

Výskyt pesticidních látek v řece Punkvě

TAĀANA HALEŠOVÁ, JANA KONEČNÁ, MARTA VÁCLAVÍKOVÁ, PETR KARÁSEK, EVA NOVÁKOVÁ

Příspěvek prošel lektorským řízením. Tento článek byl přijat k publikaci a prošel úplným peer review, ale neprošel procesem kopírování, sazby, stránkování a korektur, což může vést k rozdílům mezi touto verzí a verzí pro tištěný časopis VTEI. Citujte prosím tento článek jako DOI: 10.46555/VTEI.2021.12.001

Klíčová slova: Moravský kras – jakost vody – povrchová a podzemní voda – triaziny – azoly

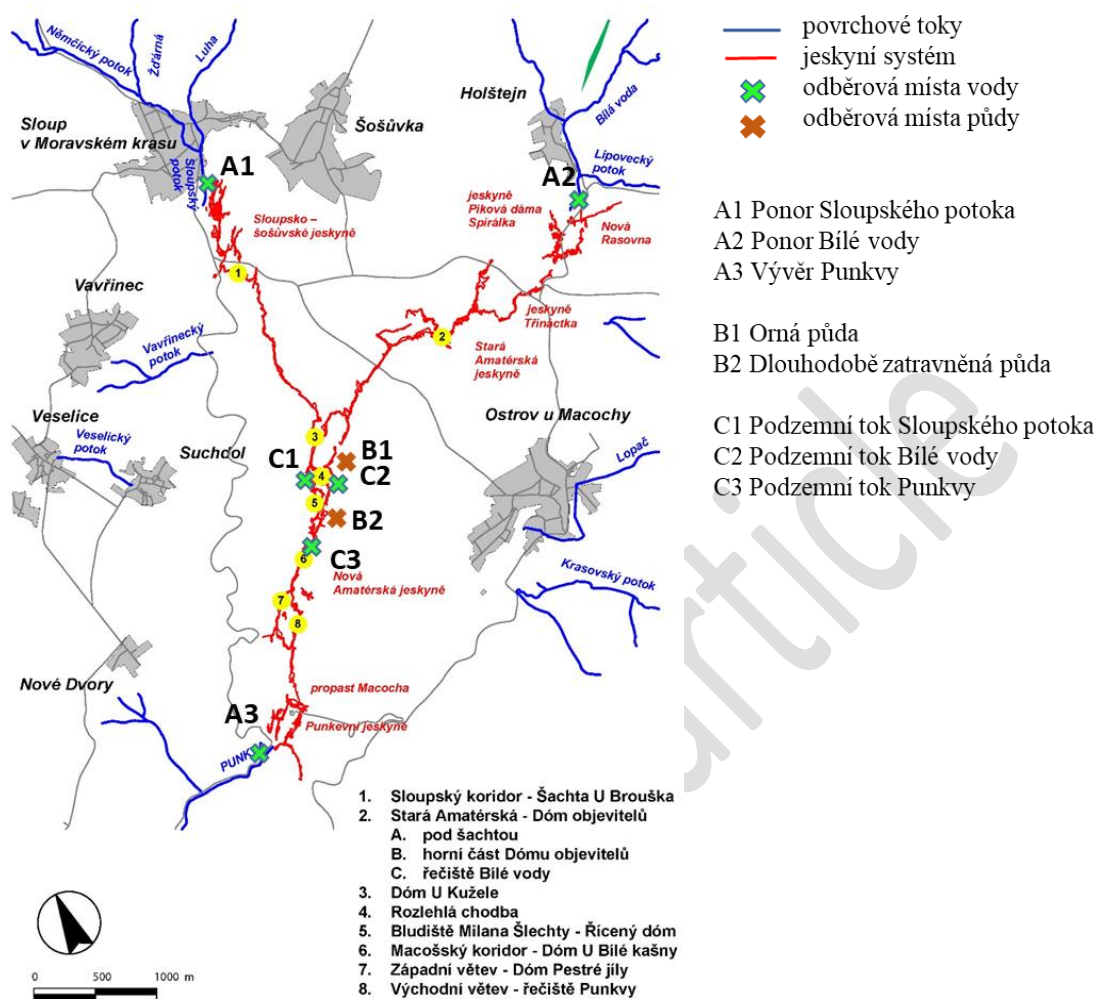
SOUHRN

Moravský kras je nejrozsáhlejším a nejvíce zkrasovělým územím České republiky a jako takový patří mezi chráněné krajinné oblasti (CHKO). Krasová oblast zaujímá pruh devonských vápenců severně od Brna. Severní část Moravského krasu je odvodňována řekou Punkvou a jejími zdrojnicemi. Nachází se zde jeskynní systém Amatérské jeskyně, který s navazujícími jeskyněmi měří více než 40 km, což jej řadí k nejrozsáhlejším jeskynním systémům ve střední Evropě.

