

ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE



Peter Šottník • Ľubomír Jurkovič • Edgar Hiller • Jozef Kordík • Igor Slaninka



Táto publikácia bola vydaná v rámci projektu **Integrácia verejnosti do riešenia environmentálnych záťaží**, ktorý je spolufinancovaný z Kohézneho fondu Európskej únie v rámci Operačného programu Životné prostredie (2007–2013). Ďalšie informácie o projekte sú k dispozícii na adrese <http://www.sazp.sk/public/index/go.php?id=2466>

ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE

Vydala: Slovenská agentúra životného prostredia v Banskej Bystrici
v spolupráci s Univerzitou Komenského v Bratislave,
Prírodovedeckou fakultou,
a Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra v Bratislave

Autori: Mgr. Peter Šottník, PhD. (PriF UK Bratislava)
RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK Bratislava)
doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD. (PriF UK Bratislava)
RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ Bratislava)
RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ Bratislava)

Recenzovali: doc. RNDr. Andrej Ďurža, CSc. (PriF UK Bratislava)
Ing. Jozef Hančulák, PhD. (Ústav geotechniky SAV Košice)





Obsah

ÚVOD	4
1. ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE – VŠEOBECNÉ DEFINÍCIE A POJMY	5
1.1 Základné pojmy a definície týkajúce sa environmentálnych záŤaží.....	6
1.2 Environmentálne záŤaže v Európe.....	8
1.2 Environmentálne záŤaže na Slovensku.....	13
1.3 Systematická identifikácia environmentálnych záŤaží na Slovensku.....	15
1.3.1 Informačný systém environmentálnych záŤaží.....	16
1.3.2 Lokality evidované v Informačnom systéme environmentálnych záŤaží.....	19
1.3.3 Projekty v oblasti riešenia environmentálnych záŤaží na Slovensku.....	23
1.4 Prieskum environmentálnych záŤaží na Slovensku (2014 – 2015)	25
1.5 Sanácia vybraných environmentálnych záŤaží na Slovensku	27
2. LEGISLATÍVA A RELEVANTNÉ DOKUMENTY V OBLASTI RIEŠENIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ... 30	30
2.1 Legislatívny rámec EÚ	30
2.2 Národný legislatívny rámec	33
2.2.1 Strategické a koncepčné dokumenty prijaté v SR súvisiace s problematikou environmentálnych záŤaží.....	47
2.2.2 Legislatívne aspekty monitorovania environmentálnych záŤaží	49
3. PRIESKUM ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ.....	51
3.1 Geologický výskum a prieskum.....	51
3.2 Geologický prieskum environmentálnych záŤaží.....	55
3.3 Charakteristika horninového prostredia a znečistenia vo vzťahu k prieskumu environmentálnych záŤaží.....	57
3.4 Metódy prieskumu environmentálnych záŤaží	58
3.5 Minimálny rozsah analytických prác, indikačné a intervenčné kritériá	66
3.6 Vzorkovanie materiálu úložiska ťažobného odpadu	76
3.7 Monitorovanie podzemných vôd	78
3.8 Metodické postupy pre komplexné hodnotenie odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín	80
4. ANALÝZA RIZIKA ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA	96
4.1 Identifikácia rizík.....	98
4.2 Hodnotenie environmentálnych rizík.....	101
4.3 Hodnotenie zdravotných rizík	105
4.4 Závery analýzy rizika	109
5. MONITORING ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ.....	110
5.1 Základné definície a termíny používané pri monitorovaní environmentálnych záŤaží.....	110
5.2 Vzťah monitorovania environmentálnych záŤaží k iným aktivitám vykonávaným na lokalite.....	111
5.3 Typy monitoringu environmentálnych záŤaží.....	112
5.4 Monitorované médiá v rámci environmentálnych záŤaží a ich špecifiká.....	115
5.5 Rozdelenie typov environmentálnych záŤaží vo vzťahu k monitorovaniu.....	116
5.6 Postup návrhu a realizácie monitoringu environmentálnych záŤaží	117
5.7 Zabezpečenie informácií o environmentálnych záŤažiacich potrebných pre návrh monitorovania ...	119
5.8 Zostavenie situačných modelov	120
5.9 Zostavenie programu monitorovania environmentálnych záŤaží.....	123
5.10 Realizácia programu monitorovania environmentálnych záŤaží	132
5.11 Vyhodnocovanie výsledkov monitorovania environmentálnych záŤaží	141
5.12 Záverečné sumarizujúce spracovanie výsledkov monitoringu	153
5.13 Limitácie monitorovania environmentálnych záŤaží.....	154

