPMD.

#### **POCIS**

Integrativní pasivní vzorkovač POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler, obr. 12) slouží pro zachycení polárních organických látek, ke kterým mj. patří některé pesticidy. Jeho základ tvoří sorbent, jenž se vybírá na základě druhu stanovované látky. Pro vzorkování pesticidů se užívá směsný sorbent označovaný jako Triphasic admixture, což je směs 80 % Isolute ENV a 20 % Amborsorbu 1500 naneseném na Biobeads S-X3. Tento sorbent je uzavřen do dvou mikroporézních polyethersulfonových membrán, celá soustava je propojena šrouby umístěnými ve fixačních otvorech kovových kroužků.

Akumulace sledovaných analytů je dynamický proces, během kterého dochází k adsorpci analytů na sorbent vzorkovače s ohledem na celkovou koncentraci analytů v okolním prostředí. Získaný vzorek je analyzován plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí, nebo kapalinovou chromatografií s hmotnostní detekcí (Alvarez et al. 2010).

#### **SPMD**

Pro sledování nepolárních organických kontaminantů byla využita technika semipermeabilních membrán (Semipermeable Membrane Device; SPMD, obr. 12), které jsou plněné lipidem trioleinem. Lze ji využít ke stanovení mnoha lipofilních sloučenin ve vodním prostředí, sedimentech a rovněž i ve vzduchu. Princip vzorkování technikou SPMD je založen na difuzi organických polutantů přes

membránu do lipidu. Při expozici dochází k akumulaci všech lipofilních kontaminantů do prostředí trioleinu (sequestrantu). Tento proces napodobuje biokoncentraci lipofilních polutantů z okolního prostředí do tukové tkáně nejčastěji vodních živočichů, proto bývá označován jako tzv. virtuální ryba.

Po určité době se membrány odeberou a zpracují. Exponovaný triolein z membrán je dialyzován a získaný dialyzát se použije k chemické a toxikologické analýze, kdy jsou obě analýzy prováděny ze stejného vzorku. Klíčovým krokem je pak stanovení kontaminace ve vodě přepočtem pomocí faktorů, zjištěných experimentálně. Základní předností je model expozice, popsatelný fyzikálně-chemickými parametry. Membrány jsou napnuty na nerezový držák - patro, vložené do ochranné klece (v počtu do 6 kusů), tento systém je opatřen teplotním datalogerem a umístěn do vzorkovaného prostředí. Expozice probíhá zpravidla 28-30 dnů. Po době expozice jsou membrány vyjmuty, extrahovány a analyzovány jak chemicky, tak toxikologicky (Alvarez et al. 2010).



Obr. 11. Automatický vzorkovač srážek (patent VÚMOP, v.v.i.)



Obr. 12. Pasivní vzorkovač POCIS v ochranné kleci (vlevo), pasivního vzorkovač SPMD (vpravo)

### 6.3 Výsledky monitoringu pesticidů zemědělských půdních vod

#### Pokusná lokalita Dehtáře

Koncentrace pesticidních látek v půdních vodách byly zkoumány pomocí sukčních kelímků a malých gravitačních lyzimetrů na pokusných lokalitách Dehtáře, Košetice a Vepřikov.

Na pokusné lokalitě Dehtáře proběhly dvě monitorovací kampaně, první v průběhu vegetační sezóny 2016, kdy bylo odebráno a analyzováno 11 vzorků, druhá v průběhu roku 2017 (od února do srpna), kdy se podařilo odebrat a analyzovat 14 vzorků.

Celkově bylo v půdních vodách na lokalitě Dehtáře zjištěno široké spektrum pesticidních látek, mateřských i metabolitů. Koncentrace mateřských látek se pohybovaly v rozmezí 449 – 25 109 ng/l, průměrná hodnota byla 2 597 ng/l. Celkem bylo detekováno 32 mateřských látek, z nich 13 zastoupených nejčastěji nebo v nejvyšších koncentracích je uvedeno v tab. 5. Z metabolitů pesticidních látek byly detekovány pouze metabolity chloracetanilidových herbicidů, převážně Metazachloru a v menší míře metabolity Terbutylazinu. Celková koncentrace metabolitů se v odebraných vzorcích pohybovala od 162 do 7 748 ng/l, průměrná koncentrace byla 2 237 ng/l.

V roce 2016 byly vzorky odebírány v období květen až srpen, v průběhu vegetačního období ječmene jarního. Výsledky prokázaly přítomnost mateřských látek z aktuální aplikace jako herbicid Fluroxypyr (až 810 ng/l), ale také v relativně vysokých koncentracích přítomnost látek pocházejících ze starších aplikací. Jedná se zejména o Metalaxyl (fungicid aplikovaný na brambory v roce 2015) v koncentracích ve stovkách ng/l. Vysoké byly i koncentrace Propiconazolu (fungicid), které podle doby odběru pocházely jak z aktuální, tak ze starší aplikace. Podobně Fluopicolid (fungicid na brambory), byl aplikován v roce 2015 a další dříve aplikované látky (Chlorsulfuron a v malých koncentracích též Terbutylazin).

V roce 2017, kdy byla na sledované lokalitě pěstována pšenice ozimá, byly vzorky odebírány v období únor až srpen. Koncentrace mateřských látek se pohybovaly převážně v tisících ng/l a byly zjištěny mateřské látky pocházející jak z aktuální aplikace, tak z aplikací dřívějších. Jedná se zejména o Fluroxypyr použitý v roce 2016 (v koncentraci až 16 000 ng/l) a další látky. Z aktuální aplikace na pšenici byly v lyzimetrických vodách detekovány pouze fungicidy Epoxykonazol (42 – 120 ng/l) Azoxyastrobin (ve třech vzorcích s maximální koncentrací 440 ng/l).

#### Pokusná lokalita Košetice

Na lokalitě Košetice proběhly dvě monitorovací kampaně pro výzkum koncentrací pesticidních látek v půdních vodách. V roce 2015 bylo odebráno 12 vzorků – převážně z lyzimetrů. V roce 2016 se podařilo odebrat dalších 12 vzorků půdních vod, tentokrát s převahou vzorků ze sukčních kelímků. Ve všech odebraných vzorcích byly zjištěny mateřské látky, většinou ve větších koncentracích než metabolity. Celkem bylo detekováno 34 pesticidů, 10 nejvýznamnějších frekvencí výskytu a výškou koncentrací je uvedeno v tab. 6. V roce 2015 se souhrnné koncentrace mateřských látek pohybovaly v rozmezí 117 – 4 689 ng/l, průměrná hodnota byla 1 888 ng/l. Nejvyšší koncentrace byly zaznamenány v případě látky Thiencarbazone-methyl (až 2 600 ng/l, průměrně 849 ng/l), což je herbicid využitý v aktuální sezóně ke kukuřici (součást přípravku Adengo). Významné koncentrace byly zjištěny také v případě další složky přípravku Adengo, což je Cyprosulfamid. Jeho koncentrace

dosahovaly až 1 100 ng/l, průměrná hodnota byla 340 ng/l. Značně vysoké koncentrace byly též zjištěny u fungicidu Fluopicolide, což je fungicid aplikovaný naposledy v přípravku Infinite v roce 2012.

V roce 2016 opět převažovaly koncentrace mateřských látek nad metabolity. Pohybovaly se v rozmezí 23 – 4948 ng/l, průměrně 1238 ng/l. Nejvyšší hodnoty koncentrací byly zaznamenány u Chlorotorulonu (herbicid aplikovaný k pšenici ozimé v říjnu předchozího roku 2015). Jeho koncentrace byly až 4 500 ng/l, průměrně 763 ng/l. V jednom vzorku byl také zjištěn Glyfosát, aplikovaný na podzim předchozího roku na strniště. Překvapivě byly zjištěny vysoké koncentrace Metolachloru, který v poslední době na lokalitě nebyl aplikován a Terbuthylazinu s poslední aplikací pravděpodobně v roce 2011. Bodově byl zjištěn výskyt fungicidu Tebuconazolu, opět jako stará zátěž.

Z hlediska výskytu metabolitů v půdních vodách, jejich koncentrace se pohybovaly většinou ve stovkách až nízkých tisících ng/l. Jejich složení bylo obdobné jako na předchozí lokalitě, tedy významná převaha pozůstatků chloracetanilidových herbicidů, tentokrát ponejvíc Metazachloru v obou formách a také stabilnější formy ESA Acetochloru.

### **Pokusná lokalita Vepřikov**

Na lokalitě Vepřikov proběhla monitorovací kampaň půdních vod v roce 2016 v souvislosti se zařazením této lokality do monitoringu srážko-odtokových epizod (SOE). Tomu také odpovídal počet a časový horizont odběru vzorků. Bylo odebráno celkem 19 vzorků časově následně po dvou největších SOE, které nastaly 31. 5. 2016 a 15. 6. 2016 (odběry se konaly 1.6. 2016 a 16. 6. 2016). Z odebraných vzorků pocházelo 11 ze sukčnicích kelímků a 8 z lyzimetrů.

Odběru krátce po SOE odpovídají i značně vysoké koncentrace mateřských látek, které se v souhrnu pohybovaly od 9 178 do 143 404 ng/l. Průměrná koncentrace byla 36 291 ng/l. Nebyly pozorovány významné rozdíly mezi koncentracemi ve vzorcích z lyzimetrů a ze sukčnicích kelímků. Celkem bylo detekováno 24 mateřských látek, významnější z nich jsou uvedeny v tab. 7. Ve všech vzorcích významně převažovaly látky aplikované na kukuřici v aktuálním roce 2016, tj. Metolachlor a Terbuthylazin. Tyto dva herbicidy tvořily ve všech odebraných vzorcích 96,2 – 99,9 % celkové koncentrace mateřských látek. Koncentrace Metolachloru byly průměrně 25 858 ng/l, Terbuthylazinu mírně nižší, průměrně 9 216 ng/l. Koncentrace dalších látek byly v desítkách, maximálně stovkách ng/l. Z herbicidů to byly již delší dobu nepoužívané Acetochlor, Simazin a Pethoxamid. Stejně jako v případě lokality Dehtáře, i na Vepřikově byly často zjištěny fungicidy, především Epoxyconazol a Tebuconazol, oba v koncentracích v desítkách ng/l. Přítomnost látek aplikovaných před delším časem svědčí o skutečnosti, že i na této lokalitě se vyskytuje pomalý svahový odtok, který má velkou dobu zdržení a je součástí odtoku v průběhu SOE.

Také z hlediska koncentrací metabolitů odpovídají odebrané vzorky půdních vod epizodnímu odtoku. Průměrná hodnota 23 729 ng/l je sice vysoká, ale nižší než v případě mateřských látek, což odpovídá přítomnosti vody pocházející z příčné srážky, která tyto koncentrace metabolitů většinou ředí. Největší podíl měly opět perzistentní metabolity chloracetanilidových herbicidů, zejména Metolachlor v obou formách ESA a OA. Vysoké koncentrace se vyskytovaly také v případě metabolitů Terbuthylazinu.

V porovnání s lokalitou Dehtáře se jeví půdy v této lokalitě jako více propustné, což odpovídá i celkově vyšší hydrologické konektivitě na tomto půdním bloku (blíže v následujících kapitolách o vyplavování pesticidů drenážním odtokem).

Tab. 5. Přehled významných pesticidních látek v půdních vodách na lokalitě Dehtáře

Dehtáře						
Nejčastější mateřské látky				Nejčastější metabolity		
Látka	Typ	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)	Látka	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)
Terbutylazin	H	52	11-90	Alachlor ESA	96	23,5-388
Fluroxypyr	H	64	12-18 000	Alachlor OA	96	20,9-85,4
Acetochlor	H	20	13-940	Metolachlor ESA	32	20,6-646
Metolachlor	H	64	10-250	Metolachlor OA	12	33,1-515
Metalaxyl	F	60	13-800	Metazachlor ESA	96	38,9-3 790
Epoxiconazol	F	88	12-420	Metazachlor OA	100	30,2-3 650
Propiconazol	F	96	20-680	Terbutylazin-2-hydro	84	13-300
Tebuconazol	F	92	11-420			
Azoxystrobin	F	24	14-440			
Fluopicolide	F	100	48-960			
Chlorsulfuron	H	44	160-2 300			
Metsulfuron-methyl	H	44	14,6-2 460			
Tribenuron-methyl	H	8	260-2 500			

H – herbicid, F – Fungicid

Tab. 6. Přehled významných pesticidních látek v půdních vodách na lokalitě Košetice

Košetice						
Nejčastější mateřské látky				Nejčastější metabolity		
Látka	Typ	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)	Látka	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)
Terbutylazin	H	67	10 - 780	Acetochlor ESA	100	26 - 480
Acetochlor	H	63	11 - 74	Acetochlor OA	42	42 - 338
Metolachlor	H	96	11-2 400	Alachlor ESA	96	20 - 236
Cypermethrin	I	4	950	Metolachlor ESA	46	20 - 122
Tebuconazol	F	29	11-1 000	Metolachlor OA	13	21- 181
Fluopicolide	F	50	83 - 1 600	Metazachlor ESA	96	51 - 908

Cyprosulfamide	H	42	18 - 1 100	Metazachlor OA	88	21 - 385
Isoxaflutole	H	21	20 - 910	Atrazine-2-hydroxy	63	12 - 120
Thiencarbazone	H	42	50 - 2 600	Terbutylazin-2-hydro	100	23 - 300
Chlorotoluron	H	42	11 - 4 500	Terbutylazin-DE-2-H	92	11 - 70

H – herbicid, F – Fungicid

Tab. 7. Přehled významných pesticidních látek v půdních vodách na lokalitě Vepříkov

Vepříkov						
Nejčastější mateřské látky				Nejčastější metabolity		
Látka	Typ	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)	Látka	Frekvence (%)	Rozsah koncentrací (ng/l)
Simazin	H	95	15 - 240	Acetochlor ESA	100	23 - 4 800
Terbutylazin	H	100	1 400 - 45 000	Acetochlor OA	79	28 - 364
Acetochlor	H	58	10 - 790	Metolachlor ESA	100	164 - 13 7000
Metolachlor	H	100	7 400 - 98 000	Metolachlor OA	100	253 - 99 700
Diazinon	I	5	220	Metazachlor ESA	100	43 - 1 870
Epoxiconazol	F	89	12 - 46	Metazachlor OA	79	23-381
Tebuconazol	F	84	11 - 49	Terbutylazin-DE-2-H	100	21-720
Azoxystrobin	F	21	24 - 160	Terbutylazin-desetyl	100	140-6 800
Pethoxamid	H	58	10 - 72	Terbutylazin-2-hydro	100	130-2 100
Fluopicolide	F	58	11 - 120	Atrazine DP	63	21-510

H – herbicid, F – Fungicid

#### 6.4 Shrnutí výsledků a praktické doporučení pro monitoring půdních vod

Ve všech odebraných vzorcích půdních vod na všech lokalitách se vyskytly mateřské látky pesticidů, často ve vyšších koncentracích než jejich metabolity. Složení těchto látek odpovídá komplikovanému složení svahového odtoku. Přítomnost látek aktuálně aplikovaných ve velkých koncentracích po srážko-odtokové epizodě, zejména na propustnějším půdním bloku ve Vepříkově svědčí o rychlém preferenčním proudění, naopak výskyt dříve aplikovaných látek, zejména fungicidů, svědčí jednak o jejich vysoké perzistenci a jednak o delší době zdržení svahového odtoku, který se též dostával do odběrných zařízení, zejména na pokusné lokalitě Dehtáře.

Terénní výzkum vyplavování pesticidů do půdních vod není příliš běžný vzhledem k časové, finanční a organizační náročnosti, nicméně může poskytnout unikátní výsledky. Je vhodný, zejména pro výzkumné účely. Pro dostatečné zachycení půdní variability v rámci

lokality a získání potřebného počtu vzorků je nezbytná instalace většího množství lyzimetrů nebo sukčních kelímků. Dalším faktorem, který je potřeba zvážit při rozhodnutí o zahájení monitoringu půdních vod, je časová a pracovní náročnost při odběru vzorků. Je třeba též mít na paměti, že tato zařízení je nutno vždy vyjmout z půdy před jejím zpracováním (podmítka, orba aj). Pro správné vyhodnocení získaných výsledků je nutná spolupráce se zemědělci ohledně poskytnutí dat o aplikaci pesticidů.

## 6.5 Výsledky monitoringu pesticidů v drenážních vodách

Sledování koncentrací a dynamiky vyplavování pesticidních látek drenážními systémy probíhalo v letech 2014 – 2017 na třech pokusných lokalitách (Dehtáře, Černiči, Vepříkov), jejichž společnou charakteristikou je drenážní systém na zemědělské půdě vybudovaný ve svahu.

Na pokusné ploše Dehtáře (obr. 13) byly sledovány závěrové profily dvou drenážních skupin KL (29 ha) a KP (28 ha) s rozdílným využitím půdy. Mikropovodí skupiny KL je téměř celé zatravněno a pesticidy byly aplikovány naposledy v roce 2006. Půda v mikropovodí drenážní skupiny KP je využívána jako orná a probíhá zde běžné zemědělské hospodaření. Na lokalitě Černiči (obr. 14), je sledována drenážní skupina Š2 (3,8 ha) plně pod ornou půdou. Na lokalitě Vepříkov (obr. 15) byly od roku 2016 sledovány dvě drenážní skupiny, a to VP 1 s mikropovodím o velikosti 19,95 ha a drenážní skupina VP 2 se mikropovodím o výměře 28,25 ha. Kombinace pěstování kukuřice s výraznými srážkami krátce po aplikaci pesticidních látek byla dobrým předpokladem sledování vyplavování pesticidů v průběhu SOE.

Sledování probíhalo ve dvou režimech. V době nízkých průtoků a převažujícího základního a svahového odtoku byly vzorky odebírány ručně zejména v průběhu aplikačního období. V průběhu srážko-odtokových epizod byly vzorky odebírány kvazi kontinuálně pomocí automatických vzorkovačů ISCO, SIGMA a MORAVA.