Navzdory přísným ochranným opatřením, jež platí na územích CHKO, byla v nedávné době v řece Punkvě a jejím povodí odhalena přítomnost znečišťujících a potenciálně rizikových látek. Zdroje tohoto znečištění se vyskytují jednak přímo na území CHKO Moravský kras, jednak v jeho povodí, a souvisejí s antropogenními aktivitami a využíváním krajiny. Článek je zaměřen na výskyt pesticidů, zejména pak triazinových a azolových pesticidů a jejich polárních metabolitů. V roce 2020 byl na sledované lokalitě nalezen nový významný kontaminant, společný relevantní metabolit azolových pesticidů, 1,2,4-triazol. Tyto látky mohou mít fatální účinky nejen na endemické organismy, jež v Moravském krasu žijí, ale mohou také ohrozit lidské zdraví, jelikož zdejší podzemní vody jsou využívány jako zdroj pitné vody. Díky provedeným studiím se podařilo rozšířit ochranné zóny okolo jeskynního systému, a snížit tak negativní dopady zemědělské činnosti na zájmovém území.

ÚVOD

Moravský kras (MK) je rozlohou přes 92 km² největším a nejvýznamnějším krasovým územím v České republice. Každý kras představuje extrémně křehký ekosystém, který je vysoce citlivý na zásahy lidské činnosti a je jimi snadno ovlivňován, neboť vzhledem ke specifickým pedologickým a geologickým podmínkám dochází ke zrychlenému transportu živin a kontaminantů z půdy do podzemních vod [1]. Jedním z možných zdrojů znečištění krasových podzemních vod je zemědělská činnost [2]. Agrochemikálie, jako jsou pesticidy, mohou být transportovány z míst jejich přímé aplikace do zdejších potoků, řek a následně do podzemních vod v jeskyních. Tyto látky jsou fatálně nebezpečné nejen pro mikroflóru a mikrofaunu, ale negativně ovlivňují i aktivitu a kondici vyšších živočichů [3]. Pro člověka jsou některé pesticidy karcinogenní, jiné mohou vyvolávat závažné zdravotní komplikace zahrnující metabolické poruchy, neurologické poruchy a alergické reakce [4].



Obr. 1. Mapa Moravského krasu se zakreslenými odběrovými místy (zdroj Správa jeskyní ČR)
 Fig. 1. Map of the Moravian Karst and monitored places (source Cave administration CR)

Punkva je ponorná řeka v Moravském krasu a v České republice jde o nejdelší podzemní vodní tok. Protéká dnem propasti Macocha a soustavou Punkevních jeskyní, které spoluvytvářela. Punkva vzniká soutokem mnoha ponorných zdrojnic, jež protékají územím vápenců od severu a východu k jihu. Převážně jsou to spojené vody hořštejské Bílé vody a Sloupského potoka, které se setkávají v labyrintu Amatérské jeskyně (obr. 1).

Vzhledem k tomu, že CHKO jsou obecně považovány za lokality prosté jakýchkoli cizorodých látek, nebyla v minulosti monitoringu pesticidů v Moravském krasu věnována pozornost. Kotyzová a Halešová [5] nicméně kontaminaci vod v dané oblasti těmito sloučeninami, ale i jinými xenobiotiky, potvrdily. Přestože nalezené koncentrace reziduí pesticidních látek nebyly natolik vysoké, aby svou toxicitou představovaly akutní nebezpečí pro vodní živočichy, jejich dlouhodobá akumulace, rostoucí rozsah používaných látek a vznik známých i neznámých metabolitů mateřských sloučenin by mohly mít za následek negativní dopady na necílové organismy a celý krasový ekosystém.

Cílem této studie bylo posoudit rozsah kontaminace řeky Punkvy ležící v Moravském krasu triazinovými a azolovými pesticidy.