6. SANAČNÉ OPATRENIA NA ODSTRÁNENIE RIZIKA ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA (ŠTANDARDNÉ A INOVAČNÉ REMEDIAČNÉ TECHNOLOGIE).....	155
6.1 Prehľad sanačných metód pre rôzne skupiny znečisťujúcich látok	155
6.2 Atlas sanačných metód	158
6.3 Inovačné sanačné technológie	158
6.3.1 Stabilizácia a fixácia kontaminantov	159
6.3.2 Využitie oxyhydroxidov Fe	159
6.3.3 Elementárne železo.....	161
6.3.4 Mikrobiálny potenciál pre bioremediáciu prostredia znečisteného kovmi	165
7. PRÍPADOVÉ ŠTÚDIE PRIESKUMU ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ	175
7.1 Prieskum environmentálnej záťaže Poproč – Petrova dolina	176
7.1.1 Prírodné pomery EZ Poproč – Petrova dolina	177
7.1.2 Údaje o činnosti, ktorá viedla ku vzniku environmentálnej záťaže	179
7.1.3 Identifikácia zdroja úniku znečisťujúcich látok.....	179
7.1.4 Údaje o rozsahu a stupni znečistenia životného prostredia	180
7.1.5 Údaje o smere šírenia znečisťujúcich látok.....	181
7.1.6 Metodický postup realizovaných geologických prác pri prieskume.....	182
7.1.7 Výsledky riešenia geologickej úlohy prieskumu EZ Poproč	185
7.1.8 Aktualizované poznatky o charaktere, rozsahu a šírení znečistenia	188
7.1.9 Zhrnutie výsledkov prieskumu EZ Poproč – Petrova dolina	201
7.2 Prieskum environmentálnej záťaže – Pukanec – skládka kalov Hampoch.....	208
7.2.1 Prírodné pomery – EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch.....	209
7.2.2 Doterajšia geologická preskúmanosť vo vzťahu ku kontaminácii lokality	211
7.2.3 Metodický postup geologických prác pri prieskume EZ	213
7.2.4 Výsledky riešenia geologickej úlohy prieskumu EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch	218
7.2.5 Aktualizované poznatky o charaktere a rozsahu znečistenia a jeho šírení	219
7.2.6 Zhrnutie výsledkov prieskumu EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch	223
8. RIZIKOVÉ LÁTKY A KONTAMINANTY TYPICKÉ PRE ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE NA SLOVENSKU .	225
8.1 Charakteristika vybraných organických polutantov.....	225
8.1.1 Polycyklické aromatické uhľovodíky	225
8.1.2 Polychlórované bifenyly	232
8.1.3 Zlúčeniny BTEX.....	237
8.1.4 Chlórované rozpúšťadlá	241
8.1.5 Pesticídy	245
8.1.6 Príloha 1 – základné fyzikálno-chemické vlastnosti organických polutantov	253
8.2 Rizikové prvky (anorganické kontaminanty)	256
8.2.1 Arzén (As)	256
8.2.2 Antimón (Sb).....	261
8.2.3 Kadmium (Cd)	265
8.2.4 Ortuť (Hg)	269
8.2.5 Olovo (Pb)	274
9. ZOZNAM SKRATIEK.....	278
10. LITERATÚRA	280

ÚVOD

Štátny program sanácie environmentálnych záťaží, ktorý bol schválený vládou SR v marci 2010, je základným strategickým dokumentom v oblasti riešenia problematiky environmentálnych záťaží na roky 2010 – 2015. Publikácia *Environmentálne záťaže*, ktorú držíte v ruke, má prispieť k naplneniu jeho cieľov a aktivít.