Za celou dobu monitoringu bylo odebráno celkem 53 vzorků drenážních vod z drenážní skupiny KL, z toho 29 v rámci pravidelných odběrů a 24 v rámci SOE (celkem 9 zachycených), 89 vzorků drenážních vod z drenážní skupiny KP, z toho 28 v rámci pravidelných odběrů a 61 v rámci SOE (12 zachycených), 79 vzorků z drenážní skupiny Š2, z toho 34 v rámci pravidelných odběrů a 45 vzorků v rámci 9-ti zachycených SOE. Drenážní skupiny na lokalitě Vepříkov byly zaměřeny převážně na sledování srážko-odtokových epizod. Na VP1 bylo odebráno celkem 38 vzorků, z toho v rámci SOE 26 a 62 vzorků na VP2, z toho 52 v rámci SOE.



Obr. 13. Pohled na pokusnou lokalitu Dehtáře

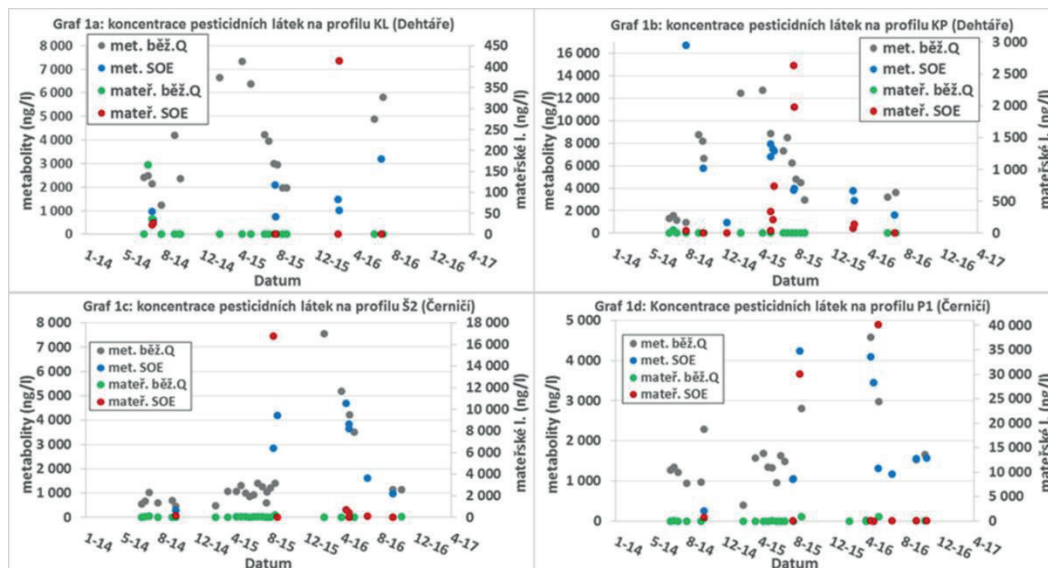


Obr. 14. Povodí Černičí – drenážní skupina Š2 v průběhu jarního tání



Obr. 15. Pokusná lokalita Vepřívky krátce po srážko-odtokové epizodě v červnu 2016

Výsledky dlouhodobého sledování ukázaly, že koncentrace pesticidních látek v drenážních vodách mají variabilní průběh v závislosti na hydrologické situaci a časové vzdálenosti od jejich aplikace. Velký rozdíl byl zjištěn zejména mezi koncentracemi pesticidů odebraných v pravidelných intervalech v období převážně nízkých průtoků (období převažujícího základního a pomalého svahového odtoku), a mezi koncentracemi ve vzorcích odebraných v průběhu SOE (zvýšené průtoky, podíl rychlých složek v odtoku). Tento rozdíl je dobře patrný z grafu 1.



Graf 1a, 1b, 1c, 1d. Průběh koncentrací pesticidních látek na dlouhodobě sledovaných profilech v letech 2014–2017

## Období nízkých průtoků

V období převažujícího základního a pomalého svahového odtoku se v drenážních vodách i ve vodách malého povrchového toku vyskytovaly převážně metabolity pesticidních látek, často ve vysokých koncentracích. Přehled nejčastěji zjištěných látek na sledovaných profilech je uveden v tabulce 8-9.

Na subpovodí Dehtáře (profily KL a KP) byly přítomny zejména Alachlor ESA, nalezený ve všech odebraných vzorcích v koncentracích převážně ve stovkách ng/l, Metazachlor ESA (ve všech vzorcích v koncentracích ve stovkách až tisících ng/l), Metolachlor ESA (všechny vzorky, koncentrace v tisících ng/l). Častý byl také výskyt Dimetachloru ESA, jeho koncentrace byly nižší, převážně v desítkách ng/l. Z méně stabilních OA forem metabolitů se vyskytovaly pouze Metazachlor OA a Metolachlor OA, jejichž koncentrace byly o řád nižší než forem ESA těchto metabolitů. Průměrná souhrnná koncentrace metabolitů byla na profilu KL 5 174 ng/l (264 – 11 289 ng/l). Na profilu KP byla průměrná koncentrace sumy metabolitů 5 182 ng/l (967 - 12 726 ng/l). Mateřské látky byly za běžných průtoků zjištěny jen výjimečně, většinou v jediném odběru a v nízkých koncentracích, cca desítky ng/l. Jmenovitě se jednalo o Acetochlor, Linuron, Metolachlor, Nicosulfuron, Propiconazol, Spiroxamine a Tebuconazol. Výsledky jsou prezentovány v tab. 8.

Také v drenážních vodách pokusného subpovodí Černičí (mikropovodí Š2) za nízkých průtoků převažovaly metabolity chloracetanilidových herbicidů. Byly to zejména Acetochlor ESA, Alachlor ESA a Metazachlor ESA. Z OA forem byl častější pouze Metazachlor OA. Průměrná koncentrace sumy všech metabolitů byla 1 726 ng/l (472 - 7 544 ng/l). Z mateřských látek se vyskytoval za běžných průtoků pouze Bentazon v koncentracích v desítkách ng/l. Výsledky jsou uvedeny v tab. 9.

Tab. 8. Nejvýznamnější pesticidní látky zjištěné v drenážních vodách pokusného povodí Dehtáře

Místo		KL				KP			
Hydrologická situace		Běžné průtoky		SOE		Běžné průtoky		SOE	
Látka	Typ	Detek. (%)	Konc. (ng/l)	Detek. (%)	Konc. (ng/l)	Detek. (%)	Konc. (ng/l)	Detek. (%)	Konc. (ng/l)
Alachlor ESA	D	96	85 - 728	96	25 - 416	100	211 - 1110	100	33 - 915
Alachlor OA	D	0	n	0	n	0	n	16	20 - 41
Dimethachlor ESA	D	93	23 - 134	50	22 - 71	46	20 - 62	2	35
Metazachlor ESA	D	100	136 - 9250	100	26 - 3700	100	252 - 10400	100	104 - 8060
Metazachlor OA	D	69	24 - 388	71	22-163	100	25 - 1110	100	29 - 11200
Metolachlor ESA	D	100	620 - 4730	100	66 - 1280	100	187 - 1900	100	35 - 881
Metolachlor OA	D	89	31 - 383	63	21 - 65	61	21 - 320	40	21 - 122
AMPA	D	0	n	0	n	0	n	12	56 - 81
Atrazine-2-hydroxy	D	0	n	0	n	0	n	24	10 - 30
Terbutylazin-2-hydroxy	D	0	n	0	n	0	n	56	10 - 37
Clomazone	F	0	n	0	n	0	n	43	11 - 360
Chlorsulfuron	H	0	n	0	n	11	25 - 80	18	34 - 460
Fluopicolide	F	0	n	0	n	0	n	55	15 - 2 800
Glyfosát	H	0	n	0	n	0	n	24	84 - 356
Chlorotoluron	H	0	n	0	n	0	n	6	13 - 21
Linuron	H	0	n	0	n	0	n	31	25 - 719
Mandipropamid	F	0	n	0	n	0	n	10	21 - 200
Mesotrione	H	0	n	0	n	0	n	27	11 - 460
Metalaxyl	F	0	n	0	n	0	n	21	12 - 980
Tebuconazol	F	6	20	0	n	0	n	11	11 - 76

D – metabolit, F – fungicid, H – herbicid, I – insekticid, Konc. – koncentrace

Tab. 9. Nejvýznamnější pesticidní látky zjištěné v drenážních vodách pokusného povodí Černíčí

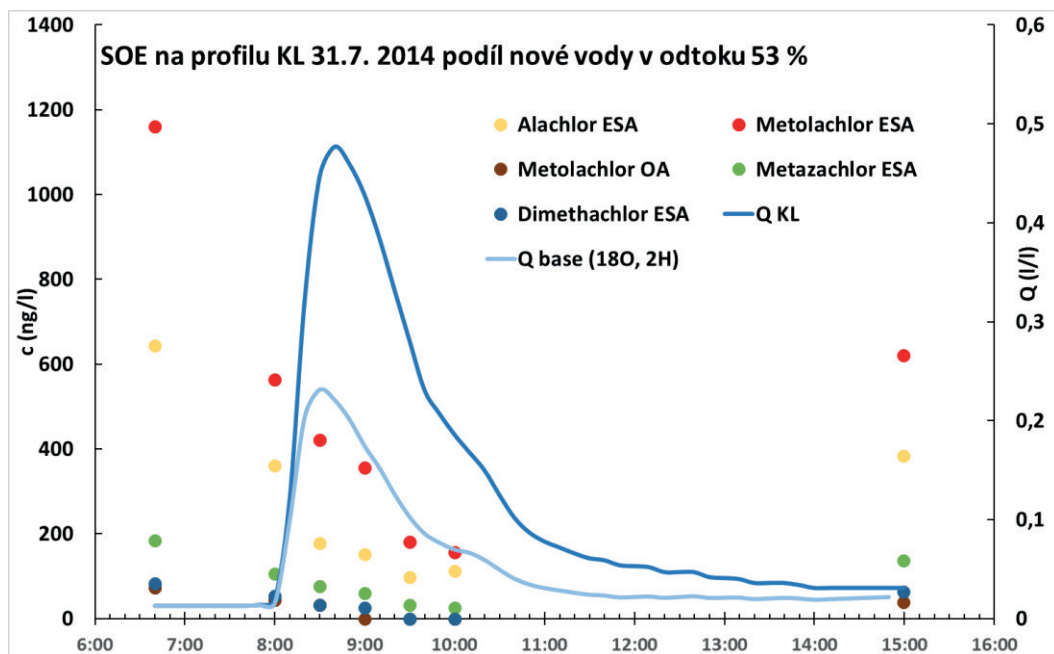
Místo		Š2				P1			
Hydrologická situace		Běžné průtoky		SOE		Běžné průtoky		SOE	
Látka	Typ	Detek. (%)	Conc. (ng/l)	Detek. (%)	Conc. (ng/l)	Detek. (%)	Conc. (ng/l)	Detek. (%)	Conc. (ng/l)
Acetochlor ESA	D	100	50 - 172	98	20 - 93	89	29 - 105	76	20 - 121
Alachlor ESA	D	100	25 - 228	77	21 - 132	97	76 - 1030	98	37 - 1 040
Metazachlor ESA	D	100	298 - 9460	100	125 - 5230	100	123 - 7410	100	33 - 5930
Metazachlor OA	D	56	20 - 2360	100	30 - 2420	83	23 - 1870	89	22 - 2790
Metolachlor ESA	D	12	20 - 69	2	49	3	137	2	65
Atrazine-2-hydroxy	D	18	11 - 21	90	10 - 33	25	10 - 19	40	11 - 63
Terbutylazin-2-hydroxy	D	18	11 - 30	79	10 - 55	94	11 - 43	98	14 - 270
Chloridazon desphen.	D	0	n	0	n	25	52 - 110	24	51 - 130
AMPA	D	0	n	0	n	0	n	42	185 - 1 970
Acetochlor	H	6	16-41	8	11 - 25	8	11 - 29	11	11 - 39
Bentazone	H	79	13 - 72	46	10 - 33	6	18 - 19	5	11 - 33
Clomazone	F	0	n	10	1700 - 3400	7	11 - 29	20	39 - 8 100
Cyprosulfamide	H	0	n	0	n	7	22 - 460	33	12 - 25000
Diflufenican	H	3	63	0	n	6	10 - 21	24	10 - 2980
Epoxiconazole	F	0	n	10	12 - 36	3	17	14	16 - 97
Fluroxypyr	H	3	49	0	n	3	42	7	52 - 270
Glyphosate	H	0	n	0	n	0	n	36	69 - 453
Chlorotoluron	H	0	n	0	n	14	12 - 574	33	12 - 973
Chlorsulfuron	H	12	11 - 79	35	30 - 760	25	11 - 140	24	10 - 350
Isoproturon	H	0	n	0	n	6	73 - 367	15	22 - 45
Isoxaflutole	H	0	n	0	n	3	37	2	4800
Metazachlor	H	6	18 - 200	4	11 - 19 000	6	50 - 840	22	10 - 37 000
Metolachlor	H	9	21 - 46	4	11 - 13	3	13	9	10 - 91
Pendimethalin	H	3	14	2	14	8	11 - 29	22	15 - 1110
Pethoxamid	H	3	11			3	40	7	22 - 38 000
Quinmerac	H	0	n	0	n	0	n	4	690 - 910
Tebuconazol	F	3	32	46	15 - 640	8	11 - 43	27	11 - 510
Thiacloprid	I	0	n	16	14 - 390	0	n	3	160
Thienkarbazone-meth.	H	0	n	0	n	7	30 - 360	35	11 - 10 000
Terbutylazin	H	6	13 - 35	0	n	3	11	4	22-24

### Srážko-odtokové epizody

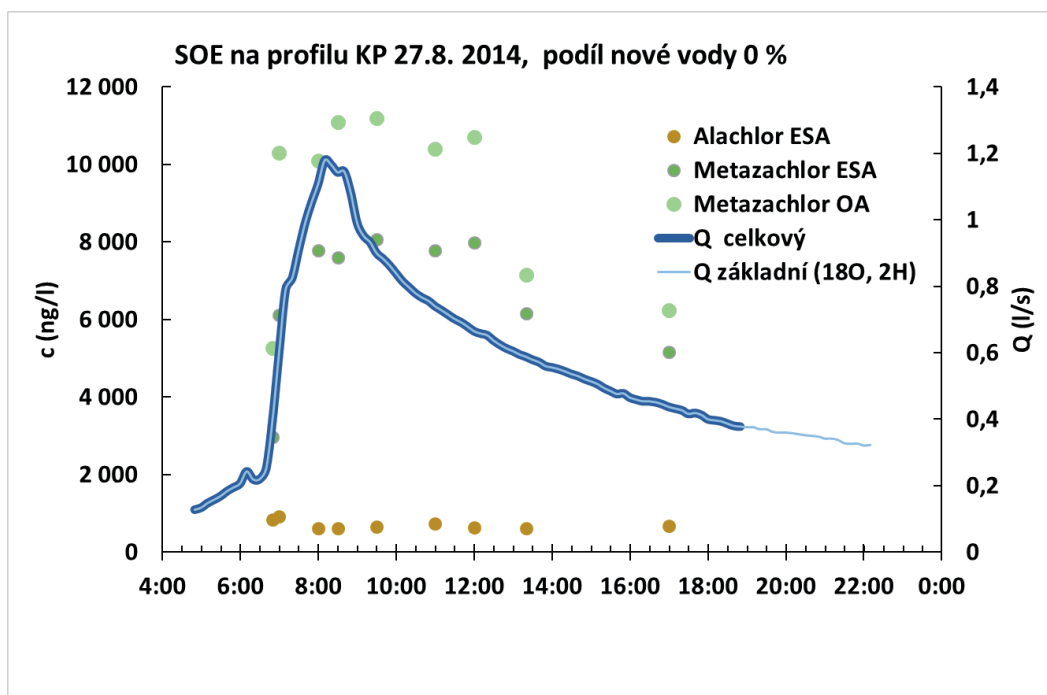
V průběhu čtyřletého sledování bylo na drenážním odtoku zachyceno a analyzováno celkem 42 SOE. Dynamika koncentrací a odnosů pesticidů a jejich metabolitů se lišila v závislosti na složení drenážního odtoku, tj. na přítomnosti či nepřítomnosti vody pocházející z příčinné srážky a také na časovém odstupu epizody od poslední aplikace pesticidu. V průběhu SOE bylo detekováno širší spektrum pesticidních látek. Významná je především přítomnost mateřských látek, jež za běžných stavů nebyly téměř detekovány a jejichž koncentrace mohou být v průběhu SOE značně vysoké. Na

lokalitě Dehtáře byly mateřské látky vyplavovány pouze z orné půdy (skupina KP). Nejvýznamnější byly koncentrace látek: Fluopicolide (39 - 2 800 ng/l), Glyfosát (84 - 356 ng/l), Linuron (25 - 719 ng/l), Mandipropamid (21 - 206 ng/l), Mesotrione (11 - 460 ng/l) a Metalaxyl (12 - 980 ng/l). Také na lokalitě Černíči se v průběhu SOE často vyskytovaly mateřské látky. V drenážních vodách skupiny Š2 se vyskytovaly zejména Clomazone (1 700 - 3 400 ng/l), Chlorsulfuron (230 - 914 ng/l), Metazachlor (11 - 19 000 ng/l), Tebuconazol (135 - 640 ng/l) a Thiacloprid (14 - 390 ng/l). Detekováno bylo dalších 7 látek, avšak pouze v malém počtu a nízkých koncentracích.

Z hlediska vyplavování metabolitů docházelo během SOE k ředění nebo ke zvyšování jejich koncentrací v závislosti na přítomnosti vody z příčné srážky v odtoku. V grafu 2 je znázorněna epizoda na profilu KL, která proběhla 31. 7. 2014 po 19mm srážce. Drenážní průtok se prudce zvýšil z 0,01 l/s na 0,5 l/s za 40 min. „Nová“ voda měla 53% podíl na celkovém odtoku. Tato složka odtoku způsobila „ředění“ koncentrací metabolitů v drenážním odtoku. Suma koncentrací metabolitů poklesla z hodnoty 1 098 ng/l před epizodou na 336 ng/l v jejím průběhu. Po odeznění SOE se koncentrace rychle vrátily na předchozí úroveň. Naopak SOE ze dne 27. 8. 2014 na profilu KP (graf 3), patří mezi epizody, při nichž se odtoku účastnila pouze voda, nacházející se v povodí již před příčinnou srážkou. Průtok se pohyboval v rozmezí 0,13 - 1,2 l/s. Koncentrace metabolitů významně rostly spolu s rostoucím průtokem. V době okolo kulminace drenážního průtoku byly koncentrace těchto látek nejvyšší, např. v případě Metazachloru OA se blížily hodnotě 12 000 ng/l.