MATERIÁL A METODIKA

Pro účely této studie byly v letech 2018 až 2020, v sezonním období od dubna do prosince, v pravidelném měsíčním intervalu, vždy druhý týden v měsíci, odebrány vzorky vod a půdy. Povrchové vzorky, tj. vzorky povrchové vody a půdy, byly odebrány vždy ve čtvrtek a podpovrchové vzorky, tj. voda

podzemních vodních toků v jeskyních, následující den, tedy v pátek. Vzorky vod byly brány jako bodové vzorky. Vzorky půd byly připraveny jako směsný vzorek z každého místa, odběr byl proveden za pomoci půdní sondy z hloubky cca 30 cm. Odběry všech vzorků jsou akreditovány podle ČSN EN ISO/IEC 17025 [6].

Jak Punkva, tak Bílá voda a Sloupský potok, jejichž soutokem Punkva vzniká, patří mezi ponorné vodní toky. Vzorky vod byly tedy odebírány ze tří toků, a to jak z povrchového úseku (*obr. 1* – odběrová místa A1, A2 a A3), tak z podzemního úseku (*obr. 1* – odběrová místa v Amatérské jeskyni C1, C2 a C3) daného toku. Půdní vzorky byly odebírány na povrchu nad podzemním tokem vznikající řeky Punkvy (*obr. 1* – odběrová místa B1 a B2). Odběrové místo B1 se nacházelo v místě, kde byla v letech 2018 a 2019 povolena aplikace vybraných přípravků na ochranu rostlin (POR), odběrové místo B2 v místě, které bylo od roku 1998 trvale zatravněno. Všechna odběrová místa jsou sumarizována v *tab. 1*.

Tab. 1. Označení a popis odběrových míst

Typ vzorku	Odběrové místo	
	Popis	Označení
Povrchové toky	Ponor Sloupského potoka	A1
	Ponor Bílé vody	A2
	Vývěr Punkvy	A3
Půdy	Nad vznikajícím podzemním tokem Punkvy – orná půda	B1
	Nad vznikajícím podzemním tokem Punkvy – zatravněno	B2
Podzemní toky	Podzemní tok Sloupského potoka	C1
	Podzemní tok Bílé vody	C2
	Podzemní tok Punkvy	C3

Ve vzorcích vod byl zkoumán výskyt téměř 400 pesticidních látek, ve vzorcích půdy přibližně 200 pesticidních látek. Pesticidní látky byly analyzovány na základě akreditovaných metod za využití citlivé a selektivní techniky LC-MS v laboratoři ALS Česká republika v Praze. Aplikované analytické metody jsou akreditovány podle ČSN EN ISO/IEC 17025 [6]. Trvalý trend vykazovaly triazinové a azolové pesticidy a jejich polární metabolity, proto jim byla následně věnována hlavní pozornost (*tab. 2*). Ostatní pesticidní látky se objevovaly v testovaných vzorcích spíše v důsledku sezonní aplikace POR a v dalším odběru již nebyly přítomny.

Tab. 2. Mateřské účinné látky ze skupiny azolových a triazinových pesticidů a jejich metabolity sledované v rámci studie

Skupina pesticidů	Mateřská látka	Metabolit
Azolové	Epoxikonazol	1,2,4-triazol
	Cyprokonazol	
	Tebukonazol	
	Propikonazol	
Triazinové	Atrazin	Atrazin-2-hydroxy
		Atrazin-desethyl
		Atrazin-desisopropyl
		Atrazin-desethyl desisopropyl
	Hexazinon	
	Metamitron	
	Terbuthylazin	Terbuthylazin-desethyl
		Terbuthylazin-desethyl-2-hydroxy
		Terbuthylazin-hydroxy
	Terbutryn	
Simazin	Simazin-2-hydroxy	

