

ŠTÁTNY GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA V BRATISLAVE



ZÁVEREČNÁ SPRÁVA

**Stanovenie pozad'ových a prahových hodnôt ÚPV a hodnotenie
chemického stavu podzemných vôd na Slovensku**

ŠTÁTNY GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA V BRATISLAVE

ZÁVEREČNÁ SPRÁVA GEOLOGICKEJ ÚLOHY

Názov geologickej úlohy: Stanovenie požadovaných a prahových hodnôt ÚPV a hodnotenie chemického stavu podzemných vôd na Slovensku

Číslo geologickej úlohy: 208/1

Druh geologických prác: regionálny geologický výskum

Zodpovedný riešiteľ úlohy: RNDr. Dušan Bodiš, CSc.

Autori záverečnej správy: RNDr. Dušan Bodiš, CSc.
Mgr. Zorka Repčoková
RNDr. Igor Slaninka, PhD.
RNDr. Katarína Krčmová, PhD.

RNDr. Ľubomír Hraško, PhD.
riaditeľ ŠGÚDŠ

Bratislava
2008

OBSAH

<i>1. Úvod</i>	1
<i>2. Cieľ a postup riešenia</i>	2
<i>3. Metodika stanovenia požadových a prahových hodnôt</i>	3
3.1 Vymedzenie pojmov	3
3.2 Konceptný model	6
3.3 Vstupné údaje	9
3.4 Stanovenie požadovej hodnoty	10
3.5 Stanovenie prahovej hodnoty	14
3.6 Reprezentatívnosť monitorovacej siete	21
<i>4. Stanovenie požadových a prahových hodnôt – kvartérne útvary podzemnej vody</i>	25
4.1 Charakter chemického zloženia obehu podzemných vôd v kvartérnych sedimentoch	25
4.2 Stanovenie požadových a prahových hodnôt – kvartérne ÚPV	30
<i>5. Stanovenie požadových a prahových hodnôt – predkvartérne útvary podzemnej vody</i>	32
5.1 Stanovenie požadových a prahových hodnôt – predkvartérne ÚPV	42
<i>6. Hodnotenie chemického stavu ÚPV</i>	43
6.1 Postup hodnotenia chemického stavu ÚPV v podmienkach SR	47
6.2 Hodnotenie chemického stavu kvartérnych ÚPV	50
6.3 Hodnotenie chemického stavu predkvartérnych ÚPV	66
<i>7. Záver</i>	74
<i>8. Literatúra</i>	79

Príloha 1 Piperove diagramy

Príloha 2a Požadové hodnoty – predkvartér

Príloha 2b Požadové hodnoty – kvartér

Príloha 3a Prahové hodnoty – predkvartér

Príloha 3b Prahové hodnoty – kvartér

Príloha 4 Hodnotenie chemického stavu – mapové prílohy

1. Úvod

Rámcová smernica o vodách (RSV) 2000/60/ES (Anonym, 2000) predstavuje kľúčový dokument zjednocujúci platnú legislatívu vo vodnom hospodárstve v jednotlivých členských štátoch EÚ. V zmysle požiadaviek RSV (Článok 17.2a) majú byť stanovené kritériá pre hodnotenie dobrého chemického stavu podzemnej vody v súlade s prílohou II.2.2 a prílohou V 2.3.2 a 2.4.5, ktoré majú slúžiť zároveň na určenie počiatočných bodov zvrátenia trendov (Článok 17.2b), ktoré sa použijú v súlade s prílohou V 2.4.4. Podrobnejšie o uvedených kritériách hovorí Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením. So zreteľom na potrebu dosiahnuť jednotnú úroveň ochrany podzemnej vody je potrebné určiť normy kvality a prahové hodnoty a vyvinúť metodiky založené na spoločnom prístupe s cieľom poskytnúť kritériá pre hodnotenie chemického stavu útvarov podzemnej vody (ÚPV). Pre účely hodnotenia chemického stavu útvaru alebo skupiny útvarov podzemnej vody podľa oddielu 2.3 prílohy V RSV používajú členské štáty tieto kritéria:

- a) normy kvality podzemných vôd ako sú uvedené v prílohe I Smernice o ochrane podzemných vôd pred znečistením;
- b) prahové hodnoty, ktoré určia členské štáty v súlade s postupom uvedeným v časti A prílohy II pre znečisťujúce látky, skupinu znečisťujúcich látok a indikátory znečistenia, ktoré boli na území členského štátu stanovené ako faktor, ktorý prispieva k charakterizácii útvarov alebo skupín útvarov podzemnej vody ako rizikových, berúc do úvahy prinajmenej zoznamy uvedené v časti B prílohy II Smernice o ochrane podzemných vôd pred znečistením.

Prahové hodnoty sa môžu určiť na celoštátnej úrovni, na úrovni správneho územia povodia alebo časti správneho územia povodia, ktoré je súčasťou územia členského štátu alebo na úrovni útvaru alebo skupiny útvarov podzemnej vody. Určenie prahových hodnôt by malo byť podložené kontrolným mechanizmom pre zozbierané údaje založeným na vyhodnotení kvality údajov, analytických hľadiskách a požadovaných úrovniach látok, ktoré sa môžu vyskytnúť aj prirodzene aj ako výsledok antropogénnych vstupov ľudskej činnosti.

Musia byť vyšetrené vzťahy medzi prahovými hodnotami a

- i) v prípade prirodzene sa vyskytujúcich látok pozorovanými požadovými úrovňami,
- ii) cieľmi environmentálnej kvality a ďalšími normami na ochranu vody, ktoré existujú na vnútroštátnej a medzinárodnej úrovni alebo na úrovni Spoločenstva.

Na Slovensku nie je doposiaľ vypracovaná metodika pre stanovenie požadových a prahových hodnôt v podmienkach vyčlenených ÚPV, je ju preto potrebné v prvej etape vypracovať.

Navrhovaná metodika pre stanovenie požadových, prahových hodnôt a chemického stavu ako aj konkrétne hodnotenia sú urobené v súlade s požiadavkami RSV a Smernice pre ochranu podzemných vôd pred znečistením. Ani v EÚ nie je doteraz spracovaný rámcový metodický postup, ktorý by mohli členské štáty zahrnúť do implementácie. Touto problematikou sa zaoberá projekt BRIDGE, ktorého výsledky navrhovaná metodika zohľadňuje a navyše zahŕňa aj špecifiká na Slovensku, čo sa týka prírodných pomerov a charakteru a dostupnosti celoslovenských informácií o chemickom zložení podzemných vôd.

2. Cieľ a postup riešenia

Riešenie úlohy pre implementáciu Rámcovej smernice o vode pozostávalo z troch na seba nadväzujúcich častí:

I. časť – Aktualizácia existujúcej navrhutej metodiky

- Aktualizácia a revízia existujúcej metodiky, rešerš najnovších poznatkov
- Výber a reprodukovateľnosť vstupných údajov dostupných v SR
- Základné princípy stanovenia a určenie referenčných a prahových hodnôt v podmienkach SR
- Vypracovanie metodického postupu stanovenia požadových a prahových hodnôt v podmienkach SR

II. časť – Stanovenie referenčných, požadových a prahových hodnôt pre ÚPV v podmienkach SR

- Príprava a verifikácia vstupných údajov (zdroje údajov: monitoring kvality podzemných vôd, údaje z Geochemického atlasu Slovenska – časť podzemná voda)
- Hydrogeochemická charakteristika ÚPV vo vzťahu k typu obehu podzemných vôd
- Stanovenie požadových hodnôt pre kvartérne a predkvartérne ÚPV
- Odborná recenzia a odôvodnenie stanovených požadových hodnôt
- Konečné stanovenie požadových hodnôt (stanovenie a odôvodnenie jednej požadovej hodnoty pre viac ÚPV s podobnými hodnotami)

- Stanovenie požadových a prahových hodnôt pre všetky kvartérne a predkvartérne útvary podzemných vôd na Slovensku

III. časť – Hodnotenie chemického stavu

- Hodnotenie chemického stavu všetkých kvartérnych a predkvartérnych útvarov podzemných vôd na Slovensku
- Orientačné vymedzenie potenciálne významných problémových lokalít v útvaroch podzemných vôd so stanoveným zlým chemickým stavom na základe evidencie bodových environmentálnych záťaží a zraniteľnosti podzemnej vody

3. Metodika stanovenia požadových a prahových hodnôt

Ako už bolo uvedené v podmienkach Slovenska neexistuje metodický postup pre stanovenie požadových a prahových hodnôt v podzemných vodách. Ďalšou skutočnosťou však je, že ako v SR, tak aj v Českej republike existuje doposiaľ platný „Metodický pokyn Ministerstva pre správu a privatizáciu národného majetku SR a Slovenskej komisie pre životné prostredie zo 14.7.1992 č. j. 130-1992/I.“, ktorý pre podzemné vody vyčleňuje tri kategórie ukazovateľov a noriem (A, B, C), pričom hodnoty pre kategóriu A reprezentujú požadovú hodnotu. Je však problematické tieto hodnoty ako požadové používať pre všetky ÚPV, pretože neboli aktualizované a nezodpovedajú podmienkam v jednotlivých ÚPV. Ich použitie a aplikácia môže byť ako signálne, resp. orientačné hodnoty.

3.1 Vymedzenie pojmov

Z hľadiska distribúcie prvkov sú všeobecne v environmentálnej geochemii vyčleňované pre rôzne účely pozitívne a negatívne anomálie, vyhľadávacie prospekčné príznaky apod. V princípe sa jedná o stanovenie významných koncentrácií látok (prvkov/zložiek), ich požadových hodnôt a iných kritických hodnôt, ktoré sa od požadových odlišujú. V prevažnej miere sa udávajú z rôznych hľadísk maximálne prípustné obsahy, ktoré sú aj po stránke legislatívnej, prípadne zdravotnej kontrolovateľné a zaväzujúce (Bodiš-Rapant, 2000). Väčšinou sa jedná o koncentrácie látok vyššie, ako je pozadie, ale na druhej strane sú dôležité aj negatívne koncentrácie a kritériá (rôzne sumy a pomery prvkov), ako napr. obsah F, I, alebo kritické záťaže a ich prekročenia a pod. V mnohých prípadoch sú tieto obsahy veľmi nízke a približujú sa hodnotám detekčných limitov bežne používaných analytických techník. Z týchto dôvodov môžu nastať rozdiely napr. v priemerných hodnotách prvku v tom istom horninovom prostredí zo starších a nových údajov.

V tejto súvislosti je nutné usmerniť a definovať najdôležitejšie pojmy v environmentálnej geochemii, ktoré sa týkajú koncentrácie chemických látok (zahŕňa prvky, zlúčeniny a zložky) vyskytujúcich sa v prírodnom prostredí. Najdôležitejšie a zároveň najproblematickejšie rozlíšenie predstavuje koncentrácia prírodná a antropogénna, aj keď ich definícia je jednoznačná. Problém spočíva v prístupe ich rozlíšenia rôznymi spôsobmi, pre rôzne prírodné podmienky (geologické, klimatické apod.), rôzne médiá (podzemná, povrchová, alebo zrážková voda, hornina, pôdne horizonty, riečne sedimenty apod.), rôzny priestor (globálne, regionálne, lokálne) a čas (najmä v prípade prírodných vôd v dôsledku dynamických kvantitatívnych a kvalitatívnych zmien). Prakticky iba v prípade umelo vyrobených organických látok (syntetické organické látky) pri ich identifikácii v prírodnom prostredí je možné konštatovať, že sú rýdzo antropogénneho pôvodu, pretože sa prirodzene nevyskytujú.

Významnou súčasťou metodického postupu je vymedzenie a najmä definovanie základných pojmov, na základe ktorých sa ďalej odvíjajú následné vzťahy a kritériá. V odbornej najmä geochemickej literatúre môžeme nájsť nespočetné množstvo citácií na kľúčové slovo „pozad'ová hodnota“ (background value), alebo „prírodná pozad'ová úroveň“ (natural background level), alebo „geochemické pozadie“ (geochemical background). Jednotlivé definície sú v niečom podobné, iné sa odlišujú. Dôležitou skutočnosťou však je, že musia byť vzťahnuté na určitú plošnú/priestorovú jednotku. Tu nastávajú problémy pri rôznych typoch matric, alebo geologického/geochemického prostredia, ktoré by malo byť pre každú pozad'ovú hodnotu kvázi homogénne. Je to z toho dôvodu, lebo rôzne geologické/geochemické matrice sú rôznym zdrojom toho istého prvku. Z pohľadu plošnej/priestorovej jednotky je teda možné usudzovať, že asi vytvorenie globálnej pozad'ovej hodnoty pre podzemnú vodu je nereálne, čo rešpektuje aj Smernica o ochrane podzemných vôd pred znečistením.

Pre priblíženie sa k danej problematike budeme definovať dva základné pojmy:

- Kontaminant – látka, ktorá je výsledkom ľudskej aktivity prítomná vo vyšších koncentráciách ako prírodných a zapríčiňuje odchýlku od normálneho zloženia prírodného prostredia. Výsledkom prítomnosti kontaminantu je kontaminácia prostredia, v našom prípade podzemnej vody.
- Polutant - látka, ktorá je výsledkom ľudskej aktivity prítomná vo vyšších koncentráciách ako prírodných a má škodlivý účinok na prírodné prostredie, alebo niektorú z jeho zložiek. V prípade, ak sa tento škodlivý účinok prejavuje na človeku,

alebo biote polutant označujeme ako toxickú látku (toxín). Výsledkom prítomnosti polutantu je znečistenie prírodného prostredia, v našom prípade podzemnej vody.

Tieto pojmy zatiaľ nečlenia exaktne (nekvantifikujú) reálne zistené koncentrácie, resp. interval koncentrácií kontaminantov a polutantov pre ich prírodný a antropogénny podiel v prírodnom prostredí. Tento podiel nie je možné vyčleniť priamo, ale iba sa k nemu priblížiť, resp. ho odhadnúť stanovením koncentrácií v pozadovej, prahovej a anomálnej hodnote. Teraz sa vrátíme k problematike definovania pozadovej hodnoty.

Nasledujúce definície týkajúce sa prírodných vôd podávajú obraz o určitých nejasnostiach, resp. prístupe k jej riešeniu:

Podľa Európskej komisie (EC DG Environment, 2003) predstavuje pozadová koncentrácia cieľových prvkov vo vodnom ekosystéme útvaru, alebo podútvary povrchovej vody hodnotu odpovedajúcu nenarušeným podmienkam (žiadny, prípadne veľmi nízky stupeň antropogénneho ovplyvnenia).

Iný postup podľa US EPA (1998; 2000a) definuje pozadové podmienky hodnotou horného 75 percentilu z údajov čiastkových povodí uvažovaných ako najmenej znehodnotené so žiadnym alebo nízkym stupňom antropogénneho ovplyvnenia v definovanej oblasti (nenarušené podmienky).

Haggard et al. (2003) modifikoval tento postup a k stanoveniu pozadových koncentrácií využil hodnoty mediánu (50 percentil) obsahov zo všetkých posudzovaných údajov.

USEPA definuje pozadovú hodnotu nasledovne: Koncentrácia látky v environmentálnom médiu (ovzdušie, voda, pôda), ktorá sa v ňom vyskytuje prirodzene, alebo nie je výsledkom ľudskej činnosti.

Predmetnej problematiky sa priamo dotýka projekt BRIDGE (Background Criteria for the Identification of Groundwater Threshold Values) iniciovaný Riaditeľstvom EÚ pre výskum (Vedecká podpora pre priority politiky). Výsledkom projektu je predbežný návrh rámcovej metodiky na rôznej úrovni vstupných údajov pre stanovenie prahových hodnôt kompatibilných pre určenie klasifikácie chemického stavu útvarov podzemnej vody (Müller et al., 2006, Kunkel et al., 2006). BRIDGE definuje prírodnú pozadovú hodnotu ako koncentráciu daného prvku, alebo chemickej zložky prítomnej v roztoku, ktorá je odvodená prírodnými procesmi z geologického, biologického, alebo atmosférického zdroja.

Pre potreby zostavenia metodiky sme definovali **pozadovú hodnotu** ako priestorovo a časovo charakteristický rozsah (interval) koncentrácie látky v podzemnej vode, ktorý

nezahŕňa antropogénne a kontrastné (resp. anomálne) geogénne vplyvy. Následne pre účely hodnotenia podzemnej vody požadová hodnota predstavuje hodnotu horného intervalu zo štatistického spracovania vstupného súboru údajov.

Prahová hodnota je koncentrácia, pri ktorej dochádza k zmene hodnoty, ktorú normálne ignorujeme na ďalšiu s určitým významom, resp. účelom. Prahová hodnota je v zmysle čl. 2 ods. 2 smernice 2006/118/ES norma kvality podzemných vôd stanovená členskými štátmi v súlade s článkom 3. Prahovou hodnotou v súlade s projektom BRIDGE je hodnota menšia ako referenčná (hodnota štandardu pre pitnú vodu, alebo EQS pre povrchové toky) a väčšia ako požadová hodnota. Pre iné environmentálne ciele, alebo vyplývajúce zo špecifických podmienok však môže byť aj iná (napr. vyššia ako hodnota štandardu). Prahová hodnota v tomto prípade je použitá na kontrolu praktickej použiteľnosti referenčnej hodnoty.

Z uvedeného je zrejmé, že problematika požadovej a prahovej hodnoty má zásadný význam a nemôže byť stanovená, ani aplikovaná mechanicky. Náročnosť ešte znásobuje priestorový (regionálny, lokálny) a časový faktor, ktorý je možné riešiť iba viacnásobným pozorovaním a v prípade prírodných vôd dlhodobým monitoringom až historickými časovými radami.

3.2 Koncepčný model

Podzemné vody predstavujú dynamické médium, t.j. chemické zloženie prvkov v nich je variabilné v priestore a čase. Pri charakterizácii požadových a prahových hodnôt je preto potrebné realizovať komplexný prístup, pričom metóda spracovania závisí od špecifických lokálnych podmienok.

Tvorba chemického zloženia prírodných vôd všeobecne je zložitým procesom realizovaným vo viacerých fázach hydrologicko-hydrogeologického cyklu vody. Ako iniciálny stav tohto procesu, resp. zdrojovú vodu možno pokladať chemické zloženie zrážkových vôd. Stupňami (prostredím), v ktorých sa odohrávajú zmeny chemického zloženia zdrojových vôd sú – vegetačný pokryv, pôdny profil a horninové prostredie. Posledným stupňom, ktorý sa uplatňuje súbežne s uvedenými s rôznou mierou vplyvu, je prínos prvkov/zložiek antropogénneho pôvodu, ktorý môže byť realizovaný v každom z uvedených stupňov.

V geograficko-klimatických podmienkach Slovenska, chemické zloženie zrážkových vôd odráža predovšetkým pôvod vzduchových hmôt, globálne a lokálne znečistenie atmosféry a charakter suchého spad.

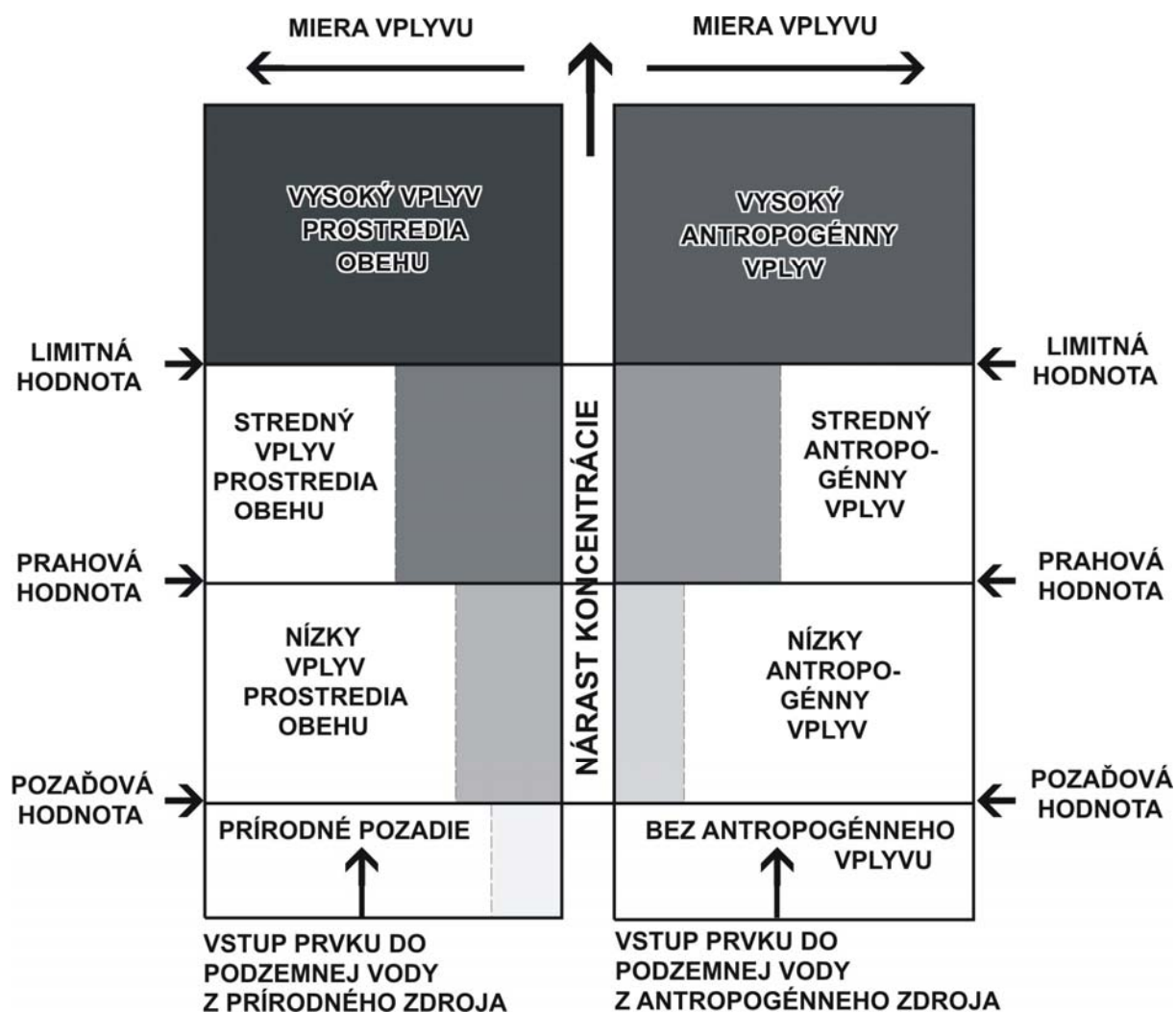
Pred vstupom zrážkových vôd do systému voda – hornina sú podzemné, ale aj povrchové vody metamorfované vegetačným krytom a pôdnym pokryvom. Kvantitatívny efekt reakcií prebiehajúcich pri prestupe zrážkových vôd uvedenými pokryvnými útvarmi na základe literárnych údajov z experimentálnych meraní možno predpokladať za značný. Často môžeme zaznamenať až niekoľkonásobný nárast obsahov väčšiny iónových zložiek a celkovej mineralizácie po ich prechode pokryvnými útvarmi, hlavne pôdou. Dôležitou skutočnosťou, majúcou výrazný vplyv na ďalšie reakcie v systéme voda – hornina je pôdny CO_2 , výrazne zvyšujúci hydrolytickú kapacitu zrážkových vôd uplatňujúcu sa pri interakciách v systéme voda – hornina.

Hlavnú a najcharakteristickejšiu časť soľného obsahu prírodného pôvodu si podzemné a povrchové vody získavajú prostredníctvom interakcií prebiehajúcich na fázovom rozhraní voda – hornina. Charakter mineralizačných procesov (rozpúšťanie karbonátových minerálov, hydrolýza silikátových minerálov, oxido-redukčné procesy, ionovymenné procesy a pod.) je podmienený mineralogicko-petrografickým zložením horninového prostredia obehových ciest podzemnej vody, ktoré determinuje genetické typy podzemnej vody a teda aj jej chemické zloženie.

Ďalšie z primárnych genetických faktorov tvorby chemického zloženia vôd hlavne hydrodynamické podmienky, rýchlosť prúdenia podzemných a povrchových vôd sú v rozhodujúcej miere ovplyvnené špecifickými fyzicko-geografickými podmienkami, najmä typom reliéfu a samozrejme charakterom priepustnosti v transportno – akumulačnej časti obehu..

Koncepčný model pre stanovenie pozadových a prahových hodnôt (obr. 1) je zostavený ako účelová zjednodušená schéma na základe prírodného (ľavá časť) a antropogénneho (pravá časť) vstupu prvkov/zložiek do systému tvorby ich konečného zastúpenia v podzemnej vode, teda v stave jej prirodzeného, alebo umelého výstupu na zemský povrch. Pod konečným zastúpením rozumieme obsah prvkov v prirodzenom (prameň), alebo umelom (vrt, studňa, štôlna, drenáž apod.) výstupe podzemnej vody na zemský povrch. Vstup prvku/zložky do podzemnej vody je všeobecne determinovaný vstupom prostredníctvom infiltrácie zrážkovej vody a prestupom vody z povrchového toku. Je potrebné pripomenúť, že vstupy z oboch zdrojov sa v rôznej miere na konečnom zložení spolupodieľajú. Miera ich vplyvu je prakticky veľmi ťažko kvantifikovateľná a preto je v koncepčnom modeli vyjadrená iba slovne: nízka, stredná a vysoká. V prípade strednej miery vplyvu, pokiaľ nie je možné priamo identifikovať charakter zdroja je rozlíšenie geogénneho,

resp. antropogénneho podielu obtiažne ak nie nemožné. Kvantifikovateľné kritériá v koncepčnom modeli predstavujú: požadová hodnota, prahová hodnota a referenčná (limitná) hodnota, ktoré sú v súlade s rastúcou koncentráciou sledovaného prvku/zložky. Jednou z hlavných úloh tejto práce je stanovenie požadovej hodnoty, v koncepčnom modeli základňu hodnoty prvku/zložky bez antropogénneho vstupu a s minimálnym prírodným vstupom, ktorý zodpovedá horninovej matici a fyzikálno-chemickým, biologickým a časovým podmienkam obehu.