Publikáciu vydávame v rámci projektu *Integrácia verejnosti do riešenia environmentálnych záťaží*, ktorý realizuje Slovenská agentúra životného prostredia Banská Bystrica s finančnou podporou z Kohézneho fondu Európskej únie v rámci Operačného programu Životné prostredie (2007 – 2013).

Autorský kolektív sa skladá z pracovníkov Univerzity Komenského v Bratislave, Prírodovedeckej fakulty a Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave, ktorí sa dlhodobo zaoberajú problematikou environmentálnych záťaží.

Obsah predkladanej publikácie je zameraný na legislatívne aspekty v oblasti environmentálnych záťaží, informačný systém environmentálnych záťaží, vybrané chemické kontaminanty a ich účinky, prieskum environmentálnych záťaží, analýzu rizika znečisteného územia (hodnotenie zdravotných a environmentálnych rizík), sanáciu environmentálnych záťaží, monitoring environmentálnych záťaží, medzinárodné aspekty zamerané na problematiku znečistených území, projekty zamerané na problematiku environmentálnych záťaží na Slovensku a iné.

Publikácia *Environmentálne záťaže* je určená hlavne študentom vysokých škôl so zameraním na geológiu a environmentalistiku, ale aj ďalším záujemcom z relevantných študijných odborov či širokej odbornej a laickej verejnosti.

Veríme, že táto publikácia poskytne nielen zhodnotenie súčasného stavu v oblasti environmentálnych záťaží prostredníctvom komplexného pohľadu a množstva informácií, ale naznačí aj možnosti ich sanácie a manažmentu v budúcnosti, čo môže výrazne prispieť k zlepšeniu kvality životného prostredia na Slovensku.

1. ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE – VŠEOBECNÉ DEFINÍCIE A POJMY

Environmentálna záťaž:

Je znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie, alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu, s výnimkou environmentálnej škody (§ 3 písm. s) zákona č. 569/2007 Z. z.).

Environmentálna záťaž (EZ) je v zmysle geologického zákona zadefinovaná ako znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu s výnimkou environmentálnej škody. Ide o široké spektrum území kontaminovaných priemyselnou, vojenskou, banskou, dopravnou a poľnohospodárskou činnosťou, ale aj nesprávnym nakladaním s odpadom.

Pravdepodobná environmentálna záťaž:

Je stav územia, kde sa dôvodne predpokladá prítomnosť environmentálnej záťaže.

Environmentálna záťaž **nie je** a) zápach, rádioaktivita, b) pokles, zosuv pôdy, c) výstupy odpadovej vody, d) tuhý odpad, pokiaľ nie je zdrojom znečistenia (Schwarz et al. 2008).