VÝSLEDKY A DISKUZE

Ve většině testovaných vzorků vod byly detekovány triazinové herbicidy a azolové fungicidy a jejich polární metabolity. Z triazinových pesticidů byly nejčastěji zastoupeny metabolity terbuthylazinu a atrazinu (*obr. 2*). Stojí za povšimnutí, že v žádném z testovaných půdních vzorků nebyla detekována mateřská účinná

látka atrazin ani terbuthylazin a pouze ve vzorku zemědělsky obhospodařované půdy B1 byly významněji zastoupeny metabolity atrazinu, především pak atrazin-2-hydroxy. Zakázaný atrazin se vyskytoval ve vzorcích povrchových a hlavně podzemních vod. Používání atrazinu je zakázáno od roku 2005 [7]. Přítomnost této perzistentní účinné látky, stejně jako účinné látky simazin a následně jejich degradačních produktů (*obr. 2*), se vysvětluje jako důsledek aplikace POR s účinnou látkou terbuthylazin, jelikož atrazin i simazin jsou nečistoty, jež vznikají při jeho výrobě. Další příčinou může být aplikace nelegálních ochranných prostředků [8]. Maxima sumy triazinových pesticidních látek ve vzorcích povrchové vody Sloupský potok a Bílá voda za období 2018–2020 nepřesáhla koncentraci 0,1 µg/l, v průměru za celé období byla jejich suma cca 0,05 µg/l. Hlavní kontaminanty povrchové vody obou přítoků Punkvy byly metabolity terbuthylazinu (terbuthylazin-desethyl) a atrazinu (atrazin-desethyl a atrazin-desethyl desisopropyl). Ve Sloupském potoku byla v roce 2018 opakovaně detekována také rezidua mateřských účinných látek terbutryn, terbuthylazin a atrazin, stejně tak v Bílé vodě byl zaznamenán občasný výskyt terbuthylazinu a atrazinu. Kontaminanty obou povrchových toků se promítají do výskytu pesticidních triazinových látek v řece Punkvě, kde byla jejich suma také maximálně 0,1 µg/l a průměrná suma pesticidů za celé období cca 0,05 µg/l. Rozdíl je však v tom, že po ponoru obou přítoků do podzemí dochází za tamních podmínek (celoroční nízká teplota, tma a jiné organismy) k pokračování rozkladu dříve na povrchu vzniklých metabolitů, jež už do podzemí přitekly. Avšak pokud se do podzemí dostanou v krasovém podloží mateřské účinné látky jako např. atrazin, pak jejich následný rozklad v podzemí probíhá velmi pomalu a dochází k jejich akumulaci a postupnému transportu do řeky Punkvy, kde jsou koncentrace vyšší a zátěž dlouhodobá.

Ačkoli problém s triazinovými pesticidy se zdá být eliminován, během studie bylo objeveno nové potenciální riziko, na které se autoři studie snažili zaměřit. Kromě triazinových pesticidů se k ošetření rostlin hojně používají také azolové fungicidy. Azolové pesticidy (tebukonazol, propikonazol, cyprokonazol a další) jsou biologicky rozložitelné rostlinami i půdními mikroorganismy a právě tyto organismy v půdní matrici degradují mateřské účinné látky na jejich společný metabolit 1,2,4-triazol (124-TRZ), který je velmi polární, mobilní v půdě, a tedy potenciální kontaminant vod. 124-TRZ je toxikologicky relevantní metabolit azolových pesticidů, což znamená, že podle legislativy by měl být jeho výskyt sledován a koncentrace v pitné vodě nesmí překročit limit pro každý jednotlivý pesticid/relevantní metabolit 0,1 µg/l. Na rozdíl od mateřských látek je 124-TRZ v životním prostředí poměrně stabilní, zejména pak dostane-li se do podzemní vody, kde je rychlost degradace vlivem podmínek zpomalena. Jeho DT50 je více než 300 dní, zejména ve vodě podzemní [9]. Přestože je 124-TRZ klasifikován jako relevantní metabolit, je docela překvapivé, že stále není rutinně kontrolován a není k dispozici dostatek dat a informací o této sloučenině, což je ale způsobeno obtížností jeho stanovení [9, 10]. Fisher et al. [11] potvrdili jeho široký výskyt v podzemních vodách v souvislosti s intenzivním zemědělským využíváním půdy.

Výsledky analýz azolových pesticidů jsou shrnuty na *obr. 3*. Je zřejmé, že vzorek zemědělsky obhospodařované půdy B1 odebrané v Moravském krasu byl pozitivní právě na aplikované účinné látky tebukonazol, propikonazol a epoxykonazol, zatímco vzorky povrchových a podzemních vod byly – až na některé výjimky – na tyto sloučeniny negativní. Tyto výsledky potvrzují, že mateřské azolové účinné látky jsou poměrně brzy degradovány půdními mikroorganismy, a do vodního a environmentálního systému tak nejsou transportovány [12]. Skutečnost, že mateřské účinné látky azolových pesticidů jsou aplikovány na půdu v hojném množství, a přitom jejich rezidua ve vodě nejsou detekována, přispěla v roce 2020 k potřebě validace analýzy a následnému sledování metabolitu 124-triazol ve vodách. Cílem je zaměřit se včas na analýzu metabolitu, aby se do budoucna předešlo problémům s překračováním jeho hygienického limitu pro pitnou vodu, tak jako je tomu např. s metabolity triazinových nebo chloracetanilidových herbicidů na některých územích ČR (acetochlor, alachlor, atrazin, terbuthylazin) (např. [13]).