Obr. 1 Koncepčný model

3.3 Vstupné údaje

Pri úvahe o zvolení optimálneho postupu stanovenia požadových hodnôt pre ÚPV na Slovensku musíme jednoznačne vychádzať z existujúcich informácií o chemickom zložení podzemných vôd, ktoré musia mať nasledovné charakteristiky:

- Analyzované zložky z hľadiska požiadaviek Smernice 2006/118/ES, ktorými sú z anorganických látok v zmysle prílohy I. NO_3 (so stanovenou normou kvality pre všetky členské štáty EÚ 50 mg/l) a Prílohy II., časť B.1 As, Cd, Pb, Hg, NH_4 , Cl a SO_4 , ktorých normy kvality si členské štáty určia individuálne. K uvedeným zložkám boli spracované aj ďalšie a to Na, K, Ca, Mg, Sr, PO_4 , HCO_3 , Fe, Mn, Cr, Cu, Se, Al.
- Chemické analýzy musia mať chybu menšiu ako 5%.
- Odberové objekty musia mať súradnice.
- Odberové body by mali zohľadňovať plošnú a časovú charakteristiku z celoslovenského pohľadu.

Uvedeným podmienkam vyhovujú výsledky národného monitoringu kvality podzemných vôd a geochemického mapovania SR. Výhodné je, že jednotlivé členy týchto súborov (v našom prípade odberové body s chemickou analýzou) sú časovo, alebo priestorovo spojené a do istej miery možno medzi nimi očakávať odozvu. V našom prípade je priestor/plocha oblasť, pre ktorú stanovujeme požadovú hodnotu útvar podzemnej vody. Samozrejme, ako vyplýva z RSV aktuálne to môže byť aj požadová hodnota pre všetky útvary podzemnej vody, resp. spojených niekoľko útvarov. Náš prístup je taký, že je potrebné stanoviť požadové hodnoty pre každý útvar podzemnej vody. Dôvodom je rozdielne a špecifické prostredie obehu podzemných vôd, inak povedané horninová matrica, ktorá tvorí v zmysle definície požadovej hodnoty základný prírodný zdroj prvku/zložky v podzemnej vode. Až keď budeme poznať požadové hodnoty pre všetky ÚPV v rámci Slovenska, bude možné v prípade podobných koncentrácií ÚPV spájať jednu požadovú hodnotou.

Výber hodnotenia pre stanovenie požadových hodnôt závisí najmä od dvoch faktorov (Helsel – Hirsch, 1992):

- počtu vzoriek
- reprodukovateľnosti hodnôt (reprezentatívnosť súboru). Reprezentatívne vzorkovanie je charakterizované tak, že každý prvok súboru má rovnakú šancu byť vybraný. V tomto prípade je dôležité uplatňovať časovú a priestorovú spojitosť vzoriek.

Pri zhrnutí doposiaľ uvedených podmienok ako už bolo uvedené máme k dispozícii pre tieto účely a pri ich zachovaní dva typy vstupných údajov kvality podzemných vôd:

- *Náhodné* so štatistickou hustotou vzorkovania 1 vzorka/ 3 km², reprezentujú výsledky geochemického mapovania podzemných vôd Slovenska (Rapant et al., 1996). Vzorky boli odoberané z prvého zvodneného horizontu. Odber vzoriek sa vykonával v širšom letnom období, pri priemerných hladinách podzemných vôd a v ustálených klimatických podmienkach. Vzorky podzemných vôd – ich celkový počet bol 16 359 – sa odoberali v čase od mája do októbra v rokoch 1991–1994. V závislosti od charakteru prírodných podmienok Slovenska sa odoberali z prameňov (8 857), vrtov (1 537), štôlní (51), studní (5 716) a drenáží (198). V horských oblastiach, kde je dosť prírodných výverov podzemných vôd, sa vzorky brali z prameňov, v nížinných oblastiach prevažne zo studní a vrtov. Stanovená bola nasledovná asociácia ukazovateľov: Na, K, Mg, Ca, SiO₂, NH₄, F, Cl, NO₃, SO₄, HCO₃, PO₄, Fe, Mn, Cr, Pb, Cd, As, Se, Cu, Al, Zn, Hg, Sb, Ba, Li, Sr, ChSK_{Mn}, agr. CO₂.
- *Účelové* vzorkovanie, ktoré zohľadňuje časový faktor koncentračných zmien sledovaných zložiek. Za takéto je možné považovať v súčasnosti základný a prevádzkový monitoring kvality podzemnej vody (garantom a správcom dát je SHMÚ, Bratislava). Pre stanovenie požadovaných hodnôt boli k dispozícii výsledky monitoringu z rokov 1984 – 2006. Monitorovacia sieť sa počas uvedených rokov niekoľko krát optimalizovala ako v odberových objektoch, tak aj v rozsahu asociácie stanovovaných zložiek, čo však pre účely stanovenia požadovaných hodnôt nepokladáme za negatívne. Z tohto obdobia bolo k dispozícii 16 478 chemických analýz podzemných vôd.

3.4 Stanovenie požadovej hodnoty

Metodických prístupov, ako stanoviť požadovú hodnotu všeobecne a pre jednotlivé médiá abiotickej zložky prírody je v odbornej literatúre mnoho (Förstner et al., 1990; Matschullat et al., 2000, Bodiš – Rapant, 2000, Reimann – Garret, 2005, Reimann et al. 2005 a pod.). Uvedené postupy majú svoje výhody aj nevýhody a ich aplikácia závisí od konkrétnych prírodných pomerov, cieľa výskumu a najmä prírodného média pre ktoré je určená. To znamená iný prístup k stanoveniu a najmä odbornej recenzii požadovaných hodnôt pre podzemnú, povrchovú vodu, pôdu, riečny sediment a pod. Po analýze mnohých postupov

a zvážení najmä vstupných informácií sme zvolili riešenie pomocou kombinovaného štatistického a geochemického prístupu (Bodiš, 2007).

Štatistický prístup je založený na spracovaní dát, ktoré vo väčšine prípadov nespĺňajú podmienky normálneho rozdelenia a prevažuje lognormálny, resp. iný typ rozdelenia. Najvýraznejšie sa to prejavuje v prípade chemických analýz podzemnej vody, kde by normálne rozdelenie jednotlivých zložiek znamenalo ustálený termodynamický stav prakticky bez zmien a vývoja. V prírodných podmienkach je táto skutočnosť dodržaná napr. v marinogénnych geotermálnych vodách hydrogeochemicky uzatvorených neogénnych a mezozoických hydrotermálnych štruktúr, inak v obyčajných podzemných vodách dochádza vždy iba k ustáleniu parciálnych rovnováh okolo rovnovážneho stavu.

Účelom štatistických metód je eliminácia extrémnych a odľahlých hodnôt, ktoré prakticky zodpovedajú anomálnym koncentráciám a úprava na súbor s približne normálnym rozdelením. Štatistickými metódami je možné redukovať pôvodný súbor dát a tak ich „očistiť“ od odľahlých a extrémnych hodnôt. So zvyškom súboru je potom možné pomocou popisných štatistických metód stanoviť interval požadovanej hodnoty a samotnú požadovú hodnotu. Je nutné poznamenať, že odľahlé hodnoty majú iný environmentálno-geochemický význam a je potrebné sa nimi pre iné ciele zaoberať, resp. hľadať príčiny anomaly a vo vodohospodárskej praxi ich minimalizovať.

Geochemická metóda spočíva v hľadaní objektu s minimálne antropogénne ovplyvnenou podzemnou vodou. Pre tieto účely sa môžu zvoliť rôzne hydrogeochemické kritériá od jednoduchých, až po zložitejšie modely. Chemické analýzy, ktoré následne vyhovujú zvoleným kritériám sú spracované ďalej pomocou štatistických metód.

Ďalším veľmi významným kritériom je vhodnosť aplikácie štatistických techník pre súbory, ktoré obsahujú aj hodnoty pod detekčným limitom. Súbor, ktorý zahŕňa ako detekované, tak aj nedetekované výsledky sa v štatistickej praxi nazýva cenzorovaný. Takéto súbory sú veľmi charakteristické hlavne pre stopové prvky, ale aj niektoré hlavné katióny a anióny v chemickom zložení podzemnej vody. Metódy pre odhad sumárnych štatistík z cenzorovaných dát možno v zmysle Helsel- Hirsch (1992) rozdeliť do troch tried:

- jednoduché substitučné metódy (najbežnejšie je používaná konvenčne zaužívaná metóda nahradenia „menší ako detekčný limit“ jej polovičnou hodnotou)
- metóda založená na rozdelení (distribúcii), používa charakteristiky predpokladanej distribúcie na odhad sumárnych štatistík

- robustné metódy, ktoré využívajú kombináciu pozorovaných hodnôt pod detekčným limitom a hodnôt pod detekčným limitom extrapolovaných z distribučnej krivky

Jednoduchá substitučná metóda, kde je hodnota detekčného limitu nahradená jej polovičnou hodnotou je použiteľná iba pri malom počte hodnôt pod detekčný limit. Pri vyššom počte je tento prístup zaťažený pomerne veľkou systematickou chybou, ktorá je zapríčinená rozdielom medzi $\frac{1}{2}$ hodnotou detekčného limitu a detekovanými hodnotami, inými slovami takto vytvorený súbor údajov nie je kontinuálny, medzi $\frac{1}{2}$ hodnotou detekčného limitu a detekovanými hodnotami je veľká medzera.

Pre potreby štatistického prístupu hodnotenia cenzorovaných dát pre stanovenie pozad'ových hodnôt sme vybrali niekoľko vhodných metód, pričom ako kritérium vhodnosti boli neistoty a limitácie vyplývajúce z počtu hodnôt pod detekčný limit v súbore (Matschullat et al. (2000), US EPA, 1992b, 2000b; Helsel – Hirsch, 1992; Berthouex – Brown, 1994; Madansky, 1988; Cleveland, 1993; Tufte, 1983 a iných).

Veľmi účinnou metódou je Kaplan-Maierova analýza (Kaplan-Maier, 1958), ktorá sa využíva ako štandardná štatistická metóda pri práci s cenzorovanými dátami v medicíne, jedná sa o tzv. analýzu prežitia. Uvedená metóda sa dá po jednoduchej konverzii aplikovať aj pre aplikácie v environmentálnej geochemii. Výhodou je, že ide o neparametrickú metódu maximálnej pravdepodobnosti a nezohľadňuje charakter distribúcie dát.

Projekt BRIDGE odporúča viacero prístupov k odvodeniu pozad'ových hodnôt pre členské štáty EÚ, pričom vychádza iba z výsledkov monitoringu kvality podzemných vôd. Rozdielnosť prístupov je založená na vstupných údajoch o kvalite podzemnej vody. Stupeň poznania (prvotné údaje, geochemická a hydrogeologická charakteristika útvarov podzemnej vody) rozlišuje: vysoký, stredný a nízky.

Pod vysokou úrovňou poznania sa v zmysle BRIDGE rozumie reprezentatívne monitorované ÚPV, veľký počet monitorovacích objektov s množstvom chemických analýz. V tomto prípade je prakticky vždy možné stanoviť pozad'ové hodnoty pomocou všetkých navrhovaných prístupov. Z nich však iba v tomto prípade je možné zvoliť osobitný prístup.

Pod strednou úrovňou poznania sa rozumie mať k dispozícii určité údaje, ale nie vhodné na precízne definovanie geochemických charakteristík ÚPV. Tu sa odporúča použiť pre výpočet pozad'ovej hodnoty 90 %-ilu.

V prípadoch nízkej úrovne poznania, čo znamená minimum vstupných informácií, ktoré by mohli charakterizovať ÚPV sa odporúča použiť hodnotu 90 %-ilu vypočítanú v iných krajinách pre ÚPV s podobnou typológiou.

Navrhovaný kombinovaný postup (zvlášť spracované údaje z geochemického mapovania a monitoringu kvality podzemných vôd a porovnanie ich výsledkov) je založený na aplikácii dvoch prístupov:

○ *Štatistický prístup*

- odhad sumárnych štatistík v prípade hodnôt menších ako detekčný limit. Pre tento účel bolo testovaných niekoľko vhodných metód (US EPA, 1992b, 2000b; Helsel – Hirsch, 1992). Kritérium vhodnosti pre výber najvhodnejšej metódy boli neistoty a limitácie vyplývajúce z počtu hodnôt pod detekčný limit v súbore. V prípade, ak do 40% meraní nedosiahne koncentrácie na úrovni detekčného limitu, bola použitá substitučná metóda (nahradenie polovičnou hodnotou detekčného limitu). K spracovaniu cenzorovaných údajov v intervale 40-60% hodnôt pod detekčným limitom bola použitá Kaplan-Meierova analýza pre výpočet sumárnej štatistiky, z ktorej potom požadovaná hodnota reprezentovala 75 percentil. Pre súbory so zastúpením hodnôt pod detekčným limitom nad 60% bola požadovaná hodnota komentovaná iba zmysluplnou prahovou hodnotou, ktorú predstavuje hodnota detekčného limitu
- charakter distribúcie spracovávaného prvku/zložky (vizuálne, histogram, testovanie charakteru rozdelenia)
- výpočet požadovej hodnoty (identifikácia a odstránenie odľahlých hodnôt). Tento krok je individuálny pre každý prvok/zložku a riadi sa charakterom vstupných údajov. Použitá bola iteratívna 2σ -technika (Erhardt at al., 1998), ktorá spočíva v opakovanom odstraňovaní odľahlých hodnôt väčších, resp. menších ako $x \pm 2\sigma$ dovedy, kým sa rozdelenie nepribližuje k normálnemu, potom za požadovú hodnotu pokladáme hornú hranicu intervalu, t.j. $x + 2\sigma$ zo súboru upraveného poslednou iteráciou. Ako najvhodnejšiu štatistickú techniku pre stanovenie požadovej hodnoty sme použili robustné kritérium medián zväčšený o dvojnásobok maximálnej odchýlky mediánu, ktorý je označovaný aj ako „medián mediánov“. Radikálnejšou metódou sa javí iteratívna 2σ -technika. Pre výpočet požadových hodnôt boli pre všetky zložky použité obe štatistické techniky.

Uvedeným spôsobom boli spracované ako výsledky monitoringu kvality, tak aj geochemického atlasu. Výsledná požadovaná hodnota bola stanovená hydrogeochemickou recenziou.

○ *Geochemický prístup*

Zahrňuje porovnanie stanovených požadových hodnôt s prírodne a antropogénne minimálne ovplyvnenou podzemnou vodou v danom útvare podzemnej vody. Použité boli nasledovné kritériá pre minimálne ovplyvnenú vzorku:

- Vylúčenie každej vzorky, ktorá nevyhovuje podmienke, že jej koncentrácia je nižšia ako polovičná hodnota referenčnej hodnoty (štandardu pre pitnú vodu). Vylúčenie vzorky je urobené aj v prípade, ak iba jedna zložka nevyhovuje tomuto princípu.
- Zo vzoriek, ktoré vyhovujú prvej podmienke je požadová hodnota vypočítaná pomocou štatistického prístupu.

Postup ďalej zahŕňa hydrogeochemickú a hydrogeologickú recenziu výsledných požadových hodnôt a vylúčených odľahlých hodnôt. Odhad primárneho a antropogénneho podielu na určenej požadovej hodnote a jej overenie bolo urobené pomocou GIS techniky porovnaním s mapou využitia krajiny a hydrogeologickými pomermi v útvare podzemnej vody. Medzi hydrogeologické parametre pre tieto účely boli použité:

1. Identifikácia oblastí, v ktorých dochádza k doplňovaniu zásob podzemných vôd.
2. Identifikácia oblastí, v ktorých dochádza k odtoku z útvaru podzemných vôd.
3. Identifikácia generálnych smerov prúdenia podzemných vôd v rámci útvaru.

3.5 Stanovenie prahovej hodnoty

Prahové hodnoty pre podzemné vody sú odvodené od požadových hodnôt a v podstate umožňujú porovnanie s referenčnými hodnotami. Referenčné hodnoty v prípade podzemnej vody sú vo všeobecnosti koncentrácie, ktoré po ich prekročení spôsobujú nepriaznivé účinky na človeka a vodný ekosystém. Aké referenčné hodnoty sa použijú závisí od receptora. Pri predpoklade, že podzemná voda bude využívaná na zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou, referenčnou hodnotou je štandard pre pitnú vodu. V prípade ak podzemnú vodu drénuje povrchový tok, alebo priamo zo zdroja vyteká do povrchového toku, resp. ho tvorí, referenčnou hodnotou budú hodnoty EQS pre vodný ekosystém odvodené z ekotoxikologických databáz.

Doterajšie výsledky projektu BRIDGE sú zhrnuté na domovskej stránke projektu <http://www.wfd-bridge.net> a sú dostupné od decembra 2006 (Müller et al., 2006). Je tu komentovaný stav vedeckých poznatkov, ktoré sumarizujú informácie o polutantoch, geochemických procesoch, ktoré kontrolujú ich vlastnosti a charakterizácia ÚPV podľa kľúčových hydrogeologických parametrov, interakcie s povrchovými vodami a ako hodnotiť

potenciálny dopad na vodné ekosystémy a terestrické ekosystémy závisiace od podzemných vôd.

Je zrejmé, že prahová hodnota by sa mala stanoviť z intervalu medzi požadovou hodnotou a referenčnou hodnotou. Pod referenčnou hodnotou rozumieme napr. štandard pre pitnú vodu, ekotoxikologické štandardy a pod., to znamená koncentráciu prvku/zložky, ktorá môže byť škodlivá pre ľudský organizmus a vodný ekosystém. Ku takto vysvetlenému pojmu prahová hodnota vzhľadom ku koncepčnému modelu môžeme povedať, že z hľadiska ovplyvnenia, resp. zdroja prvku môže mať tento ako prírodný, tak antropogénny alebo zmiešaný pôvod.

Kunkel et al. (2006) prezentovali prahové hodnoty pre 50 rozličných hydrogeochemických parametrov z okolo 1700 monitorovacích objektov v oblasti povodia vrchného Rýna v Nemecku a Francúzsku. Výsledkom ich práce je návrh, aby prahová hodnota bola polovica z intervalu medzi požadovou a referenčnou hodnotou.

Tento prístup je aplikovateľný aj v podmienkach Slovenska, kde na vyčlenenie potenciálne rizikových a rizikových ÚPV boli použité kritériá zo štandardu pre pitnú vodu, čo je v súčasnosti najprísnejšie kritérium pre hodnotenie kvality podzemnej vody. Takto definovaná prahová hodnota by predstavovala upozornenie, že podzemná voda pri jej dosiahnutí sa dostáva do určitej miery ovplyvnenia a v pláne manažmentu povodí by bolo potrebné robiť opatrenia. Ak rozoberieme podstatu miery vplyvov a preniesieme ju do praxe, bude zrejmé, že pri prírodne zvýšených obsahoch prvku/zložky bude možné robiť opatrenia iba technickým zásahom. To znamená úpravu vody in situ napr. pre zmenu redox podmienok zatláčaním kyslíka na oxické prostredie, alebo úpravu vo vodárni. Takéto prípady budú v prírodných podmienkach Slovenska bežné, jedná sa o prirodzene zvýšený obsah železa a mangánu v redukčných podmienkach obehu.

Horším prípadom budú zvýšené obsahy kovov v podzemných vodách zapríčinené zvýšeným výskytom mineralizovaných rudných zón (hlavne Spišsko-Gemerské Rudohorie a pod.), kde je riešenie opatrení iba v úprave podzemnej vody. Tieto prípady uvádzame preto, lebo sa domnievame, že z odborného a najmä ekonomického hľadiska pre plány manažmentu povodí bude pre prvky z preukázaných prírodných zdrojov rozhodne vyššia hodnota požadových a prahových koncentrácií.

Je dôležité upozorniť, že uvedeným postupom sa môžu stanoviť požadové hodnoty iba pre anorganické prvky/zložky podzemnej vody. Synteticky vyrobené organické látky pokladáme za jednoznačný antropogénny príspevok do podzemnej vody pri akejkol'vek koncentrácii a preto pre ne nemôžu byť uvedeným postupom stanovené požadové hodnoty.

Z toho vyplýva, že požadová hodnota pre synteticky vyrobenú organickú látku je nula. Vzhľadom ku možnostiam špecifického stanovenia jednotlivých organických látok pomocou plynovej chromatografie konvenčne pokladáme za požadovú koncentráciu hodnotu medze stanovenia. Tento zodpovedá najmenšej koncentrácii alebo hmotnosti analytu, ktorá sa signifikantne odlišuje od slepého pokusu. Charakterizuje najmenšie množstvo analytu, ktoré poskytuje analytický signál zvýšený o trojnásobok smerodajnej odchýlky signálu slepého pokusu. Medza stanovenia je mimoriadne významná pri stopovej analýze, kde je potrebné rozhodnúť, či sa znečisťujúca látka nachádza nad alebo pod hodnotou zákonného limitu. V ideálnom prípade je hodnota detekčného limitu metódy nižšia ako jedna desatina koncentrácie, ktorá sa bude stanovovať.

Medza stanovenia sa vypočíta zo smerodajnej odchýlky výsledkov najmenej 6 stanovení slepej vzorky, alebo – ak metóda nepracuje so slepou vzorkou – 6 stanovení vzorky s koncentráciou blízkou očakávanému medzi stanovenia (LOD). Vo všeobecnosti je vhodná vzorka s koncentráciou nižšou ako 5-násobok LOD. Stanovenie sa musí vykonať za dodržania podmienok opakovateľnosti. Smerodajná odchýlka syntetickej vzorky a prirodzenej vzorky (s alebo bez nízkej koncentrácie analytu) nie je nevyhnutne rovnaká, a všeobecne je najvyššia pre prirodzenú vzorku. Preto sa pre stanovenie LOD používa vždy, keď je to možné, prirodzená vzorka. Po vypočítaní LOD je veľmi dôležité overiť, že v koncentráciách blízkych LOD sa budú dosahovať prijateľné smerodajné odchýlky. Ak tomu tak nie je, LOD sa musí prehodnotiť.

Arzén	As	mg/l	0,01
Antimón	Sb	mg/l	0,005
Dusičnany	NO ₃ ⁻	mg/l	50
Amónne ióny	NH ₄ ⁺	mg/l	0,5
Fluoridy	F ⁻	mg/l	1,5
Chróom celkový	Cr	mg/l	0,05
Kadmium	Cd	mg/l	0,003
Meď	Cu	mg/l	1
Nikel	Ni	mg/l	0,02
Olovo	Pb	mg/l	0,01
Ortuť	Hg	mg/l	0,001
Selén	Se	mg/l	0,01
Chloridy	Cl ⁻	mg/l	100 250
Mangán	Mn	mg/l	0,05
Sírany	SO ₄ ²⁻	mg/l	250
Sodík	Na	mg/l	200
Zinok	Zn	mg/l	3
Železo	Fe	mg/l	0,2

Tab. 1 Vybrané referenčné hodnoty v zmysle zákona 354/2006

Ako referenčné hodnoty boli použité koncentrácie zo zákona 354/2006 (tab. 1), z nich pomocou požadovej hodnoty bola vypočítaná prahová hodnota podľa vzorca:

$$\text{Prahová hodnota} = (\text{Referenčná hodnota} + \text{Požadová hodnota}) / 2$$

V prípade, že požadová hodnota je vyššia ako referenčná hodnota prijali sme pravidlo, že prahová hodnota pre tieto zložky sa rovná požadovej hodnote.

Tento prípad nastane vtedy, ak je daná zložka prírodného pôvodu. V tomto zmysle sú v zákone 354/2006 pre chloridy (tab. 1) uvedené dve koncentrácie 100 mg/l pri antropogénnom pôvode a 250 mg/l pri ich pôvode z geologického prostredia.

Pre anorganické aj organické látky udávame v nasledovnej tabuľke medze stanovenia pre jednotlivé ukazovatele. Údaje sú aktuálne hodnoty z laboratória GAL Spišská Nová Ves (ŠGÚDŠ), ktoré vykonáva chemické analýzy monitoringu kvality podzemných vôd.