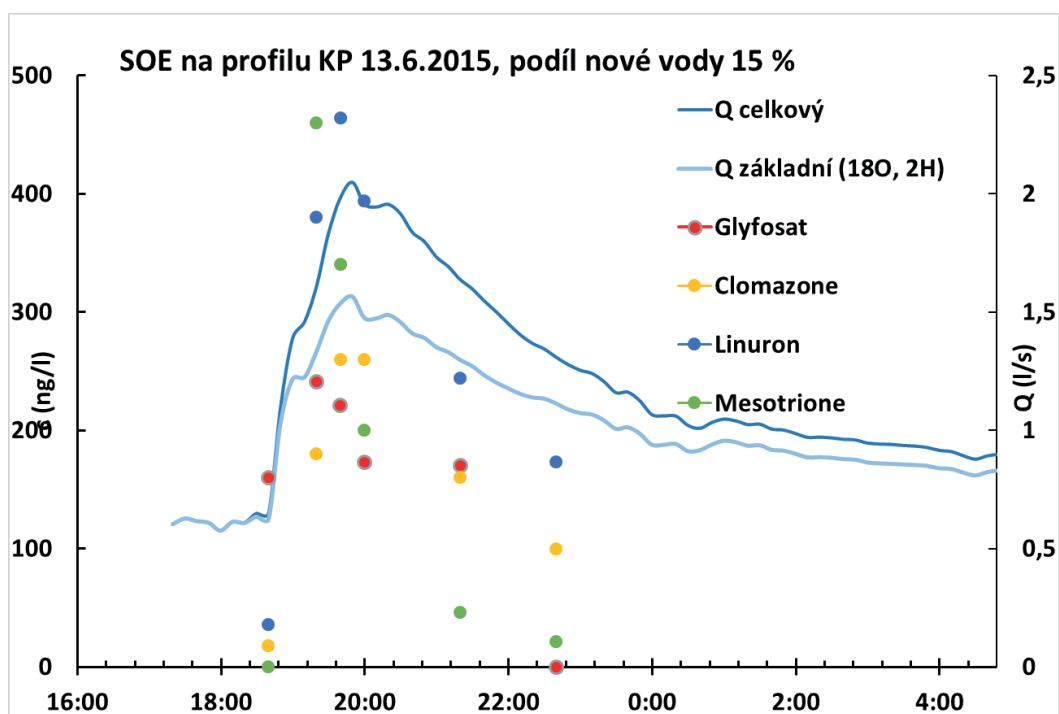
Graf 2. Srážko – odtoková epizoda na profilu KL (Dehtáře), s významným podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a ředěním koncentrací metabolitů



Graf 3. Srážko – odtoková epizoda na profilu KP (Dehtáře), bez podílu „nové vody“ v drenážním odtoku a růstem koncentrací metabolitů

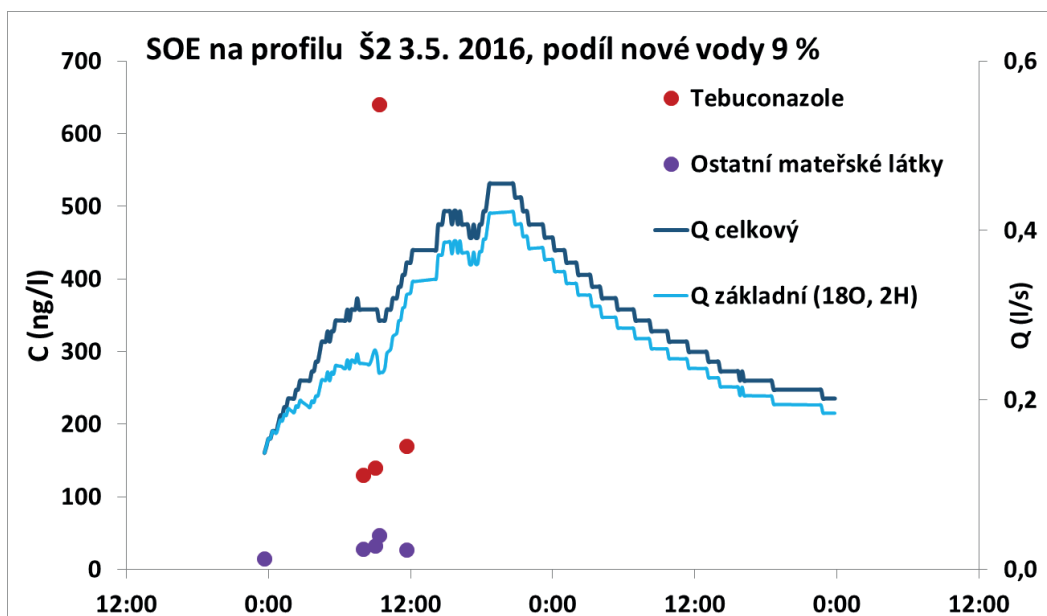
Vyplavování mateřských látek v průběhu SOE bylo spojeno nejen s časovou blízkostí hodnocené SOE od poslední aplikace pesticidů, ale také s přítomností vody z příčinné srážky v odtoku. Typickým příkladem je epizoda na drenážní skupině KP (Dehtáře) zobrazená v grafu 4. SOE byla vyvolána 18 mm srážkou. Průtok vzrostl z 0,6 l/s na 2,1 l/s za jednu hodinu. Voda z příčinné srážky měla celkově 15% podíl na odtoku. Společně s touto „novou“ vodou se v drenážním odtoku objevily různé mateřské látky pocházející z aplikací v období 13. 5. - 3. 6. 2016. Jedná se zejména o Glyfosát, Clomazone, Mesotrione a Linuron v nejvyšší souhrnné koncentraci 1 285 ng/l, přičemž průběh jejich koncentrací byl v souvislosti s podílem „nové“ vody v drenážním odtoku.

Podobná epizoda, která proběhla 3. - 5. 5. 2016 na skupině Š2 (Černičí), je zobrazena v grafu 5. Průběhem průtoku (0,14 l/s - 0,46 l/s při kulminaci), i velikostí podílu vody z příčinné srážky (9 %, nejvyšší okamžitý podíl 21 %), se řadí mezi menší epizody. Přes nižší podíl „nové“ vody došlo k vyplavování mateřských látek. Zaznamenány byly Metazachlor, Propiconazol, Tebuconazol, Bifenox, Chlorpyrifos a Bentazon, z nichž v relativně vysokých koncentracích (130 – 640 ng/l) se vyskytoval zejména fungicid Tebuconazol. Souhrnná hodnota Cfw těchto mateřských látek byla 295 ng/l. Celkový odnos pesticidních látek v této epizodě byl 264 mg, z toho 16 mg mateřských látek.

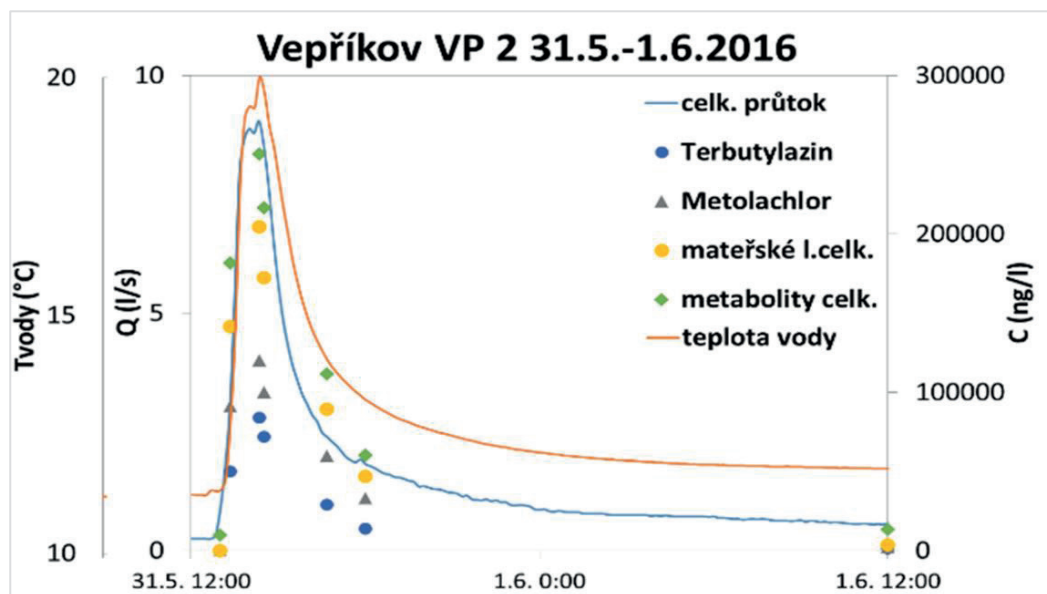


Graf 4. Srážko – odtoková epizoda na profilu KP (Dehtáře), s podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a růstem koncentrací mateřských látek

Jako příklad epizod s extrémně vysokými koncentracemi a velkým odnosem pesticidních látek je uvedena SOE zaznamenaná na pokusné lokalitě Vepřikov (graf 6). Epizoda zachycená na drenážní skupině VP 2 nastala 26 dnů po aplikaci Terbutylazinu a Metazachloru. Způsobena byla srážkou o celkovém úhrnu 20 mm. Jedná se o typickou letní SOE s rychlým průběhem vyvolanou intenzivní srážkou. Drenážní průtok vzrostl z 0,25 l/s na kulminačních 9,0 l/s za pouhých 90 minut. Společně s prudkým růstem průtoku došlo také k výraznému nárůstu teploty drenážní vody z 11,3 °C na počátku epizody až na 14,3 °C v období okolo kulminace průtoku. Velikost této změny teploty indikuje značný podíl vody pocházející z příčinné srážky v drenážním odtoku. V průběhu této SOE byly zaznamenány značně vysoké koncentrace mateřských látek i metabolitů pesticidů aplikovaných relativně nedávno před jejím začátkem. Hodnota Cfw mateřských látek byla 154 140 ng/l, což je hodnota o řád vyšší než u všech dříve pozorovaných SOE na drenážních systémech. Souhrnné koncentrace mateřských látek se pohybovaly od 14 ng/l na počátku SOE po 434 135 ng/l dosažených těsně před kulminací průtoku. Po kulminaci nastal také prudký pokles koncentrací mateřských látek v drenážní vodě, na konci epizody byla jejich souhrnná koncentrace 13 225 ng/l. Ve skladbě mateřských látek jednoznačně převažovaly látky aplikované těsně před epizodou, nejvyšší koncentrace dosahoval Metazachlor s Cfw 61 651 ng/l a maximem 120 000 ng/l. V případě Terbutylazinu dosahovala Cfw 61 651 ng/l a nejvyšší dosažená hodnota byla 92 033 ng/l. Ostatní mateřské látky měly hodnotu Cfw 456 ng/l. V této hodnotě jsou zahrnuty koncentrace celkem šesti látek, z nichž měl největší podíl Simazin a Pethoxamid.



Graf 5. Srážko – odtoková epizoda na profilu ŠZ (Černiči), s podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a růstem koncentrací mateřských látek



Graf 6. Srážko – odtoková epizoda na profilu VP 2 (Vepříkov), s velkým podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a extrémními koncentracemi mateřských látek

## 6.6 Bilance pesticidních látek a vyčíslení jejich celkového odnosu v drenáži

Podrobný monitoring drenážních vod ve spojení s detailními údaji zemědělců o aplikaci látek umožnily provést bilanci aplikovaných látek v roce 2017 a zároveň provést věrohodný výpočet odnosu pesticidních látek z odvodněného půdního bloku Hrdlo na pokusné lokalitě **Vepříkov**. Jedná se o odvodněný půdní blok, na kterém byla v roce 2016 i 2017 pěstována kukuřice pro bioplynovou stanici. **Výpočet byl proveden pro mikropovodí drenážní skupiny VP 2**, které má plochu 28,3 ha, z čehož 21,3 ha zaujímá vlastní odvodnění. Na vybrané lokalitě byly v průběhu roku 2017 provedeny dvě aplikace herbicidních látek. Nejprve, dne 13. 5. 2017 byla provedena pre-emergentní aplikace herbicidu Successor TX, která se skládá z účinných látek Pethoxamid (koncentrace 732 g/l) a Terbutylazin (koncentrace 187,5 g/l, skupina Triaziny). Celkové množství účinných látek aplikovaných na mikropovodí VP 2 bylo 33,9 kg Pethoxamidu a 21,2 kg Terbutylazinu. V rámci druhé aplikace, která proběhla 15. 6. 2017, byl bodově aplikován herbicid Story. Jeho součástí jsou účinné látky Mesotrion (koncentrace 267 g/l, skupina Triketony) a Florasulam (koncentrace 16,7 g/l, skupina Triazolopyrimidiny). V rámci této aplikace bylo na plochu mikropovodí VP 2 dodáno celkem 0,142 kg Florasulamu a 2,263 kg Mesotriionu.

### Způsob sledování a vyhodnocení

Sledován byl kontinuálně drenážní průtok a teplota vody. Odběr vzorků byl polo-extenzivní. V nepravidelných termínech byly odebírány ruční vzorky, v průběhu srážko-odtokových epizod byl prováděn kvazi kontinuální odběr pomocí automatických vzorkovačů. Průtok a teplota drenážní vody byly měřeny kontinuálně a ukládány v desetiminutovém intervalu.

Z kontinuálních průtoků byl vypočten denní odtok, který byl využit k výpočtu odnosu mimo srážko-odtokové epizody. V průběhu srážko-odtokových epizod (SOE) byly pro odnos využity hodnoty desetiminutových průměrných průtoků. Srážko-odtokové epizody byly identifikovány pomocí poloautomatického digitálního filtru (Fučík et al. 2017). Koncentrace sledovaných pesticidních látek mezi jednotlivými odběry byly interpolovány. Pro výpočet odnosu v průběhu nezměřených SOE byly využity hodnoty průtokově vážených koncentrací ( $C_{fw}$ ), metoda je popsána opět Fučík et al., 2017.

Vyhodnocení odnosů a bilance byly provedeny v roce 2017 pro aplikované mateřské látky Terbutylazin, Mesotrione a Pethoxamid. Dále byl vyčíslen celkový odnos mateřských látek, celkový odnos metabolitů, a odnos metabolitů Terbutylazinu a v roce 2016 aplikovaného Metolachloru. Nebylo možné vyhodnotit vyplavování Florasulamu a ani metabolitů Mesotriionu a Pethoxamidu, neboť tyto látky nebyly obsaženy v portfoliu 150 sledovaných látek v rámci projektu.

### Průběh koncentrací a vyplavování pesticidních látek v rámci vegetační sezóny 2017

Vyplavování pesticidních látek v průběhu vegetační sezóny 2017 probíhalo způsobem shodným s principy jejich vyplavování drenážními systémy popsanými v předchozích kapitolách. Za běžných, nezvýšených průtoků, se v drenážních vodách vyskytovaly zejména metabolity. Jejich souhrnné koncentrace se pohybovaly mezi 6 000 - 10 000 ng/l. V jejich složení převažovaly metabolity

chloracetanilidových herbicidů, s převahou v minulém roce (2016) aplikovaného Metolachloru obou forem. Koncentrace mateřských látek za běžných odtoků mimo SOE byly velmi nízké a pro hodnotu celkového odnosu bezvýznamné. Na začátku sledovaného období, v průběhu dubna, byly v drenážním odtoku detekovány pouze velmi nízké koncentrace do 20 ng/l, které se v průběhu vegetační sezóny vyšplhaly až na 60 – 100 ng/l. Na konci sledovaného období se mateřské látky v drenážním odtoku za nezvýšených průtoků téměř nevyskytovaly.

Vegetační sezóna 2017 se na pokusné lokalitě Vepříkov vyznačovala větším počtem srážko-odtokových epizod v porovnání s předchozími lety. Nicméně kulminační průtoky na sledovaném drenážním profilu VP 2 byly relativně nízké. Celkem bylo pomocí digitálního filtru v r. 2017 identifikováno 14 SOE, z nichž 6 bylo detailně ovzorkováno. Přehled všech identifikovaných SOE se základními statistickými údaji o odnosu a koncentraci sledovaných látek je uveden v tab. 10.

V průběhu těchto epizod se projeví rozdíly mezi koncentracemi metabolitů látek aplikovaných v aktuální sezóně a metabolity látek aplikovaných dříve. V SOE následujících po aplikaci se v drenážním odtoku objevovaly ve zvýšených koncentracích metabolity recentně aplikovaného Terbuthylazinu. Tyto metabolity se chovaly podobně jako koncentrace mateřských látek a jejich koncentrace rostla v průběhu SOE s rostoucím průtokem a podílem vody pocházející z příčinné srážky v odtoku. Nejvyšších hodnot dosahovaly koncentrace metabolitů Terbuthylazinu v SOE krátce po aplikaci a to až hodnot přesahujících 25 000 ng/l. Naopak koncentrace starších metabolitů, zejména Metolachloru byla ve shodě s předchozími pozorováními ředěna s rostoucím podílem vody pocházející z příčinné srážky v drenážním odtoku. Proto také v průběhu SOE jejich koncentrace klesaly až na hodnoty pod 2 000 ng/l, zatímco při nízkých průtocích byly většinou více než dvojnásobné.