Výsledky získané během této studie potvrdily naše předpoklady, že vzorky vody neobsahují mateřské azolové pesticidy, zatímco jejich společný relevantní metabolit 124-TRZ je již přítomen v jakémkoli druhu vody (*obr. 3*), a to v poměrně vysokých koncentracích. Koncentrace 124-TRZ sice ani v podzemních vodách nepřekročila doporučený limit pro pitné vody (0,1 µg/l), avšak je alarmující, že všechny vzorky testované v rámci této studie od roku 2020 byly na tento relevantní metabolit pozitivní. Kontinuální a systematické monitorování této sloučeniny by mělo být globálně organizováno, aby se zabránilo nežádoucí akumulaci v prostředí a následně problémům s eliminací.

ZÁVĚR

Podle výše uvedených výsledků lze usoudit, že triazinové a azolové pesticidy a především jejich polární metabolity představují běžné a hojné kontaminanty vodního systému v Moravském krasu. Obě skupiny mají svá specifika. Přestože aplikace triazinových pesticidů našťástí spíše klesá, jejich metabolity jsou ve vzorcích vody stále do určité míry přítomny. Kontinuální dekontaminace a úplné odstranění jejich

zbytků z prostředí by mělo zůstat prioritou. Na druhé straně se stále objevují další neprobádané a neznámé sloučeniny a metabolity. V našem případě je 124-TRZ nový zajímavý relevantní metabolit, který byl prokázán v roce 2020 ve všech testovaných vzorcích povrchových a podzemních vod, i když mateřské azolové pesticidy chyběly. O této sloučenině není mnoho známo, proto by mělo být podporováno globální a státní monitorování.

Vyhodnocení výsledků monitorovacích studií provedených v letech 2019 a 2020 vedlo k úpravě zón v CHKO MK a změně zemědělských aktivit v blízkosti propadání a oblastí nad jeskyněmi [14]. Bylo realizováno cílené zatrávnění, jež výrazně zlepšilo kvalitu prosakující vody do jeskyní a dlouhodobě bude mít na lokalitu určitě další pozitivní dopady.

Poděkování

Príspevek byl vytvořen díky podpoře Ministerstva zemědělství ČR (v rámci projektů QK1910282 „Možnosti zmírnění dopadů extrémních srážkoodtokových jevů v malých povodích s ohledem na požadavky trvale udržitelného zemědělského hospodaření a produkce ryb“ a RO0218 „Dlouhodobá koncepce rozvoje výzkumné organizace (VÚMOP, v. v. i.) na období let 2018–2022“), podpoře Technologické agentury ČR (v rámci projektu TH03030178 „Nové metody hodnocení rizik přípravků na ochranu rostlin vůči necílovým půdním organismům: Hodnocení rizik zatížení půdního prostředí xenobiotiky na diverzitu“) a také ve spolupráci se Správou CHKO Moravský kras.