Špecifikácia jednotlivých skupín ukazovateľov					
Skupina ukazovateľov	Ukazovatele	Metóda stanovenia	Odkaz na normu	Det. limit	Jednotka
Základné fyzikálno-chemické ukazovatele (ZFCHR)	Sodík	AES-ICP	PN 2.12	0,01	mg/l
	Draslík	AES-ICP	PN 2.12	0,3	mg/l
	Vápnik	AES-ICP	PN 2.12	0,01	mg/l
	Horčík	AES-ICP	PN 2.12	0,01	mg/l
	Mangán	AES-ICP	PN 2.12	0,005	mg/l
	Železo dvojmocné	spektrofotometria	PN 14.16	0,1	mg/l
	Železo celkové	AES-ICP	PN 2.12	0,007	mg/l
	Amónne ióny	spektrofotometria	PN14.9	0,01	mg/l
	Dusičnany	iónová chromatografia	PN 12.1	1	mg/l
	Dusitany	spektrofotometria	PN 14.10	0,01	mg/l
	Chloridy	iónová chromatografia	PN 12.1	2	mg/l
	Sírany	iónová chromatografia	PN 12.1	2,5	mg/l
	Fosforečnany	spektrofotometria	PN 14.1	0,01	mg/l
	Kremičitany	AES-ICP	PN 2.12	0,5	mg/l
	Uhličitany	volumetria	PN 10.10	0,3	mg/l
	Hydrogénuhličitany	volumetria	PN 10.10	0,3	mg/l
	CHSK-Mn	volumetria	PN 10.6	0,05	mg/l
	Agresívny CO ₂	volumetria	PN 10.10	1,1	mg/l
	RL105	gravimetria	PN 11.5	10	mg/l
	H ₂ S	spektrofotometria	PN 14.8	0,05	mg/l
Stopové prvky (SP)	Arzén	AAS-generácia hydrid.	PN 1.1	0,001	mg/l
	Hliník	AES-ICP	PN 2.12	0,03	mg/l
	Chróm	AES-ICP	PN 2.12	2	µg/l
	Kadmium	AAS-ETA	PN 2.12	0,1	µg/l
	Meď	AES-ICP	PN 2.12	2	µg/l
	Nikel	AES-ICP	PN 2.12	2	µg/l
	Olovo	AES-ICP	PN 2.12	4	µg/l
	Ortuť	AAS-AMA	PN 1.12	0,1	µg/l
	Zinok	AES-ICP	PN 2.12	0,003	mg/l
	Antimón	AAS-generácia hydrid.	PN 1.1	1	µg/l
	Selén	AAS-generácia hydrid.	PN 1.1	1	µg/l
PrAIU	1,1,1 trichlóretán	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	1,1,2-trichlóretán	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	1,1-dichlóretén	GC-FID	PN 6.1	0,03	ug/l
	1,2 cis-dichlóretén	GC-FID	PN 6.1	0,03	ug/l
	1,2 trans-dichlóretén	GC-FID	PN 6.1	0,03	ug/l
	1,2-dichlóretán	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	brómdichlómetán (CHBrCl ₂)	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	bromoform (CHBr ₃)	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	dibrómmchlómetán (CHBr ₂ Cl)	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	dichlómetán	GC-FID	PN 6.1	0,1	ug/l
	hexachlórbutadién	GC-FID	PN 6.1	0,05	ug/l
	tetrachlóretén	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	tetrachlómetán	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	trichlóretén	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	chlóretén (vinylchlorid)	GC-FID	PN 6.1	1	ug/l
	trichlómetán (chloroform)	GC-FID	PN 6.1	0,1	ug/l
PAU	acenaftén	GC-MS	PN 6.3	0,03	ug/l
	antracén	GC-MS	PN 6.3	0,003	ug/l
	b(a,h)antracén	GC-MS	PN 6.3	0,03	ug/l
	benzo(a)pyrén	GC-MS	PN 6.3	0,005	ug/l
	benzo(b)flourantén	GC-MS	PN 6.3	0,015	ug/l

Špecifikácia jednotlivých skupín ukazovateľov					
Skupina ukazovateľov	Ukazovatele	Metóda stanovenia	Odkaz na normu	Det. limit	Jednotka
	benzo(g,h,i)perylén	GC-MS	PN 6.3	0,03	ug/l
	benzo(k)fluorantén	GC-MS	PN 6.3	0,015	ug/l
	dibenzoantracén	GC-MS	PN 6.3	0,03	ug/l
	fenantrén	GC-MS	PN 6.3	0,003	ug/l
	fluorantén	GC-MS	PN 6.3	0,003	ug/l
	fluorén	GC-MS	PN 6.3	0,015	ug/l
	chryzén	GC-MS	PN 6.3	0,003	ug/l
	indeno(1,2,3-c,d)pyrén	GC-MS	PN 6.3	0,03	ug/l
	naftalén	GC-MS	PN 6.3	0,03	ug/l
	pyrén	GC-MS	PN 6.3	0,006	ug/l
PrAU	1,2,4-trichlórbenzén	GC-FID	PN 6.1	0,05	ug/l
	1,2 DCB	GC-FID	PN 6.1	0,05	ug/l
	1,3 DCB	GC-FID	PN 6.1	0,05	ug/l
	1,3,5-trichlórbenzén	GC-FID	PN 6.1	0,05	ug/l
	1,4 DCB	GC-FID	PN 6.1	0,05	ug/l
	benzén	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	Dichlórbenzény	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	etylbenzén	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	Chlórbenzén	GC-FID	PN 6.1	0,02	ug/l
	styren	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	toluén	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	Trichlórbenzény	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	vinylbenzén (styren)	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
	xylény (izoméry o-xylén, m-xylén, p-xylén)	GC-FID	PN 6.1	0,2	ug/l
Chlórované fenoly	Dichlórfenoly	GC-ECD	PN 6.6	0,2	ug/l
	Pentachlórfenol	GS-ECD	PN 6.6	0,2	ug/l
	TCP (2,4,5-trichlórfenol)	GC-ECD	PN 6.6	0,2	ug/l
	TCP (2,4,6-trichlórfenol)	GC-ECD	PN 6.6	0,2	ug/l
Pesticídy	Acetochlór	GC-ECD	PN 6.2	0,02	ug/l
	alachlór	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	alfa-endosulfán	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	atrazín	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	carboxin	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	desetylatrazin	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	desizopropylatrazin	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	desmedipham	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	diuron	-			
	Endosulfán (alfa)	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	ethofumesate	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	chloridazon	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	chlorpropham	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	chlortoluron	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	izoproturon	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	metamitron	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	pendimethalin	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	phenmedipham	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	Prometryn	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	simazín	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	terbutryn	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	terbutylazin	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
PCB	PCB kongenéry (28,52,101,118,138,153,180)	GC-ECD	PN 6.4	0,003	ug/l

Špecifikácia jednotlivých skupín ukazovateľov					
Skupina ukazovateľov	Ukazovatele	Metóda stanovenia	Odkaz na normu	Det. limit	Jednotka
Kyanidy	Kyanidy	destilácia+spektrofotometria	PN 14.7	0,005	mg/l
Kyslé pesticidy	2,4D kyselina	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	2-metyl-4-chlórphenoxyoctová kyselina (MCPA)	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	bentazon	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	clopyralid	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	dicamba	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	fluoroxipyr	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	MCPB	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	MCP	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
Alkylfenoly	2,4,6-trichlórphenol	GC-FID	PN 6.6	0,2	ug/l
	2,4-dichlórphenol	GC-FID	PN 6.6	0,2	ug/l
	2-monochlórphenol	GC-FID	PN 6.6	-	
	4-(para)-nonylphenol	GC-FID	PN 6.6	1	ug/l
	4-(terc)-oktylphenol	GC-FID	PN 6.6	1	ug/l
	bisphenol A	GC-FID	PN 6.6	1	ug/l
	nonylphenoly	GC-FID	PN 6.6	1	ug/l
	oktylphenoly	GC-FID	PN 6.6	1	ug/l
OCP	Pentachlórphenol	GC-FID	PN 6.6	0,2	ug/l
	aldrin	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	DDT (izoméry DDD, DDT, DDE)	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	dieldrin	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	endrin	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	heptachlór	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	hexachlórbenzén	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	Chlórphenvinfos	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	chlórpyrifos	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	chlórpyrifos-metyl	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
	isodrin	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	lindan (g-hexachlórkyklohexán)	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	metoxychlór	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	trifluralín	GC-MS	PN 6.7	0,02	ug/l
ŠOL I	pentachlórbenzén	GC-ECD	PN 6.2	0,025	ug/l
	3,3,-dichlórbenzidín	GC-MS	PN 6.17		
	anilín	GC-MS	PN 6.17		
	benzidín	GC-MS	PN 6.17		
	difenylamín	GC-MS	PN 6.17		
	N,N-dimetylanilín	GC-MS	PN 6.17		
ŠOL II	N-nitrozodifenylamín	GC-MS	PN 6.17		
	2-merkaptobenzotiazol	GC-MS	PN 6.7		
Ftaláty	benzotiazol	GC-MS	PN 6.7		
	4-metyl-2,6-di-terc butylphenol	GC-FID	PN 6.6	1	ug/l
	Bis(2-etylhexyl)-ftalát (DEHP)	GC-FID	PN 6.9	5	ug/l
Aldehydy	dibutylftalát	GC-FID	PN 6.9	2	ug/l
	2-furaldehyd	GC-FID	PN 6.18		
	acetaldehyd	GC-FID	PN 6.18		
	acetón	GC-FID	PN 6.18		
	benzaldehyd	GC-FID	PN 6.18		
Všeobecné organické látky	formaldehyd	spektrofotometria	PN 14.15	50	ug/l
	NEL ui	GC-FID	PN 6.11	0,02	mg/l
	TOC	vysokoteplotná oxidácia		0,5	mg/l

Špecifikácia jednotlivých skupín ukazovateľov					
Skupina ukazovateľov	Ukazovatele	Metóda stanovenia	Odkaz na normu	Det. limit	Jednotka
	fenol index	spektrofotometria	PN 14.11	0,03	mg/l
	tenzidy aniónové	spektrofotometria	PN 14.12	0,05	mg/l

3.6 Reprezentatívnosť monitorovacej siete

Pod reprezentatívnosťou monitorovacej siete rozumieme situovanie monitorovacích objektov v ÚPV k hydrogeochemickým a hydrogeologickým pomerom, inými slovami či počet a rozmiestnenie monitorovacích objektov objektívne mapuje chemické zloženie podzemnej vody.

Reprezentatívnosť monitorovacej siete v tejto práci môžeme rozdeliť podľa účelu nasledovne:

- Pre účely stanovenia požadovaných hodnôt
- Pre účely hodnotenia chemického stavu

V prvom prípade ako vstupné informácie pre stanovenie požadovej hodnoty boli použité výsledky monitoringu od roku 1984 do 2006, teda maximálny počet údajov zo všetkých odberových miest, ktoré sa v priebehu monitoringu menili. Situáciu môžeme vyjadriť jednoduchým pragmatickým výrazom, ktorý zohľadňuje iba plochu ÚPV a počet monitorovacích objektov (tab. 2), v podstate štatistickú hustotu monitorovacích objektov na km² (P). Tu sú zahrnuté aj výsledky napr. niekoľkých analýz z monitorovacieho objektu, ktorý ďalej už nebol pozorovaný apod. Na tomto mieste je potrebné pripomenúť, že daný súbor informácií nezohľadňuje a ani nemohol, v súčasnosti vyčlenené ÚPV.

Hodnotenie, resp. odhad reprezentatívnosti monitorovacej siete bol urobený na základe porovnania rozsahov chemického zloženia výsledkov monitoringu a Atlasu podzemných vôd Slovenska pomocou grafického vyjadrenia formou Piperových diagramov (Príloha 1). Pokiaľ sa rozsah chemického zloženia a celkovej mineralizácie do istej miery zhodoval (prekrýval), monitorovacia sieť a vstupné údaje pre stanovenie požadovaných hodnôt boli považované za reprezentatívne.

Tab. 2 Porovnanie plochy ÚPV k počtu monitorovacích objektov – kvartérne ÚPV

ÚPV	Plocha (km ²)	Počet objektov	monitorovacích P
SK1000100P	830,11	18	0,0217
SK1000200P	518,75	72	0,1388
SK1000300P	1668,11	117	0,0701
SK1000400P	1943,02	62	0,0319
SK1000500P	1069,3	63	0,0589
SK1000600P	514,54	8	0,0155
SK1000700P	723,77	33	0,0456
SK1000800P	198,07	15	0,0757
SK1000900P	111,44	3	0,0269
SK1001000P	420,76	12	0,0285
SK1001100P	140,24	18	0,1284
SK1001200P	415,79	35	0,0842
SK1001300P	35,94	0	0,0000
SK1001400P	34,43	7	0,2033
SK1001500P	1470,87	42	0,0286
SK1001600P	33,15	0	0,0000

V tab. 2 sú hrubším písmom vyjadrené ÚPV s reprezentatívnym odhadom rozloženia monitorovacích objektov na základe obsahu makrozložiek a celkovej mineralizácie v podzemnej vode. Je zrejmé, že ani najvyššia štatistická hustota monitorovacej siete, ako je to v prípade ÚPV SK1000200P, alebo SK1001100P ešte nemusí postihnúť celý diapazón a zmeny chemického zloženia v ÚPV.

Podobné hodnotenie vykazujú aj predkvartérne ÚPV v tab. 3, kde sú hrubším písmom tiež vyznačené ÚPV s reprezentatívnym odhadom rozloženia monitorovacích objektov.

V podmienkach predkvartérnych ÚPV je situácia trochu iná v porovnaní s kvartérnymi ÚPV. V prvom rade je skutočnosť, že vo viacerých ÚPV nie je ani jeden monitorovací objekt (nuly v tab. 3). Ďalej je to v iných podmienkach obehu podzemných vôd (prevažne puklinová a krasovo – puklinová priepustnosť) a najdôležitejšie je, že v mnohých prípadoch sú pozorovacie objekty pramene, ktoré na rozdiel od vrtov majú vysokú vypovedaciu hodnotu o chemickom zložení podzemných vôd.

Pre účely hodnotenia chemického stavu ÚPV boli použité výsledky z monitorovacieho obdobia z optimalizovanej monitorovacej siete kvality podzemnej vody z roku 2007.

Tab. 3 Porovnanie plochy ÚPV k počtu monitorovacích objektov – predkvartérne ÚPV

ÚPV	Plocha (km ²)	Počet objektov	monitorovacích P
SK200010FK	178,96	6	0,0335
SK2000200P	1481,62	2	0,0013
SK200030FK	222,03	2	0,0090
SK2000400P	260,92	0	0,0000
SK2000500P	1031,3	0	0,0000
SK200060KF	139,15	2	0,0144
SK2000700F	254,17	0	0,0000
SK200080KF	311,86	2	0,0064
SK200090FK	127,1	0	0,0000
SK2001000P	6249,71	0	0,0000
SK200110KF	193,64	1	0,0052
SK200120FK	402,08	0	0,0000
SK2001300P	548,08	0	0,0000
SK200140KF	1125,99	17	0,0151
SK200150FP	579,29	4	0,0069
SK200160FK	278,95	0	0,0000
SK200170FP	335,53	0	0,0000
SK2001800F	4441,01	3	0,0007
SK200190FK	77,87	0	0,0000
SK200200FP	179,1	0	0,0000
SK2002100P	438,59	0	0,0000
SK200220FP	2676,94	6	0,0022
SK2002300P	2005,25	2	0,0010
SK200240FK	406,53	2	0,0049
SK200250KF	168,29	4	0,0238
SK200260FP	1439,61	7	0,0049
SK200270KF	1006,23	5	0,0050
SK200280FK	3508,88	13	0,0037
SK200290FK	170,56	5	0,0293
SK200300FK	295,37	3	0,0102
SK2003100P	564,31	0	0,0000
SK2003200P	118,47	1	0,0084
SK2003300F	586,61	1	0,0017
SK200340KF	229,15	1	0,0044
SK200350FK	214,94	1	0,0047
SK200360FK	278,23	0	0,0000
SK2003700P	807,29	1	0,0012
SK200380FP	61,05	0	0,0000
SK200390KF	330,51	3	0,0091
SK2004000P	163,83	0	0,0000
SK200410KF	80,49	0	0,0000
SK200420FK	72,42	0	0,0000
SK200430FK	109,81	0	0,0000
SK200440KF	189,19	3	0,0159
SK2004500P	124,09	0	0,0000
SK200460KF	389,65	1	0,0026
SK2004700F	1695,94	3	0,0018
SK200480KF	594,61	5	0,0084

Pokračovanie tab. 3

ÚPV	Plocha (km ²)	Počet objektov	monitorovacích P
SK2004900F	1648,16	4	0,0024
SK200500FK	1040,7	3	0,0029
SK200510KF	384,21	2	0,0052
SK2005200P	70,38	0	0,0000
SK2005300P	1121,9	0	0,0000
SK200540FP	306,26	1	0,0033
SK200550FP	342,21	1	0,0029
SK200560FK	98,97	0	0,0000
SK2005700F	4081,26	2	0,0005
SK2005800P	2289,07	2	0,0009
SK200590FP	454,33	0	0,0000

4. Stanovenie požadových a prahových hodnôt – kvartérne útvary podzemnej vody

Stanovenie požadových a prahových hodnôt pre kvartérne ÚPV pozostávalo z hodnotenia charakteru chemického zloženia obehu podzemných vôd aluviálneho a terasového obehu (Malík a kol., 2006), ktorý bol základom pre stratégiu stanovenia požadových hodnôt. V ďalšom boli spracované všetky vstupné informácie štatistickým hodnotením, ktorých výsledky sú uvedené v Prílohe 1. Zo štatistických parametrov sú tu uvedené (zložka bez hviezdičky = spracované údaje z Geochemického atlasu – časť podzemné vody, zložka s hviezdičkou = spracované údaje z monitoringu kvality podzemných vôd):

číslo ÚPV
iteračný priemer
iteračná odchýlka
počet vylúčených hodnôt
percento vylúčených hodnôt
počet iterácií
pôvodný priemer
pôvodná odchýlka
počet vzoriek
počet vzoriek pod detekčný limit
percento vzoriek pod detekčný limit
MAD (maximálna odchýlka mediánu)
medián
medián + 2*MAD

4.1 Charakter chemického zloženia obehu podzemných vôd v kvartérnych sedimentoch

Podzemné vody aluviálneho typu obehu majú z mnohých hľadísk špecifické postavenie. Zaberajú síce iba cca 21% územia Slovenska, ale je na ne viazaných cca až 60% využiteľných zdrojov (Hanzel-Melioris, 1996). Sú viazané na prvý zvodnený horizont a iniciálnou vodou ich tvorby je povrchový tok v častiach s infiltračnou funkciou. Gazda (1974) ich z genetického hľadiska označuje ako fluviogénne vody. Tvorba chemického zloženia fluviogénnych vôd predstavuje zložitý systém geochemických a biogeochemických interakcií, ktorých priebeh sa mení ako v čase, tak aj so vzdialenosťou od povrchového toku a hĺbkou. V prevažnej miere je prostredie aluviálnych sedimentov tvorené geochemicky nízko aktívnym silikátovým materiálom, v závislosti od znosových oblastí sedimentov sú zastúpené formy karbonátov, ílových polôh a povodňových sedimentov, v menšej miere sulfidov. To znamená, že geochemický tok látok na rozdiel od petrogénnych typov podzemných vôd je

z povrchu do vnútra systému. Variabilita chemického zloženia vôd povrchových tokov je značná, čo možno uviesť na príklade Dunaja (tab. 4).

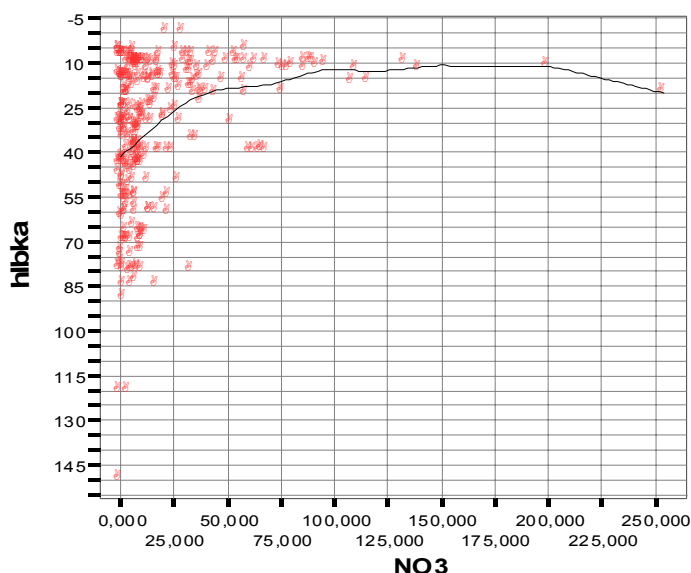
Tab. 4 Charakteristika variability vody Dunaja

	roky 1992 - 2001					<i>počet</i>
	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>priemer</i>	<i>sm. odchýlka</i>	<i>variancia</i>	
Ca	36.07	86.40	59.53	8.71	75.97	163
Cl	0.00	35.00	18.64	5.57	31.07	166
Fe	0.023	2.470	0.34	0.37	0.139	139
HCO₃	134.00	274.00	192.77	22.90	524.79	168
Mg	10.10	26.75	14.11	2.60	6.78	165
Mn	0.002	0.180	0.033	0.031	0.001	139
Na	4.40	42.20	9.98	3.80	14.43	166
NH₄	0.025	3.37	0.273	0.284	0.081	169
NO₃	1.40	17.50	10.28	3.25	10.61	169
O₂	7.200	15.20	10.47	1.78	3.17	171
SO₄	18.00	42.30	29.18	5.72	32.73	169
Vodivosť	232	518	384	61	3731	169

Poznámka: všetky hodnoty sú uvedené v mg/l, vodivosť v $\mu\text{S/cm}$

Uvedené informácie dokumentujú, že infiltrácia povrchovej vody do zvodneného kolektora prebieha v rámci sezónnych cyklov za odlišných podmienok. Samozrejme je potrebné zobrať do úvahy aj hydromorfologické vlastnosti korýt riek, meandrovanie a tiež infiltračnú a drenážnu funkciu toku. V ďalšom je chemické zloženie podzemných vôd aluviálneho typu obehu určované viac miešaním vôd rozličnej mineralizácie a zloženia (hlavne v okrajových častiach alúvií), ako mineralizačnými procesmi, prebiehajúcimi v systéme fluvialny sediment – voda, uplatňujúcimi sa iba v malej miere v závislosti od lokálneho litologického zloženia sedimentov. V tejto fáze obehu majú najväčší vplyv na chemické zloženie podzemných vôd aluviálnych sedimentov potenciálne bodové a difúzne zdroje kontaminácie, ktoré podmieňujú ich rôznu stupeň antropogénneho ovplyvnenia (Rapant et al., 1995). Prejavom týchto vplyvov môže byť 2-3 násobný nárast hodnôt celkovej mineralizácie podzemných vôd oproti iniciálnej vode povrchového toku, ktorý je zapríčinený takmer výhradne produkciou antropogénneho znečistenia vo vysoko zraniteľnom prostredí aluviálnych sedimentov. Tu je potrebné pripomenúť, že v prípade väčších mocností aluviálnych sedimentov je podzemná voda aj v ovplyvnených podmienkach vysoko kvalitná.

Ako príklad môžeme uviesť obsah dusičnanov v podzemných vodách Žitného ostrova, ktorý všeobecne do hĺbky 25 m presahuje hodnoty 50 mg/l a od tejto hĺbky je ich obsah oveľa nižší (obr. 2).



Obr. 2 Závislosť obsahu dusičnanov od hĺbky (Bodiš, 2006)

Všeobecne možno charakterizovať podzemné vody aluviálneho typu obehu ako výrazného a nevýrazného A₂ chemického typu so zastúpením asi 62%, ďalej 27% zastúpením zmiešaných typov s prevahou A₂ zložky a približne 8% zastúpením prechodných typov. Je zrejmé, že spravidla s prevažujúcou nevyhranenosťou chemických typov až smerom k zmiešaným môžeme predpokladať vyššiu mieru antropogénneho ovplyvnenie týchto podzemných vôd. Z hľadiska celkovej mineralizácie môžeme hovoriť o jej veľkom rozptyle s minimom 19,22 mg/l a maximálnou hodnotou až 3167,41 mg/l.

Najnižšie hodnoty celkovej mineralizácie vykazujú podzemné vody glacifluviálnych sedimentov, ktorých tvorba závisí najmä od petrografického charakteru glacifluviálneho komplexu a podmienkach obehu vody v tomto horninovom prostredí, z čoho vyplýva intenzita rozkladu silikátov a oxidácie sulfidov, pričom iniciálna voda tokov pochádza zväčša z povodia budovaného kryštalinikom a je nízkomineralizovaná. Typické pre tieto podzemné vody je vysoký obsah agresívneho oxidu uhličitého a nízka hodnota sumy vápnika a horčíka. Zvýšené hodnoty celkovej mineralizácie (až okolo 600 mg/l) a s ňou aj obsah hlavne dusičnanov a chloridov sú spojené s antropogénnym ovplyvnením.

U ostatných podzemných vôd aluviálneho typu obehu sa z mineralizačných procesov najviac uplatňuje rozpúšťanie karbonátových foriem. Všeobecne pre tento typ obehu platí, že prakticky v prvých fázach brehovej infiltrácie prebiehajú procesy geochemickej (sorpcia, ionovýmena) a biologickej (hlavne denitrifikácia a rozklad organických látok) degradácie iniciálnych vôd. Výsledkom tejto degradácie je spotrebovanie kyslíka a následná prevaha anoxických podmienok, výsledkom čoho sú zvýšené prírodné obsahy železa a mangánu v podzemnej vode.

Z hľadiska kvalitatívnych vlastností je potrebné zdôrazniť individuálny prístup k hodnoteniu tohto typu podzemných vôd aj v rámci jednotlivých regiónov, kde v dôsledku nehomogenít medzizrnového prostredia kolektorov a rozloženia potenciálne najrizikovejších bodových a difúzných zdrojov kontaminácie v zmysle využitia krajiny sa nachádzajú vysoko kvalitné, ale aj stredne až silno antropogénne ovplyvnené podzemné vody. Ako príklad možno uviesť kvartérne aluviálne náplavy južnej časti oblasti povodia Bodrogu s priemernou koncentraciou dusičnanov 5,84 mg/l zo 144 vrtov a na strane druhej ich priemerný obsah 35,07 mg/l zo 45 vrtov pre aluviálne sedimenty Viedenskej panvy.

Terasový typ obehu podzemných vôd má v rámci horninového prostredia kvartéru svoje kvantitatívne a tiež kvalitatívne špecifiká. Zjednodušene tieto vody nemajú priamy kvantitatívno - kvalitatívny vzťah k vodám povrchových tokov. Z genetického hľadiska sa jedná o petrogénne vody, ktorých prostredie obehu môže byť veľmi rôznorodé v závislosti od petrografického charakteru sedimentov. Z tohto dôvodu sa pri tvorbe ich prírodného chemického zloženia môžu uplatňovať viac menej všetky mineralizačné procesy. Možno povedať, že regionálne dominuje hydrolytický rozklad alumosilikátových minerálov, rozpúšťanie karbonátových foriem minerálov a oxidačná degradácia sulfidov. V oveľa menej výraznej miere sa uplatňujú ostatné mineralizačné procesy.

Priestorová diferencovanosť mnohých chemických typov terasového obehu podzemných vôd okrem už uvedeného petrografického charakteru je daná celým radom faktorov, ako je rýchlosť prúdenia, intenzita neotektonických aktivít, charakter zrnitosti sedimentov (granulometria) a v neposlednom rade aj geomorfologickou pozíciou terasových akumulácií. Výsledkom týchto špecifik je v rámci Slovenska prevládajúci nevýrazný kalciovo (magnéziovo) – hydrogénuhličitanový chemický typ vôd, ďalej výrazný A₂ a zmiešaný typ vôd s prevahou A₂ zložky. Do 3% sú zastúpené aj kalciovo – sulfátový a prechodné chemické typy podzemných vôd.