Pod pojmom environmentálne záťažesa vo všeobecnosti rozumejú staré skládky odpadov, staré banské diela, haldy, odkaliská a iné objekty starej banskej činnosti, územia znečistené armádnou činnosťou a iné zdroje znečistenia, napr. areály podnikov, produktovody, poľnohospodárske dvory, hnojiská atď., ktoré môžu byť významným zdrojom znečistenia podzemnej a povrchovej vody, horninového prostredia a pôd. Cez tieto môže byť ohrozené zdravie človeka, zvierat a narušená stabilita krajiny. Zjednodušene, pod environmentálnou záťažou rozumieme taký antropogénny vstup do prostredia, ktorý má pôvod v minulosti s dôsledkami pretrvávajúcimi dodnes. Samotný zdroj znečistenia môže byť odstránený, alebo byť stále aktívnym. Vážnym problémom sú staré banské diela, ktorých sa na Slovensku eviduje viac ako 17 tisíc a tvoria ich haldy, štôlne, pingové ťahy a odkaliská. Ďalším negatívnym javom bolo a je poškodzovanie pôd, rastlín a bioty vôbec exhalátmi priemyslu, energetiky, dopravy a inými zdrojmi znečistenia (Škultéty 2008). Riešenie problematiky environmentálnych záťaží sa dostalo do pozornosti začiatkom 90. rokov minulého storočia v súvislosti s ich odstraňovaním na územiach s pobytom vojsk bývalej Sovietskej armády. Celkovo išlo o 87 potenciálne kontaminovaných území na 18 lokalitách, z ktorých 15 bolo závažne kontaminovaných (MŽP SR 2010). Na základe predbežných štúdií a odhadov sa na Slovensku odhadom nachádzalo okolo 30 000 potenciálnych zdrojov znečistenia. Systematickou inventarizáciou environmentálnych záťaží, realizovanou projektmi „*Systematická identifikácia environmentálnych záťaží v Slovenskej republike*“ a „*Regionálne štúdie hodnotenia dopadov environmentálnych záťaží na životné prostredie pre vybrané kraje (regióny)*“, bolo zistené, že 1 845 lokalít predstavuje závažné nebezpečenstvo pre zdravie človeka a životné prostredie. Ide najmä o areály priemyselných podnikov, kde dochádzalo k dlhodobým skrytým a nekontrolovaným únikom nebezpečných látok do jednotlivých zložiek životného prostredia, veľkokapacitné poľnohospodárske podniky, železničné depá, nekontrolované skládky nebezpečných odpadov, nezabezpečené sklady

pesticídov, pohonných hmôt a iných nebezpečných látok, znečistenie spôsobené ozbrojenými silami, ťažbou nerastov a inými činnosťami, počas ktorých sa dlhoročne a nekontrolovane nakladalo s nebezpečnými látkami. Tieto látky v prostredí pretrvávajú, znečisťujú jeho jednotlivé zložky a dokázateľne negatívne ovplyvňujú zdravotný stav obyvateľstva vo svojom okolí (Jánová 2009).

Problematika hodnotenia a riešenia environmentálnych záťaží je aktuálna aj pri ďalších činnostiach:

- developerská činnosť – napr. v rámci prípravy pre výstavbu v územiach s možnosťou znečistenia zemín a podzemnej vody,
- zmena majetkoprávných vzťahov – napr. vstup investora do výrobných areálov v ktorých existuje riziko znečistenia zemín a podzemnej vody,
- služby realitných kancelárií – dokumentovanie stavu nehnuteľnosti a zohľadnenie prípadných škôd na kúpnopredajnej cene,
- činnosť finančných inštitúcií – napr. zdokumentovanie bonity nehnuteľnosti ako objektu záložného práva.