Literatura

- [1] HUANG, H., LIU, H., XIONG, S., ZENG, F., BU, J., ZHANG, B., LIU, W., ZHOU, H., QI, S., XU, L., CHEN, W. Rapid Transport of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Multimedia Environment from Karst Area. *Science of the Total Environment*. 2021, 775, 145698. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896972100766X>
- [2] ZAJÍČEK, A., FUČÍK, P., KAPLICKÁ, M., LIŠKA, M., MAXOVÁ, J., DOBIÁŠ, J. Pesticide Leaching by Agricultural Drainage in Sloping, Mid-Textured Soil Conditions – The Role of Runoff Components. *Water Science & Technology*. 2018, 77(7), s. 1879–1890.
- [3] SHARMA, A., KUMAR, V., SHAHZAD, B. et al. Worldwide Pesticide Usage and its Impacts on Ecosystem. *SN Applied Sciences*. 2019, 1, 1446. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>
- [4] RODRÍGUEZ, A., LÓPEZ, M., CASILLAS, A., LEÓN, J., BANIK, S. Impact of Pesticides in Karst Groundwater. Review of Recent Trends in Yucatan, Mexico. *Groundwater for Sustainable Development*. 2018, 7, s. 20–29. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352801X18300055>
- [5] KOTYZOVÁ, M., HALEŠOVÁ, T. Occurrence of Pesticides in Selected Localities of the Moravian Karst with an Impact on Drip Waters. *Protection of the Nature*. 2018, 73(1), s. 22–26.
- [6] ČSN EN ISO/IEC 17025:2018. *Všeobecné požadavky na kompetenci zkušebních a kalibračních laboratoří*.
- [7] HVĚZDOVÁ, M. et al. Currently and Recently Used Pesticides in Central European Arable Soils. *Science of the Total Environment*. 2018, 613–614 (2), s. 361–370.
- [8] CHEN, W., ZENG, F., LIU, W., BU, J., HU, G., XIE, S., YAO, H., ZHOU, H., QI, S., HUANG, H. Organochlorine Pesticides in Karst Koil: Levels, Distribution, and Source Diagnosis. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2021, 18(21), 11589. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph182111589>
- [9] HALEŠOVÁ, T., VÁCLAVÍKOVÁ, M., TOMEŠOVÁ, D., ERBAN, T. 1,2,4-triazole: (Un) known Relevant Metabolite in Water. *Water management*. 2021, 71(1), s. 4–7.
- [10] COWI. *Potential Sources of 1,2,4-triazole in Danish Groundwater*. Danish Environmental Protection Agency, 2019, 32 s. Dostupné z: https://mst.dk/media/210522/notat_potential-sources-of-124-triazole-in-danish-groundwater.pdf
- [11] FISHER, I., PHILLIPS, P., BAYRAKTAR, B., CHEN, S., McCARTHY, B., SANDSTROM, M. Pesticides and their Degradates in Groundwater Reflect Past Use and Current Management Strategies, Long Island, New York, USA. *Science of the Total Environment*. 2021, 752, 141895. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141895
- [12] CHEN, Z. F. et al. Typical Azole Biocides in Biosolid-Amended Soils and Plants Following Biosolid Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, 61(26), s. 6198–6206.

- [13] MOULISOVÁ, A., BENDA KOVSKÁ, L., KOŽÍŠEK, F., VAVROUŠ, A., JELIGOVÁ, H., KOTAL, F. Pesticidy a jejich metabolity v pitné vodě. Jaký je současný stav v České republice? *Vodní hospodářství*. 2018, 68(7), s. 4–10. Dostupné z: <https://vodnihospodarstvi.cz/pesticidy-a-%E2%80%AFjejich-metabolity-pitne-vode/>
- [14] KOTYZOVÁ, M., HALEŠOVÁ, T. Grassing of the 1st Zone in the Moravian Karst. *Protection of the Nature*. 2021, 76(1), s. 15–18.

Autoři

Ing. Taťána Halešová¹

tatana.halesova@alsglobal.com

ORCID: 0000-0002-3911-860X

Ing. Jana Konečná, Ph.D.²

konecna.jana@vumop.cz

ORCID: 0000-0002-7914-428X

Ing. Marta Václavíková, Ph.D.¹

marta.vaclavikova@alsglobal.com

ORCID: 0000-0001-8460-6218

Mgr. Petr Karásek²

karasek.petr@vumop.cz

ORCID: 0000-0002-0991-076X

Mgr. Eva Nováková²

novakova.eva@vumop.cz

ORCID: 0000-0002-1013-1659

¹ALS Czech Republic, Praha

²Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, Brno

Příspěvek prošel lektorským řízením.