Koncentrace mateřských látek v průběhu SOE se vzhledem k velmi dobré hydrologické konektivitě území a tím velkému podílu „nové“ vody v odtoku lišily zejména v závislosti na časové vzdálenosti SOE od aplikace látek. Proto v první změřené SOE v roce 2017, která proběhla 27. – 28. 4. 2017 tedy v období před aplikací pesticidů byly zaznamenány jen nízké koncentrace mateřských látek, do 60 ng/l, z nichž největší podíl měl Terbuthylazin. Významné koncentrace mateřských látek byly změřeny až ve druhé SOE, která nastala 6. 6. 2017, tj. 23 dní od aplikace Pethoxamidu a Terbuthylazinu. Ačkoli tato SOE nebyla příliš významná z hlediska průtoku (kulminační průtok byl 2,3 l/s), koncentrace mateřských látek v drenážním odtoku dosahovaly až 56 804 ng/l, přičemž převažovaly nedávno aplikované Pethoxamid (maximálně 42 000 ng/l) a Terbuthylazin (max. 14 000 ng/l). Odnos mateřských látek za tuto epizodu činil 1,5 g, z toho 1 g představoval Pethoxamid a 0,33 g Terbuthylazin. Další významná SOE proběhla 16. 6. 2017, tj. 33 dnů po aplikaci Pethoxamidu a Terbuthylazinu, ale pouze 1 den po aplikaci Mesotrionu. Právě jeho koncentrace byly nejvyšší, když dosahovaly až 59 000 ng/l. Koncentrace Terbuthylazinu a Pethoxamidu již byly vzhledem ke vzdálenosti od aplikace nižší a dosahovaly maximálně 14 000, resp. 21 000 ng/l. Celkový odnos mateřských látek za tuto SOE s kulminačním průtokem 1,2 l/s představoval 1,12 g. Z těchto látek převažoval Mesotrione s odnosem 0,7 g. V průběhu dalších zachycených a změřených epizod koncentrace mateřských látek klesaly s rostoucí dobou od aplikace. SOE ze dne 23. 6. 2017 měla maximální koncentraci mateřských látek 23 755 ng/l, přes nižší koncentrace oproti předcházejícím epizodám dosáhl celkový odnos mateřských látek 1,6 g díky relativně vysokému kulminačnímu průtokem 7,5 l/s. Poslední dvě změřené epizody proběhly na konci července, ve dnech 21. 7. 2017 a 26. 7. 2017. Vzhledem k relativně dlouhé časové vzdálenosti od aplikace pesticidních látek se koncentrace mateřských látek pohybovaly v řádech tisíců u první z nich a v řádech stovek ng/l v případě druhé.

Tab. 10. Přehled identifikovaných srážkoodtokových epizod v roce 2017 na profilu VP 2

Datum	Zm.	Odtok (m <sup>3</sup> )	Koncentrace a odnos	Počet dní od aplikace	Terbutylazin	Pethoxamid	Mesotrione	suma P	D Terbu	Dmetola	suma D
7.4.	ne	234,5	Odnos (mg)	před apl.	6,6	0	0	13,3	37,7	597,4	1 328,90
			Max. konc. (ng/l)		28	0	0	57	161	2 547,00	5 667,00
13.4.	ne	46,2	Odnos (mg)	před apl.	1,3	0	0	2,7	7,6	120,2	267,4
			Max. konc. (ng/l)		28	0	0	57	161	2 547,00	5 667,00
17.4.	ne	190,4	Odnos (mg)	před apl.	5,4	0	0	10,8	30,7	485,1	1 079,10
			Max. konc. (ng/l)		28	0	0	57	161	2 547,00	5 667,00
28.IV	ano	565,7	Odnos (mg)	před apl.	21,9	18,4	0	45	121,1	2 118,00	4 483,60
			Max. konc. (ng/l)		30	0	0	58	200	4 550,00	8 814,00
6.6.	ano	119,5	Odnos (mg)	23	328,4	993,5	1,1	1 492,00	370,3	670,9	1 350,10
			Max. konc. (ng/l)		14 000,00	42 000,00	37	56 804,00	19 400,00	5 165,00	19 400,00
16.VI	ano	44,2	Odnos (mg)	33 a 1	165,9	240,7	685,3	1 114,80	319,7	309,8	855,3
			Max. konc. (ng/l)		14 000,00	21 000,00	59 000,00	94 447,00	27 600,00	7 060,00	36 976,00
23.VI	ano	126	Odnos (mg)	40 a 7	405	508,8	572,5	1 574,40	852,6	707,5	1 998,00
			Max. konc. (ng/l)		7 400,00	1 000,00	7 700,00	26 755,00	15 600,00	5 990,00	18 465,00
12.7.	ne	24	Odnos (mg)	59 a 26	47,5	69,6	60	210,7	121	43,6	183,9
			Max. konc. (ng/l)		1 990,00	2 900,00	2 500,00	7 700,00	5 050,00	1 821,00	7 674,00
21.VII	ano	171,9	Odnos (mg)	68 a 35	46,1	98,8	76,4	267,7	269,2	557	1 191,00
			Max. konc. (ng/l)		450	870	1 100,00	4 338,00	2 950,00	4 200,00	6 857,00
24.7.	ne	86	Odnos (mg)	71 a 38	18,8	33,5	45,3	168,3	116	139,1	316,4
			Max. konc. (ng/l)		234,8	417,9	565,1	2 102,10	1 449,00	1 737,40	3 950,40
27.VII	ano	376,4	Odnos (mg)	74 a 41	32,2	55,8	44,6	128,9	170,2	930	1 760,10
			Max. konc. (ng/l)		160	210	380	1 173,00	770	3 587,00	6 764,00
11.8.	ne	50,3	Odnos (mg)	89 a 56	4,7	5,4	10,4	32	29,8	90,9	250,9
			Max. konc. (ng/l)		113,1	149,4	274,1	903,5	607,4	1 851,60	3 296,10
1.9.	ne	103,3	Odnos (mg)	110 a 77	4,5	1,2	2,9	12,4	31	123,9	1 032,70
			Max. konc. (ng/l)		43,2	11,8	27,6	120	300	1 200,00	10 000,00
23.9.	ne	159,7	Odnos (mg)	132 a 99	6,9	1,9	4,4	19,2	47,9	191,7	1 597,30
			Max. konc. (ng/l)		43,2	11,8	27,6	120	300	1 200,00	10 000,00

Zm. - Srážkoodtoková epizoda změřená / nezměřená

P - mateřské látky

D – metabolity

Aplikace: 1. aplikace 13. 5. 2017... účinné látky Pethoxamid a Terbutylazin

2. aplikace 15. 6. 2017... účinné látky Mesotrion a Florasulam.

Celkový odnos pesticidních látek za hodnocenou vegetační sezónu 2017 byl 85,61 g. Z tohoto množství převažovaly metabolity s celkovým odnosem 80 g. Většina metabolitů (79 %) byla vyplavena v období mimo SOE (graf 7). Přibližně 1/3 z vyplavených metabolitů tvořily metabolity Terbutylazinu (Terbutylazin-DE-2-H, Terbutylazin-desetyl a Terbutylazin-2-hydro), jejichž odnos byl 24,3 g, a které byly naopak vyplavovány převážně v průběhu SOE (90,1 %). Další 15 % (12,3 g) představovaly metabolity Metolachloru (forma ESA i OA), které vzhledem k svému vyššímu stáří byly vyplavovány mimo SOE v rámci svahového odtoku (5,2 g, 42,3 %) i v rámci zvýšených odtoků v SOE (7,1 g, 57,7 %). Z ostatního množství vyplavených metabolitů převažovaly ostatní pozůstatky chloracetanilidových herbicidů. Odnos mateřských látek za vegetační sezónu z mikropovodí VP 2 byl 5,67 g, z toho v průběhu SOE 5,1 g. To představuje 89,85 % celkového odnosu a potvrzuje výše uvedenou skutečnost, že k vyplavování pesticidních látek drenážními systémy dochází téměř výhradně v průběhu srážko-odtokových epizod následujících v relativně krátkém časovém horizontu od aplikace. Ze všech vyplavených mateřských látek bylo 89 % aplikováno v aktuální sezóně. Z tohoto

množství 1,2 g (22,7 %) představoval Terbutylazin, 2,64 g (46,6 %) Pethoxamid a 1,11 g Mesotrione (19,6 %). V případě mateřských látek lze výše uvedenou hodnotu odnosu vzhledem k dobám aplikace a v předchozích kapitolách popsaným principům vyplavování pesticidních látek odvodňovacími systémy považovat také za odnos za celý hydrologický rok (tab. 11).

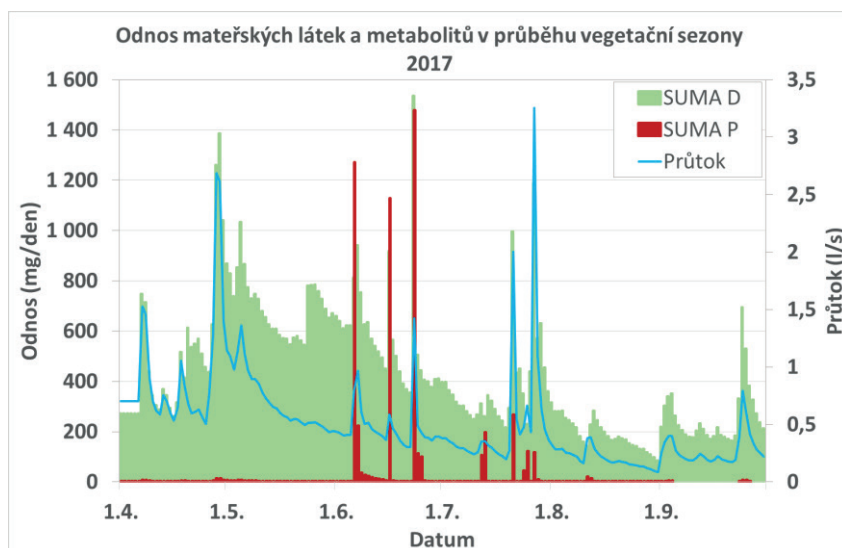
Tab. 11. Porovnání celkového odnosu během vegetační sezony roku 2017 a během SOE z mikropovodí drenážní skupiny VP 2

Odnos (g)	Terbutylazin	Pethoxamid	Mesotrione	suma P	D Terbu	Dmetola	suma M
Celkový	1,3	2,6	1,1	5,7	24,3	12,3	79,9
SOE	1,1	2,5	1,1	5,1	2,5	7,1	17,7

SOE... srážkoodtoková epizoda, D Terbu... suma metabolitů Terbutylazinu, Dmetola... suma metabolitů Metolachloru

Vyplavování mateřských látek z hlediska aplikovaného množství je na první pohled zanedbatelný problém, protože **z celkově aplikovaného množství Terbutylazinu bylo v sezóně 2017 vyplaveno drenážním systémem VP 2 pouze 0,006 %, v případě Pethoxamidu 0,008 % a v případě Mesotrionu 0,049 %**. Nicméně výše uvedené koncentrace těchto látek v drenážních vodách mnohonásobně překračovaly jakékoli stanovené limity, stejně tak odnos mateřských látek v řádu gramů do povrchového toku představuje jeho sice krátkodobé, ale značné zatížení.

Výsledky bilance potvrdily význam drenážních systémů pro vyplavování pesticidních látek a zároveň důležitost vzorkování v průběhu srážko-odtokových epizod. **Bez kontinuálního odběru v rámci SOE by v tomto případě bylo ztraceno 90 % informací o koncentraci a odnosu mateřských látek**. Jako ideální kombinace pro monitoring se jeví kombinace ručních odběrů v pravidelném (např. měsíčním intervalu) a kvazi-kontinuální automatický odběr vzorků v průběhu srážko-odtokových epizod, zejména těch, ke kterým dojde v časové vzdálenosti do dvou měsíců od známé aplikace pesticidních látek.



Graf 7. Odnos mateřských látek a metabolitů v průběhu vegetační sezony 2017. D... metabolity, P... mateřské látky.

## 6.7 Shrnutí poznatků o vyplavování pesticidních látek drenážemi a systému monitoringu

Podrobný monitoring množství a složení drenážního odtoku a koncentrací pesticidních látek prokázal, že **drenážní systémy představují velmi významnou cestu vyplavování pesticidů z půd do povrchových vod**. Přítomnost těchto látek v odtoku je dána kombinací různých faktorů, především doby od aplikace a momentální hydrologické situace v povodí.

**Metabolity pesticidů jsou v drenážních vodách přítomny permanentně**, často ve vysokých koncentracích. Jedná se sice většinou o toxikologicky nerelevantní metabolity pro zdraví člověka (dle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví), nicméně jejich koncentrace přesahují hodnoty legislativních limitů, např. vyhlášky č. 428/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů, Příloha č. 13 - Požadavky na jakost surové vody (limit pro jednu pesticidní látku 100 ng/l, pro sumu všech pest. látek 500 ng/l). **Vyplavování metabolitů je vázáno zejména na pomalý základní a svahový odtok**. Přítomnost metabolitů látek, které byly aplikovány dlouho před odběrem, v drenážních vodách souvisí jak s vysokou perzistencí těchto metabolitů (zejména chloracetanilidových metabolitů) tak i s relativně dlouhou dobou zdržení pomalých složek drenážního odtoku (až několik let). Skutečnost, že se jedná o dlouhodobý problém, dokazují i stále vysoké koncentrace metabolitů na převážně zatrávněném mikropovodí drenážní skupiny KL, kde pesticidy nebyly aplikovány od roku 2006. V průběhu srážko-odtokových epizod koncentrace metabolitů klesají, pokud se do drenážního odtoku dostane voda z příčinné srážky, která jejich koncentrace „naředí“, anebo rostou, pokud je drenážní odtok v průběhu epizody tvořen především starou vodou, tj. rychle mobilizovaným mělkým podpovrchovým odtokem. Vyplavování metabolitů je tedy dlouhodobý problém, který nelze řešit organizačními a agrotechnickými opatřeními. Jako vhodné a účinné opatření pro dané podmínky a přímo v místě vyplavování může být např. vhodně dimenzovaný umělý mokřad vybudovaný pod drenážní výústí.

**Vyplavování mateřských látek je oproti metabolitům vázáno téměř výhradně na srážko-odtokové epizody**. V nejvyšších koncentracích jsou vyplavovány zejména aktuálně aplikované herbicidy. Podmínkou k jejich vyplavování je, aby srážko-odtoková epizoda nastala relativně krátce po jejich aplikaci; (se vzdáleností koncentrace klesají až do přibližně dvou měsíců po aplikaci, po této době se mateřské látky v drenážních vodách téměř nevyskytují). **Jako nejvíce rizikové v rámci tohoto výzkumu byly identifikovány zejména pre-emergentní aplikace na kukuřici a také aplikace herbicidů na strniště**. Z dosavadních výsledků také vyplývá, k vyplavování mateřských látek dojde pouze v případě, pokud je v odtoku přítomna „nová“ voda z příčinné srážky. Pokud nastanou současně obě výše popsané situace, koncentrace pesticidů v drenážních vodách bývají značně vysoké, až ve statisících ng/l, což mnohonásobně překračuje jakékoliv environmentální i zdravotní limity. Odnos pesticidních látek tak může být i v gramech za epizodu (tj. několik hodin). Koncentrace a odnosy mateřských látek v gramech mohou tedy představovat vážné environmentální, příp. i zdravotní riziko a pro jejich omezení je nutné dodržovat zásady správné aplikace, omezit aplikaci v kritických zdrojových oblastech, případně některé i

zatravnit. Dalším účinným opatřením mohou být opět vhodně dimenzované a umístěné umělé mokřady.

Provedení bilance a relevantního odhadu odnosu pesticidních a zejména mateřských látek v drenážním odtoku je relativně složitý problém (v porovnání např. s bilancováním živin), zejména s ohledem na množství a kvalitu vstupních dat. Jedním z důvodů je převážně epizodické vyplavování mateřských látek, dále velké množství látek, které jsou aplikovány (zde je nutná znalost o aplikovaných látkách, tj. spolupráce ze zemědělci). Také nejsou standardně sledovány všechny látky ani jejich metabolity (v tomto konkrétním případě nebyly sledovány Florasulan ani metabolity Mesotrionu). Vlastní výpočet bilance a odnosu je též ztížen skutečností, že monitoring pesticidů probíhá téměř výhradně v aplikační sezóně, mimo ni není dostatek vzorků pro stanovení relevantního pozadí. V případě metabolitu může být někdy problém rozpoznat vyplavování z recentní aplikace a vyplavování starším odtokem.

Důležitým poznatkem plynoucím z výše uvedených výsledků o převážně epizodním vyplavování mateřských látek je také nutnost vhodně nastaveného monitorovacího systému. Výsledky potvrzují, že **pro získání relevantní informace o vyplavování pesticidů drenážemi je nutný monitoring srážko- odtokových epizod**. Bez těchto dat je ztraceno až 90 % informací, zejména o vyplavování mateřských látek. Důležité pro vypovídající schopnost monitoringu jsou opět informace od zemědělců o aplikovaných látkách, což může zjednodušit a zefektivnit nastavení monitoringu a umožní se soustředit na několik epizod následujících po aplikaci a do chemických analýz zařadit menší množství sledovaných látek.

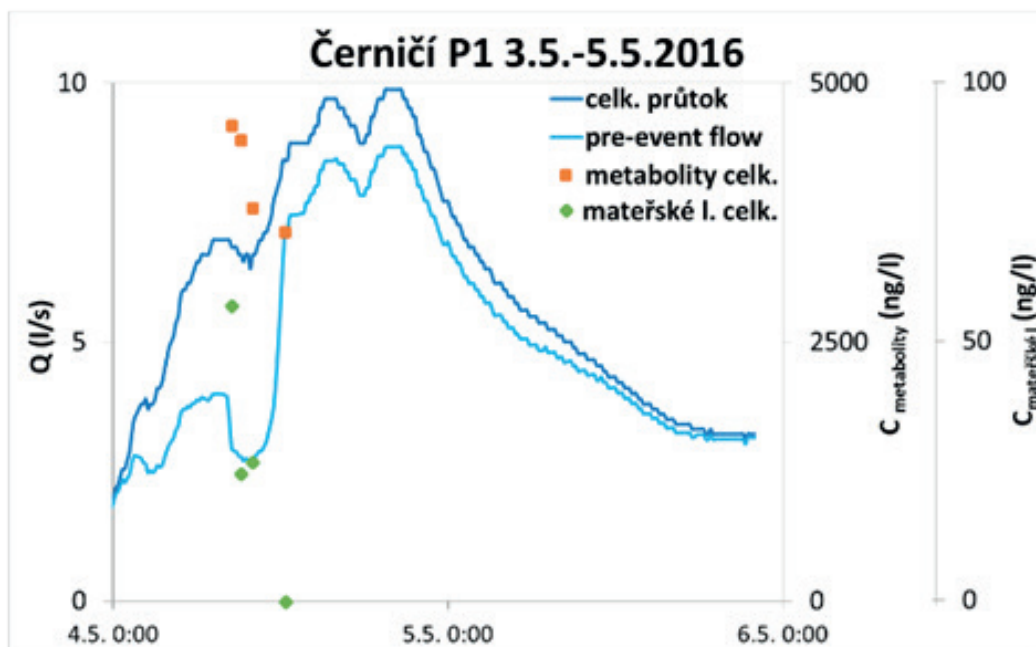
**Optimální systém monitoringu se jeví být kombinovaný způsob**, kdy v období nezvýšených průtoků postačí **manuální odběr v intervalu 1 měsíc** pro získání představ o koncentracích metabolitů a požadových koncentrací mateřských látek. **Tento monitoring lze příp. nahradit nebo doplnit pasivními vzorkovači POCIS a SPMD**. V případě srážko-odtokových epizod je vhodné pomocí automatický vzorkovačů odebrat zejména epizody bezprostředně následující (či cca do dvou měsíců) po aplikaci pesticidních látek. Pro vyhodnocení dynamiky koncentrací pesticidních látek v průběhu SOE je **vhodné odebrat 4 - 5 vzorků z každé významnější SOE**. Ideálně 2 vzorky na vzestupné větvi hydrogramu, kde je nejvyšší dynamika změn koncentrací, dále 1 vzorek v období kulminace průtoků a 1 – 2 vzorky na větvi sestupné. Preferenční období, kdy je nutné čekat epizody s vysokými koncentracemi pesticidů je červen, kdy se mohou zejména vyplavovat herbicidy z pre-emergentní aplikace na kukuřici.