Z hľadiska celkovej mineralizácie možno tieto vody charakterizovať hodnotou mediánu 770,67 mg/l s veľkým rozptylom minimálnych a maximálnych hodnôt od 37 mg/l až

do 3268 mg/l. Tento veľký rozptyl je zapríčinený najmä tým, že medzi terasový typ obehu patria aj podzemné vody glacigénnych sedimentov, ktoré sú typické hlavne pre oblasť Vysokých Tatier a ich predpolia, kde dosahujú veľkú hrúbku až vyše 400 m. Ich mediánová hodnota celkovej mineralizácie je 52,63 mg/l (Rapant a kol., 1996) a tomu zodpovedá aj nízky obsah hlavných zložiek v podzemnej vode. Možno povedať, že mnohé z nich, ale najmä obsah chloridov, sčasti síranov a amónnych iónov je pôvodom zo zrážkovej vody a vďaka inaktívnemu prostrediu granitoidných hornín nemajú v terasovom type obehu iný významnejší zdroj. To znamená, že ich obsah v podzemnej vode približne zodpovedá obsahom v zrážkových vodách. Ako príklad možno uviesť priemerné obsahy uvedených iónov z výsledkov 25-ročného pozorovania chemického zloženia snehových roztokov na lokalite Lomnický Štít (Bodiš a kol., 2000). Priemerný obsah chloridov je 2,71 mg/l, síranov 2,60 mg/l a amónnych iónov 0,317 mg/l. Určitým problémom z kvalitatívneho hľadiska je v týchto podzemných vodách prirodzené zvýšenie mikrobiologických ukazovateľov v letnom období, lokálne zvýšené obsahy stopových prvkov (Pb, Zn, Sb a As) a ich nízka tvrdosť, resp. suma Ca a Mg, ktorá má hodnotu mediánu 0,19 mmol/l.

Celkove podzemné vody terasového obehu majú vo svojom chemickom zložení z kationov najvyšší obsah Ca, Mg, Na a NH_4 , pričom býva regionálnym znakom zvýšený obsah železa a mangánu, ktorý je zapríčinený prevládajúcim redukčným prostredím obehu a prirodzeným výskytom týchto prvkov v terasových sedimentoch. Jeden z najvýznamnejších indikátorov dopadov difúzných zdrojov v oblastiach poľnohospodárskych areálov na podzemné vody je obsah draslíka. Z aniónov prevládajú hydrogénuhličitan, sírany a chloridy. Obsah kyseliny kremičitej má hodnotu mediánu 17,04 mg/l.

V mnohých prípadoch sú podzemné vody terasového typu obehu zdrojom veľmi kvalitnej pitnej vody. Samozrejme, že na strane druhej v nížinných oblastiach sú súčasťou intenzívneho využívania krajiny najmä čo sa týka sídelných a priemyselných aglomerácií a poľnohospodárskych areálov. V dôsledku toho je aj veľmi intenzívny potenciálny dopad difúzných zdrojov kontaminácie na podzemné vody tohto obehu. Odrazom týchto antropogénnych aktivít je zvýšený obsah najmä dusičnanov, amónnych iónov, draslíka, chloridov, fosforečnanov a stopových prvkov v konečnom chemickom zložení týchto podzemných vôd.

Z hľadiska charakteristiky chemického zloženia možno dokumentovať veľké rozdiely v prevládajúcom A_2 chemickom type, ktorý je najvýraznejšie zastúpený v kvartérnych náplavoch údolia Váhu a Hrona (výrazný typ) a náplavoch Dunaja v západnej časti (nevýrazný typ).

Ďalšou významnou črtou týchto vôd je najvýraznejšie zastúpenie zmiešaných typov v podzemných vodách kvartérnych náplavov Hornádu. Tieto rozdiely výrazne naznačujú na mieru antropogénneho vplyvu na podzemné vody, ktorý sa prejavuje zmenami typu až k najovplyvnenejším s vysokým zastúpením zmiešaných typov, do úvahy však treba zobrať aj počet vzoriek z jednotlivých regiónov.

Odzrazom prostredia tvorby petrogénnych podzemných vôd terasového obehu je odlišnosť geochemických faktorov. V priemere najvýraznejší podiel síranov v porovnaní ku celkovej mineralizácii sa nachádza v podzemných vodách kvartérnych terasových náplavov Hornádu, menej v ostatných regiónoch a najvýraznejším vplyvom vápencov, resp. vápnitým tmelom sedimentov sa vyznačujú podzemné vody kvartérnych terasových náplavov Váhu.

Z pohľadu kvalitatívnych vlastností sú podzemné vody terasového typu obehu v prípadoch minimálnych antropogénnych vplyvov vhodné pre vodohospodárske využívanie na pitné účely, čo je podmienené aj dobrým zvodnením týchto sedimentov. V závislosti od geomorfologickej pozície, najmä v nižšie ležiacich oblastiach do ktorých zasahujú vplyvy z difúzných zdrojov kontaminácie je predpoklad ich rôznej miery ovplyvnenia. V ovplyvnených oblastiach možno očakávať zvýšené obsahy najmä dusičnanov, chloridov, fosforečnanov a lokálne tiež potenciálnych toxických prvkov.

4.2 Stanovenie pozad'ových a prahových hodnôt – kvartérne ÚPV

Ako bolo uvedené v kap. 4.1 podzemné vody v kvartérnych ÚPV majú svoje výhradné špecifiká, ktoré determinujú aj špecifické stanovenie pozad'ových hodnôt. Ich definitívne hodnoty boli stanovené na základe porovnania výsledkov z troch scenárov:

- 1) Predpokladajme, že zdrojovými vodami pre aluviálny typ obehu podzemných vôd sú vody, ktoré pritekajú z vyšších oblastí, teda prakticky z oblastí budovaných predkvartérnymi horninami a infiltrujú do aluviálnych sedimentov. Podobne zdrojovými vodami pre terasový typ obehu podzemných vôd sú podzemné vody prestupujúce do nich z predkvartérnych ÚPV. Na základe uvedeného boli spracované všetky podzemné vody predkvartérnych ÚPV pomocou štatistickej metódy medián + 2* absolútna odchýlka mediánu a bol vytvorený možno povedať priemerný štandard pozad'ových hodnôt pre vybrané makroprvky a stroncium (tab. 5). Stopové prvky neboli pre tieto účely spracované vzhľadom na ich nízke koncentrácie a odlišné geochemické správanie. Z tab. 5 je zrejmé, že v podstate by mohli reprezentovať pozad'ové hodnoty, pretože reálne zobrazujú zámer pre priemerný štandard, resp. určitú kontrolu ďalších postupov.

Tab. 5 Priemerný štandard požadových hodnôt pre všetky kvartérne ÚPV (mg/l)

Útvar	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
PQ (MED+2*MAD)	8,2	2,8	112	34	0,32	9,9	45,8	12,4	401,8

- 2) V predchádzajúcom scenári bol vytvorený priemerný štandard požadových hodnôt pre všetky kvartérne ÚPV, je však zrejmé, že prostredie obehu je materiálovo rôznorodé. Závisí od znosových oblastí a mení sa od útvaru k útvaru. Ďalšou možnosťou bolo odvodiť požadové hodnoty od chemického zloženia hlbších častí kvartérnych ÚPV. Podmienka bola hĺbka perforovaného úseku monitorovacieho vrtu väčšia ako 30 m. Tento scenár má však pomerne veľké obmedzenie v počte monitorovacích objektov, ale aj prírodnými pomermi, kde kvartérne sedimenty nedosahujú také mocnosti, aby mohlo v nich prísť ku výraznej diferenciácii chemického zloženia podzemných vôd. Existujúce možnosti sú vyjadrené v tab. 6.

Tab. 6 Požadové hodnoty stanovené z hlbších častí kvartérnych ÚPV

Útvar	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
SK1000200P	11,1	2,5	74	16	0,41	20,6	42,4	13,6	256,4
SK1000300P	7,3	3,5	106	28	0,49	19,2	41,9	2,9	305,2
SK1000400P	70,2	5,1	141	33	0,53	181,6	115,8	0,7	366,3

Z tab. 6 môžeme pozorovať v útvare SK1000400P zvýšené hodnoty pre Na a Cl, čo by mohlo byť ovplyvnené aj podložnými vodami neogénnych sedimentov. Potvrdzovali by to aj nízke hodnoty dusičnanov, ktoré by eliminovali potenciálny antropogénny vplyv.

- 3) Posledný scenár vychádzal z úvahy separácie objektu s relatívne najmenej antropogénne ovplyvnenou podzemnou vodou a reprezentoval vlastne geochemický prístup stanovenia požadových hodnôt. Kritériom bolo nepresiahnutie polovičnej hodnoty štandardu pre pitnú vodu v ani jednej sledovanej zložke v podzemných vodách monitorovacích objektov. Výsledkom bolo, že prakticky vo väčšine prípadov túto podmienku nespĺňali hlavne obsahy železa a mangánu. V menšom rozsahu to boli obsahy amónnych iónov, arzénu a kadmia. Na základe vysokých obsahov železa a mangánu a sčasti amónnych iónov bolo preukázané, že vo väčšine kvartérnych ÚPV prevláda redukčné prostredie, pričom obsahy železa a mangánu sú prírodného pôvodu. Po vylúčení Fe a Mn z hodnotenia bol spracovaný štatistickým prístupom zvyškový

súbor dát. Výsledky stanovenia pozad'ových hodnôt (metóda medián + 2* MAD) sú v tab. 7.

Tab. 7 Výsledné pozad'ové hodnoty pre kvartérne ÚPV

Útvar	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
SK1000100P	6,9	1,1	64	12	0,09	12,6	66,8	4,5	201,4
SK1000200P	11,5	2,8	79	18	0,42	21,5	47,8	14,2	273,4
SK1000300P	8,9	2,6	85	23	0,42	24,6	65,2	6,6	280,7
SK1000400P	14,4	5,0	100	27		30,6	78,7	11,6	411,3
SK1000500P	10,3	3,6	107	26		13,5	47,8	19,0	366,5
SK1000600P	7,5	0,6	46	12		2,7	20,7	1,5	189,2
SK1000700P	17,2	3,9	73	39		18,5	37,7	7,9	360,0
SK1000800P	39,6	3,4	42	12		21,3	31,6	1,5	230,5
SK1001000P	12,6	2,3	124	25	0,23	22,5	52,2	30,0	420,0
SK1001100P	17,5	2,1	72	10		28,2	50,3	25,6	218,7
SK1001200P	17,1	6,1	109	34	0,28	31,1	81,7	25,8	429,8
SK1001400P	25,0	5,0	104	19	0,53	16,7	92,1	11,6	367,0
SK1001500P	22,0	2,5	88	19	0,41	44,7	84,7	9,7	254,9

Poznámka: obsah Sr v šedej ploche predstavuje jednu analýzu

Za výsledné pozad'ové hodnoty po porovnaní a hydrogeochemickej recenzii považujeme hodnoty uvedené v tab. 7. I keď sa hodnoty obsahu dusičnanov zdajú v ÚPV SK 1001000P, SK1001100P a SK1001200P zvýšené, môžu reprezentovať príspevok biomasy z cyklu dusíka. Sú známe prípady, kedy je obsah dusičnanov v prameňoch okolo 20 – 25 mg/l (v závislosti od sezónnych zmien) v povodiach takmer bez antropogénneho vplyvu. Takým je napr. obsah dusičnanov v uvedenom rozsahu v povodí Vydrice, malého povodia tvoreného horninami kryštalinika Malých Karpát (Slaninka-Dlapa-Kordík, 2006).

Ostatné hodnotené zložky podzemných vôd kvartérnych ÚPV boli stanovené pomocou štatistického prístupu a hydrogeochemickej recenzii porovnania výsledkov monitoringu a Geochemického atlasu – časť podzemné vody. Výsledky výpočtov sú uvedené v Prílohe 2b.

Prahové hodnoty pre vybrané zložky sú odvodené z pozad'ových a referenčných hodnôt. Výsledné prahové hodnoty pre kvartérne ÚPV sú dokumentované v Prílohe 3b.

5. Stanovenie pozad'ových a prahových hodnôt – predkvartérne útvary podzemnej vody

Vzhľadom ku zložitej geologickej stavbe Západných Karpát, ktorá podmieňuje hydrogeologické vlastnosti horninového prostredia obehu podzemných vôd podávame na úvod krátku charakteristiku chemického zloženia podzemných vôd podľa typu obehu. Charakteristika je prevzatá z práce Malík a kol. (2006).

Charakteristika stratovulkanického typu obehu

Prevažne silikátový charakter horninového prostredia podzemných vôd stratovulkanického typu obehu podzemných vôd, najmä andezity, andezito-bazalty, ryolity (menej bazalty) a ich vulkanoklastiká podmieňuje, že základným mineralizačným procesom tvorby chemického zloženia týchto podzemných vôd je hydrolytický rozklad silikátových minerálov, najmä živcov, sľúd, vulkanického skla a amfibolov. Z ďalších mineralizačných procesov, ktoré miestami nadobúdajú až typomorfný charakter sa v týchto podzemných vodách uplatňujú ďalej oxidačná degradácia sulfidických minerálov a rozpúšťanie karbonátov. Sulfidy sú v horninovom prostredí stratovulkanického typu obehu prítomné jednak v rozptýlenej forme (najmä pyrit) a taktiež v akumulovanej forme (hydrotermálne žily). Karbonátové minerály sú v horninovom prostredí stratovulkanického typu obehu prítomné najmä v pyroklastikách tufického vývoja a v oblastiach hydrotermálnych premien. Karbonatizácia spolu s ďalšími post vulkanickými premenami postihuje rozsiahle partie neovulkanických komplexov, pričom karbonáty, najmä kalcit vyplňajú pseudomorfózy po pyroxéne, metasomaticky zatláčajú chlorit, no tvoria i samostatné žilky s mocnosťou niekoľko centimetrov. Zo sorpčných procesov má najväčší význam fixácia draslíka na sekundárnych ílových mineráloch, podmieňujúca jeho značný deficit v porovnaní so sodíkom, aj keď v horninovom prostredí ich obehu je ich zastúpenie približne rovnaké. Z iónovýmienných procesov je najdôležitejšia iónovýmena $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ prebiehajúca hlavne na sekundárnych ílových mineráloch, ktorá je badateľnejšia najmä v hlbších obehoch, kde podmieňuje posun chemického zloženia vôd smerom k Na-HCO_3 typom. U najnižšie mineralizovaných plytkopodpovrchových obehov vrcholových horských partií neovulkanitov sa ako hydrogeochemický faktor môže uplatňovať aj pôvodný solný obsah zrážkových vôd. Podzemné vody obehov stratovulkanického typu obehov možno v závislosti od primárnych procesov tvorby chemického zloženia rozdeliť do troch hlavných skupín a to:

- podzemné vody plytkopodpovrchových obehov,
- podzemné vody hlbších obehov v oblastiach poruchových zón,
- podzemné vody oxidačných zón hydrotermálnych žíl a hydrotermálne premenných zón.

Najnižšími mineralizáciami sa vyznačujú podzemné vody plytkopodpovrchových obehov a to hodnotami prevažne v rozpätí $100\text{--}300 \text{ mg.l}^{-1}$. Mineralizácia podzemných vôd hlbších obehov výrazne rastie až do $400\text{--}500 \text{ mg.l}^{-1}$. Výrazne vyššími hodnotami celkových mineralizácií sa vyznačujú aj vody oblasti oxidačných zón hydrotermálnych žíl

a premenených zón, spravidla viac než 400 mg.l^{-1} a to najmä vplyvom zvýšeného podielu SO_4 zložky. Pre tieto vody sú ďalej charakteristické zvýšené obsahy potenciálne toxických prvkov, najmä kovov.

Z hľadiska regionálneho rozlíšenia nepozorujeme zásadnejšie rozdiely v chemickom zložení podzemných vôd z jednotlivých pohorí. Variácie v hodnotách mineralizácie a v obsahoch typomorfných iónov sú podmienené najmä geomorfologickými pomermi jednotlivých regiónov, nadmorskou výškou, priemernou teplotou a nie sú významné.

Zvýšené obsahy stopových prvkov hlavne zinku, menej medi a olova sú charakteristické pre podzemné vody z oblastí sulfidického zrudnenia a ich obsahy niekoľkonásobne prekračujú priemerné obsahy týchto prvkov v ostatných skupinách vôd tohto obehú. Najdôležitejším rozpoznávacím charakteristickým znakom podzemných vôd stratovulkanického typu obehú podzemných vôd sú obsahy SiO_2 . Priemerné obsahy SiO_2 v tomto type obehú sú až vyše 40 mg.l^{-1} a sú najmarkantnejším znakom, ktorým sa silikátogénne podzemné vody stratovulkanického typu obehú vyčleňujú od ostatných silikátogénnych podzemných vôd Západných Karpát.

Krasovo-puklinový typ obehú podzemných vôd

Dominantne karbonatický charakter horninového prostredia podzemných vôd krasovo-puklinového typu obehú (vápence a dolomity) podmieňuje, že základným a rozhodujúcim procesom tvorby chemického zloženia týchto podzemných vôd je rozpúšťanie karbonátov – najmä kalcitu a dolomitu, ktoré uvoľňuje do kvapalnej fázy hlavne ióny Ca^{2+} , Mg^{2+} a HCO_3^- a podmieňujú tak ich výrazný Ca-Mg- HCO_3 charakter. Ich hlavným a prakticky jediným chemickým typom je typ A_2 základný, výrazný.

Z genetického hľadiska podzemné vody krasovo-puklinového typu obehú radíme ku karbonátogénnym vodám a v rámci Západných Karpát k ich najtypickejším reprezentantom. Pomerné zastúpenie vápencov a dolomitov v horninovom prostredí obehú sa odráža v kationovej zložke ich chemického zloženia a na základe ich pomeru sa vyskytujú najmä Ca- HCO_3 , Ca-Mg- HCO_3 a Mg-Ca- HCO_3 typy. Mg- HCO_3 typu sú v prírodných podmienkach Slovenska len ojedinelé. Kvantitatívny efekt rozpúšťania karbonátov – celková mineralizácia podzemných vôd, je funkciou najmä teploty, tlaku, parciálneho CO_2 a hydrodynamických podmienok obehú. Prírodná variabilita uvedených faktorov je na Slovensku podmienená najmä rozdielnosťou geomorfologických pomerov a to hlavne nadmorskou výškou obehov. Jej variabilita špecifikuje všetky vyššie uvedené základné faktory a tak podmieňuje rôznu

intenzitu kvantitatívneho účinku rozpúšťania karbonátov a tým aj variabilitu v mineralizácii tohto typu podzemných vôd. Z ďalších hydrogeochemických významných mineralizačných procesov tvorby chemického zloženia týchto vôd je potrebné uviesť najmä rozpúšťanie sadrovcov, oxidáciu sulfidov, hydrolýzu silikátových minerálov a rozpúšťanie akcesorických minerálov.

Hydrogeochemické pomery podzemných vôd krasovo-puklinového typu obehu podzemných vôd sú pomerne monotónne. Hodnoty celkových mineralizácií sa takmer výhradne pohybujú v rozpätí 300–500 mg.l⁻¹. Vcelku nepozorujeme žiadne významnejšie odlišnosti medzi vodami z vápencov, dolomitov, resp. zo zmiešaných vápencovo dolomitových obehov. Odlišujú sa len hodnotou pomeru Mg/Ca, ktorý odráža pomerne zastúpenie vápencov a dolomitov v prostredí obehu.

Z hydrogeologického hľadiska je dôležitý najmä vplyv nepriepustných súvrství (izolátorov), hlavne werfenu, lunzu prípadne keupru. V prípade, keď v uvedených súvrstviach sú vyvinuté sadrovcovonosné polohy je charakteristický nárast koeficientu SO₄/M nad 0,1. Dôležitým charakterizačným koeficientom, umožňujúcim posúdiť kontakt karbonátogénnych vôd s uvedenými súvrstviami neobsahujúcimi sadrovcu je koeficient Na+K/Mg+Ca. Hodnoty tohto koeficientu pre karbonátogénne vody neovplyvnené uvedenými súvrstviami sú do 0,01.

Z hľadiska regionálneho rozšírenia nepozorujeme žiadne významné rozdiely v chemickom zložení a typoch karbonátogénnych podzemných vôd tohto obehu. Variácie v hodnotách mineralizácie sú podmienené najmä geomorfologickými pomermi jednotlivých regiónov, ich nadmorskou výškou a tým podmienenou rýchlosťou odtoku podzemných vôd k miestnym eróznym bázam. V súlade s uvedenou skutočnosťou sú najnižšie hodnoty celkových mineralizácií tohto typu obehu pozorované v najvyšších pohoriach – Vysoké Tatry a Nízke Tatry.

Z hľadiska obsahov stopových prvkov sa podzemné vody tohto obehu nevyznačujú zvýšenými obsahmi potenciálne toxických prvkov. Najdôležitejšie charakteristické rozpoznávacíe príznaky tohto typu vôd, ktorými sa odlišujú od ostatných karbonátogénnych podzemných vôd Západných Karpát sú najmä vysoké hodnoty A₂ zložky (spravidla nad 80 %) a nízke hodnoty koeficientu Na+K/Mg+Ca len okolo 0,01 a menej.

Z hľadiska kvalitatívnych vlastností sú podzemné vody krasovo-puklinových obehov karbonátov mezozoika na základe prírodne podmienených obsahov vhodné pre pitné účely a predstavujú vôbec najkvalitnejšie podzemné vody Západných Karpát s priaznivými obsahmi základných kationov a aniónov. Charakteristické je pre ne, že z bežne v Západných Karpatoch prítomných vodohospodársky nepriaznivých ukazovateľov kvality pitných vôd – NH₄, NO₂,

NO_3 , Cl, Fe, Mn, potenciálne toxické kovy a pod. sú v tomto type vôd zaznamenané väčšinou ich najnižšie hodnoty v rámci všetkých typov obehov Slovenska.

Puklinový obeh v prostredí hydrogeologického masívu –podzemné vody vnútrokarpatského paleogénu

Prevažne vysoko karbonatický charakter horninového prostredia podzemných vôd puklinového obehu hydrogeologického masívu v prostredí vnútrokarpatského paleogénu, najmä pieskovce, zlepenca a ílovce podmieňuje, že základným mineralizačným procesom tvorby chemického zloženia týchto vôd je rozpúšťanie karbonátov a to kalcitu a dolomitu. Tieto sú v horninovom prostredí tohto typu obehu prítomné jednak vo forme minerálnych zŕn a úlomkov, no taktiež vo forme karbonatického tmelu. Z ďalších mineralizačných procesov sa v tomto type obehu podzemných ďalej, no však už vo výrazne menšej miere uplatňujú – hydrolýza silikátových minerálov (živce, sludy, drobné úlomky hornín) a hlavne pre ílovcové litofácie (illit, montmorilomit, kaolinit) iónovýmenné procesy (najmä výmena $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$). Táto iónovýmienna je podmienená zachovaním Na charakteru sorbčných komplexov ílových minerálov a je badateľná najmä v hlbších obehoch flyšových a ílovcových litofácií. Pre plytkopodpovrchové obehy podzemných vôd vnútrokarpatského paleogénu je charakteristický vplyv atmosferického kyslíka a tým aj priebeh oxidačných procesov, z ktorých najvýznamnejšia je oxidačná degradácia sulfidov, najmä pyritu.

Celkový kvantitatívny efekt (celková mineralizácia) vyššie uvedených procesov je závislá predovšetkým na vápnitosti kolektorových hornín, miestnych podmienkach infiltrácie a charaktere obehu infiltrujúcich zrážkových vôd podmienených geomorfologickými pomermi. V obmedzenej miere je možné sledovať v tomto type obehu aj pozostatky marinogénnej mineralizácie – mierne zvýšené obsahy chloridov. Tieto sú pozorovateľne zvýšené najmä v prípade zdrojov vôd overených vrtmi z ílovcovej a flyšovej litofácie. S ohľadom na dominanciu hlavného mineralizačného procesu – rozpúšťanie karbonátov, z genetického hľadiska patria podzemné vody tohto typu ku karbonátogénnym vodám. Najzastúpenejšími chemickými typmi sú Ca-Mg-HCO_3 (45 %) a Ca-HCO_3 (28 %) typy. Významnejšie zastúpenie majú ďalej ich variety so zvýšenou sulfátovou zložkou $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$ (11 %) a $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ (7 %). Ostatné typy sú už zastúpené len na úrovni okolo 1 % ($\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-HCO}_3$, $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$) alebo naozaj len symbolicky.

Z hľadiska regionálneho rozšírenia nepozorujeme v rámci Slovenska zásadnejšie rozdiely v chemickom zložení podzemných vôd v obehoch vnútrokarpatského paleogénu.

Malé odlišnosti sú podmienené hlavne rôznym zastúpením pieskovcov, ílovcov a karbonátov v jednotlivých pohoriach a taktiež odlišnosťou geomorfologických pomerov.

Z hľadiska obsahu stopových prvkov sa podzemné vody vnútrokarpatského paleogénu vyznačujú hlavne častými zvýšenými obsahmi železa a mangánu, ktoré sú pre ne charakteristické. Ich pôvod je v horninovom prostredí a nie sú antropogénne.

Puklinový obeh v prostredí hydrogeologického masívu – podzemné vody flyšového pásma

Relatívne silne vápnitý charakter prevažne silikátového horninového prostredia podzemných vôd puklinového hydrogeologického masívu v prostredí vonkajšieho flyšového pásma, najmä pieskovce, zlepenice, vápence a ílovce podmieňuje, že základnými mineralizačnými a typomorfnými procesmi tvorby chemického zloženia týchto vôd sú hydrolytický rozklad silikátových minerálov a rozpúšťanie karbonátov.

Rozpúšťanie karbonátov má z kvantitatívneho hľadiska výrazne vyšší efekt než hydrolyza silikátov a do kvapalnej fázy sú tak uvoľňované najmä Ca, Mg a HCO_3^- ióny. Pri hydrolytickom rozklade silikátových minerálov prechádzajú do vodného roztoku taktiež vyššie uvedené ióny, avšak prístupujú k nim aj adekvátne pomery alkálií (najmä Na) a SiO_2 .