DOI: 10.46555/VTEI.2021.12.001

OCCURRENCE OF PESTICIDE MATTERS IN THE PUNKVA RIVER

HALEŠOVÁ, T.¹; KONEČNÁ, J.²; VÁCLAVÍKOVÁ, M.¹; KARÁSEK, P.²; NOVÁKOVÁ, E.²

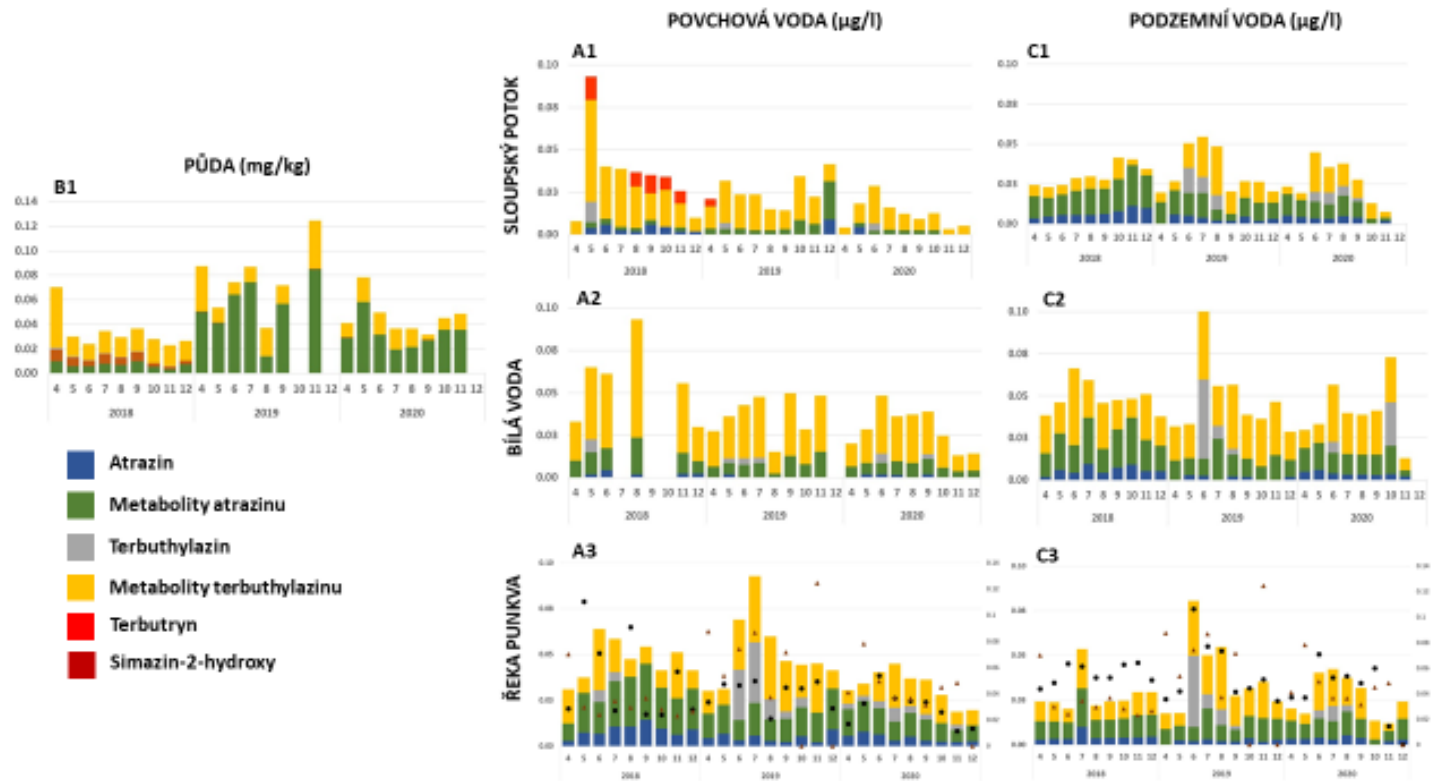
¹ALS Czech Republic, Praha

² Research Institute for Soil and Water Conservation, Brno

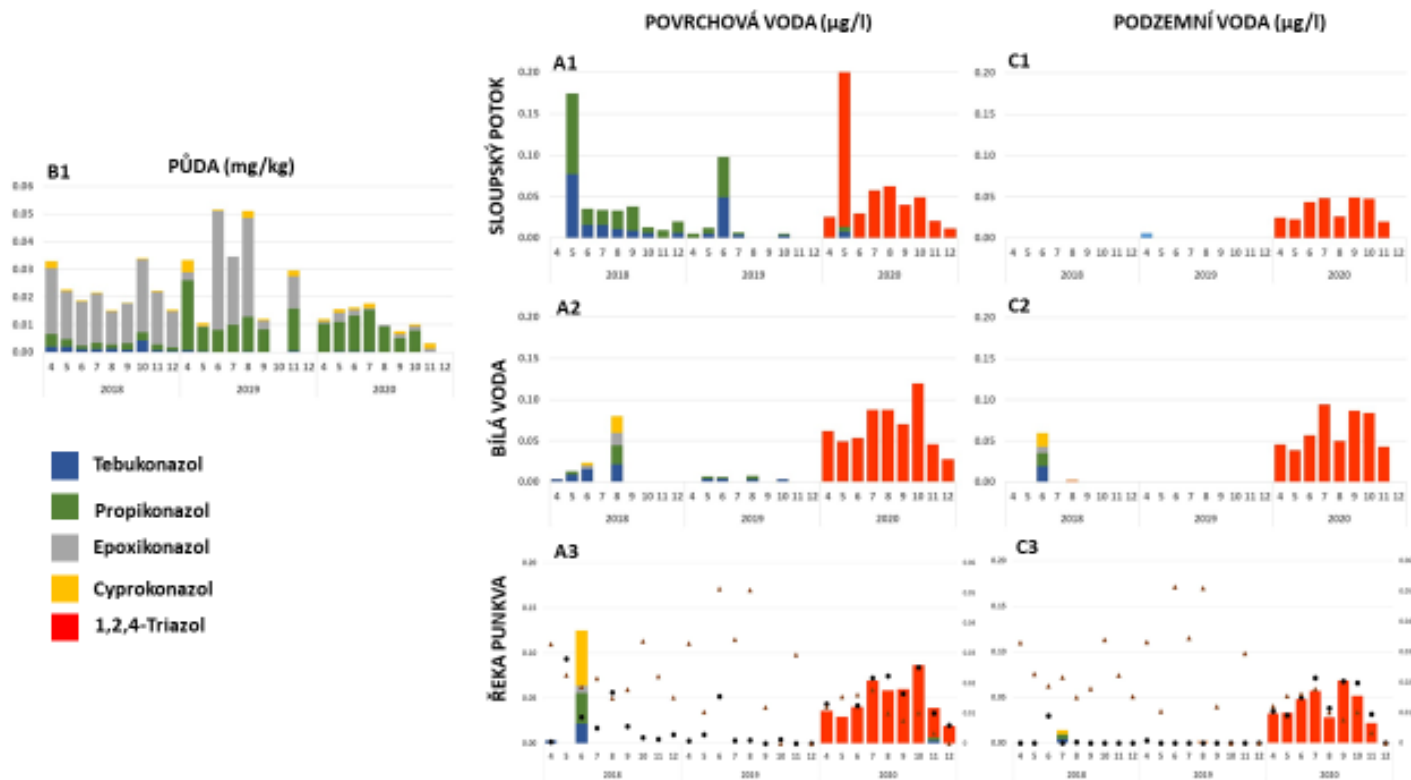
Keywords: Moravian Karst – water quality – surface and ground water – triazines – azoles

The Moravian Karst is the largest and most karstic area in the Czech Republic, and as such it belongs to protected landscape areas (PLAs). The karst area occupies a strip of Devonian limestone north of Brno. The north part of Moravian Karst is drained by the river Punkva and its sources. There is located one of the biggest cave systems in the central Europe, Amaterska cave, which is more than 40 km long.

Usually, it is expected that protected places are pure and lack of contaminants. However, recent studies shown the presence of potentially hazardous pollutants in the Punkva river. The origin of the contamination is in the Moravian Karst and its catchment area and it is connected to anthropogenic activities and land use, especially for agricultural production. The article is focused on the occurrence of pesticides, especially triazine and azole pesticides and their polar metabolites. In 2020, a new significant contaminant, a common relevant metabolite of azole pesticides, 1,2,4-triazole, was found at the monitored site. These contaminants can lead to fatal effects not only on endemic organisms living in the Moravian Karst but also on human health, because the ground water from the Moravian Karst is used as a source of drinking water. Thanks to this study, the Moravian Karst is now better protected as the protected areas along the cave system have been extended.



Obr. 2. Přehled triazinových pesticidů detekovaných ve vzorcích půdy a vody na území Moravský kras
 Fig. 2. An overview of triazine pesticides detected in the soil and water samples in the Moravian Karst area



Obr. 3. Přehled azolových pesticidů detekovaných ve vzorcích půdy a vody na území Moravský kras
 Fig. 3. An overview of azole pesticides detected in the soil and water samples in the Moravian Karst area