## 6.8 Koncentrace a dynamika pesticidních látek v drobných vodních tocích

V rámci řešení projektu bylo zkoumáno vyplavování pesticidů na dvou profilech. Jako nejmenší měřítko byl zvolen závěrový profil bezejmenného potoka na pokusné lokalitě **Černičí, profil P1** a závěrný profil povodí Čechtického potoka – **Leský mlýn**.

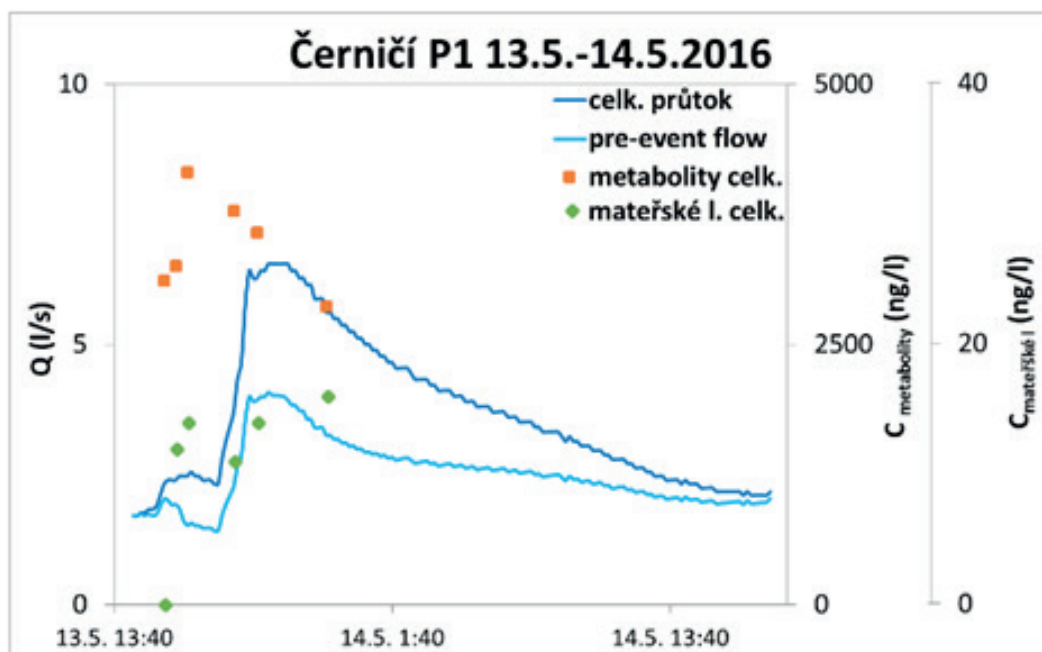
Monitoring na profilu P1 probíhal v letech 2014 – 2017 ve stejném režimu jako monitoring drenážních systémů. Celkem bylo odebráno 37 vzorků v rámci pravidelných odběrů a 55 vzorků v průběhu dvanácti zachycených SOE. Výsledky na tomto malém toku, které jsou prezentovány v tab. 9, byly podobné těm získaným na drenážních systémech. V období běžných průtoků se v odtoku vyskytovaly především metabolity. Jejich škála byla velmi podobná drenážním vodám, tj. opět převažovaly vysoce perzistentní chloracetanilidové metabolity, k tomu přibyl relativně častý výskyt metabolitů Terbutylhiazinu, zejména ve formě Terbutylhiazin – 2 hydroxy. Průměrná koncentrace souhrnu metabolitů byla 1 752 ng/l (od 19 do 5 500 ng/l). **Rozdílem oproti drenážnímu odtoku byl častější výskyt mateřských látek v době nízkých průtoků.** Nejčastěji, ve čtvrtině vzorků, byl detekován Chlorsulfuron, nejvyšší koncentrace byly zaznamenány v případě Metazachloru a Clorotorulonu (ve stovkách ng/l).

V průběhu srážko-odtokových epizod bylo zachyceno velké množství různých mateřských látek, celkem 31 avšak většinou v malém počtu a v nízkých koncentracích. Významnější z hlediska počtu detekcí, koncentrací o odnosu byly Clomazone (2 000 – 8 000 ng/l), Cyprosulfamide (12 – 25 000 ng/l), Glyfosát (49 – 453 ng/l), Chlorotoluron (35 – 973 ng/l), Metazachlor (10 – 37 000 ng/l) a Thiencarbazone-meth.(18 – 10 000 ng/l). Níže je popsán typický průběh dvou letních SOE.



Graf 8. Srážko-odtoková epizoda na profilu P1 (Černičí); 3.-5.5.2016

Epizoda z 3.5. 2016 (graf 8) byla první epizodou zachycenou na tomto profilu v roce 2016. Průtok se pohyboval v rozmezí 1,5 – 9,0 l/s. Podíl „nové“ vody byl v tomto případě relativně malý (18 %, nejvyšší okamžitý podíl byl 59 %) s ohledem na skutečnost, že se jedná o povrchový tok. V odtoku bylo zaznamenáno pouze malé množství mateřských látek, a to pouze ve vzorcích odebraných v době, kdy byl podíl vody z příčné srážky nejvyšší. Jednalo se o směs šesti látek v souhrnné hodnotě Cfw 26 ng/l a maximální koncentraci 57 ng/l, z nichž nejvýznamnější byly koncentrace již několik let zakázaného Acetochloru. Koncentrace metabolitů (v drtivé většině se jedná o metabolity chloracetanilidových herbicidů a nízké koncentrace metabolitů Terbutylazinu a Chloridazonu) se pohybovaly v rozmezí 3500 – 4580 ng/l s hodnotou Cfw 4061 ng/l. Odnos pesticidních látek v průběhu této SOE byl vypočten na 4,1 g, z toho však pouze 0,03 g představovaly mateřské látky.



Graf 9. Srážko-odtoková epizoda na profilu P1 (Černičí)

Epizoda z 13. 5. 2016 je relativně malou epizodu, když průtok na profilu P1 se pohyboval v rozmezí 1,7 – 6,5 l/s. Její průběh společně s koncentracemi pesticidních látek je zobrazen na grafu 9). Podíl „nové“ vody byl relativně významný, dosáhl 31 % celkového odtoku s maximálním okamžitým podílem 40 %. Přes tento vysoký podíl „nové“ vody byly z mateřských látek zaznamenány pouze malé koncentrace regulátoru růstu 2,4-D, jehož Cfw byla 12 ng/l. Koncentrace metabolitů měly v průběhu této SOE souhrnnou hodnotu Cfw 3098 ng/l, jejich složení bylo stejné jako ve výše uvedené epizodě předchozí. Odnos pesticidních látek za tuto SOE byl vypočten na 1,2 g, z toho pouze 0,04 g připadlo na mateřské látky. Zajímavou skutečností je, že zatímco na drenážní skupině Š2 ve stejném subpovodí byly v průběhu této epizody zaznamenány mateřské látky v relativně vysokých koncentracích, na jejich koncentracích na profilu P1 se to pravděpodobně vlivem vysokého ředění neprojevovalo.

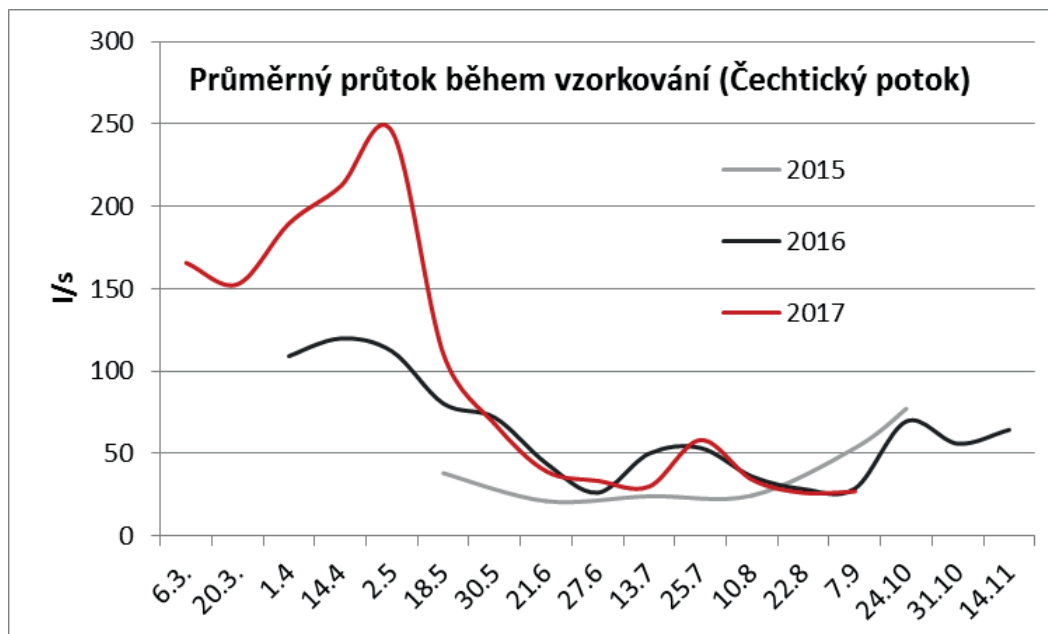
## Čechtický potok, lokalita Leský mlýn

Monitoring Čechtického potoka na profilu Leský mlýn byl pro účely projektu zahájen v r. 2015. Lokalita byla vybrána jako závěrový profil odvodňující zemědělsky hojně využívanou zájmovou oblast. Výsledky dokreslují složitou dynamiku vyplavování pesticidů v jednotlivých drenážních systémech.

Roky 2016 a 2017 byly srážkově průměrné až podprůměrné (Graf 10). I přes tuto skutečnost přinesly ve srovnání s extrémně suchým rokem 2015 zajímavější výsledky, a to jak z hlediska kontinuálního vzorkování, tak epizodních událostí. V roce 2016 byly zachyceny a vyhodnoceny celkem čtyři hydrologické události, v roce 2017 celkem osm, z nichž vyhodnoceny byly taktéž čtyři.

Analýza srážko-odtokových událostí přinesla cenné výsledky ohledně dynamiky vyplavování různých skupin pesticidů a jejich metabolitů. Díky hydrologicky a technicky příznivějším podmínkám v letech 2016 a 2017, bylo možné vyhodnotit výsledky i z hlediska látkové bilance a celkového odnosu pesticidních látek v průběhu vzorkovacího období (duben až listopad 2016 a březen až září 2017), viz níže. Na profilu byly analyzovány pesticidní látky a jejich metabolické produkty a to tří hlavních skupin: triazinové herbicidy (např. terbutylazin), chloracetanilidy (např. alachlor, metazachlor, metolachlor) a pesticidy patřící do skupiny derivátů kyseliny močové – tzv. urony (např. linuron, chlortoluron).

V závěrovém profilu povodí Čechtického potoka (profil Leský Mlýn) byly v letech 2015 – 2017 hojně detekovány metabolity chloracetanilidových pesticidů, dále linuron, metabolity terbutylazinu, účinné látky komerčního přípravku Adengo (cyprosulfamide, isoxaflutol a thiencařbazon-methyl) metabolity chloridazonu, chlortoluron, MCPP a další.

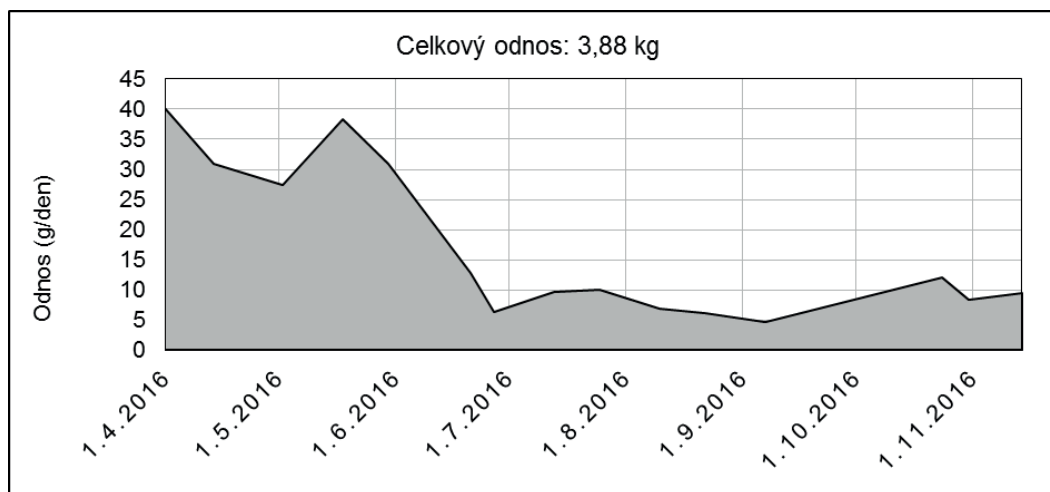


Graf 10. Průměrné průtoky na Čechtickém potoce v profilu Leský Mlýn v roce 2015 - 2017. Jednotlivé hodnoty představují průměrný průtok (l/s) v průběhu odběru dílčích kontinuálních vzorků vzorkovačem ISCO.

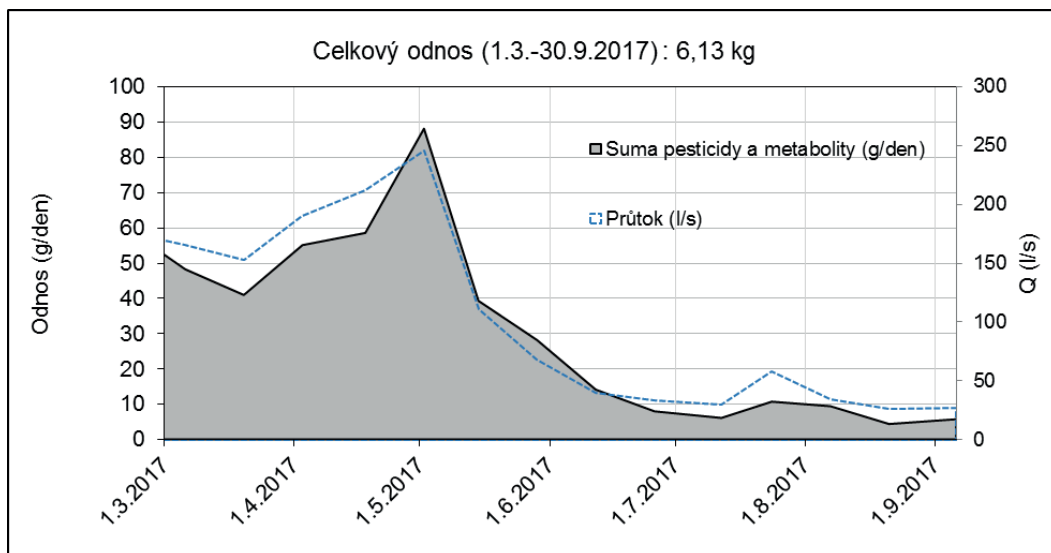
## Látková bilance pesticidních látek – profil Leský mlýn

Látková bilance poskytuje přehled odnosu pesticidních látek a jejich metabolitů. Výsledky se mohou meziročně vzájemně porovnávat. Z hlediska interpretace celkové sumy látek je však limitující rozsah měřených analytů. Bilance je díky mnoha neměřeným látkám zpravidla vždy částečně až významně podhodnocená.

Vzhledem k dostupným datům z kontinuálního měření na Čechtickém potoce bylo možné stanovit látkové odnosy všech měřených pesticidních látek vč. jejich metabolitů v průběhu vzorkovacích období (1.4. – 30.11.2016 a 1.3. – 30.9.2017). Látkové bilance byly vypočteny z koncentrací pesticidních látek ve slévaných vzorcích a násobené průměrnými průtoky během odběrů těchto dílčích vzorků. Do látkových bilancí nebyly zahrnuty další měřené speciální organické látky (např. DEET, benzotriazol a některé další). Epizody byly v bilancích promítnuty pouze v rámci slévaných vzorků. Celkový odnos pesticidů činil ve vzorkovacím období v roce 2016 3,88 kg (Graf 11) a v roce 2017 6,13 kg (Graf 12). Vzhledem k hydrologické situaci a průměrným průtokům ( $Q_{prům(4-11/2016)} = 63,46$  l/s;  $Q_{prům(3-9/2017)} = 111,20$  l/s) to není malé množství. Především s ohledem na fakt, že velké množství pesticidů a jejich metabolizovaných forem není zatím vůbec analyzováno. Celkový odnos by byl pravděpodobně mnohem vyšší, kdyby kontinuální měření probíhalo i v zimním období, což nebylo možné technicky zajistit. Z grafů 11-12 je patrné, že jedny z nejvyšších odnosů byly naměřeny právě při spuštění vzorkovací stanice (1.4.2016 a 1.3.2017). Při výpočtech látkových odnosů pesticidních látek je tedy nutné zohledňovat také zimní, popřípadě brzké jarní období.