Z hydrogeochemického hľadiska nepozorujeme zásadnejšie rozdiely v chemickom zložení podzemných vôd obehov vo flyši a vnútrokarpatskom paleogéne. Podmienené je to v podstate analogickými genetickými podmienkami tvorby týchto vôd (veľmi podobné mineralogicko-petrografické zloženie oboch kolektorov). Horninové prostredie obehu podzemných vôd vonkajšieho flyšového pásma najmä v prípade pieskovcov a zlepeníc sa vyznačuje o niečo nižšou a väčšinou silne premenlivou vápnitosťou. Kremeň ako hlavná zložka pieskovcov tvorí minimálne 30–40 % a maximálne 60–75 % horniny. Z tohto dôvodu sa podzemné vody vonkajšieho flyšového pásma v porovnaní s podzemnými vodami centrálno-karpatského paleogénu vyznačujú v priemere o niečo nižšou mineralizáciou a pri prakticky rovnakom A_2 prevažujúcom charaktere.

Okrem vyššie uvedených hlavných mineralizačných procesov sa v danom type obehu uplatňujú aj ďalšie mineralizačné procesy – iónovýmienné, oxidoredukčné procesy, oxidačná degradácia sulfidických minerálov a rozpúšťanie sadrovca a akcesorických minerálov. Z iónovýmienných procesov najmä v hlbších partiách obehov v ílovcoch je najdôležitejšia iónovámena $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$, podmieňujúca rast A_1 zložky. Z oxidačných procesov sú významné procesy podmieňujúce prestup Fe a Mn do podzemných vôd a z oxidačných procesov najmä

biochemická oxidácia sulfidov, najmä antigénneho pyritu, posúvajúca zloženie týchto podzemných vôd smerom SO_4 typom.

Hodnoty celkových mineralizácií podzemných vôd obehu vo vonkajšom flyši sa pohybujú prevažne v rozmedzí 300–500 mg.l^{-1} . Pre jednotlivé hlavné litofácie rastú v smere pieskovcový vývoj – flyšový vývoj – ílovcový vývoj.

Z hľadiska regionálneho rozšírenia nepozorujeme v rámci Slovenska zásadnejšie rozdiely v chemickom zložení a chemických typoch podzemných vôd v obehoch vonkajšieho flyša. Častá regionálna premenlivá vápnitosť ich kolektorov sa však prejavuje v hodnotách ich celkových mineralizácií. Podzemné vody vonkajšieho flyša vykazujú oveľa vyššiu variabilitu v ich hodnotách než ich analógy v centrálnokarpatskom paleogéne. Aj z hľadiska obsahu stopových prvkov sú podzemné vody vonkajšieho flyša v podstate analógmi podzemných vôd centrálnokarpatského paleogénu. Charakteristické sú pre hojne zvýšené výskyty Fe a Mn, ktoré často krát zhoršujú kvalitatívne vlastnosti týchto vôd.

Puklinový obeh v prostredí hydrogeologického masívu – podzemné vody nekrasových mezozoických hornín

Rôznorodosť a pestrá mineralogicko-petrografická a tým aj geochemická variabilita horninového prostredia puklinových obehov v hydrogeologickom masíve v prostredí nekrasových mezozoických hornín podmieňuje široké uplatnenie sa viacerých mineralizačných procesov a tým aj veľmi pestré hydrogeochemické pomery.

V rámci tohto typu obehu sú hodnotené hydrogeochemické pomery mezozoických kolektorov väčšinou s nízkym stupňom priepustnosti, resp. súvrstvia, ktoré predstavujú výrazné izolátory podzemných vôd v krasovo-puklinových obehoch karbonátov mezozoika. Jedná sa najmä o súvrstvia spodného triasu, karpatského keupru, lunzské vrstvy, slienité súvrstvia jury a kriedy.

V rámci tohto typu obehu sú hodnotené aj podzemné vody bradlového pásma. Vychádzajúc z vyššie uvedeného v rôznych litologických a tým aj geochemických varietách uvedených horninových typov tohto obehu dominujú rôzne mineralizačné procesy. V prevažne karbonatických členoch, tohto obehu najmä slienité vápence a sliene jury a kriedy, bradlového pásma a v karbonatických členoch spodného triasu a keupra je dominantným procesom tvorby chemického zloženia podzemných vôd tohto typu obehu rozpúšťanie karbonátov podmieňujúce Ca-Mg-HCO_3 typ chemického zloženia a A_2 výrazný gazdov typ vôd.

Pre sadrovconosné súvrstvia verfénu a karpatského keupra je najvýznamnejší mineralizačný proces rozpúšťanie sadrovcov, podmieňujúci Ca-SO_4 , resp. $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$ typ chemického zloženia podzemných vôd.

Pre piesčito-ílovité členy tohto typu obehu podzemných vôd, najmä pre spodnotriasové kremence a pieskovce, pestré bridlice karpatského keupra, ílovce lunzských vrstiev a menej aj pre slienité polohy jury a kriedy je dominantným procesom tvorby chemického zloženia hydrolytický rozklad silikátových minerálov. Tieto podzemné vody sú charakteristické väčšinou nevyhranenými typmi chemického zloženia s prevahou Ca-Mg-HCO_3 zložky (A_2 základné nevýrazné, $A_2\text{-S}_2(\text{SO}_4)$ prechodné a zmiešané s prevahou A_2 zložky – gazdove typy vôd). Hlavne v prípade najnižšie mineralizovaných vôd spodnotriasových kremencov a kemitých pieskovcov je v chemickom zložení podzemných vôd badateľný podiel soľného obsahu infiltrujúcich zrážkových vôd a to najmä obsahy NH_4 , Cl , SO_4 a NO_3^- iónov.

Z ďalších mineralizačných procesov, ktoré sa však v podzemných vodách tohto obehu neprejavujú typovo, ale len modifikujú variabilitu chemického zloženia vytvorenú uvedenými hlavnými procesmi, nadobúdajú význam oxidácia sulfidov (pyrit), oxido-redukčné a iónovymenné procesy. Obdobne ako v prípade chemických typov vysokú variabilitu pozorujeme aj v hodnotách celkovej mineralizácie. Najnižšie mineralizácie, väčšinou menej než 50 mg.l^{-1} sú charakteristické pre kremencové súvrstvia spodného triasu. S rastúcimi obsahmi podielu karbonatickej zložky v tomto súvrství mineralizácia podzemných vôd rastie. Pre karbonatické členy tohto typu obehu podzemných vôd sa hodnoty celkových mineralizácií pohybujú prevažne v rozpätí $300\text{--}500 \text{ mg.l}^{-1}$, tak ako aj v ostatných karbonátogénnych podzemných vodách Západných Karpát. Najvyššie mineralizácie tohto typu obehu podzemných vôd sú charakteristické najmä pre sadrovcovonosné súvrstvia spodného triasu a karpatského keupra, často až vyše $1\,000 \text{ mg.l}^{-1}$. V týchto podzemných vodách však už dominantne býva zastúpená $\text{S}_2(\text{SO}_4)$ zložka.

Pre karpatský keuper sú väčšinou charakteristické prechodné $A_2\text{-S}_2(\text{SO}_4)$ typy, keďže sadrovce v tomto súvrství bývajú najmä v rozptýlenej forme, zatiaľ čo v spodnom triase bývajú časté ich mocnejšie polohy.

Puklinový obeh v prostredí hydrogeologického masívu – podzemné vody kryštalinika

Dominantný silikátový charakter horninového prostredia podzemných vôd puklinových obehov v hydrogeologickom masíve v prostredí kryštalinika podmieňuje, že

základným a rozhodujúcim mineralizačným procesom tvorby chemického zloženia týchto vôd je hydrolytický rozklad silikátových minerálov, najmä plagioklasov, menej biotitu, muskovitu, K-živcov a matických minerálov. Hydrolytický rozklad silikátových minerálov kryštalinika podmieňuje teda vo všeobecnosti Ca-Mg-HCO_3 , Ca-Na-Mg-HCO_3 typ chemického zloženia podzemných vôd.

Z hľadiska mineralizačných procesov sa v tomto type obehu vôd výraznejšie, často až typomorfne uplatňujú ďalej oxidačná degradácia sulfidických minerálov (najmä pyritu) a rozpúšťanie karbonátov. Tieto dva mineralizačné procesy majú neporovnateľne vyšší kvantitatívny účinok než hydrolýza silikátových minerálov a preto výraznejšie modifikujú chemické zloženie tohto typu vôd. Oxidácia sulfidov ho výrazne posúva smerom k $\text{S}_2(\text{SO}_4)$ typom a rozpúšťanie karbonátov smerom k A_2 typom. V oboch prípadoch výrazne rastie aj hodnota celkovej mineralizácie.

Pri zhodnotení podzemných vôd puklinového obehu v kryštaliniku v rámci celého Slovenska možno skonštatovať, že nepozorujeme žiadne signifikantnejšie rozdiely v chemickom zložení podzemných vôd granitoidných plutónov a metamorfného plášťa. Vyplýva to z blízkej podobnosti ich mineralogického charakteru a hlavne chemického zloženia.

Aniónová zložka chemického zloženia podzemných vôd kryštalinika je v podstatnej miere budovaná iónmi HCO_3^- . Vo viac než 60 % prípadov obsahy HCO_3^- prevyšujú 50 ekv%. Druhou najvyššie zastúpenou zložkou sú sírany. Ich obsahy sa prevažne pohybujú v rozmedzí 10–30 ekv%. Koncentrácie síranov majú jednak autochtónny (oxidácia sulfidov) a jednak alochtónny pôvod. Už zrážkové vody sú nositeľom určitého množstva síranov (môže sa prejavovať v najnižšie mineralizovaných vodách vrcholových partií vysokých pohorí). Ich obsahy pri prechode vegetačným a pôdnym pokryvom výrazne rastú. Ióny SO_4^{2-} nie sú v pôde výraznejšie fixované a sú prevažne vyplavované do podzemných vôd. Prevažne alochtónny pôvod majú chloridy a dusičnany. Ich obsahy však v antropogénne ovplyvnených obehoch zvyčajne neprevyšujú 5 ekv%. V kationovom zložení vôd kryštalinika výrazne dominuje vápnik. Vo viac než 90 % prípadoch preyšuje 50 ekv%. Sodík a horčík sú približne rovnako zastúpené, prevažne do 20 ekv%. Obsah draslíka býva do 5 ekv%.

K formovaniu chemického zloženia podzemných vôd obehu v prostredí kryštalinika dochádza za relatívne špecifických podmienok. Horniny kryštalinika tvoria väčšinou vrcholové partie jadrových pohorí Slovenska. Nízka teplota, špecifická geomorfologická stavba, silne členitý reliéf, vysoké zrážkové úhrny a vysoká rýchlosť odtokov podzemných vôd podmieňuje, že kvantitatívny efekt mineralizačných procesov je relatívne veľmi nízky,

čoho odrazom sú nízke hodnoty celkovej mineralizácie podzemných vôd a ich obecná nedosýtenosť voči horninovému prostrediu obehu podzemných vôd. Z hľadiska hodnôt celkovej mineralizácie predstavujú silikátogénne vody kryštalinika najnižšie mineralizované podzemné vody Západných Karpát. Hodnota celkovej mineralizácie sa pohybuje prevažne v rozmedzí 50–150 mg.l⁻¹. Najnižšie hodnoty sú charakteristické pre obeh v Tatrách (do 50 mg.l⁻¹) a najvyššie v Malých Karpatoch (vyše 200 mg.l⁻¹).

Podzemné vody kryštalinika okrem obecnej nízkej mineralizácie a nízkeho obsahu Ca+Mg (tvrdosti) sú vo všeobecnosti vhodné na pitné účely. Neobsahujú okrem oblastí sulfidických ložísk zvýšené obsahy rizikových prvkov a zložiek.

Puklinový obeh v prostredí hydrogeologického masívu –podzemné vody paleozoických hornín

Prevažujúci silikátový charakter horninového prostredia podzemných vôd puklinových obehov v hydrogeologickom prostredí paleozoika podmieňuje, že základným mineralizačným procesom tohto typu obehu je hydrolytický rozklad silikátových minerálov. Tie, hlavne živce, sludy, amfiboly a pyroxény tvoria prevažujúco minerálne zloženie hornín paleozoika (najmä pieskovce, arkózy, kremence, fylity, droby, bridlice, metabazalty, metariolitové tufy) a to vo všetkých troch základných litologických varietách – sedimentárneho, metamorfného i vulkanogenného vývoja.

Spoločným znakom všetkých troch vývojov paleozoika je prevažne nízky stupeň metamorfózy avšak geochemicky predstavujú hlavné typy kolektorov paleozoika väčšinou nízko aktívne silikátové horniny. V dôsledku toho sú najzastúpenejšími chemickými typmi týchto vôd Ca-Mg-HCO₃ (26 %) a Ca-HCO₃ (11 %) typy.

Pre horninové prostredie paleozoika je však veľmi charakteristická prítomnosť hydrogeochemicky vysoko aktívnych polôh sadrovcov a anhydridov (hlavne perm), ďalej polohy karbonatických hornín (vápence, mramory, dolomity, magnezity, siderity a ankerity) a taktiež sulfidických minerálov, či už vo forme koncentračnej (ložiská sulfidických rúd), alebo rozptýlenej (najmä pyrit a arzenopyrit). Uvedené skutočnosti – pestré litologické a petrografické zloženie hornín paleozoika a v jeho rámci hlavne značná variabilita obsahov primárnych a sekundárnych karbonátov, výskytu evaporitov a sulfidov spôsobuje, že regionálne rôzne výrazne sa v tomto type vôd rôzne výrazne uplatňujú ako typomorfné mineralizačné procesy, ďalej aj rozpúšťanie karbonátov, sadrovca a oxidačná degradácia sulfidov.

Uvedené skutočnosti spôsobujú, že z genetického hľadiska podzemné vody kolektorov paleozoika poskytujú viacero genetických a chemických typov. Zastúpené sú tu okrem silikátogénnych vôd (prevažne A_2 typy vôd), ďalej karbonátogénne (A_2 základné, výrazné), sulfátogénne ($S_2(SO_4)$ základné až $A_2-S_2(SO_4)$ prechodné) až silikátovo-sulfidogénne vody (väčšinou $A_2-S_2(SO_4)$ prechodné). V závislosti od vyššie uvedeného, pomerne výrazné zastúpenie v chemických typoch podzemných vôd paleozoika majú $Ca-Mg-HCO_3-SO_4$ (15 %) a $Ca-HCO_3-SO_4$ (10 %) typy.

Vzhľadom na relatívne vysokú variabilitu horninových kolektorov tohto obehu podzemných vôd pozorujeme v podzemných vodách z rôznych oblastí Slovenska variabilitu v chemických typoch. Tá sa prejavuje hlavne v rôznom pomernom zastúpení A_2 a $S_2(SO_4)$ zložky. Hodnoty celkových mineralizácií sú však pomerne nízke, spravidla neprekračujú 300 mg.l⁻¹. V oblastiach sulfidických akumulácií sú zdokumentované zvýšené obsahy viacerých potenciálne toxických prvkov najmä As, Sb, Cu, Pb, Zn, Cd a ďalšie.

5.1 Stanovenie požadových a prahových hodnôt – predkvartérne ÚPV

Stanovenie požadových hodnôt pre predkvartérne ÚPV bolo urobené štatistickým spracovaním údajov geochemického atlasu a monitoringu. Vstupné informácie neboli spracované geochemickým prístupom, pretože obsahujú prevažne údaje z prameňov, sú menej ovplyvnené, čo umožňuje použiť metóde medián + 2*MAD dostatočne odstrániť extrémne a odľahlé hodnoty. Spracované výsledky sú uvedené v Prílohe 2a. Zo štatistických parametrov sú tu uvedené (zložka bez hviezdičky = spracované údaje z Geochemického atlasu – časť podzemné vody, zložka s hviezdičkou = spracované údaje z monitoringu kvality podzemných vôd):

číslo ÚPV
iteračný priemer
iteračná odchýlka
počet vylúčených hodnôt
percento vylúčených hodnôt
počet iterácií
pôvodný priemer
pôvodná odchýlka
počet vzoriek
počet vzoriek pod detekčný limit
percento vzoriek pod detekčný limit
MAD (maximálna odchýlka mediánu)
medián
medián + 2*MAD

Výsledné pozadové a prahové hodnoty pre podzemné vody predkvartérnych ÚPV sú uvedené v Prílohe 3a.

6. Hodnotenie chemického stavu ÚPV

Východiskom pre návrh programu opatrení na ochranu a zlepšenie kvality podzemnej vody sú environmentálne ciele. Rámcová smernica o vode stanovuje pre ochranu kvality podzemných vôd nasledovné environmentálne ciele:

1. zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd, zabrániť zhoršeniu stavu všetkých útvarov podzemných vôd
2. dosiahnuť dobrý chemický stav útvarov podzemných vôd do roku 2015 (hodnotenie chemického stavu - predmet zadania úlohy)
3. zvrátiť akýkoľvek významný trvalo vzostupný trend znečisťujúcej látky v podzemnej vode.

Pre každý z uvedených environmentálnych cieľov boli rozpracované na úrovni Európskej komisie metodické postupy, podľa ktorých je potrebné postupovať pri vypracovávaní programov opatrení. Aj keď jednotlivé hodnotiace postupy môžu prebiehať a aj prebiehajú oddelene na rôznej úrovni, musia byť vzájomne koordinované a musia sa dopĺňať tak, aby viedli k vypracovaniu komplexného programu opatrení na ochranu a zlepšenie kvality podzemných vôd, ktorý musí byť konkrétny, adresný a podložený relevantnými údajmi.

Cieľom tejto časti je vysvetliť rámcové postupy pre jednotlivé hodnotenia spojené s uvedenými environmentálnymi cieľmi a ich vzájomnú súvislosť. Tieto hodnotenia musia prebiehať súbežne, zanedbanie ktoréhokoľvek z environmentálnych cieľov bude mať za následok zlyhanie pri vypracovaní programu opatrení.

1. Environmentálny cieľ „zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd“

Tento cieľ je zameraný na ochranu podzemných vôd na lokálnej úrovni. Pri tomto environmentálnom celi je pozornosť zameraná na hodnotenie samotného zdroja znečistenia a na hodnotenie potenciálnych a/alebo existujúcich únikov znečisťujúcich látok do pôd a podzemných vôd. Pri nových zdrojoch znečistenia musia byť prijaté také opatrenia, ktorými sa zabráni úniku nebezpečných látok do podzemných vôd (skupiny nebezpečných látok patriace do skupín 1 – 5 prílohy VIII Rámcovej smernice o vode), alebo sa únik obmedzí (znečisťujúce látky, ktoré nie sú považované za nebezpečné). Pri existujúcich zdrojoch znečistenia, pri ktorých bol preukázaný únik kontaminantov do pôd a podzemných vôd, je environmentálnym cieľom zabrániť šíreniu znečisťujúcich látok, a tým chrániť možné

ohrozené receptory pred znečistením (vodárenské zdroje, povrchová voda, ale aj samotný útvar podzemnej vody pred zhoršovaním jeho chemického stavu). V prípadoch existujúcich kontaminačných mrakov sa vyžaduje hodnotenie trendov v monitorovacích bodoch v rámci kontaminovaného územia, s cieľom zistiť, či sa znečistenie nešíri, nezhoršuje chemický stav útvaru podzemných vôd a nepredstavuje riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie (lokálna riziková analýza podľa čl. 5.5 smernice 2006/118/ES). Pri tomto lokálnom hodnotení sa stanovujú lokálne hodnoty, ktoré pozostávajú z limitných hodnôt (limit value) a hodnôt „porovnávacích (compliance value). Limitné hodnoty pri nových zdrojoch znečistenia predstavujú koncentráciu znečisťujúcich látok pri zdroji, t.j. koncentráciu akceptovateľného úniku nebezpečných látok do podzemných vôd. Pre kontaminované územia limitné hodnoty predstavujú cieľové hodnoty pre sanačné práce. Limitné hodnoty sú merané pri zdroji. Na rozdiel od týchto limitných hodnôt, hodnoty súladu sú stanovené v monitorovacích bodoch v rámci kontaminačného mraku (points of compliance), ktoré nesmú byť prekročené, aby sa zabránilo znečisťovaniu podzemných vôd a ohrozovaniu možných receptorov. Obidve hodnoty (limitné hodnoty a hodnoty porovnávacie) sú stanovené za účelom ochrany kvality podzemných vôd na lokálnej úrovni v kontexte environmentálneho cieľa „zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd“. Preto si ich nemožno zamieňať so štandardmi pre hodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd, ktorými sú environmentálne normy kvality podzemných vôd a prahové hodnoty. Je však potrebné poznamenať, že v mnohých prípadoch porovnávacie hodnoty budú totožné s prahovými hodnotami. Preto obidva procesy – hodnotenie znečistenia podzemných vôd na lokálnej úrovni a hodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd na regionálnej úrovni musia prebiehať vo vzájomnej interakcii. Pokiaľ zistené znečistenie spôsobené bodovým zdrojom znečistenia má len lokálny charakter a nemá zásadný negatívny dopad na chemický stav útvaru podzemných vôd a receptory, je potrebné prijať adekvátne opatrenia na lokálnej úrovni na zabránenie šírenia znečistenia, avšak útvar podzemnej vody môže byť hodnotený ako útvar v dobrom chemickom stave. Z toho vyplýva, že existencia bodových zdrojov znečistenia vo forme kontaminovaných území neznamená automaticky zaradenie útvaru podzemných vôd do zlého chemického stavu, alebo opačne v rámci útvaru podzemných vôd s dobrým chemickým stavom môžu existovať bodové zdroje kontaminácie a kontaminované územia, pre ktoré je nevyhnutné prijať preventívne a nápravné opatrenia (sanačné práce) napriek tomu, že útvar ako celok je v dobrom chemickom stave. Pre hodnotenie chemického stavu útvaru podzemných vôd sú výsledky lokálnej rizikovej analýzy potrebné najmä v prípadoch nedostatočnej hustoty monitorovacej siete základného a prevádzkového monitoringu.

Postup hodnotenia znečistenia na lokálnej úrovni a návrhu opatrení v rámci environmentálneho cieľa „zabrániť a obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd“, je podrobne rozpracovaný v dokumente Európskej komisie „Guidance on the application of the term direct and indirect inputs in the context of the Groundwater Directive 2006/118/EC“. Tento dokument stanovuje postupy pre hodnotenie bodových zdrojov znečistenia (budúcich, existujúcich) a kontaminované územia a návrh opatrení. Výstupy z týchto hodnotení, ktoré musí zabezpečiť potenciálny/existujúci znečisťovateľ (cestou štátnej vodnej správy, alebo na základe zákona), je potrebné vziať do úvahy pri hodnotení chemického stavu útvarov podzemných vôd, ak nie sú k dispozícii iné údaje charakterizujúce dopad bodových zdrojov znečistenia na chemický stav útvarov podzemných vôd.

2. Environmentálny cieľ – dosiahnuť dobrý chemický stav útvarov podzemných vôd

Na rozdiel od predchádzajúceho sa uvedený environmentálny cieľ vzťahuje na útvar podzemných vôd ako celok, ide teda o hodnotenie chemického stavu podzemných vôd na regionálnej úrovni. Útvar podzemnej vody je podľa Rámcovej smernice o vode definovaný ako útvar v dobrom chemickom stave vtedy, ak:

- nevykazuje žiadne vplyvy prieniku slanej vody alebo iných prienikov
- nepresahuje normy kvality platné podľa iných právnych predpisov Spoločenstva v súlade s článkom 17 Rámcovej smernice o vode (smernica 2006/118/ES)
- nie sú také, aby viedli k nesplneniu environmentálnych cieľov stanovených v článku 4 Rámcovej smernice o vode pre súvisiace povrchové vody, ani k významnému zhoršeniu ekologickej alebo chemickej kvality takýchto útvarov, ani k žiadnemu významnému poškodeniu suchozemských ekosystémov, priamo závislých na útvare podzemnej vody.

Normy kvality pre hodnotenie chemického stavu útvaru podzemných vôd sú stanovené v smernici 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. V súlade s ustanoveniami tejto smernice pre hodnotenie chemického stavu podzemných vôd je potrebné použiť nasledovné kritériá:

- normy kvality podzemnej vody stanovené v prílohe I smernice pre dusičnany a pesticídy
- prahové hodnoty, ktoré musia stanoviť členské štáty na národnej úrovni, úrovni povodia, alebo útvaru podzemných vôd v súlade s postupom uvedeným v prílohe II A.

Prahové hodnoty musia byť stanovené pre všetky znečisťujúce látky (polutanty), skupiny znečisťujúcich látok, alebo indikátorov znečistenia, ktoré boli identifikované v rámci rizikovej analýzy ako znečisťujúce látky prispievajúce k charakterizácii útvarov podzemných

vôd ako rizikových (I. etapa – charakterizácia útvarov, vyhodnotenie vplyvov a dopadov na stav vôd – december 2004).

V prílohe II. B smernice 2006/118/ES je minimálny zoznam parametrov, ktorý musí byť braný do úvahy pri každom útvare podzemných vôd. Ide o nasledovné parametre:

- látky, ktoré sa môžu objavovať ako prirodzene sa vyskytujúce a/alebo ako výsledok antropogénnych činností – As, Cd, Pb, Hg, NH₄, Cl, SO₄
- syntetické látky – trichloreten, tetrachloreten
- parametre indikujúce prieniky slanej vody, alebo iné prieniky – vodivosť alebo Cl a SO₄

Prahové hodnoty pre tento minimálny zoznam parametrov sa musia stanoviť vtedy, ak tieto látky prispievajú k charakterizácii útvarov ako rizikových. Z toho vyplýva, že určenie prahových hodnôt pre všetky parametre uvedené v minimálnom zozname nie je povinnosťou. Na druhej strane je povinnosťou stanoviť prahové hodnoty pre všetky znečisťujúce látky, ktoré nie sú uvedené v minimálnom zozname, ak boli zistené v útvare podzemných vôd vo významnejšom množstve spôsobujúcom plošne rozsiahlejšiu kontamináciu podzemných vôd.