Graf 11. Látková bilance všech měřených pesticidních látek v Čechtickém potoce na profilu Leský mlýn v období od 1.4. do 30.11.2016.



Graf 12. Látková bilance všech měřených pesticidních látek v Čechtickém potoce na profilu Leský Mlýn v období od 1.3. do 30.9.2017.

## 6.9 Popis vzorové vzorkovací stanice – malý vodní tok

Automatická vzorkovací stanice byla pořízena z provozních prostředků státního podniku Povodí Vltavy za účelem otestování a vyzkoušení technologie automatického odběru vzorků, získání časově integrovaných vzorků povrchové vody pro analýzu pesticidních látek odnášených z povodí a to jak z pohledu kontinuálního vzorkování, tak i z hlediska tzv. monitoringu hydrologických událostí. Z prostředků projektu byly hrazeny pouze spotřební a provozní výdaje. Automatická vzorkovací stanice byla umístěna na uzávěrovém profilu Čechtického potoka na lokalitě Leský mlýn, obr. 16.

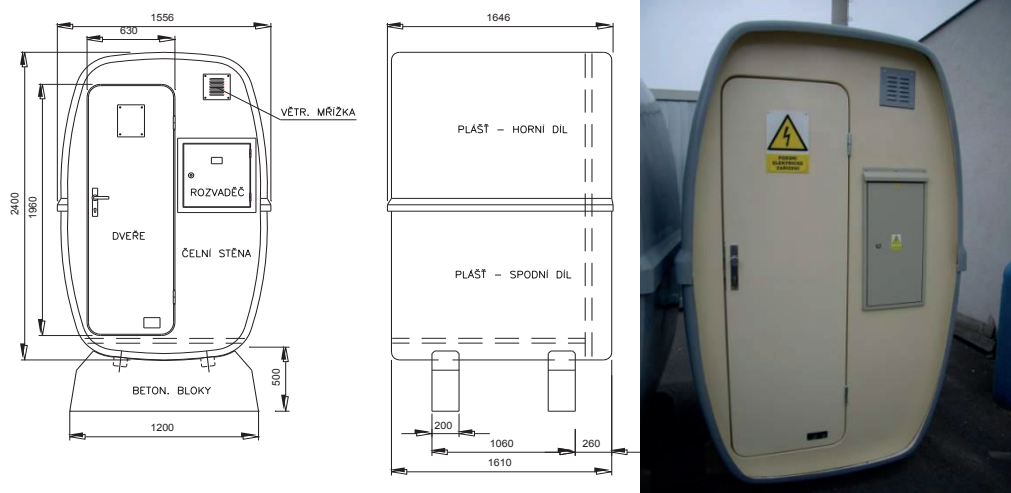


Obr. 16. Automatická vzorkovací stanice – Leský mlýn

Popis zařízení:

- mobilní technologický laminátový domek typu LB/M2, izolovaný s betonovými základovými bloky; výrobce: Variel a.s. Zruč nad Sázavou, (pořizovací cena cca 80 tis. Kč bez DPH); viz obr. 17-18
- sestava dvou solárních panelů 2 x 85 W umístěných do konstrukce vlastní výroby na střeše objektu
- akumulátor 12V/150 Ah; regulátor dobíjení s kabeláží
- mobilní vzorkovač ISCO s chlazením pro odběr děleného vzorku a odběr vzorku na základě informace o začátku hydrologické události; sada 14 PP lahví (objem 950 ml) s víčky a košem
- vinylová sací hadice s košem
- modul pro měření průtoku, měření na základě výšky hladiny – Bubbler

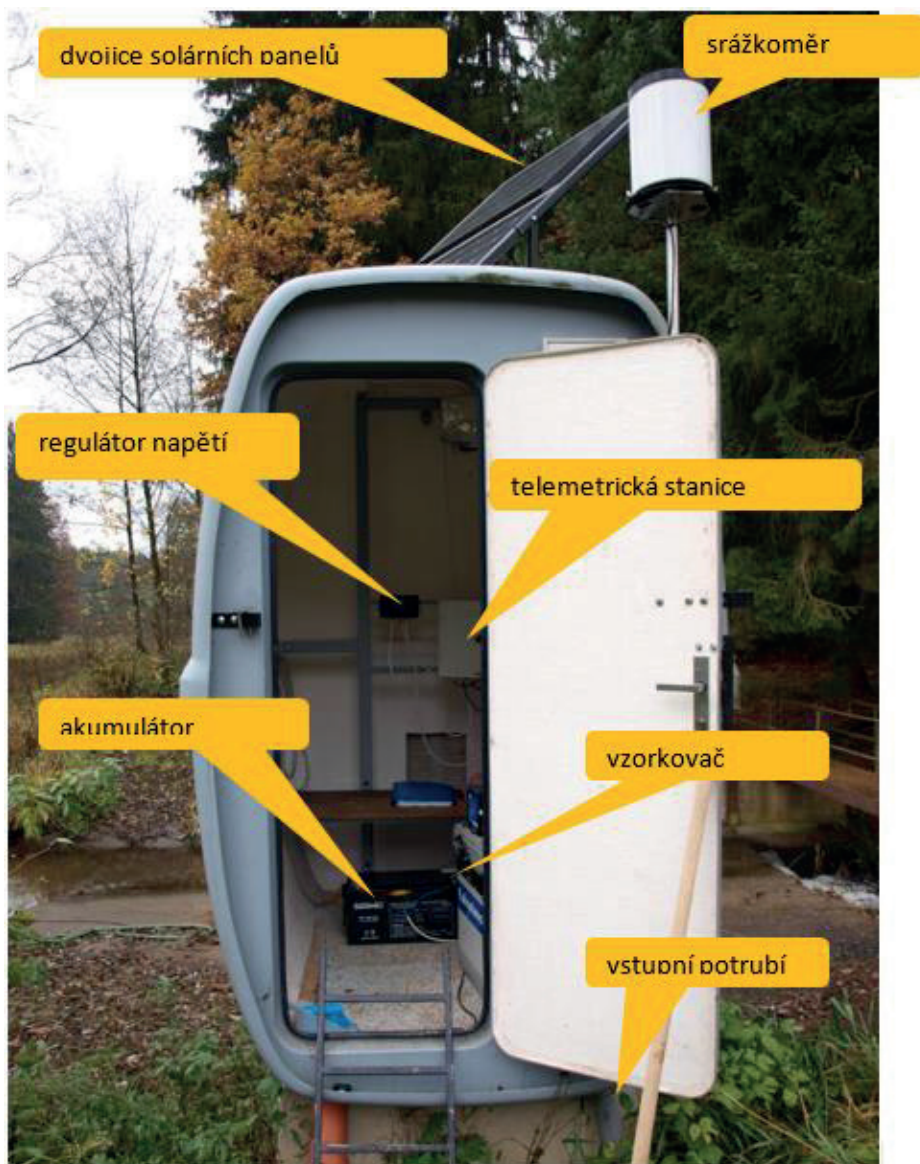
- senzory pro měření zákalu a vodivosti, adaptér pro připojení sond ke vzorkovači
- srážkoměr s rozlišovací schopností 0.1mm
- telemetrická stanice Fiedler-Magr s kabeláží, akumulátorem a komunikačním software; přístup k internetovému rozhraní pro přenos dat ze vzorkovací stanice (obr. 19).



Obr. 17. Mobilní technologický domek – rozměry a charakteristika

### Základní popis funkce vzorkování automatické vzorkovací stanice

Automatická vzorkovací stanice obsahuje vzorkovač ISCO Avalanche (pro 14 diskretních vzorků), který je autonomně napájen elektrickou energií ze dvou solárních panelů umístěných na střeše stanice. Součástí stanice je srážkoměr, sondy pro měření zákalu, vodivosti a modul pro kontinuální měření výšky hladiny (tzv. Bubbler). Na příčném profilu Čechtického potoka byla v roce 2015 naměřena a průběžně aktualizována průtoková křivka, podle které je automaticky (dle výšky hladiny) odvozován okamžitý průtok. Veškeré signály (průtok, data o srážkách, aktuálně plněná vzorkovnice atd.) jsou ze vzorkovače svedeny do přenosové GSM stanice Fiedler a následně odesílány do internetového rozhraní, které je z laboratoře státního podniku Povodí Vltavy dálkově sledováno.



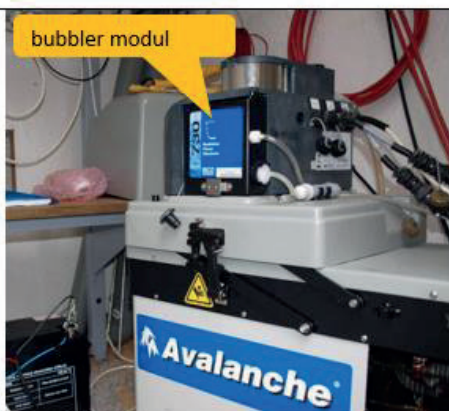
Obr. 18. Základní technologické schéma vzorkovací stanice



regulátor napětí



telemetrický modul



vzorkovač s bubler modulem-měření průtoku



ovládací panel vzorkovače



připojení čidel zákalu a vodivosti do vzorkovače



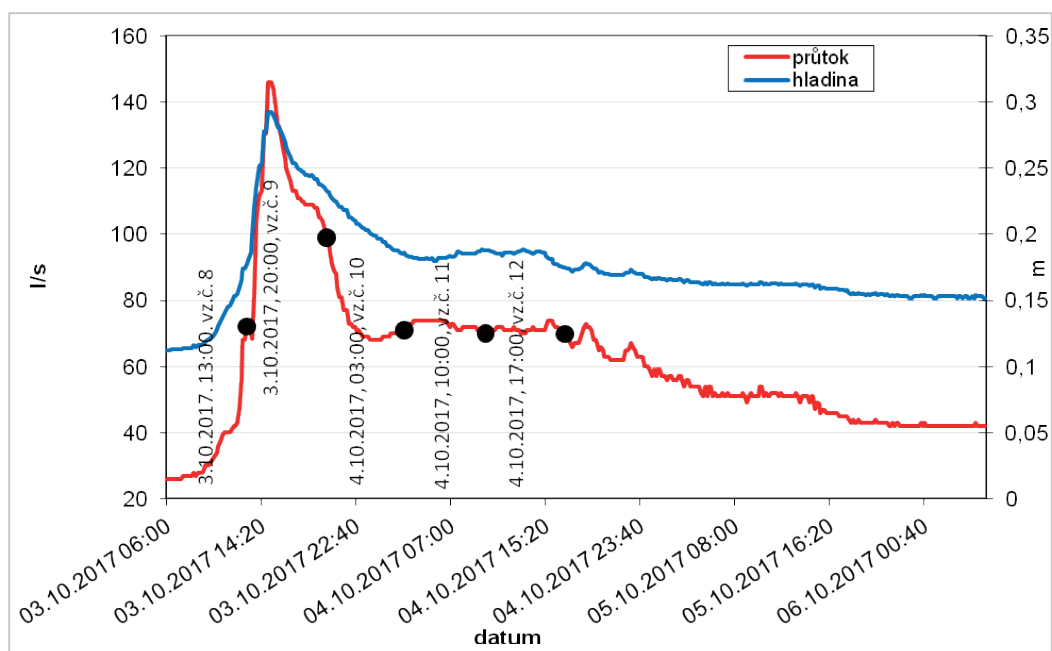
odběrové místo- sání vzorků, měření zákalu a vodivosti

Obr. 19. Části vzorkovače ISCO, datalogger, čidla a umístění

Odběrové schéma vzorkovače bylo nastaveno na dva provozní režimy, které se spouští dle dané hydrologické situace a aktuálního nastavení:

**1. Kontinuální vzorkování:** Probíhá nepřetržitě v periodě po 4 hodinách. Odebráno je vždy stejné množství vzorku (cca 70 ml) do jedné vzorkovnice po dobu 2 dní. Za 14 dní je takto naplněno 7 vzorkovnic, ze kterých je následně v laboratoři „smíchán“ jeden integrální slévaný vzorek, který reprezentuje celou čtrnáctidenní periodu. V případě potřeby (např. po intenzivní srážce nebo po aplikaci pesticidů) je možné analyzovat konkrétní jeden či více dvoudenních slévaných vzorků.

**2. Vzorkování hydrologické události:** Druhá sada vzorkovnic (7 ks) byla vyčleněna na monitoring tzv. hydrologických událostí. Při zvýšené hladině (při překročení hodnoty zadané uživatelem) se automaticky spustí vzorkování prostých vzorků, každých 7 hodin je jednorázově odebrán jeden vzorek vody. Periodu odběru vzorků lze libovolně nastavit v „nastavení“ vzorkovače. Po transportu vzorků do laboratoře obsluha stanice vyhodnotí záznam průtokové křivky v době srážko-odtokové události a vybere příslušné vzorky k analýze. Většinou se pro analýzu vybírá vzorek odebraný před srážko-odtokovou událostí (odebraný z druhé „kontinuální“ sady vzorkovnic). Z příslušné hydrologické události se zpravidla analyzuje vzorek odebraný v době před a během kulminace průtoku. Volba ostatních vzorků z epizody závisí na účelu sledování a zejména na aktuálních hydrologických podmínkách, tj. charakteru srážek, době a intenzitě deště, opakování srážky, ročnímu období.



Graf 13. Ukázka zachycení srážko-odtokové hydrologické události pro výběr vzorků k analýze

## Režim obsluhy automatické vzorkovací stanice

Standardně je vzorkovací stanice provozována od března do listopadu až prosince v závislosti na počasí. Limitující jsou teploty pod bodem mrazu, kdy může zamrznat voda zejména v přívodním potrubí. Za standardních podmínek je stanice obsluhována v intervalu 14 dní. Obsluha musí v tomto intervalu provést očištění čidel zákalu a vodivosti v toku, výměnu vzorkovnic, kontrolu těsnosti spojů a kontrolu napětí akumulátoru. O aktuálních podmínkách, tj. zejména hodnotách vodivosti, zákalu, napětí akumulátoru, výšce hladiny a pořadovém čísle odebíraného vzorku, informují pravidelné výpisy, zasílané datovým exportem na e-mail, případně lze zřídit online přístup prostřednictvím programu MOST. Přívodní hadice sání vzorku se mění zpravidla jednou ročně v závislosti na kvalitě vstupní vody.

### 6.10 Shrnutí poznatků o dynamice pesticidních látek v drobných vodních tocích

Monitoring pesticidních látek a jejich metabolitů je vhodné provozovat celoročně, nebo alespoň začít co nejdříve na jaře a skončit co nejpozději na podzim. Během monitoringu jsou kladeny velké nároky na schéma samotného vzorkování a na použití, popř. vývoj analytických metod. Příkladem může být účinná látka isoxaflutol, která byla detekována pouze v roce 2016. V roce 2017 byly měřeny pouze její metabolity, o které bylo v témže roce rozšířené spektrum měřených látek.

Pro detailní monitoring je v zájmovém povodí nutná dobrá znalost aplikací pesticidních látek a způsobu hospodaření. Příkladem mohou být látky linuron a bentazon, které mají v zemědělství podobné využití. V roce 2016 byly měřeny ve velkém množství, v následujícím roce pak téměř vůbec. Významnou roli by měla centrální aktuální databáze spotřeby pesticidních látek, která by byla vztažena na půdní blok, popřípadě povodí.

Zásadní vliv na vyplavování pesticidních látek a jejich metabolitů do povrchových vod mají **hydrologické podmínky** a s tím související srážky, způsob odtoku srážkové vody a průtok v potocích a řekách. Z toho důvodu je při aplikacích a užívání pesticidů nezbytně nutné reflektovat aktuální hydrologické podmínky.

Kontinuální monitoring přináší významně přesnější výsledky o výskytu a množství pesticidů a jejich metabolitů v průběhu roku.

Koncentrace pesticidních látek v povrchových vodách významně koreluje s průtokem. Během srážko-odtokové epizody dochází u většiny látek k řádovému nárůstu jejich koncentrací. U metabolitů je závislost složitější, koncentrace se mohou spolu s průtokem zvyšovat i naředovat. Vliv na to má rychlost a schopnost metabolizace, doba retence

v půdním horizontu, velikost a délka trvání srážek a s tím související forma odtoku srážkové vody.

**Bez analýz srážko-odtokových událostí víme o dynamice vyplavování pesticidů jen velmi málo.** Koncentrace látek se během události mění v řádu desítek minut. Velkou část měřených látek je v povrchových vodách možné zaznamenat pouze během nich. Běžný monitoring (většinou v 14-ti denním nebo měsíčním cyklu) tak nemůže odhalit koncentrační dynamiku těchto látek.

Celkové bilance odnosů pesticidních látek a jejich metabolitů se zdají být nízké. Zpravidla jsou ale významně podhodnocené, jelikož jsou počítané z analytického rozsahu, který se nemůže nikdy zcela vyrovnat rozsahu používaných látek v zemědělství. Rovněž je důležité zmínit, že všechny tyto látky jsou v přírodě cizorodé a jejich pozadřové koncentrace jsou nulové.

Dynamický vývoj v produkci a užívání pesticidů vede k obtížné identifikaci a stanovení nových a zatím neměřených látek. V rámci monitoringu je tak nutné zavádět nové analyty, což je finančně i časově velmi namáhavé.

Znalost metabolizace mateřských látek je zásadní pro vyhodnocení vlivu používání pesticidů, pro bilanční analýzy a pro pokusy týkající se dynamiky a mobility pesticidů. Pro získání informací jsou využívány rešerše odborné literatury zabývající se jednak studiem metabolizace pesticidních látek (pathway studie) a dále kvantitativní analýzou metabolitů. Pro nastavení relevantního monitoringu je zapotřebí získat přehled aplikovaných prostředků na ochranu rostlin v zájmovém území a následně vymezit pokud možno kompletní rozsah stanovení mateřských látek i metabolitů.