Postup hodnotenia chemického stavu pozostáva z dvoch základných krokov:

1. Vypočítať priemernú hodnotu nameraných údajov v každom monitorovacom bode a porovnať s environmentálnymi normami kvality a prahovými hodnotami. Ak sa nezistí prekročenie noriem kvality a prahových hodnôt v žiadnom z monitorovacích bodov, útvar je zaradený do dobrého chemického stavu.
2. V prípade, ak sa zistí prekročenie environmentálnych noriem kvality podzemných vôd alebo prahových hodnôt v jednom (alebo viacerých) monitorovacích bodoch, musí sa vykonať ďalšie hodnotenie útvaru podzemných vôd s cieľom zistiť, či znečistenie je významné a či je možné útvar zaradiť do dobrého alebo zlého stavu. Toto hodnotenie pozostáva z nasledovných testov:
 - test útvaru podzemnej vody ako celku
 - test prieniku slanej vody alebo iných prienikov do útvaru podzemnej vody
 - test dopadu znečistenia na povrchové vody
 - test dopadu znečistenia na suchozemské ekosystémy
 - test dopadu znečistenia na využívané vodárenské zdroje

6.1 Postup hodnotenia chemického stavu ÚPV v podmienkach SR

Prístup k hodnoteniu chemického stavu útvarov podzemných vôd je založený na teste celkového hodnotenia chemického stavu útvarov podzemných vôd. Jedná sa o regionálne hodnotenie vyčlenených útvarov podzemnej vody.

Postup hodnotenia chemického stavu ÚPV na Slovensku bol prispôsobený podmienkam existujúcich vstupných informácií, koncepčnému modelu ÚPV (zahŕňal charakter priepustnosti, hydrogeochemické vlastnosti horninového prostredia obehu, zraniteľnosť podzemnej vody a generálny smer prúdenia podzemnej vody v ÚPV), potenciálnym difúznym a bodovým zdrojom kontaminácie. Základom, z ktorého sa vychádzalo boli výsledky monitoringu kvality podzemných vôd z roku 2007, združené z bodových do plošnej informácie a hodnotenie rizikovosti ÚPV z roku 2004. Hodnotenie chemického stavu bolo urobené pre všetky vyčlenené kvartérne aj predkvartérne ÚPV. Základný postup pozostával z nasledovných hodnotiacich prvkov a zostavenia tematických GIS vrstiev:

- *Výpočet priemerných ročných hodnôt vybraných zložiek pre každý monitorovací bod.* Hodnotené boli nasledovné parametre chemického zloženia podzemnej vody: Na, Fe, Mn, NH₄, Cl, SO₄, NO₃, Cr, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Hg a pesticídy, tetrachlóretén a trichlóretén.
- *Združenie bodových údajov z monitorovacích bodov a aplikácia bodových informácií na celý ÚPV.*
- *Potenciálna záťaž difúzných zdrojov kontaminácie.* Pre odhad potenciálnej záťaže difúzných zdrojov bolo použité členenie využitia krajiny na triedy, z ktorých boli vytvorené skupiny tried predstavujúcich potenciálnu nízku, strednú a vysokú záťaž pre podzemnú vodu.

Kritériá členenia potenciálnych difúzných zdrojov kontaminácie dokumentuje nasledovná tabuľka:

triedy využitia krajiny	potenciálna záťaž
lesné a poloprírodné areály iné	nízka 1.
poľnohospodárska pôda lúky a pasienky	stredná 2.
sídlna zástavba priemyselné, dopravné a obchodné areály areály ťažby, skládok a výstavby	vysoká 3.

- *Potenciálne riziko bodových zdrojov kontaminácie.* Hodnotenie potenciálneho rizika bodových zdrojov bolo urobené v systéme GeoEnviron (správca údajov SHMÚ, Bratislava). Databáza tohto systému pozostáva v súčasnosti z nasledovných zdrojov údajov (celkový počet=7 764):
 - databáza skládok, zostavená a aktualizovaná v Geofonde, ŠGÚDŠ (spracovalo SHMÚ)
 - databáza IPKZ a z dotazníkov (spracovalo SHMÚ)
 - databáza zdrojov znečistenia z HEP-ov (spracovalo VÚVH)
 - databáza zdrojov už spracovaných v systéme GeoEnviron (spracovalo VÚVH)
 GeoEnviron obsahuje aj modul hodnotenia rizík bodových zdrojov pre podzemnú vodu, pomocou ktorého bola vypočítaná suma výsledného skóre rizika pre podzemnú vodu. Výsledná hodnota rizika bola rozdelená podľa hodnôt skóre na nízke, stredné a vysoké.
- *Vlastnosti prostredia – zraniteľnosť a generálny smer prúdenia podzemnej vody.* Informácie sú prevzaté z práce Malík-Švasta, 2006. Údaje slúžia na hodnotenie možnosti a smeru šírenia znečistenia z bodových a difúzných zdrojov.

Ako už bolo uvedené, ročná priemerná koncentrácia sledovaných zložiek je vstupnou informáciou pre združenie údajov na úrovni ÚPV. Pod pojmom združovanie údajov rozumieme premietnutie bodových informácií do plošných v rámci ÚPV. Diskusia o metódach združovania dát pre tieto účely aj s uvedením príkladov hodnotenia chemického stavu ÚPV je uvedená v práci Scheidleder et al. (2006).

V ideálnom prípade by mali byť výsledky združovania a odhadovaných parametrov pri aplikácii rôznych metód podobné, v skutočnosti sú však rôzne, pretože sú zaťažené chybou odhadu. Výsledná chyba je spôsobená limitovaným počtom monitorovacích bodov a reprezentatívnosťou monitorovacej siete. Ak uvedené porovnáme s inhomogenitou prírodných podmienok špecifických pre každý ÚPV, môžeme si vytvoriť predstavu o neistotách výsledku. Ďalšou skutočnosťou je však fakt, že bez dobrej znalosti prírodných podmienok, ktoré do hodnotenia vstupujú väčšinou v podobe odbornej hydrogeologickej a hydrogeochemickej recenzie, ktoré sa opierajú najmä o údaje z tematických máp by mali výsledky vyššie hodnoty neistôt.

V zmysle uvedeného, pri hodnotení chemického stavu ÚPV by sme mali odhadnúť nasledovné parametre pre ÚPV:

- Rozsah a percentuálny rozsah (plochu) ÚPV, v ktorom nie sú prekročené hodnoty štandardov kvality, alebo prahové hodnoty.

- Skutočnú priemernú koncentráciu zložky v celom ÚPV.
- Interval spoľahlivosti priemeru pre celý ÚPV.

Tieto parametre je možné odvodiť zo schémy:

(plocha ÚPV, kde koncentrácia je nižšia ako X)/(celková plocha ÚPV)

X = prahová hodnota, alebo hodnota štandardu kvality

Prahovými hodnotami pre vybrané organické látky bola polovičná koncentrácia medzi medzou stanovenia a hodnotou štandardu príslušnej látky pre zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou.

Na odhad uvedených parametrov bola použitá metóda krigingu, z ktorej výsledkov boli tieto parametre vypočítané. Z modelovo vypočítaného radu hodnôt pomocou krigingu bol urobený priemer a interval spoľahlivosti pri 95% hladine významnosti. Tento postup má limitácie, ktoré vyplývajú hlavne z počtu monitorovacích bodov v jednotlivých útvaroch podzemnej vody a charaktere priepustnosti horninového prostredia.

Pre kvartérne ÚPV je väčšia pravdepodobnosť vzájomnej plošnej/priestorovej súvislosti medzi monitorovacími bodmi, ktorá vyplýva z medzizrnovej priepustnosti. V týchto podmienkach je v každom ÚPV aplikovaný postup výpočtu hodnoty zložky metódou krigingu, ktorej priemerná ročná koncentrácia prekračuje prahovú hodnotu. Aplikácia tohto modelu sa použila v prípade minimálne 5 monitorovacích bodov v jednom ÚPV. Uvedené modelové riešenie distribúcie zložky pre celú plochu ÚPV reflektuje prakticky iba numerické hodnoty pri podmienke ich vzájomnej plošnej korelácie. Pre spracovanie modelov neboli použité žiadne iné hydrogeologické, geologické, hydrogeochemické, ani geografické informácie.

V prípade predkvartérnych ÚPV, ktoré sú charakterizované puklinovou, krasovo-puklinovou, alebo krasovou priepustnosťou a vo väčšine prípadov je v nich počet monitorovacích bodov nižší ako päť, bol spracovaný priemer ročných hodnôt a tento bol zvýšený o 20%. Zvýšenie bolo urobené pre určitú „environmentálnu zabezpečenosť“ vo vzťahu k celému ÚPV.

Dobrý chemický stav bol definovaný ako neprekročenie modelovej priemernej a prahovej hodnoty vybraných parametrov hodnotou horného intervalu spoľahlivosti priemeru jednotlivých parametrov pri 95% hladine významnosti. Priemer a interval spoľahlivosti boli vypočítané z výsledkov metódy krigingu v prostredí GIS.

- v prípade ak aj došlo k prekročeniu danej podmienky, výsledok bol podrobený hydrogeochemickej analýze, ktorou sa rozhodlo o chemickom stave ÚPV

- každý ÚPV bol hodnotený samostatne
- chemický stav nebol hodnotený pre ÚPV, ktoré nemali monitorovací objekt

ÚPV, ktoré neobsahujú ani jednu zložku prekračujúcu dané kritérium môžeme označiť ako v dobrom chemickom stave. V dobrom chemickom stave sú ÚPV aj v prípadoch, ak sú prekračované kritériá pre Fe a Mn, pretože tieto ióny majú v prevažnej väčšine kvartérnych aj predkvartérnych ÚPV prírodný pôvod charakterizujúci redukčné prostredie obehu podzemných vôd. Obsah železa a mangánu v podzemných vodách závisí hlavne od zdroja týchto prvkov v horninovom prostredí a prevažujúcich redukčných podmienok v kolektore. Tieto podmienky spĺňajú kvartérne a paleogénne sedimenty a ich kombinácia s triasovými karbonátmi a kvartérnymi sedimentmi v mnohých ÚPV. Prírodným zdrojom železa a mangánu v kvartérnych a predkvartérnych ÚPV sú predovšetkým rozptýlené sulfidy (najmä pyrit) a Mn-Fe oxidy. Následne podzemné vody viazané na uvedené horninové prostredie obsahujú zvýšené koncentrácie Fe a Mn.

V ďalšom bude analyzovaný a hodnotený chemický stav jednotlivých ÚPV na Slovensku podľa vyššie uvedených postupov ako pre kvartérne, tak aj predkvartérne ÚPV.

6.2 Hodnotenie chemického stavu kvartérnych ÚPV

SK 1000100P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Viedenskej panvy oblasti povodí Dunaj

Zo sledovaných zložiek prekračujú priemerné ročné koncentrácie stanovené prahové hodnoty Cl, Fe, Mn, Na, NH₄, NO₃ a SO₄. Uvedená situácia za rok 2007 platí pre reálne koncentrácie z monitorovacích bodov. Po modelovom prepočítaní a združení údajov pre celý ÚPV výsledné hodnoty dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK 1000100P							
	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Cl	31,80	30,12	33,48	12,41	64,80	19,18	50,93
Fe	1,578	1,443	1,713	0,171	3,933	0,592	2,745
Mn	0,795	0,721	0,869	0,031	1,796	0,231	1,516
Na	28,54	24,79	32,30	6,49	126,97	11,63	60,73
NH₄	0,476	0,446	0,507	0,023	1,054	0,226	0,727
NO₃	17,91	15,52	20,31	0,07	58,23	0,55	36,88
SO₄	157,14	133,49	180,79	27,40	766,40	54,78	362,78

Koncentrácie horného intervalu spoľahlivosti Fe, Mn, NH₄ a SO₄ prekračujú stanovené prahové hodnoty pre hodnotený ÚPV. V prípade železa a mangánu tieto ióny pokladáme za

geogénne, nespôsobujúce zlý chemický stav podzemných vôd. Zlý chemický stav ÚPV je z priemerných hodnôt pre celý útvar spôsobený obsahom amónnych a síranových iónov.

Ako vyzerá situácia v plošnom vyjadrení, dokumentuje nasledujúca tabuľka:

SK1000100P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	28,89	3,48
Fe	830,1	100
Mn	830,1	100
NH₄	673,7	81,16
Cl	5,84	0,7
NO₃	22,04	2,65
SO₄	247,37	29,8

V prípade amónnych iónov je až 81% prekročenie plochy útvaru s koncentráciami presahujúcimi prahovú hodnotu. Zdrojom uvedených iónov budú pravdepodobne difúzne zdroje znečistenia pochádzajúce z poľnohospodárskych areálov (pozri mapu). Distribúcia nadprahových obsahov síranov je však viazaná na južnú časť ÚPV a predpokladáme, že sa jedná o lokálnu kontamináciu, čo dokumentuje aj priložená mapa ich distribúcie (Príloha 4). Oblasť s nadprahovými koncentráciami síranov je viazaná na územie s poľnohospodárskymi areálmi a tiež mestskými aglomeráciami, ktoré budú najpravdepodobnejšie ich zdrojom.

ÚPV SK 1000100P hodnotíme ako útvar s dobrým chemickým stavom podzemných vôd, pretože plošný rozsah distribúcie amónnych iónov je spôsobený funkciou krigingu a nie je doprevádzaný aj inými indikátormi kontaminácie.

SK 1000200P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov z. časti Podunajskej panvy oblasti povodí Dunaj

V tomto ÚPV priemerné koncentrácie As, Cl, Fe, Mn, NO₃ a SO₄ z monitorovacích bodov prekračujú prahové hodnoty. Po združení údajov z monitorovacích bodov na celú plochu útvaru prekračujú priemerné koncentrácie Fe, Mn a SO₄ hodnoty horného intervalu spoľahlivosti, čo dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK 1000200P

	Priemer	Int. spoľahl. - 95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
As	0,0019	0,0015	0,0023	0,00000	0,0100	0,0001	0,0032
Cl	46,25	43,34	49,16	21,17	83,32	29,07	71,49
Fe	1,044	0,957	1,131	0,023	2,598	0,597	1,747
Mn	0,101	0,093	0,108	0,002	0,191	0,036	0,136
NO₃	31,33	27,92	34,74	1,81	76,05	10,88	57,82
SO₄	155,08	149,60	160,57	76,58	225,09	129,11	197,71

Z hľadiska distribúcie uvedených zložiek situáciu komentuje nasledovná tabuľka:

SK1000200P		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	37,49	7,23
Fe	516,75	99,61
Mn	500,88	96,55
Cl	99,67	19,21
NO₃	99,94	19,26
SO₄	285,52	55,04
As	7,91	1,53

Dôležitou skutočnosťou v tomto ÚPV je prevažujúca vysoká zraniteľnosť prostredia a prevažujúce územie s poľnohospodárskymi areálmi (pozri mapky v Prílohe 4). Ďalším významným faktorom je oblasť užšej príbrežnej zóny Dunaja, kde sa prakticky vyskytujú podzemné vody vysokej kvality podobne ako v hĺbkovej úrovni všeobecne nad 25 m p.t. Z tohto pohľadu je možné komentovať aj lokálne nadprahové hodnoty arzénu v oblasti Komárna, ktorý pravdepodobne pochádza z priemyselných areálov. Až v 55% územia prekračuje obsah síranov prahovú hodnotu. Okolo 20% plochy územia (mimo dosah užšej príbrežnej zóny) prekračuje prahovú hodnotu koncentrácia dusičnanov. Obe prekročenia sa nachádzajú v poľnohospodárskych areáloch. Je tu tiež dokumentované aj prekročenie prahových hodnôt pre atrazín (pesticídy z poľnohospodárskych aktivít) a trichlórétén (z bodových zdrojov znečistenia).

ÚPV SK 1000200P hodnotíme ako útvar s dobrým chemickým stavom podzemných vôd, pretože kontaminácia je prakticky viazaná iba do hĺbky 25 m pri strednej mocnosti ÚPV cca 120 m.

SK 1000300P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Podunajskej panvy oblasti povodí Váh

V tomto ÚPV priemerné ročné koncentrácie až osem sledovaných zložiek prekračuje prahové hodnoty. Situáciu prekročení prahových hodnôt koncentraciou horného intervalu spoľahlivosti pre celý ÚPV dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK 1000300P							
	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
As	0,0010	0,0008	0,0012	0,0000	0,0080	0,0001	0,0017
Cl	19,07	16,96	21,17	3,25	147,93	6,97	28,60
Fe	0,457	0,425	0,489	0,157	2,228	0,197	0,543
Mn	0,123	0,086	0,160	0,000	3,505	0,001	0,310
Na	16,03	14,50	17,56	8,66	128,88	10,25	21,08
NO₃	23,01	21,50	24,52	3,02	54,83	7,41	40,78
Pb	0,0018	0,0016	0,0020	0,0000	0,0089	0,0001	0,0042
SO₄	52,93	49,61	56,26	19,00	299,98	34,51	69,26

Z ďalšej tabuľky a príslušných mapiek distribúcie týchto zložiek (Príloha 4) je však zrejmé, že prekročenia s výnimkou geogénne zvýšených koncentrácií železa a mangánu sú iba lokálneho charakteru.

SK1000300P		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	17,22	1,03
Fe	1668,11	100
Mn	619,04	37,11
Cl	56,42	3,38
NO₃	25,88	1,55
SO₄	26,09	1,56
As	16,55	0,99
Pb	37,42	2,24

V hodnotenom ÚPV boli zistené nadprahové hodnoty pesticídov a to atrazínu a simazínu a tetrachlóreténu, ktoré sú lokálneho charakteru. ÚPV SK 1000300P zaradujeme do ÚPV s dobrým chemickým stavom.

SK 1000400P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Váhu, Nitry a ich prítokov j. časti oblasti povodí Váh

V tomto ÚPV priemerné ročné koncentrácie až deväť sledovaných zložiek prekračuje prahové hodnoty. Je zrejmé, že hrubým písmom zvýraznené koncentrácie horného intervalu

spoľahlivosti krigovaného priemeru budú spôsobovať zlý chemický stav ÚPV. Situáciu dokumentuje tabuľka:

SK 1000400P

	Priemer	Int. spoľahl. - 95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
As	0,0063	0,0047	0,0080	0,00000	0,0791	0,00009	0,0088
Cl	68,38	65,25	71,50	15,54	152,95	32,82	114,61
Cr	0,0016	0,0012	0,0019	0,00000	0,0296	0,00003	0,0031
Fe	4,246	3,898	4,593	0,118	15,488	0,561	8,000
Mn	0,909	0,834	0,984	0,011	3,070	0,072	2,010
NH₄	0,409	0,376	0,441	0,000	2,009	0,054	0,824
NO₃	7,73	6,83	8,63	0,04	45,03	0,60	19,62
Pb	0,0010	0,0009	0,0012	0,00000	0,0069	0,00003	0,0034
SO₄	210,73	198,78	222,68	28,18	509,29	73,70	380,50

Vyššie uvedené konštatovanie potvrdzuje aj distribúcia týchto zložiek a percento územia prekračujúce prahové hodnoty v nasledovnej tabuľke a mapkách (Príloha 4):

SK1000400P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Fe	1929,35	99,3
Mn	1902,86	97,93
NH₄	1239,87	63,81
Cl	433,89	22,33
NO₃	2 body	0
SO₄	1183,17	60,89
As	210,92	10,85
Cr	5,66	0,29
Pb	9	0,46

Nadprahové koncentrácie síranov, chloridov a amónnych iónov sú viazané na strednú a južnú časť ÚPV, teda na oblasti s poľnohospodárskymi areálmi a pomerne hustým osídlením s mestskou a priemyselnou aglomeráciou. Vyskytuje sa tu aj mnoho bodových zdrojov znečistenia so skóre pre podzemnú vodu v rozmedzí 25 – 29, čo predstavuje pre podzemnú vodu stredné riziko. Zaujímavá je distribúcia nadprahových hodnôt arzénu viazaná na severovýchodnú oblasť ÚPV, kde je antropogénny pôvod arzénu preukázaný z oblasti Hornej Nitry (ťažba a spracovanie hnedého uhlia, tepelná elektráreň a skládka popolčeka). V tomto útvare podzemnej vody boli preukázané nadprahové koncentrácie atrazínu, simazínu (poľnohospodárska činnosť) ako aj trichlórétenu a tetrachlórétenu pravdepodobne pôvodom z priemyselných areálov v oblasti Novák a Topolčian. Výskyt trichlórétenu a tetrachlórétenu pokladáme za lokálny, teda nespôsobuje zlý chemický stav ÚPV.

ÚPV SK 1000400P hodnotíme ako útvar so zlým chemickým stavom podzemných vôd, ktorý je zapríčinený obsahom síranov, chloridov, amónnych iónov a pesticídmi (atrazínom a simazínom).

SK 1000500P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Váhu a jeho prítokov s. časti oblasti povodí Váh

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje šesť zložiek. ÚPV je pomerne členito obmedzený s prevažujúcim poľnohospodárskym využitím krajiny.

Prahové hodnoty prekračujú z koncentrácií horného intervalu spoľahlivosti krigovaného priemeru iba zložky geogénneho pôvodu – železo a mangán (pozri nasledovnú tabuľku):

SK 1000500P							
	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Cl	27,07	22,94	31,20	0,05	417,46	2,14	46,01
Fe	0,777	0,588	0,966	0,008	9,275	0,045	1,433
Mn	0,147	0,115	0,180	0,000	2,198	0,005	0,431
Na	16,62	14,87	18,37	0,59	163,61	3,61	30,06
NH₄	0,044	0,038	0,050	0,000	0,329	0,005	0,107
NO₃	26,91	25,38	28,44	0,01	61,88	8,05	43,82

Situáciu dokresľuje plošná distribúcia a územia prekračujúce prahovú hodnotu pre tieto zložky v nasledujúcej tabuľke:

SK1000500P		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	9,68	0,9
Fe	757,34	70,83
Mn	539,41	50,44
NH₄	6	0,56
Cl	34,85	3,26
NO₃	58,95	5,51

Z tabuľky aj mapiek distribúcie (Príloha 4) je zrejmé, že nadprahové hodnoty majú lokálny charakter a nebudú spôsobovať celkový zlý chemický stav ÚPV. Z organických látok má nadprahová hodnota trichlóreténu tiež lokálny význam a je viazaná na priemyselnú zónu v oblasti Žiliny. Z pesticídov bol viackrát zistený nadprahový obsah atrazínu pôvodom z poľnohospodárskych aktivít, čo by mohlo predpokladať jeho širší plošný rozsah.

ÚPV SK 1000500P hodnotíme ako útvar s dobrým chemickým stavom podzemných vôd.

SK 1000600P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov v. časti Podunajskej panvy oblasti povodí Dunaj

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje šesť zložiek.

SK 1000600P

	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Cl	49,16	42,61	55,72	12,91	158,38	19,17	92,20
Fe	0,331	0,264	0,398	0,001	1,462	0,058	0,795
Mn	0,233	0,187	0,278	0,000	0,875	0,010	0,583
Na	51,90	42,96	60,85	4,35	193,20	12,13	121,34
NH₄	0,326	0,228	0,423	0,001	2,131	0,008	1,081
SO₄	256,31	232,35	280,27	55,56	541,86	67,11	399,00

V ÚPV z hľadiska využitia krajiny prevládajú poľnohospodárske areály a z hľadiska zraniteľnosti podzemnej vody prostredie s prevažujúcou vysokou zraniteľnosťou. Prahové hodnoty prekračujú z koncentrácií horného intervalu spoľahlivosti krigovaného priemeru zložky Cl, NH₄, SO₄ a Fe, Mn, ktoré sú prírodného pôvodu.

Situáciu dokresľuje plošná distribúcia a územia prekračujúce prahovú hodnotu (Príloha 4) pre tieto zložky v nasledujúcej tabuľke:

SK1000600P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	101,35	19,7
Fe	306,15	54,5
Mn	395,88	76,94
NH₄	180,95	35,17
Cl	207,65	40,36
SO₄	445,57	86,59

Vzhľadom ku plošnému rozšíreniu a nadprahovým hodnotám zložiek s predpokladaným antropogénnym zdrojom, t.j. síranov, chloridov a amónnych iónov presahujúcim prahovú hodnotu zaradujeme ÚPV SK 1000600P ku útvarom so zlým chemickým stavom.

SK 1000700P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Hrona oblasti povodí Hron

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje deväť zložiek.

SK 1000700P

	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
As	0,1139	0,0562	0,1717	0,00005	1,843	0,00040	0,1364
Cl	79,75	71,12	88,38	9,52	175,26	18,41	153,50
Fe	4,537	3,559	5,516	0,005	23,418	0,079	14,161
Mn	0,798	0,635	0,961	0,002	3,919	0,018	2,370
Na	164,69	93,93	235,45	0,42	2290,79	10,12	175,22
NH₄	0,423	0,258	0,588	0,000	5,372	0,007	0,533
NO₃	56,90	49,01	64,79	0,02	255,00	1,26	94,73
Pb	0,0033	0,0028	0,0038	0,00000	0,009	0,00004	0,0078
SO₄	191,52	172,12	210,93	26,23	422,63	57,58	377,93

Prahové hodnoty v rámci celej plochy ÚPV prekračujú z koncentrácií horného intervalu spoľahlivosti krigovaného priemeru zložky As, Cl, NH₄, NO₃, SO₄ a Fe, Mn, ktoré sú prírodného pôvodu. V ÚPV prevládajú z hľadiska využitia krajiny poľnohospodárske areály, bodové zdroje znečistenia so strednou a vysokou mierou rizika voči podzemnej vode sú sústredené najmä v severnej oblasti ÚPV (Príloha 4).

Vyššie uvedené konštatovanie potvrdzuje aj distribúcia týchto zložiek a percento územia prekračujúce prahové hodnoty v nasledovnej tabuľke a mapkách:

SK1000700P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	30,94	4,27
As	304,17	42,03
Fe	630,91	87,17
Mn	526,36	72,72
NH₄	159,27	22,01
NO₃	637,5	88,08
Cl	500,08	69,09
Pb	272,66	37,67
SO₄	439,87	60,77

Z uvedeného modelu je zrejmé, že distribúcia nadprahových hodnôt Cl, NH₄, NO₃, SO₄ má plošný charakter v dôsledku antropogénnych vplyvov (Príloha 4). Zvýšený obsah As v podzemných vodách je pravdepodobne viazaný na bodové zdroje kontaminácie, z ktorých najväčší príspevok As predpokladáme z odvodňovacích štôlní banskoštiavnického rudného revíru, bol však zistený aj v ďalších monitorovacích objektoch na 42% ploche ÚPV.

Obsah pesticídov, konkrétne atrazínu prekračuje prahovú hodnotu lokálne, iba v jednom monitorovacom bode.

ÚPV SK 1000700P hodnotíme ako útvar so zlým chemickým stavom podzemných vôd, ktorý je zapríčinený obsahom Cl, NH₄, NO₃, SO₄ a As.

SK 1000800P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Ipľa oblasti povodí Hron

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje sedem zložiek, z nich boli preto vypočítané parametre pre celý ÚPV, ktoré sú dokumentované v nasledovnej tabuľke:

SK 1000800P							
	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Cl	43,70	39,15	48,25	11,19	78,63	16,23	72,88
Fe	5,216	3,549	6,884	0,041	22,075	0,369	20,781
Mn	1,013	0,881	1,144	0,091	2,034	0,159	1,772
NH₄	0,639	0,571	0,707	0,035	1,185	0,297	1,144
NO₃	16,44	11,39	21,49	0,21	89,13	0,77	45,28
Pb	0,0010	0,0006	0,0015	0,0000	0,0077	0,0000	0,0039
SO₄	176,14	165,11	187,16	142,25	307,02	144,45	268,89

Koncentráciu horného intervalu spoľahlivosti z krigovaných hodnôt prekračujú sírany a amónne ióny, z geogénnych zdrojov generované obsahy železa a mangánu.

Distribúcia prekročení obsahov zložiek v nadprahových hodnotách je vyjadrená v nasledujúcej tabuľke a mapkách:

SK1000800P		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Fe	188,32	95,08
Mn	198,072	100
NH₄	128,38	64,81
Cl	21,83	11,02
NO₃	71,39	36,04
Pb	3,34	1,68
SO₄	198,072	100

Prekročenia foriem dusíka, teda amónnych iónov a dusičnanov vykazujú veľmi dobrú zhodu a dopĺňajú sa (Príloha 4). Je zrejme aj z distribúcie železa, že v strednej časti ÚPV prevládajú oxidačné podmienky, dôkazom čoho je nadprahový obsah dusičnanov a podprahový obsah amónnych iónov a železa. Uvedená situácia platí prakticky pre celý ÚPV, podobne aj obsah síranov, ktorý je v hodnotách vyšších ako prahových charakteristický pre 100% územia ÚPV. Distribúcia olova je iba lokálnym fenoménom podobne ako zistenie nadprahovej koncentrácie atrazínu vo východnom cípe ÚPV.

ÚPV SK 1000800P hodnotíme ako útvar so zlým chemickým stavom podzemných vôd, ktorý je zapríčinený obsahom NH_4 , NO_3 a SO_4 .

SK 1000900P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Rimavy a jej prítokov oblasti povodí Hron

Tento ÚPV má nereprezentatívnu monitorovaciu sieť, pretože v kvartérnych sedimentoch Rimavy nie je ani jedno monitorovacie miesto. Ak by sme mali hodnotiť druhú časť ÚPV, teda kvartérne sedimenty Blhu, je možné konštatovať, že je v zlom chemickom stave v dôsledku koncentrácií vyšších ako sú prahové hodnoty pre amónne ióny, sírany a chloridy. Z pesticídov toto platí pre atrazín.

SK 1001000P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych sedimentov oblasti povodia Poprad a povodia Dunajec

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračujú tri zložky, z nich boli preto po združení vypočítané parametre pre celý ÚPV, tieto sú dokumentované v nasledovnej tabuľke:

SK 1001000P							
	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Cl	50,89	36,78	64,99	0,63	251,46	2,80	159,18
Mn	0,181	0,115	0,247	0,004	1,546	0,016	0,639
Na	29,55	22,30	36,79	0,53	129,72	3,19	82,76

Modelová plošná distribúcia, resp. percentuálne zastúpenie nadprahových hodnôt je vyjadrená v nasledovnej tabuľke a mapkách (Príloha 4):

SK1001000P		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km^2)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	23,04	5,48
Mn	333,16	79,18
Cl	146,51	34,82

Možno povedať, že okrem mangánu ktorý je geogénneho pôvodu nadprahovo zvýšené obsahy sodíka a chloridov sú lokálne viazané na oblasť Svitú a spôsobuje ich s najväčšou pravdepodobnosťou bodový zdroj, situovaný v mestskej aglomerácii. Z vybraných

organických ukazovateľov nebolo zistené prekročenie prahových hodnôt v žiadnom z existujúcich monitorovacích bodov.

Na základe uvedeného zaradujeme útvar SK 1001000P medzi ÚPV s dobrým chemickým stavom.

SK 1001100P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Slanej a jej prítokov oblasti povodí Hron

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje päť zložiek, z nich boli preto po združení vypočítané parametre pre celý ÚPV, tieto sú dokumentované v nasledovnej tabuľke:

SK 1001100P							
	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Cl	56,42	47,71	65,13	8,25	97,15	10,11	91,07
Fe	2,385	1,319	3,451	0,009	15,411	0,019	6,272
Mn	0,071	0,053	0,089	0,000	0,284	0,014	0,117
NO₃	23,47	18,15	28,80	0,01	77,87	4,53	53,62
SO₄	128,17	103,04	153,30	28,27	281,67	33,10	254,73

Z hľadiska celého útvaru boli prekročenia horného intervalu spoľahlivosti priemerných hodnôt zistené v prípade chloridov, síranov a železa a mangánu ako geogénnych zložiek. Prekročenia z pohľadu modelovanej distribúcie týchto zložiek podáva nasledovná tabuľka a mapky (Príloha 4):

SK1001100P		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Fe	82,65	58,93
Mn	75,26	53,66
Cl	78,29	55,83
NO₃	24,91	17,76
SO₄	59,98	42,77

Z tabuľky a mapiek (Príloha 4) je zrejmé, že pre chloridy a sírany sú ich nadprahové hodnoty charakteristické aj plošne. Otázne je hodnotenie dusičnanov, pretože ich distribúcia presahujúca prahovú hodnotu je na ploche cca 18%. Pretože tento ÚPV tvoria z hľadiska využitia krajiny prevažne poľnohospodárske areály, dá sa predpokladať aj väčšie rozšírenie

nadprahových koncentrácií dusičnanov. Podporuje to aj zistenie nadprahovej koncentrácie atrazínu.

ÚPV SK 1001100P hodnotíme ako útvar so zlým chemickým stavom podzemných vôd, ktorý je zapríčinený obsahom SO_4 , Cl, NO_3 a pesticídami.

SK 1001200P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov oblasti povodí Hornád

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje sedem zložiek, z nich boli preto po združení vypočítané parametre pre celý ÚPV, tieto sú dokumentované v nasledovnej tabuľke:

SK 1001200P

	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
As	0,00117	0,00098	0,0014	0,00001	0,0054	0,00003	0,0030
Cd	0,00867	0,00681	0,0105	0,00000	0,0467	0,00005	0,0297
Fe	1,561	1,254	1,868	0,001	8,298	0,029	5,043
Mn	0,491	0,394	0,588	0,000	2,716	0,006	1,524
NH₄	0,267	0,228	0,305	0,000	1,337	0,011	0,522
NO₃	21,11	18,55	23,66	0,42	87,74	2,61	44,27
SO₄	99,55	95,22	103,88	51,09	174,10	58,13	139,16

Z uvedených ukazovateľov s antropogénnymi zdrojov prakticky iba horný interval spoľahlivosti krigovaného priemeru kadmia a arzenu prekračujú prahové hodnoty.

Plošnú distribúciu všetkých zložiek dokumentuje nasledovná tabuľka a mapky (Príloha 4):

SK1001200P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
As	0	0.00 (presahuje iba jedna vzorka)
Fe	627,13	67,12
Mn	633,15	67,77
NH₄	386	41,31
NO₃	63,93	6,84
Cd	373,84	40,01
SO₄	21,38	2,29

Z tabuľky a mapiek (Príloha 4) je zrejmé, že nadprahové obsahy amónnych iónov a kadmia presahujú plochu nad 40%. Arzen bol zaznamenaný iba lokálne v oblasti pod Drienovom. Pretože v tomto ÚPV je pomerne veľa bodových zdrojov kontaminácie, sústredených hlavne v oblasti Prešova, Košíc a Moldavy nad Bodvou, v týchto častiach

územia boli zistené nadprahové koncentrácie trichlóreténu a tetrachlóreténu. Podobne v poľnohospodárskych areáloch bol zaznamenaný nadprahový obsah pesticídov.

Z uvedeného vyplýva, že útvar SK 1001200P zaraďujeme ku ÚPV so zlým chemickým stavom, zapríčineným obsahmi amónnych iónov, kadmia, pesticídov, trichlóreténu a tetrachlóreténu.

SK 1001300P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Tople oblasti povodí Bodrog

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračujú tri zložky, z nich boli preto po združení vypočítané parametre pre celý ÚPV, tieto sú dokumentované v nasledovnej tabuľke:

SK 1001300P							
	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Fe	0,518	0,280	0,757	0,012	1,261	0,025	1,234
Mn	0,514	0,294	0,733	0,003	1,185	0,023	1,164
NH₄	0,232	0,120	0,344	0,002	0,583	0,006	0,570

V uvedenom ÚPV prakticky prahovú hodnotu prekračuje z predpokladaných antropogénnych zdrojov iba obsah (horný interval spoľahlivosti krigovaného priemeru) amónnych iónov a typicky pre kvartérne ÚPV obsah železa a mangánu.

Modelovú plošnú distribúciu všetkých zložiek dokumentuje nasledovná tabuľka a mapky (Príloha 4):

SK1001300P		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Fe	19,82	55,15
Mn	33,38	92,88
NH₄	15,93	44,32

Z uvedeného je zrejmé, že obsah amónnych iónov presahuje prahovú hodnotu na cca 44% plochy útvaru. Z vybraných organických látok nebolo zistené žiadne prekročenie prahových hodnôt.

ÚPV SK 1001300P zaraďujeme do útvarov s dobrým chemickým stavom v dôsledku toho, že obsah amónnych iónov nie je doprevádzaný ďalšími indikátormi regionálnej kontaminácie.

SK 1001400P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Ondavy oblasti povodí Bodrog

Uvedený ÚPV zaraďujeme ku útvarom s dobrým chemickým stavom podzemných vôd. Prahovú hodnotu plošnej distribúcie prekračuje iba obsah mangánu ako to dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK1001400P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Mn	7,19	20,88

SK 1001500P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov j. časti oblasti povodí Bodrog

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračuje sedem zložiek, z nich boli preto po združení vypočítané parametre pre celý ÚPV, tieto sú dokumentované v nasledovnej tabuľke:

SK 1001500P

	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
As	0,00462	0,00383	0,00542	0,000027	0,0504	0,00055	0,00802
Cl	36,11	33,62	38,61	5,80	104,22	11,86	64,56
Fe	8,494	7,673	9,315	0,125	41,956	1,080	15,883
Mn	1,055	0,968	1,142	0,003	3,411	0,132	2,100
NH ₄	0,553	0,508	0,599	0,001	1,580	0,049	1,033
NO ₃	17,58	15,01	20,16	0,03	88,03	0,74	53,95
Pb	0,14487	0,09686	0,19288	0,000026	2,3024	0,00097	0,53242

Z hľadiska celého útvaru boli prekročená horného intervalu spoľahlivosti priemerných hodnôt zistené v prípade amónnych iónov a olova a železa a mangánu ako geogénnych zložiek. Prekročená z pohľadu modelovanej distribúcie týchto zložiek podáva nasledovná tabuľka a mapky (Príloha 4):

SK1001500P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Fe	1466,6	99,71
Mn	1460,67	99,31
NH ₄	1113,82	75,72
Cl	78,22	5,32
NO ₃	133,74	9,09
As	273,55	18,6
Pb	162,93	11,08

Uvedené informácie dokumentujú, že prakticky iba amónne ióny majú vzhľadom k hodnoteniu chemického stavu útvaru regionálne rozšírenie. Treba poznamenať, že v prípade olova, ktoré prekračuje prahovú hodnotu v 11% územia je toto spôsobené lokálnou extrémnou koncentráciou zistenou modelom v oblasti Topoľan. Distribúcia arzénu je viazaná tiež lokálne na bodové antropogénne zdroje v oblasti Hencoviec a Trebišova.

ÚPV SK 1001500P zaraďujeme do útvarov s dobrým chemickým stavom v dôsledku toho, že plošný rozsah amónnych iónov nie je doprevádzaný ďalšími indikátormi regionálnej kontaminácie.

SK 1001600P - útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov Laborca oblasti povodí Bodrog

Priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov v tomto ÚPV prekračujú štyri zložky, z nich boli preto po združení vypočítané parametre pre celý ÚPV, tieto sú dokumentované v nasledovnej tabuľke:

SK 1001600P

	Priemer	Int. spoľahl. -95,0%	Int. spoľahl. +95,0%	Minimum	Maximum	Kvantil 10,0	Kvantil 90,0
Fe	5,018	4,339	5,697	1,261	7,711	2,322	7,062
Mn	0,962	0,629	1,295	0,205	2,538	0,209	2,399
NH₄	1,28	0,849	1,72	0,04	2,65	0,05	2,63
SO₄	65,00	45,36	84,63	0,81	139,04	1,92	127,76

V uvedenom ÚPV prakticky prahovú hodnotu prekračuje z predpokladaných antropogénnych zdrojov iba obsah (horný interval spoľahlivosti krigovaného priemeru) amónnych iónov a typicky pre kvartérne ÚPV obsah železa a mangánu.

Modelovú plošnú distribúciu všetkých zložiek dokumentuje nasledovná tabuľka a mapky (Príloha 4):

SK1001600P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Fe	33,15	100
Mn	33,15	100
NH₄	19,55	58,97
SO₄	0	0.00 (presahuje iba jedna vzorka)

Amónne ióny aj keď bolo modelovo zistené až 59% územia presahujúceho prahovú hodnotu nepokladáme za zložku, ktorá by mala spôsobiť zlý stav tohto ÚPV. Dôvodom je iba jedna extrémna hodnota, zistená lokálne v oblasti Krásneho Brodu. Táto hodnota je viazaná na bodový zdroj kontaminácie a jej rozšírenie na polovičnú plochu ÚPV spôsobuje použitá metóda krigingu.

ÚPV SK 1001600P zaradíme do útvarov s dobrým chemickým stavom.

V rámci hodnotenia chemického stavu kvartérnych útvarov podzemnej vody bola vo všetkých vyčlenených útvaroch použitá metodika stanovenia priemeru z celého útvaru pomocou metódy krigingu a odbornej recenzie. Spomedzi 16 vyčlenených kvartérnych ÚPV bolo na základe hodnotenia výsledkov monitoringu z roku 2007 identifikovaných deväť ÚPV s dobrým chemickým stavom a ostatných sedem ÚPV vykazovalo zlý chemický stav.

Prehľadnú situáciu s uvedenými plochami ÚPV, chemickým stavom, použitou metódou hodnotenia, kontaminantami a ich zdrojmi dokumentuje tab. 8.

Tab. 8 Kvartérne ÚPV - hodnotenie chemického stavu

ID útvaru	Plocha (km ²)	Kontaminanty	Metóda hodnotenia	Zdroj kontam.
SK1000100P	830		Kriging a odb. recenzia	
SK1000200P	519		Kriging a odb. recenzia	
SK1000300P	1 668		Kriging a odb. recenzia	
SK1000400P	1 943	SO ₄ , Cl, NH ₄ , As, AT, SIM	Kriging a odb. recenzia	dif., bodové
SK1000500P	1069		Kriging a odb. recenzia	
SK1000600P	515	SO ₄ , Cl, NH ₄	Kriging a odb. recenzia	dif.
SK1000700P	724	Cl, NH ₄ , NO ₃ , SO ₄ a As	Kriging a odb. recenzia	dif., bodové
SK1000800P	198	NH ₄ , NO ₃ , SO ₄	Kriging a odb. recenzia	dif.
SK1000900P	111	NH ₄ , SO ₄ , Cl, AT	Kriging a odb. recenzia	dif., bodové
SK1001000P	421		Kriging a odb. recenzia	
SK1001100P	140	SO ₄ , Cl, NO ₃ , AT	Kriging a odb. recenzia	dif., bodové
SK1001200P	934	NH ₄ , Cd, AT, SIM, TE, TCE	Kriging a odb. recenzia	dif., bodové
SK1001300P	36		Kriging a odb. recenzia	
SK1001400P	34		Kriging a odb. recenzia	
SK1001500P	1471		Kriging a odb. recenzia	
SK1001600P	33		Kriging a odb. recenzia	

Poznámka:

	dobrý chemický stav ÚPV
	zlý chemický stav ÚPV
AT	atrazín
SIM	simazín
TE	trichlóretén
TCE	tetrachlóretylén

6.3 Hodnotenie chemického stavu predkvartérnych ÚPV

Pre hodnotenie chemického stavu predkvartérnych útvarov podzemnej vody boli použité informácie z údajov národnej monitorovacej siete kvality podzemnej vody za obdobie roku 2007. Vo vzťahu ku podmienkam uvedeným vo všeobecnej časti bolo hodnotenie chemického stavu urobené na troch rozličných úrovniach. Jednotlivé úrovne hodnotenia zodpovedajú reprodukovateľnosti vstupných informácií a sú nasledovné:

- v ÚPV je viac ako päť monitorovacích objektov. V tomto prípade je pre hodnotenie použitá metóda výpočtu krigingom a z výsledkov sa hodnotí chemický stav útvaru ako pre predkvartérne ÚPV
- v ÚPV je menej ako päť monitorovacích objektov. V tomto prípade je pre hodnotenie použitá metóda výpočtu priemerov zväčšená o tzv. ekologický limit, ktorý predstavuje „priemernú hodnotu zložky zväčšenú o 25%“
- v ÚPV je menej ako päť monitorovacích bodov a zároveň menej ako päť chemických analýz z ročného cyklu vzorkovania. V tomto prípade je pre hodnotenie použité iba priame porovnanie s príslušnými prahovými hodnotami a konštatuje sa ich prekročenie, resp. neprekročenie
- v ÚPV nie je v roku 2007 ani jeden monitorovací objekt. Pre hodnotenie je použitý údaj z hodnotenia roku 2005.

V zmysle uvedených vstupných informácií je v nasledovnom hodnotený chemický stav podzemnej vody v príslušných predkvartérnych útvaroch. Je zrejmé, že miera neistoty hodnotenia vzrastá od prvej ku štvrtej úrovni hodnotenia.

Prakticky vo všetkých hodnotených predkvartérnych ÚPV je obsah železa a mangánu vyšší ako stanovené prahové hodnoty. Ako však vyplýva z prírodných podmienok Slovenska, obsah týchto dvoch iónov je limitovaný ich prirodzeným výskytom v horninovom prostredí obehu podzemných vôd. Z uvedeného dôvodu nepokladáme aj napriek prekročeniu prahových hodnôt obsah železa a mangánu za dôvod na zaradenie ÚPV do zlého chemického stavu.

Ďalšou dôležitou skutočnosťou je, že v ani jednom predkvartérnom ÚPV nebola zistená koncentrácia pesticídov, trichlóreténu, ani tetrachlóretylénu nad hodnotu medze stanovenia.

SK200220FP - útvar puklinových a medzizrnových podzemných vôd s. časti Stredoslovenských neovulkanitov

Prahovú hodnotu v tomto ÚPV prekračujú obsah chloridov a mangánu. V nasledovnej tabuľke sú modelovo, pomocou krigingu vypočítané priemerné hodnoty týchto zložiek pre celý hodnotený ÚPV:

SK200220FP							
	Priemer	Int. spol'. -95%	Int. spol'. +95%	Minimum	Maximum	Kvantil 10	Kvantil 90
Cl	21,23	18,76	23,69	0,03	90,61	0,87	57,61
Mn	0,010	0,009	0,011	0,001	0,044	0,003	0,031

Z výsledkov je zrejmé, že ani u jednej zložky nedochádza ku prekročeniu prahovej hodnoty hodnotou horného intervalu spoľahlivosti. Túto skutočnosť dobre znázorňuje plocha prekročenia v mapovej forme (Príloha 4) a tabuľke:

SK200220FP		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Mn	263,02	10,13
Cl	418,86	16,14

Prekročenie je spôsobené podľa plošnej distribúcie prakticky iba bodovými zdrojmi a na malej ploche útvaru. Z uvedeného hodnotíme ÚPV SK200220FP ako útvar s dobrým chemickým stavom.

SK200280FK- útvar puklinových a krasovo-puklinových podzemných vôd Nízkych Tatier a Slovenského Rudohoria oblasti povodí Hron

V hodnotenom ÚPV prekračujú prahové hodnoty vypočítané priemery pre jednotlivé monitorovacie body pre zložky As, Fe, Mn, NH₄ a SO₄. Priemerné hodnoty týchto zložiek pre celý útvar podzemnej vody vyjadrený pomocou metódy krigingu dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK200280FK							
	Priemer	Int. spol'. -95%	Int. spol'. +95%	Minimum	Maximum	Kvantil 10	Kvantil 90
As	0,00498	0,00446	0,00550	0,00003	0,02673	0,00094	0,01217
Fe	2,045	1,880	2,210	0,007	8,164	0,131	5,001
Mn	0,662	0,573	0,751	0,000	4,412	0,015	1,964
NH₄	0,113	0,105	0,121	0,001	0,341	0,020	0,276
SO₄	27,97	25,81	30,13	0,34	238,11	9,43	44,20

Z nej je zrejmé, že celkovo prahové hodnoty neprekračuje žiadna z vypočítaných hodnôt horného intervalu spoľahlivosti okrem arzénu, kde sú tieto hodnoty rovnaké (0,0055 µg/l). Plošnú distribúciu vytypovaných zložiek znázorňujú mapy (Príloha 4) a nasledovná tabuľka:

SK200280FK

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Fe	3182,8	91,58
Mn	3023,02	86,98
NH₄	368,71	10,61
SO₄	29,98	0,86
As	825,18	23,74

Obsah arzénu v podzemnej vode prekračujúci prahovú hodnotu presahuje plochu územia cca 24%. Jedná sa predovšetkým o oblasti s výskytom rudnej mineralizácie, v ktorých boli resp. sú banské aktivity. Z hľadiska anomálií sa jedná o tzv. geogénno-antropogénne anomálie viazané na územia južných svahov kryštalinika Nízkych Tatier (v tejto oblasti sú zvýšené obsahy As zaznamenané aj v povrchových vodách) a Spišsko-gemerského Rudohoria. Značný podiel tejto anomálie je prírodného pôvodu, čo odôvodňuje na opatrnejšie hodnotenie v dôsledku problematických nápravných opatrení. Ostatné vytypované parametre (NH₄ a SO₄) predstavujú skôr bodové anomálie, alebo prekročenia viazané na menšiu plochu územia útvaru.

Z uvedených dôvodov hodnotíme útvar SK200280FK ako ÚPV s dobrým chemickým stavom.

SK2001000P - útvar medzizrnových podzemných vôd Podunajskej panvy a jej výbežkov oblasti povodia Váh

V ÚPV prekračujú priemerné ročné koncentrácie As, Cl, Fe, Mn, Na, NH₄, NO₃ a SO₄ v podzemných vodách monitorovacích bodov prahovú hodnotu. Aj pre celú plochu útvaru môžeme pozorovať prekročenie hodnoty horného intervalu spoľahlivosti v prípade As, Na a NO₃, čo dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK2001000P

	Priemer	Int. spol. - 95%	Int. spol. +95%	Minimum	Maximum	Kvantil 10	Kvantil 90
As	0,0060	0,0051	0,0069	0,000000	0,0369	0,00009	0,0203
Cl	70,57	67,27	73,88	4,18	142,75	18,88	114,26
Fe	1,525	1,363	1,686	0,001	6,316	0,012	4,164
Mn	0,269	0,244	0,294	0,019	0,881	0,035	0,701
Na	79,01	73,93	84,09	5,58	229,75	14,24	153,15
NH₄	0,156	0,137	0,175	0,000	0,808	0,007	0,460
NO₃	92,11	86,17	98,05	0,04	268,25	7,17	177,16
SO₄	166,11	157,27	174,94	0,04	358,36	26,13	266,62

Distribúcia týchto zložiek je prezentovaná v priložených monoprvkových mapách (Príloha 4) a plocha, resp. percento prekročenia v tabuľke:

SK2001000P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	1312,79	45,95
Fe	1799,5	62,99
Mn	2776,38	97,19
NH₄	450,15	15,76
Cl	589,63	20,64
SO₄	1620,49	56,72
NO₃	1942,34	67,99
As	858,2	30,04

Najväčšiu plochu prekročenia prahových hodnôt vykazuje obsah dusičnanov, čo je pravdepodobne zapríčinené prevažným poľnohospodárskym využitím krajiny v tomto ÚPV. Distribúcia prekročenia Na je prakticky konformná s plochou prekročenia chloridov. Domnievame sa, že príčinou by mohol byť aj prirodzený prestup hlbších vôd s vyšším obsahom týchto iónov, podobne to môže platiť aj o obsahu síranov. Distribúcia As a NH₄ má skôr charakter bodového zdroja a veľkosť krigingom modelovanej plochy prekročenia bude zrejme spôsobená vysokou maximálnou koncentráciou týchto zložiek v monitorovacích bodoch.

Útvar SK2001000P hodnotíme ako ÚPV so zlým chemickým stavom v dôsledku obsahu dusičnanov.