### **III) Srovnání „novosti postupů“ oproti původní metodice a jejich zdůvodnění**

Inovativnost předkládané metodiky spočívá v tom, že popsané přístupy umožňují relativně přesné zachycení skutečných odnosů a koncentrací pesticidů a jejich metabolitů ve vodách zemědělských drenáží a drobných vodních toků v malých zemědělských povodích, ve vazbě na různorodý srážko-odtokový režim. Výsledky z takto nastaveného monitoringu zpřesňují poznání o osudu, popř. bilanci aplikovaných prostředků na ochranu rostlin z pohledu jejich vyplavování do vod během sezóny a za různých hydrologických situací. Tyto poznatky a postupy nebyly dosud v ČR nikde publikovány.

#### IV) Popis uplatnění Certifikované metodiky

Cílem uplatnění metodiky je využití předložených metodických postupů pro doplnění monitoringu drenážních a povrchových vod malých zemědělských povodí z hlediska výskytu a bilancování vyplavování pesticidů. Kromě toho spočívá použití metodiky v celé škále aktivit, jednotlivých i komplexních, které dlouhodobě a koncepčně souvisejí s problematikou výskytu pesticidů ve vodách drobných vodních toků v zemědělsky využívaných povodích a s navrhováním mitigačních opatření. Uplatnění této metodiky zastřešil Odbor státní správy ve vodním hospodářství a správy povodí Ministerstva zemědělství ČR, nicméně poznatky, uvedené v této metodice, najdou uplatnění také u zástupců odborných útvarů MŽP, podniků Povodí a dalších specialistů, zabývajících se hodnocením jakosti vod.

Předkládaná metodika zohledňuje závěry a doporučení Národního akčního plánu (NAP; <http://eagri.cz/public/web/mze/zemedelstvi/udrzitelne-pouzivani-pesticidu/narodni-akcni-plan-cr-nap/>) k zajištění udržitelného používání pesticidů v ČR, který obsahuje implementaci směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/128/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství za účelem dosažení udržitelného používání pesticidů.

Jedním z aspektů, zmíněných v NAP, které by měly být využity pro zajištění plnění dílčích cílů NAP, je stanovení prostorově a časově definovaného vymezení pozemků, na kterých používání přípravků pro ochranu rostlin představuje vyšší riziko pro necílové organismy a prostředí (tzv. „hot spot management“). Využití znalostí o srážko-odtokovém režimu odvodněných zemědělských povodí a o procesech, které spolupůsobí na zvýšené vyplavování pesticidů z půd do vod, může napomoci k dosažení těchto cílů, uvedených v NAP.

## V) Ekonomické aspekty Certifikované metodiky

Použití představených metodických postupů a přístupů umožňuje z dlouhodobého hlediska přesnou kvantifikaci vyplavování pesticidů ze zemědělské půdy do vod. Konkrétní vyčíslení nákladů na zavedení postupů uvedených v metodice a vyčíslení ekonomického přínosu pro uživatele je obtížné, neboť se jedná o kombinaci položek environmentálních, zemědělských i celospolečenských. Lze konstatovat, že opatření k ochraně vod, regulující znečištění z plošných zdrojů znečištění, patří podle plánů oblastí povodí k finančně nejnáročnějším. Předkládaná metodika má výrazný potenciál přispět ke snížení, resp. zefektivnění vynaložení těchto prostředků tím, že prostřednictvím aplikace metodiky dojde k identifikaci hlavních zdrojů a období vstupu pesticidních látek do vod a tyto poznatky bude možné zohlednit v návrzích odpovídajících opatření ke snížení těchto rizik. Bylo zjištěno, že bez použití postupů, uvedených v této metodice, je informace o vyplaveném množství mateřských látek i metabolitů pesticidů v malých zemědělských povodích podhodnocena krátkodobě i dlouhodobě o 50–90 %.

Vzhledem k závažnosti a složitosti problematiky vyplavení pesticidů do povrchových a podzemních vod ovšem nelze předpokládat, že ke zlepšení stavu vod z hlediska zatížení pesticidy dojde v krátkém časovém úseku, naopak je pravděpodobné, že v závislosti na podmínkách a velikosti povodí se bude nejčastěji jednat o řád jednotek až desítek let.

Z realizace projektu vyplývají také rámcové ekonomické náklady monitoringu pesticidních látek v drenážních i povrchových vodách. Obecně je velmi problematické stanovit konkrétní částky. Záleží na tom, jak má příslušná laboratoř sestaveny jednotlivé analytické sekvence („tzv. runy“), tj. které látky laboratoř analyzuje ve společné analýze. K analýze vzorků pesticidních látek a jejich metabolitů se nejčastěji používá techniky kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí na principu trojitého kvadrupólu (LC-MS/MS), pracující v několika měřících módech; v režimu pozitivní / negativní ionizace elektrosprejem (ESI+, ESI-); každý mód a nastavení představuje jednu analýzu. Pro účely zde představeného monitoringu byly realizovány 4 oddělené typy analýz: 1) dusíkaté pesticidy, 2) metabolity, 3) fenoxi-kyseliny a 4) glyphosate (stanovován pouze ve vybraných vzorcích). Náklady na stanovení uvedených parametrů se pohybují okolo hodnoty 6 500,- Kč na jeden vzorek vody (vč. parametru Glyphosate). V rámci zde popisovaného monitoringu bylo např. v průběhu roku 2017 stanoveno více než 200 vzorků vody z kontinuálního pravidelného monitoringu a monitoringu hydrologických událostí. Obecně lze říci, že poměr mezi oběma typy vzorkování (kontinuální sledování/hydrologická událost) v rámci ročního sledování tvořil cca 50 %. Zásadním problémem při uvedeném typu sledování jsou tzv. „drahé nuly“. Zejména jedná-li se o předem neprozkoumané nebo nedostatečně prozkoumané povodí či území, kde není proveden jakýkoli „prescreening“ a chybí znalosti o aplikovaných látkách. Zejména u vzorků z kontinuálního sledování se u řady látek, vyjma metabolitů dusíkatých pesticidů, měří hodnoty nižší než je mez stanovitelnosti

dané látky. Podstatně větší záchyt pozitivních hodnot pesticidů je zřetelný ve vzorcích z monitoringu hydrologických událostí. U tohoto typu výzkumu je významný počet vzorků pod mezí stanovitelnosti nutností a při návrhu jakéhokoli podobného monitoringu je nutno s tímto faktem počítat. Celkové roční náklady na chemické analýzy jednoho roku sledování v rámci zde popisovaného projektu představovaly přibližně 1,1 mil Kč.

## VI) Seznam použité související literatury

- ALLETTO, L. et al. 2010. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. *Agron Sustain Dev* 30:367–400. DOI: 10.1051/agro/2009018.
- ALVAREZ, D.A., 2010, Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SPMD) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental monitoring studies: U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 1–D4, 28 p. <https://pubs.usgs.gov/tm/tm1d4/pdf/tm1d4.pdf>
- BAATTRUP-PEDERSEN, A. et al. 2018. Headwater streams in the EU Water Framework Directive: Evidence-based decision support to select streams for river basin management plans. *Science of the Total Environment* 613–614, p. 1048–1054. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.199>
- BERESWILL, R. et al. 2014. Risk Mitigation Measures for Diffuse Pesticide Entry into Aquatic Ecosystems: Proposal of a Guide to Identify Appropriate Measures on a Catchment Scale. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 10 (2); pp. 286–298.
- BOITHIAS L., SAUVAGE S., SRINIVASAN R., LECCIA O. & SÁNCHEZ-PÉREZ J.-M. 2014 Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. *Catena*, 119, 97-103. DOI: 10.1016/j.catena.2014.03.013.
- BROWN C. & VAN BEINUM W. 2009. Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. *Environmental Pollution*, 157, 3314–3324. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.06.029>
- BUNDSCHUH M., GOEDKOOP W. & KREUGER J. 2014. Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic-unit concept - Experiences from longterm measurements. *Science of the Total Environment*, 484(2014), 84–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.015>
- BUTTLE, J.M. 1994. Isotope hydrograph separations and rapid delivery of pre-event water from drainage basins. *Progress in Physical Geography* 18: 16–41.
- BRUTSAERT W. 2005. *Hydrology: An Introduction*. Cambridge University Press. ISBN: 978-0521824798. 618 p.
- CRIQUET, J. et al. 2017. Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study. *Science of the Total Environment* 609, p. 982–991. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.07.227.
- DAIRON, T. et al. 2017. Long-term impact of reduced tillage on water and pesticide flow in a drained context. *Environ Sci Pollut Res*. 24:6866–6877. DOI 10.1007/s11356-016-8123-x.
- DEMEK, J. et al. *Zeměpisný lexikon ČSR – Hory a nížiny*. Academia, Praha, 1987, 584 s.
- DOLEŽAL, F., KULHAVÝ, Z., KVÍTEK, T., SOUKUP, M., TIPPL, M., 2003. Methods of runoff separation applied to small stream and tile drainage runoff. In: Holko, L., Milánek P. (eds.): *Interdisciplinary approaches in small catchment hydrology: Monitoring and research*. 9th Conference of the European Network of Experimental and Representative Basins (ERB), Demänovská dolina (Slovakia), 25 – 28 September 2002. IHP-VI Technical Documents in Hydrology No. 67. Paris: UNESCO, s. 131-136. ISBN 92-9220-001.
- DOLEŽAL, F., KVÍTEK, T. 2004. The role of recharge zones, discharge zones, springs and tile drainage systems in penplains of Central European highlands with regard to water quality generation processes. *Physics and Chemistry of the Earth. Parts A/B/C*. Volume 29, Issues 11-12, Pages 775-785.
- DOPPLER, T. et al. 2012. Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16, 1947–1967. DOI:10.5194/hess-16-1947-2012
- DOPPLER, T. et al. 2014. Critical source areas for herbicides can change location depending on rain events. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 192, 85–94. DOI: 10.1016/j.agee.2014.04.003.
- DUFFKOVÁ, R.; ZAJÍČEK, A.; FUČÍK, P. 2014. Vyplavení dusíku a fosforu z malých zemědělských odvodňených povodí s aplikací různých hnojiv. *Vodní Hospodářství* 2014, 12, 1-5.

EUROPEAN COMMISSION. 2000. „Vodní rámcová směrnice“. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky.

FAO, 2000. PESTICIDE DISPOSAL SERIES 8. Assessing soil contamination A reference manual. <http://www.fao.org/docrep/003/X2570E/X2570E00.htm#TOC> [navštíveno 30.11.2017]

FIALA, D. 2015. Detailní monitoring odnosu fosforu do VD Vranov. Vodní nádrže 2015: 6.–7. října 2015, Brno, Česká republika. Brno: Povodí Moravy, s.p., 2015.

FÍDLER, J. 1971. Posouzení drenážních odtoků. Meliorace - Sborník ÚVTIZ, 2: 93-98.

[FOCUS] Forum for Coordination of Pesticide Fate Models and Their Use. 2007a. Landscape and mitigation factors in aquatic ecological risk assessment. Vol 1. Extended summary and recommendations. Report of the FOCUS working group on landscape and mitigation factors in ecological risk assessment, EC Document Reference SANCO/10422/2005 v2.0.

FUČÍK, P., KAPLICKÁ, M., ZAJÍČEK, A., KVÍTEK, T. 2010. Vyhodnocení monitoringu jakosti vod v malém zemědělsko–lesním povodí: diskretní a kontinuální přístup. Vodní hospodářství, 2010. 8/2010, s. 213–217

FUČÍK, P.; HEJDUK, T.; PETERKOVÁ, J. 2014. Quantifying Water Pollution Sources in a Small Tile-drained Agricultural Watershed. CLEAN JOURNAL, 42, 698–709, doi:10.1002/clen.201300929.

FUČÍK, P.; ZAJÍČEK, A.; DUFFKOVÁ, R.; KVÍTEK, T. 2015. Water Quality of Agricultural Drainage Systems in the Czech Republic—Options for Its Improvement. In Research and Practices in Water Quality; Lee, T.S., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2015; pp. 239–262. ISBN 978-953-51-2163-3.

FUČÍK, P. et al. 2017. Incorporating rainfall-runoff events into nitrate-nitrogen and phosphorus load assessments for small tile-drained catchments. Water, 9(9), 712. doi:10.3390/w9090712.

FUENTES C., ZAVALA M., SAUCEDO H. 2009. Relationship between the storage coefficient and the soil-water retention curve in subsurface agricultural drainage systems: Water table drawdown. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 135: 279–285.

GASSMANN, M. et al. 2015. Physico-chemical characteristics affect the spatial distribution of pesticide and transformation product loss to an agricultural brook. Science of the Total Environment 532, p. 733–743. 10.1016/j.scitotenv.2015.06.068.

GENTHON, P., BATAILLE, A., FROMANT, A., D'HULST, D., BOURGES, F. 2005. Temperature as a marker for karstic waters hydrodynamics. Inferences from 1 year recording at La Peyrère cave (Ariège, France). Journal of Hydrology, 311:157-171.

HUBAČÍKOVÁ, V. 2002. Hydrologie, skripta. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2002, s. 45.

HYNIE O. 1961. Hydrogeologie ČSSR, část první - prosté vody Československá akademie věd, Praha. 564 s.

CHAPMAN, T. G., MAXWELL, A. I. 1996. Baseflow separation - comparison of numerical methods with tracer experiments. I. E. Aust. Natl.Conf. Publ. 96/05, pp. 539-545.

KERLE, E.A., JENKINS, J.J. AND VOGUE, P.A. 2007. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. Oregon State University Extension Services, EM8561-E.

KEYS, W. S., BROWN, R. F. 1978. Use of temperature logs to trace movement of injected water. Ground Water , 16: 32-48.

KILLE, K. 1970. Das Verfahren MoMNQ, ein Beitrag zur Berechnung der mittleren langjährigen Grundwasserneubildung mit Hilfe der monatlichen Niedrigwasserabflüsse. Z. Deutsch. Geol. Gessell. Hannover, s. 89 – 95.

KLAUS, J. et al. 2014. Controls of event-based pesticide leaching in natural soils: A systematic study based on replicated field scale irrigation experiments. Journal of Hydrology 512, p. 528–539. DOI 10.1016/j.jhydrol.2014.03.020.

- KLINER, K., KNĚŽEK, M. 1974. Metoda separace podzemního odtoku při využití pozorování hladiny podzemní vody. Vodohospodářsky časopis SAV, č.5 sv. 22, Bratislava.
- KODEŠ, V. et al. 2011. Výskyt a pohyb pesticidů v hydrosféře a nové metody optimalizace monitoringu pesticidů v hydrosféře ČR. Závěrečná zpráva projektu MŠMT č. 2B06095. Praha, ČHMÚ.
- KODEŠOVÁ, R., KOČÁREK, M., HAJKOVÁ, T., HÝBLER, M., DRÁBEK, O. & KODEŠ V. 2012. Chlorotoluron mobility in compost amended soil. *Soil and Tillage Research*, 118, 88-96. DOI: 10.1016/j.still.2011.10.014
- KOSOUR, D., DURAS, J., HANÁK, R. 2015. VN Vranov – situace a možnosti řešení jakosti vody. In: KOSOUR, Dušan et al., ed. *Vodní nádrže 2015: 6.–7. října 2015*, Brno, Česká republika. Brno: Povodí Moravy, s.p., 2015. ISBN 978-80-260-8726-7. str. 61–68.
- KULHAVÝ, Z., DOLEŽAL, F. SOUKUP, M. 2001. Separace složek drenážního odtoku a její využití při klasifikaci existujících drenážních systémů. *Vědecké práce VUMOP*, 12, s. 29 – 52.
- KULHAVÝ, Z., DOLEŽAL, F., FUČÍK, P., KULHAVÝ, F., KVÍTEK, T., MUZIKÁŘ, R., SOUKUP, M., ŠVIHLA, V. 2007). Management of agricultural drainage systems in the Czech Republic. *Irrig Drain* 56:141-149. DOI 10.1002/IRD.339.
- KVÍTEK, T. a DOLEŽAL, F. 2003. Vodní a živinný režim povodí Kopaninského toku na Českomoravské vrchovině. *Acta Hydrologica Slovaca*, roč. 4, č. 2, s. 255-264. ISSN 1335-6291.
- LACAS J. L. 1976. Introduction `a la m´ethodologie d’´etude et d’´utilisation des champs hydrothermiques des aquif`eres karstiques d’apr`es l’exemple du site de l’exsurgence de la source du Lez (In French). H´erault, France. C.E.R.H. Mem. X, Montpellier.
- LEFRANCQ M., JADAS-HÉCART A., LA JEUNESSE I., LANDRY D. & PAYRAUDEAU S.2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 587–588, 75–86. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.022.
- LEU, C. et al. 2004. Variability of herbicide losses from 13 fields to surface water within a small catchment after a controlled herbicide application. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3835–3841.
- LIŠKA, M. a kol. 2016. Jakost vody ve vodárenské nádrži Švihov na Želivce a jejím povodí se zaměřením na specifické organické látky. *VTEI* 3/2016, s. 4-10.
- LORENZ, S., RASMUSSEN, J.J., SÜB, A., KALETKA, T., GOLLA, B., HORNEY, P., STÄHLER, M., HOMMEL, B., SCHÄFER, R.B., 2016. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. *Hydrobiologia* <http://dx.doi.org/10.1007/s10750-016-2973-6>.
- LYNE, V., HOLLICK, M. 1979. Stochastic time variable rainfall runoff modeling. National Committee on Hydrology and Water Resources of the Institution of Engineers, Australia, 1979, s. 89–92.
- MALONE, R.W. et al. 2014. Effects of tillage and application rate on atrazine transport to subsurface drainage: Evaluation of RZWQM using a six-year field study. *Agricultural Water Management* 132, 10– 22. DOI 10.1016/j.agwat.2013.09.009.
- MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A. 1996. Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. In *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrology*, p. 9-58. IAEA-TECDOC-910. International Atomic Energy Agency. Wien.
- MEA, 2005. Millennium ecosystem assessment. *Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis*. Island Press, Washington, DC.
- MESNAGE R., RENNEY G., SÉRALINI G.E., et al. 2017. Multiomics reveal non-alcoholic fatty liver disease in rats following chronic exposure to an ultra-low dose of Roundup herbicide. *Sci Rep* 2017;7:39328. <https://www.nature.com/articles/srep39328.pdf>