SK2001800F - útvar puklinových podzemných vôd západnej časti flyšového pásma a podtatranskej skupiny oblasti povodia Váh

V hodnotenom ÚPV prahové hodnoty prekračujú priemerné obsahy Fe, Mn, Na a NH₄. Z krigingu modelovo vypočítané koncentrácie hornej hranice intervalu spoľahlivosti z týchto prvkov neprekračuje žiaden, čo dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK2001800F							
	Priemer	Int. spoľ. - 95%	Int. spoľ. +95%	Minimum	Maximum	Kvantil 10	Kvantil 90
Fe	0,355	0,321	0,389	0,000	1,788	0,005	1,035
Mn	0,010	0,009	0,010	0,001	0,029	0,003	0,021
Na	22,58	19,96	25,20	0,00	158,76	1,54	70,16
NH₄	0,100	0,088	0,113	0,000	0,751	0,005	0,325

Podobne modelovo vypočítaná distribúcia týchto zložiek neprekračuje rozlohou významnú plochu z hľadiska plochy celého útvaru podzemnej vody (viď nasledujúca tabuľka a monoprvkové mapy distribúcie v Prílohe 4):

SK2001800F		
Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	576,93	13,87
Fe	2287,01	54,77
Mn	162,7	3,91
NH₄	538,33	12,94

Na základe uvedeného hodnotíme útvar SK2001800F ako ÚPV s dobrým chemickým stavom podzemnej vody.

SK2004700F - útvar puklinových podzemných vôd flyšového pásma a Podtatranskej skupiny oblasti povodia Poprad a povodia Dunajec

V tomto ÚPV prekračovali priemerné ročné koncentrácie z monitorovacích bodov stanovené prahové hodnoty v prípade Na, NH₄, SO₄, Mn, As a Fe. Z hľadiska celého útvaru je situácia modelovo vypočítaná a výsledky dokumentuje nasledovná tabuľka:

SK2004700F

	Priemer	Int. spol. - 95%	Int. spol. +95%	Minimum	Maximum	Kvantil 10	Kvantil 90
Na	42,54	38,48	46,60	3,26	103,73	7,50	98,60
NH₄	0,199	0,179	0,219	0,000	0,489	0,020	0,467
SO₄	28,57	24,31	32,84	0,09	164,07	2,21	88,01
Mn	0,096	0,079	0,114	0,000	0,740	0,004	0,333
As	0,0023	0,0021	0,0025	0,0000	0,0094	0,0004	0,0041
Fe	1,178	1,059	1,297	0,002	5,460	0,048	2,392
Cl	16,14	13,52	18,76	0,11	137,46	1,88	44,99

Z výsledkov je zrejmé, že iba v prípade amónnych iónov je prekročenie prahovej hodnoty hornou hranicou intervalu spoľahlivosti. Distribúciu zložiek v ÚPV a plochu územia, ktorú zaberajú prekročenia prahových hodnôt dokumentujú monoprvkové mapy (Príloha 4) a nasledovná tabuľka:

SK2004700F

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	547,18	32,26
Fe	1447,32	85,34
Mn	1035,43	61,05
NH₄	521,26	30,74
Cl	144,42	8,51
SO₄	9	0,53
As	86,41	5,09

Z hľadiska hodnotenia chemického stavu ÚPV je plocha prekročenia v prípade amónnych iónov, bez ďalších indikátorov kontaminácie regionálneho charakteru. Z tohto dôvodu hodnotíme útvar SK2004700F ako útvar s dobrým chemickým stavom.

SK2005800P - útvar medzizrnových podzemných vôd Východoslovenskej panvy oblasti povodí Bodrog

V hodnotenom ÚPV prekračovali priemerné ročné koncentrácie v monitorovacích bodoch prahové hodnoty v prípade zložiek As, Cl, Fe, Mn, Na a NH₄. Uvedená skutočnosť bola základom pre hodnotenie týchto zložiek pre celý útvar formou modelovania ich plošnej distribúcie pomocou metódy krigingu. Výsledné štatistické parametre z modelov dokumentuje nasledujúca tabuľka:

SK2005800P

	Priemer	Int. spol. - 95%	Int. spol. +95%	Minimum	Maximum	Kvantil 10	Kvantil 90
As	0,00287	0,00263	0,00310	0,00007	0,0098	0,00050	0,0059
Cl	71,64	65,95	77,32	4,61	203,14	21,90	156,91
Fe	3,228	2,999	3,458	0,088	8,081	0,771	6,494
Mn	0,244	0,224	0,265	0,001	0,706	0,032	0,531
Na	80,28	73,85	86,72	14,27	235,10	27,20	180,06
NH₄	0,607	0,565	0,649	0,000	1,548	0,148	1,184

Porovnávacím kritériom voči stanoveným prahovým hodnotám útvaru je horná hranica intervalu spoľahlivosti, z ktorej možno zistiť, že je prekročená v prípade Na, Cl a NH₄. Podobne z distribúcie týchto zložiek v ďalšej tabuľke môžeme zistiť, že významné plošné prekročenia sú pri tých istých zložkách. Pre obsahy Na a Cl je možné sa domnievať, že ich celkový obsah je do značnej miery tvorený prirodzenou dotáciou z podzemných vôd hlbších horizontov. Iba obsah amónnych iónov je antropogénneho pôvodu a jeho prekračujúce koncentrácie zaberajú cca 88% plochy útvaru. Ostatné indikátory kontaminácie nie sú prekročené.

SK2005800P

Zložka	územie presahujúce prahovú hodnotu (km ²)	územie presahujúce prahovú hodnotu (%)
Na	1073,12	46,88
Fe	2288,26	99,96
Mn	2098,36	91,67
NH₄	2017,91	88,15
Cl	843,28	36,84
As	201,06	8,78

Z vyššie uvedeného hodnotíme útvár SK2005800P ako ÚPV s dobrým chemickým stavom.

Ostatné predkvartérne ÚPV

Ostatné útvary podzemnej vode nevyhovovali podmienkam kritérií prvej úrovne, preto boli hodnotené podľa podmienok druhej, resp. tretej a štvrtej úrovne z hľadiska vstupných informácií monitoringu z roku 2007. Najlepší prehľad a zhrnutie výsledkov tohto hodnotenia dokumentuje tab. 9. V tab. 9 sú zahrnuté aj: celková plocha ÚPV, reálne zistené kontaminanty, ktoré spôsobujú hodnotenie útvaru ako „so zlým chemickým stavom“ a metódu hodnotenia v zmysle uvedených úrovní vstupných údajov.

Tab. 9 Predkvartér - hodnotenie chemického stavu

ID útvaru	Plocha (km ²)	Kontaminanty	Metóda hodnotenia	Zdroj kontam.
SK2000200P	1 482	*		
SK2000500P	1 031	NO ₃ (a)	priemer+20%	dif.
SK2001000P	6 250	NO ₃ , Cl, SO ₄	Kriging a odb. recenzia	dif.
SK2002300P	2 005	(a)	priemer+20%	
SK200260FP	1440	*		
SK2003100P	564	SO ₄ (a)	priemer+20%	
SK2003700P	807	NH ₄ , As(a)	priemer+20%	
SK2004000P	164	a	priemer+20%	
SK2004500P	124			
SK200480KF	595			
SK2005300P	1 122	a	priemer+20%	
SK2005800P	2 289		Kriging a odb. recenzia	
SK2005700F	4 081	*		
SK2003200P	118	a	priemer+20%	
SK2003300F	587	a	priemer+20%	
SK200340KF	229	*		
SK200290FK	171	(a)	priemer+20%	
SK2002100P	439	*		
SK200140KF	1 126			
SK200170FP	336	Cl, NO ₃ (a)	priemer+20%	dif.
SK2001300P	548	NO ₃ (a)	priemer+20%	dif.
SK2004900F	1 648	*		
SK200420FK	72	a	priemer+20%	
SK2000700F	254	*		
SK2001800F	4 441		Kriging a odb. recenzia	
SK200080KF	312	*		
SK200090KF	127	*		
SK2000400P	261	a	priemer+20%	
SK200060KF	139	*		
SK200010FK	179	*		
SK200030FK	222	a	priemer+20%	
SK200110KF	194	*		
SK200120FK	402	*		
SK200240FK	407	*		
SK200270KF	1 006	*		
SK200160FK	279	(a)	priemer+20%	
SK200190FK	78	*		
SK200200FP	179	*		
SK200250KF	168	*		
SK200280FK	3 509		Kriging a odb. recenzia	
SK200220FP	2677		Kriging a odb. recenzia	
SK200150FP	579	*		
SK200380FP	61			
SK200390KF	331	a	priemer+20%	
SK200300FK	295	a	priemer+20%	
SK200360FK	278	a	priemer+20%	
SK200350FK	215			
SK200440KF	189	a	priemer+20%	
SK200430FK	110	a	priemer+20%	
SK200410KF	80	a	priemer+20%	

Pokračovanie tab.9

Predkvartér - hodnotenie chemického stavu

ID útvaru	Plocha (km ²)	Kontaminanty	Metóda hodnotenia	Zdroj kontam.
SK200460KF	390	a	priemer+20%	
SK200510KF	384	*		
SK200500FK	1 041	*		
SK2005200P	70			
SK200560FK	99			
SK200550FP	342	a	priemer+20%	
SK200540FP	306	(a)	priemer+20%	
SK200590FP	454			
SK2004700F	1 696		Kriging a odb. recenzia	

Poznámka: a- menej ako 5 monitorovacích bodov, *- iba priame porovnanie výsledkov monitoringu s prahovými hodnotami, ÚPV s vyznačenými kontaminantmi hodnotíme ako útvar so zlým chemickým stavom.

7. Záver

Pre stanovenie pozad'ových hodnôt boli ako vstupné údaje použité výsledky monitoringu kvality podzemných vôd z obdobia rokov 1984 – 2006 (16 478 chemických analýz). Porovnanie bolo urobené z údajov jednorazového geochemického mapovania v rokoch 1991 – 1994, zhrnuté do databázy Geochemický atlas Slovenska – časť podzemné vody (16 359 chemických analýz).

Postup stanovenia bol založený na štatistickom prístupe pomocou vzorca: pozad'ová hodnota = medián + 2* (maximálna odchýlka mediánu) a pre porovnanie aj iteračnou 2 σ -technikou. Pre kvartérne ÚPV bol zvolený pre makrozložky tzv. geochemický prístup, ktorý spočíval vo výbere monitorovacieho objektu s minimálne antropogénne ovplyvnenou podzemnou vodou. Kritériom výberu bolo nepresiahnutie ani jednej zložky (katiónu, resp. aniónu) podzemnej vody polovičnej hodnoty štandardu pre pitnú vodu. Ďalším kritériom bola hĺbka perforovaného úseku vrtu väčšia ako 30 m. Pre porovnanie boli vypočítané pozad'ové hodnoty makroprvkov podzemnej vody predkvartérnych ÚPV, reprezentujúce zdrojovú vodu pre aluviálny a terasový obeh podzemných vôd.

Spracovanie cenzorovaných súborov dát bolo urobené tak, že ak súbor obsahoval do 40% cenzorovaných údajov bola použitá substitučná metóda (detekčný limit / 2), od 40 – 60% metóda Kaplan – Maierova a pre súbory nad 60% cenzorovaných údajov bol pozad'ovou hodnotou detekčný limit aplikovanej analytickej techniky.

Výsledné pozad'ové hodnoty pre kvartérne a predkvartérne ÚPV boli stanovené na základe hydrogeochemickej recenzie štatistického a geochemického prístupu pre nasledovné

zložky podzemnej vody: Na, K, Ca, Mg, Sr, PO₄, HCO₃, Fe, Mn, Cr, Cu, Se, As, Cd, Pb, Hg, NH₄, NO₃, Cl a SO₄.

Pozad'ové hodnoty pre synteticky vyrábané organické látky sú rovné medzi stanovenia.

Pre stanovenie prahových hodnôt boli použité ako referenčné hodnoty údaje zo štandardu pre pitnú vodu za predpokladu, že receptorom je ľudská spotreba vody. Prahová hodnota bola stanovená ako súčet pozad'ovej a referenčnej hodnoty vydelený dvoma, predstavuje teda stred medzi pozad'ovou a referenčnou hodnotou. Prahové hodnoty boli stanovené pre nasledovné zložky podzemnej vody pre všetky ÚPV: NO₃, Na, Fe, Mn, Cr, Cu, Se, As, Cd, Pb, Hg, NH₄, Cl a SO₄.

Prahové hodnoty pre synteticky vyrábané organické látky sú rovné polovičnej hodnote referenčnej hodnoty zo štandardu pre pitnú vodu.

Pozad'ové a prahové hodnoty boli stanovené z relatívne dobrých a reprodukovateľných vstupných informácií. Reprezentujú pohľad na celé ÚPV v zmysle mierky 1:50 000, z čoho vyplýva ich reprodukovateľnosť a platnosť použitia výsledkov. Podrobnejšie hodnotenie na základe súčasných informácií nie je možné urobiť.

Východiskom pre návrh programu opatrení na ochranu a zlepšenie kvality podzemnej vody sú environmentálne ciele. Rámcová smernica o vode stanovuje pre ochranu kvality podzemných vôd nasledovné environmentálne ciele:

1. zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd, zabrániť zhoršeniu stavu všetkých útvarov podzemných vôd
2. dosiahnuť dobrý chemický stav útvarov podzemných vôd do roku 2015 (hodnotenie chemického stavu - predmet zadania úlohy)
3. zvrátiť akýkoľvek významný trvalo vzostupný trend znečisťujúcej látky v podzemnej vode.

Prvý cieľ je zameraný na ochranu podzemných vôd na **lokálnej úrovni**. Pri tomto environmentálnom celi je pozornosť zameraná na hodnotenie samotného zdroja znečistenia a na hodnotenie potenciálnych a/alebo existujúcich únikov znečisťujúcich látok do pôd a podzemných vôd. Pri nových zdrojoch znečistenia musia byť prijaté také opatrenia, ktorými sa zabráni úniku nebezpečných látok do podzemných vôd (skupiny nebezpečných látok patriace do skupín 1 – 5 prílohy VIII Rámcovej smernice o vode), alebo sa únik obmedzí (znečisťujúce látky, ktoré nie sú považované za nebezpečné). Pri existujúcich zdrojoch znečistenia, pri ktorých bol preukázaný únik kontaminantov do pôd a podzemných vôd, je environmentálnym cieľom zabrániť šíreniu znečisťujúcich látok, a tým chrániť možné

ohrozené receptory pred znečistením (vodárenské zdroje, povrchová voda, ale aj samotný útvar podzemnej vody pred zhoršovaním jeho chemického stavu). V prípadoch existujúcich kontaminačných mrakov sa vyžaduje hodnotenie trendov v monitorovacích bodoch v rámci kontaminovaného územia, s cieľom zistiť, či sa znečistenie nešíri, nezhoršuje chemický stav útvaru podzemných vôd a nepredstavuje riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie (lokálna riziková analýza podľa čl. 5.5 smernice 2006/118/ES). Pri tomto lokálnom hodnotení sa stanovujú lokálne hodnoty, ktoré pozostávajú z limitných hodnôt (limit value) a hodnôt „porovnávacích (compliance value). Limitné hodnoty pri nových zdrojoch znečistenia predstavujú koncentráciu znečisťujúcich látok pri zdroji, t.j. koncentráciu akceptovateľného úniku nebezpečných látok do podzemných vôd. Pre kontaminované územia limitné hodnoty predstavujú cieľové hodnoty pre sanačné práce. Limitné hodnoty sú merané pri zdroji. Na rozdiel od týchto limitných hodnôt, hodnoty súladu sú stanovené v monitorovacích bodoch v rámci kontaminačného mraku (points of compliance), ktoré nesmú byť prekročené, aby sa zabránilo znečisťovaniu podzemných vôd a ohrozovaniu možných receptorov. Obidve hodnoty (limitné hodnoty a hodnoty porovnávacie) sú stanovené za účelom ochrany kvality podzemných vôd **na lokálnej úrovni v kontexte environmentálneho cieľa „zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd“**. Preto si ich nemožno zamieňať so štandardmi pre hodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd, ktorými sú environmentálne normy kvality podzemných vôd a prahové hodnoty. Je však potrebné poznamenať, že v mnohých prípadoch porovnávacie hodnoty budú totožné s prahovými hodnotami. Preto obidva procesy – hodnotenie znečistenia podzemných vôd na lokálnej úrovni a hodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd na regionálnej úrovni musia prebiehať vo vzájomnej interakcii. Pokiaľ zistené znečistenie spôsobené bodovým zdrojom znečistenia má len lokálny charakter a nemá zásadný negatívny dopad na chemický stav útvaru podzemných vôd a receptory, je potrebné prijať adekvátne opatrenia na lokálnej úrovni na zabránenie šírenia znečistenia, avšak útvar podzemnej vody môže byť hodnotený ako útvar v dobrom chemickom stave. Z toho vyplýva, že existencia bodových zdrojov znečistenia vo forme kontaminovaných území neznamena automaticky zaradenie útvaru podzemných vôd do zlého chemického stavu, alebo opačne v rámci útvaru podzemných vôd s dobrým chemickým stavom môžu existovať bodové zdroje kontaminácie a kontaminované územia, pre ktoré je nevyhnutné prijať preventívne a nápravné opatrenia (sanačné práce) napriek tomu, že útvar ako celok je v dobrom chemickom stave.

2. Environmentálny cieľ – dosiahnuť dobrý chemický stav útvarov podzemných vôd

Na rozdiel od predchádzajúceho sa uvedený environmentálny cieľ vzťahuje na útvar podzemných vôd ako celok, ide teda o hodnotenie chemického stavu podzemných vôd na regionálnej úrovni. Útvar podzemnej vody je podľa Rámcovej smernice o vode definovaný ako útvar v dobrom chemickom stave vtedy, ak:

- nevykazuje žiadne vplyvy prieniku slanej vody alebo iných prienikov
- nepresahuje normy kvality platné podľa iných právnych predpisov Spoločenstva v súlade s článkom 17 Rámcovej smernice o vode (smernica 2006/118/ES)
- nie sú také, aby viedli k nesplneniu environmentálnych cieľov stanovených v článku 4 Rámcovej smernice o vode pre súvisiace povrchové vody, ani k významnému zhoršeniu ekologickej alebo chemickej kvality takýchto útvarov, ani k žiadnemu významnému poškodeniu suchozemských ekosystémov, priamo závislých na útvere podzemnej vody.

Normy kvality pre hodnotenie chemického stavu útvaru podzemných vôd sú stanovené v smernici 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. V súlade s ustanoveniami tejto smernice pre hodnotenie chemického stavu podzemných vôd je potrebné použiť nasledovné kritériá:

- normy kvality podzemnej vody stanovené v prílohe I smernice pre dusičnany a pesticídy
- prahové hodnoty, ktoré musia stanoviť členské štáty na národnej úrovni, úrovni povodia, alebo útvaru podzemných vôd v súlade s postupom uvedeným v prílohe II A.

Prahové hodnoty musia byť stanovené pre všetky znečisťujúce látky (polutanty), skupiny znečisťujúcich látok, alebo indikátorov znečistenia, ktoré boli identifikované v rámci rizikovej analýzy ako znečisťujúce látky prispievajúce k charakterizácii útvarov podzemných vôd ako rizikových (I. etapa – charakterizácia útvarov, vyhodnotenie vplyvov a dopadov na stav vôd – december 2004).

V prílohe II. B smernice 2006/118/ES je minimálny zoznam parametrov, ktorý musí byť braný do úvahy pri každom útvere podzemných vôd. Ide o nasledovné parametre:

- látky, ktoré sa môžu objavovať ako prirodzene sa vyskytujúce a/alebo ako výsledok antropogénnych činností – As, Cd, Pb, Hg, NH₄, Cl, SO₄
- syntetické látky – trichloreten, tetrachloreten
- parametre indikujúce prieniky slanej vody, alebo iné prieniky – vodivosť alebo Cl a SO₄

Postup hodnotenia chemického stavu pozostáva z dvoch základných krokov:

1. Vypočítať priemernú hodnotu nameraných údajov v každom monitorovacom bode a porovnať s environmentálnymi normami kvality a prahovými hodnotami. Ak sa nezistí prekročenie noriem kvality a prahových hodnôt v žiadnom z monitorovacích bodov, útvár je zaradený do dobrého chemického stavu.
2. V prípade, ak sa zistí prekročenie environmentálnych noriem kvality podzemných vôd alebo prahových hodnôt v jednom (alebo viacerých) monitorovacích bodoch, musí sa vykonať ďalšie hodnotenie útvaru podzemných vôd s cieľom zistiť, či znečistenie je významné a či je možné útvár zaradiť do dobrého alebo zlého stavu. Toto hodnotenie pozostáva z nasledovných testov:
 - test útvaru podzemnej vody ako celku
 - test prieniku slanej vody alebo iných prienikov do útvaru podzemnej vody
 - test dopadu znečistenia na povrchové vody
 - test dopadu znečistenia na suchozemské ekosystémy
 - test dopadu znečistenia na využívané vodárenské zdroje

Prístup k hodnoteniu chemického stavu útvarov podzemných vôd je založený na teste celkového hodnotenia chemického stavu útvarov podzemných vôd. Jedná sa o regionálne hodnotenie vyčlenených útvarov podzemnej vody.

Postup hodnotenia chemického stavu ÚPV na Slovensku bol prispôsobený podmienkam existujúcich vstupných informácií, koncepčnému modelu ÚPV (zahŕňal charakter priepustnosti, hydrogeochemické vlastnosti horninového prostredia obehu, zraniteľnosť podzemnej vody a generálny smer prúdenia podzemnej vody v ÚPV), potenciálnym difúznym a bodovým zdrojom kontaminácie.

Hodnotenie chemického stavu bolo urobené pre všetky vyčlenené kvartérne aj predkvartérne ÚPV. Základom, z ktorého sa vychádzalo boli výsledky monitoringu kvality podzemných vôd z roku 2007, združených z priemerných bodových do plošnej informácie a hodnotenie rizikovosti ÚPV z roku 2004. Hodnotenie chemického stavu bolo urobené pre všetky vyčlenené kvartérne aj predkvartérne ÚPV.

Výsledkom hodnotenia je chemický stav kvartérnych a predkvartérnych ÚPV zhrnutý vo forme tab. 8 a 9 a súboru mapových príloh (Príloha 4).

8. Literatúra

Anonym, 2000: Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 23. októbra 2000 ustanovujúca rámec pôsobnosti spoločenstva v oblasti vodnej politiky. Úradný vestník Európskych spoločenstiev, Brusel, 67.

Bodiš, D., 2007: Návrh stanovovania pozadových a prahových hodnôt v podzemnej vode. *Mineralia Slovaca*, 39 (2007), 225 - 234

Bodiš, D., Lopašovská, M., Lopašovský, K., Rapant, S., 2000: Chemické zloženie snehovej pokrývky na Slovensku – výsledky 25-ročného pozorovania. *Podzemná voda* VI./2000, č. 2, Bratislava, s. 162-173.

Bodiš, D., Rapant, S., 2000: Environmental Geochemistry and Environmental Geochemical Mapping of the Slovak Republic. *Slovak Geol. Mag.*, 6, 1, 5 – 16.

EC DG Environment 2003: Agenda 4: Analysis and monitoring of priority substances. Background concentrations. Brussels, 14.

Erhardt, W., Höpker, K., A., Fischer, I., 1998: Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. *Umweltchem Ökotox* 8, 237-240.

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. & Kersten, M., 1990: Sediment Criteria Development. In *Sediments and Environmental Geochemistry*. Eds. Heling, D., Rothe, P., Förstner, U. & Stoffers, P., Springer-Verlag, 311-338.

Haggard, B.E., Masoner, J.R. & Becker, C.J., 2003: Percentile distributions of median nitrite plus nitrate as nitrogen, total nitrogen, and total phosphorus concentrations in Oklahoma streams, 1973-2001. Water-Resources Investigation Report 03-4084. US Geological Survey, US Agricultural Research Service, 23.

Helsel, D.R. & Hirsch, R.M., 1992: Statistical methods in water resources. Elsevier publ., U.S. Geol. Survey, Water Resources Division Reston, Virginia 22092, 522.

Kaplan, E.L., Maier, P., 1958: Nonparametric estimation from incomplete observations. *Journal of the American Statistical Association*, 53:457-81

Kunkel, R., Berthold, G., Blum, A., Elsass, P., Fritsche, J., G., Wendland, F. & Wolter, R., 2006: Assessment of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France and Germany). *Geophysical Research Abstract*, Vol. 8

Madansky, A., 1988: Prescriptions for working statisticians. Springer-Verlag, New York, NY.

Malík, P., Bajtoš, P., Bodiš, D., Cicmanová, S., Fendek, M., Michalko, J., Rapant, S., Remšík, A. & Švasta, J., 2006: Syntéza hydrogeologických pomerov Slovenska. Manuskript – archív odboru Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava

Malík, P. & Švasta, J., 2006: Charakterizácia útvarov podzemných vôd z hľadiska tvorby podzemných vôd, ich odvodňovania a smerov prúdenia podzemných vôd. Manuskript – archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 121.

Rapant, S., Vrana, K., Bodiš, D., 1996: Geochemický atlas SR, časť. I. – Podzemné vody. Monografia. Geologická služba Slovenskej republiky. 127 s.

Reimann, C., Garrett, R.G., 2005: Geochemical background – concept and reality. *Science of the Total Environment* 350, Elsevier, 12 – 17.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005: Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, Elsevier 346, 1 – 16.

Scheidleder, A., Uhlig, S., Schramm, C., Blum, A., Bronders, J., 2006: Report on the integrated data aggregation methodology. BRIDGE project

Slaninka, I., Dlapa, P., Kordík, J., 2005: Kolobeh vybraných látek v přírodních vodách lesného ekosystému hornej časti toku Vydrica. In.: Šír, M., Lichner, Ľ., Tesař, M., Holko, L. (Eds.): Hydrologie malého povodí 2005. Ústav pro hydrodynamiku AVČR, Praha. s. 263-270. ISBN 80-02-01754-4.