- MCGRATH, G.S., HINZ, C., SIVAPALAN, M., DRESSEL, J., PÜTZ, T., VERECKEN, H., 2010. Identifying a rainfall event threshold triggering herbicide leaching by preferential flow. *Water Resour. Res.* 46 (2), W02513. doi:10.1029/2008WR007506
- NATHAN, R.J., MCMAHON, T.A. 1990. Evaluation of automated techniques for base flow and recession analysis. *Water Resources Research*, 26 (7), 1465–1473.
- OUYANG, W. et al. 2016. Optimization of typical diffuse herbicide pollution control by soil amendment configurations under four levels of rainfall intensities. *Journal of Environmental Management* 175, p. 1-8.
- PELIKÁN V. et al. 1988. Hydrogeology measurements (In Czech.) SNTL/ALFA, Prague.
- PELIKÁN. L., HERBER, V. 2011. An application of stream thermometry in small drainage basins. *Moravian geographical reports*, 19 (3): 29-35.
- PENNA, D., STENNI, B., ŠANDA, M., WREDE, S., BOGAARD, T.A., GOBBI, A., BORGA, M., FISCHER, B.M.C., BONAZZA, M., CHÁROVÁ, Z. 2010. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic analysis, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 14, 1551–1566, doi:10.5194/hess-14-1551-2010, 2010.
- PETERS, K. et al. 2013. Review on the effects of toxicants on freshwater ecosystem functions. *Environ Pollut.* 180, p. 324–9. DOI 10.1016/j.envpol.2013.05.025.
- REID, D.K.; BALL, B.; ZHANG, T.Q. 2012. Accounting for the Risks of Phosphorus Losses through Tile Drains in a Phosphorus Index. *J Environ Qual*, 41: 1720 – 1729.
- SENEFF, S. 2015. Is glyphosate the toxic chemicals that's making us all sick?, MIT CSAIL, Presentation on May 2, 2015.
- SHANLEY, J. B., PETERS, N. E. 1988. Preliminary observations of streamflow generation during storms in a forested piedmont watershed using temperature as a tracer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 3: 349-365.
- SZŐCS, E. et al. 2017. Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51 (13), pp 7378–7385. DOI: 10.1021/acs.est.7b00933.
- SZÚ, 2015. Metodické doporučení SZÚ – Národního referenčního centra pro pitnou vodu pro hodnocení relevantnosti metabolitů pesticidů v pitné vodě, SZÚ-2466/2014, ze dne 9.7.2014, doplněné 31.3.2015
- SANDIN, M., PIIKKI, K., JARVIS, N., LARSBO, M., BISHOP, K., KREUGER, J. 2018. Spatial and temporal patterns of pesticide concentrations in streamflow, drainage and runoff in a small Swedish agricultural catchment. *Science of the Total Environment*, 610-611, 623-634. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.068.
- ŠANDA, M., KULASOVÁ, A., CÍSLEROVÁ, M. 2009. Hydrological processes in the subsurface investigated by water isotopes and silica. *Soil and Water Research* 4 (SPECIAL ISSUE 2): 83-92.
- ŠVIHLA, V. et al. 1992. Výzkumný objekt Ovesná Lhota. Monografie. VÚMOP Praha, 156 s.
- TANG, T. et al. 2017. Hysteresis and parent-metabolite analyses unravel characteristic pesticide transport mechanisms in a mixed land use catchment. *Water Research* 124, p. 663-672. DOI 10.1016/j.watres.2017.08.016.
- UHLENBROOK, S., HOEG, S. 2003. Quantifying uncertainties in tracer-based hydrograph a case study for two-, three- and fivecomponent hydrograph separations in a mountainous catchment. *Hydrological Processes* 17: 431–453. doi: 10.1002/hyp.1134.
- ULÉN, B. et al. 2014. Spatial variation in herbicide leaching from a marine clay soil via subsurface drains. *Pest Management Science*, Volume 70, Issue 3; p. 405–414 . DOI: 10.1002/ps.3574.
- US EPA, 2015. Guidance to Calculate Representative Half-life Values and Characterizing Pesticide Degradation. <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/guidance-calculate-representative-half-life-values> [navštíveno 30.11.2017]

VAŠKŮ, Z. 2011. Zlo zvané meliorace. Vesmír 90, č. 7-8, 2011.

WESTHOFF, M. C., SAVENIJE, H. H. G., LUXEMBURG, W. M. J., STELLING, G. S., VAN DE GIESEN, N. C., SELKER, J. S., PFISTER, L., UHLENBROOK, S. 2007. A distributed stream temperature model using high resolution temperature observations. Hydrological Earth System Sciences, 11: 1469-1480.

ZAJÍČEK, A., KVÍTEK, T., KAPLICKÁ, M. 2009. Teplota drenážní vody jako indikátor formování odtoku. Vodní Hospodářství, 59 (9): 372 – 376.

ZAJÍČEK, A., KVÍTEK, T., KAPLICKÁ, M., DOLEŽAL, F., KULHAVÝ, Z., BYSTRICKÝ, V., ŽLÁBEK, P. 2011. Drainage water temperature as a basis for verifying drainage runoff composition on slopes. Hydrol Process 25:3204-3215. DOI: 10.1002/hyp.8039.

ZAJÍČEK A., POMIJE T., KVÍTEK T. 2016. Event water detection in tile drainage runoff using stable isotopes and a water temperature in small agricultural catchment in Bohemian-Moravian Highlands, Czech Republic. Environmental earth sciences: 75:1-13. DOI 10.1007/s12665-016-5561-1.

## VII) Seznam publikací, které předcházejí metodice

DOBIÁŠ, J., KOŽELUH, M., ZAJÍČEK, A., FUČÍK, P. LIŠKA, M. 2017. Dynamika vyplavování pesticidních látek v povodí Čechtického potoka. In Sborník: Kosour, D. Vodní nádrže 2017. ISBN 978-80-905368-5-2.

LIŠKA, M., FUČÍK, P., DOBIÁŠ, J., WILDOVÁ, P., KOŽELUH, M., VÁLEK, J., SOUKUPOVÁ, K., ZAJÍČEK, A. 2015. Problematika výskytu pesticidních látek v povrchových vodách v povodí vybraných vodárenských zdrojů. Vodní hospodářství 65(1):1-5. ISSN 1211-0760.

ZAJÍČEK, A., FUČÍK, P. 2015. Rezidua pesticidů v drenážních vodách – zahraniční zkušenosti a první výsledky v České republice. Rostlinolékař 6 (2015): 32-35. ISSN 1211-3565.

ZAJÍČEK, A., FUČÍK, P., KAPLICKÁ, M., MAXOVÁ, J. 2017. Vyplavování pesticidních látek zemědělskou drenáží. Rostlinolékař 4 (2017), 24 – 28. ISSN 1211-3565.

ZAJÍČEK, A., FUČÍK, P., MAXOVÁ, J., KAPLICKÁ, M. 2017. Rezidua pesticidů v drenážních vodách – limity, koncentrace, principy vyplavování. Agromanuál 9(12), 58 – 61. ISSN 1801-7673

## Souhrn

Metodika přináší podklady pro nastavení, provoz a hodnocení monitoringu dynamiky pesticidů ve vodách drenáží a drobných vodních toků v zemědělsky využívaných povodích krystalinika České republiky. Představené postupy vycházejí jednak z rešerše zahraničních zdrojů a zejména z výsledků a zkušeností, získaných během čtyřletého výzkumného projektu, realizovaného na čtyřech malých odvodněných zemědělských povodích v ČR. V rámci tohoto projektu byly sledovány faktory, ovlivňující vyplavování pesticidů a jejich metabolitů do půdních, drenážních a povrchových vod, během vegetačních i nevegetačních fází roku. Byly použity metody kontinuálního měření počasí a průtoků vod, separace složek odtoku přirozenými izotopy kyslíku a deuteria a teplot vod a byly realizovány průtokově a/nebo časově proporcionální odběry vzorků vod pomocí automatických (ISCO, aj.) či pasivních vzorkovačů (POCIS, SPMD). Prostřednictvím těchto postupů a detailního popisu přírodních podmínek a procesů ve vazbě na zemědělský způsob využití území je podrobně vysvětlena dynamika koncentrací a látkových odnosů vybraných pesticidních látek, v souvislosti s dávkami a načasováním jejich aplikace a druhy a fázemi zemědělských plodin. Metodika představuje vhodná zařízení a objekty pro kontinuální (epizodní) monitoring drenáží a drobných vodních toků a uvádí postupy pro jejich použití. V rámci řešeného projektu bylo zjištěno, že mateřské látky většiny pesticidů se ve vodách drobných vodních toků a v drenážních vodách objevují téměř výhradně během srážko-odtokových epizod, vyvolaných deštěm i relativně mírné intenzity, a to cca do 60 dnů po aplikaci pesticidu, zejména ve vazbě na hydrologickou konektivitu ošetřených půdních bloků s drenáží či vodním tokem. Uvedené způsoby monitoringu jsou tudíž doporučeny pro zpřesnění poznání o osudu, popř. bilanci aplikovaných pesticidů z pohledu jejich vyplavování do vod během různých hydrologických situací.

## Citace

FUČÍK, P., ZAJÍČEK, A., LIŠKA, M., DOBIÁŠ, J., KOŽELUH, M., DUFFKOVÁ, R., KAPLICKÁ, M., VÁLEK, J., MAXOVÁ, J. 2017. Metodický postup pro monitoring dynamiky pesticidů v zemědělských drenážích a drobných vodních tocích. Certifikovaná metodika. 100 s. ISBN 978-80-87361-78-8.

## English abstract

This methodology introduces the approaches for advanced monitoring of pesticides in soil water, tile drainage and small water courses of agricultural headwaters together with an overview of appropriate monitoring / sampling devices, their use and data assessment. The principles of monitoring are based both on literature survey and on findings, gained during a 4-year research project, conducted in four small rural catchments in Czechia, with tile drainage located in slopes. During this project, continuous monitoring of weather and discharge was applied along with flow proportional / episodic sampling of pesticides in tile drainage and surface waters to capture pesticide concentration and load dynamics. Further, runoff separation techniques using  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  stable isotopes and drainage water temperature were employed to describe the associated causal factors. It was revealed that leaching of pesticide metabolites was mainly associated with slow baseflow and shallow interflow. On the contrary, the delivery of parental compounds from soil to drainage and surface waters happened solely during rainfall-runoff events (even of a low intensity) occurring shortly after spraying (up to ca 60 days), and the presence of event (new) water in the runoff. It is therefore recommended to incorporate drainage hydrology and flow-triggered sampling into monitoring programmes of larger catchments, to be used as a basis for setting the environment-conservation oriented farming or mitigation measures and policy.

This study was supported by research project no. TA04021527, funded by Technology Agency of the Czech Republic.

## Citation

FUČÍK, P., ZAJÍČEK, A., LIŠKA, M., DOBIÁŠ J., KOŽELUH M., DUFFKOVÁ R., KAPLICKÁ M., VÁLEK J., MAXOVÁ J. 2017. Principles for advanced monitoring of pesticides in tile drainage and small water courses. A certified methodology. 100 p. ISBN 978-80-87361-78-8.

## Seznam zkratk

ČR	Česká republika
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí (Environmental Protection Agency)
ES	Evropské společenství
ESI+	Režim pozitivní ionizace elektrosprejem
ESI-	Režim negativní ionizace elektrosprejem
Kd	Rozdělovací koeficient pevná fáze-voda
K <sub>oc</sub>	Rozdělovací koeficient na organický uhlík
K <sub>ow</sub>	Rozdělovací koeficient oktanol-voda
LC-MS/MS	Kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí na principu trojitého kvadrupólu
MS	hmotnostní spektrometr (Mass Spectrometer)
MZd	Ministerstvo zdravotnictví ČR
MZe	Ministerstvo zemědělství ČR
MŽP	Ministerstvo životního prostředí ČR
NAP	Národní akční plán pro pesticidy
NV	nařízení vlády
pH	vodíkový exponent
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampler
SOE	Srážko-odtoková epizoda
SPMD	Semi-Permeable Membrane Device
SZÚ	Státní zdravotní ústav
TTP	trvalý travní porost

## Seznam grafů

Graf 1a, 1b, 1c, 1d. Průběh koncentrací pesticidních látek na dlouhodobě sledovaných profilech v letech 2014–2017

Graf 2. Srážko – odtoková epizoda na profilu KL (Dehtáře), s významným podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a ředěním koncentrací metabolitů

Graf 3. Srážko – odtoková epizoda na profilu KP (Dehtáře), bez podílu „nové vody“ v drenážním odtoku a růstem koncentrací metabolitů

Graf 4. Srážko – odtoková epizoda na profilu KP (Dehtáře), s podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a růstem koncentrací mateřských látek

Graf 5. Srážko – odtoková epizoda na profilu Š2 (Černičí), s podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a růstem koncentrací mateřských látek

Graf 6. Srážko – odtoková epizoda na profilu VP 2 (Vepříkov), s velkým podílem „nové vody“ v drenážním odtoku a extrémními koncentracemi mateřských látek

Graf 7. Odnoš mateřských látek a metabolitů v průběhu vegetační sezony 2017.

Graf 8. Srážko-odtoková epizoda na profilu P1 (Černičí); 3.-5.5.2016

Graf 9. Srážko-odtoková epizoda na profilu P1 (Černičí)

Graf 10. Průměrné průtoky na Čechtickém potoce v profilu Leský Mlýn v roce 2015 - 2017. Jednotlivé hodnoty představují průměrný průtok (l/s) v průběhu odběru dílčích kontinuálních vzorků vzorkovačem ISCO.

Graf 11. Látková bilance všech měřených pesticidních látek v Čechtickém potoce na profilu Leský Mlýn v období od 1.4. do 30.11.2016.

Graf 12. Látková bilance všech měřených pesticidních látek v Čechtickém potoce na profilu Leský Mlýn v období od 1.3. do 30.9.2017.

Graf 13. Ukázka zachycení srážko-odtokové hydrologické události pro výběr vzorků k analýze

## Seznam obrázků

Obr. 1. Schematizované složky odtoku z povodí (Hubačiková, 2002)

Obr. 2. Schéma přítomnosti stabilních izotopů ve vodách.

Obr. 3. Sezónní fluktuace koncentrací  $^{18}\text{O}$  ve srážkách a v drenáži (P6)

Obr. 4. Přehledná mapa experimentálních lokalit.

Obr. 5. Přehledná mapa experimentální lokality Košetice

Obr. 6. Přehledná mapa povodí Čechtického potoka. Leský mlýn je měrný profil s č. 700.

Obr. 7. Maloplošný drenážní plastový lyzimetr se skleněnou sběrnou nádobou pro odběr pesticidů (vlevo) a pomůcky pro odběr lyzimetrických vod v terénu (vpravo)

Obr. 8. Sukční kelímek s vaku-pumpičkou (vlevo) a pohled na sukční kelímky instalované na pokusné lokalitě (vpravo)

Obr. 9. Příklady měrných přelivů v drenážních šachticích (nahore), měrný přeliv na závěrovém profilu P1 Černičí (vlevo dole) a telemetrická stanice Fiedler – Mágr 4016 (vpravo dole)

Obr. 10. Automatický vzorkovač ISCO (vlevo) využívaný na většině pokusných lokalit a sestava vzorkovačů Morava (vpravo) používaná pro vzorkování závěrových profilů sledovaných drenážních skupin na lokalitě Dehtáře.

Obr. 11. Automatický vzorkovač srážek (patent VÚMOP, v.v.i.)

Obr. 12. Pasivní vzorkovač POCIS v ochranné kleci (vlevo), pasivního vzorkovač SPMD (vpravo)

Obr. 13. Pohled na pokusnou lokalitu Dehtáře

Obr. 14. Povodí Černičí – drenážní skupina Š2 v průběhu jarního tání

Obr. 15. Pokusná lokalita Vepříkov krátce po srážko-odtokové epizodě v červnu 2016

Obr. 16. Automatická vzorkovací stanice – Leský mlýn

Obr. 17. Mobilní technologický domek – rozměry a charakteristika

Obr. 18. Základní technologické schéma vzorkovací stanice

Obr. 19. Části vzorkovače ISCO, datalogger, čidla a umístění

## **Seznam tabulek**

Tab. 1. Přehled některých výhod a nevýhod jednotlivých způsobů monitoringu pesticidů ve vodách (upraveno dle Bundschuh et al. 2014)

Tab. 2. Přehled plodin, aplikovaných látek a jejich dávek na pokusné lokalitě Dehtáře

Tab. 3. Přehled plodin, aplikovaných látek a jejich dávek na pokusné lokalitě Košetice

Tab. 4. Přehled plodin, aplikovaných látek a jejich dávek na pokusné lokalitě Vepříkov

Tab. 5. Přehled významných pesticidních látek v půdních vodách na lokalitě Dehtáře

Tab. 6. Přehled významných pesticidních látek v půdních vodách na lokalitě Košetice

Tab. 7. Přehled významných pesticidních látek v půdních vodách na lokalitě Vepříkov

Tab. 8. Nejvýznamnější pesticidní látky zjištěné v drenážních vodách pokusného povodí Dehtáře

Tab. 9. Nejvýznamnější pesticidní látky zjištěné v drenážních vodách pokusného povodí Černičí

Tab. 10. Přehled identifikovaných srážkoodtokových epizod v roce 2017 na profilu VP 2

Tab. 11. Porovnání celkového odnosu během vegetační sezony roku 2017 a během srážkoodtokových epizod z mikropovodí drenážní skupiny VP 2

## **Prohlášení předkladatelů metodiky**

Předkladatelé metodiky prohlašují, že zpracovaná metodika nezasahuje do práv jiných osob z průmyslového nebo jiného duševního vlastnictví.

Předkladatelé metodiky souhlasí s uveřejněním metodiky na webových stránkách Ministerstva zemědělství.

Název	Metodický postup pro monitoring dynamiky pesticidů v zemědělských drenážích a drobných vodních tocích
Autoři	Petr Fučík, Antonín Zajíček a kolektiv
Vydal	Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v.v.i. a Povodí Vltavy, státní podnik
Vydání	první vydání, 12/2017
Počet stran	100
Náklad	100 výtisků
Tisk	powerprint s.r.o., Brandejsovo nám. 1219, Praha 6 - Suchdol

ISBN 978-80-87361-78-8