1.1 Základné pojmy a definície týkajúce sa environmentálnych záťaží

- 1) Environmentálna záťaž je znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu s výnimkou environmentálnej škody (§ 3 písm. s) zákona č. 569/2007 Z. z.).
- 2) Geologickým prieskumom životného prostredia sa zisťujú a overujú:
 - a) geologické činitele ovplyvňujúce toto prostredie vrátane zisťovania znečistenia spôsobeného činnosťou človeka v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde a navrhujú sa sanačné opatrenia, alebo
 - b) pravdepodobné environmentálne záťaže alebo environmentálne záťaže, vyhodnocujú sa súčasné a potenciálne riziká environmentálnej záťaže s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia a navrhujú sa sanačné opatrenia, alebo
 - c) geologické podmienky na zriaďovanie a prevádzku úložísk rádioaktívnych odpadov a iných odpadov v podzemných priestoroch (§ 3 písm. d) zákona č. 569/2007 Z. z.).
- 3) Identifikácia environmentálnej záťaže je súbor činností, ktorých výsledkom je rozpoznanie environmentálnej záťaže. Súčasťou identifikácie environmentálnej záťaže je jej klasifikácia a vyplnenie registračného listu environmentálnej záťaže (§ 2 ods. 1 zákona č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov (ďalej len „zákon č. 409/2011 Z. z.“).
- 4) Klasifikácia environmentálnej záťaže je hodnotenie rizika environmentálnej záťaže, určovanie poradia environmentálnych záťaží z hľadiska ich predpokladaného rizika a z neho vyplývajúcej naliehavosti realizácie geologických prác (§ 2 ods. 2 zákona č. 409/2011 Z. z.).
- 5) Monitoring životného prostredia
 - a) Monitorovanie geologických faktorov životného prostredia je priebežné systematické pozorovanie a vyhodnocovanie javov a parametrov v presne definovaných priestorových podmienkach a časových intervaloch; slúži na

objektívne poznanie charakteristík geologického prostredia a hodnotenia jeho zmien v sledovanom priestore a sleduje sa ním vplyv činností a stavieb na geologické prostredie alebo vplyv geologického prostredia na životné prostredie, stavby a činnosti (§ 3 písm. i) zákona č. 569/2007 Z. z.).

- b) Hodnotenie chemického stavu podzemných vôd je vyjadrením miery ovplyvnenia kvality vôd znečisťujúcimi látkami (§ 4c ods. 8 zákona č. 364/2004 Z. z.). Ak je potrebné zhodnotiť vplyv existujúcich kontaminačných mrakov útvarov podzemných vôd, ktoré môžu ohrozovať dosiahnutie environmentálnych cieľov, najmä mrakov, ktoré sú spôsobené bodovými zdrojmi znečistenia a kontaminovanou zemínou, je potrebné dodatočne vykonať hodnotenie trendov na identifikované znečisťujúce látky s cieľom overiť, či sa mraky znečistenia zo znečistených miest nešíria, nezhoršujú chemický stav útvarov podzemných vôd alebo skupiny útvarov podzemných vôd a či nespôsobujú riziko pre ľudské zdravie a pre životné prostredie. Výsledky týchto hodnotení zahrnúť do plánov manažmentu povodí (§ 4c ods. 23 zákona č. 364/2004 Z. z.).
- c) Hodnotenie kvality ovzdušia v pracovnom ovzduší – hodnotenie kvality ovzdušia a požiadavky na ochranu zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom definujú: § 3 (najvyššie možné expozičné limity a biologické medzné hodnoty), § 4 (posudzovanie rizika), § 5 (všeobecné zásady prevencie rizika), § 6 (špecifické ochranné a preventívne opatrenia) a § 7 (opatrenia pri haváriách a mimoriadnych situáciách) nariadenia vlády SR č. 355/2006 Z. z. o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci v znení neskorších predpisov (ďalej „NV SR č. 355/2006 Z. z.“). V prílohe č. 1 nariadenia sú uvedené najvyššie prípustné expozičné limity chemických faktorov v pracovnom ovzduší.
- 6) Pôvodca environmentálnej záťaže je každý, kto svojou činnosťou spôsobil environmentálnu záťaž okrem prípadov, ak
- a) sa štát zaviazal sanovať environmentálnu záťaž na základe zmluvy uzatvorenej pred účinnosťou tohto zákona alebo
 - b) environmentálna záťaž vznikla v dôsledku ukladania odpadov, ktoré bolo v súlade s právoplatným povolením (§ 3 ods. 1 zákona č. 409/2011 Z. z.).
- 7) Pôvodca poškodenia vôd je ten, kto spôsobí poškodenie povrchových vôd alebo podzemných vôd, alebo prostredia s nimi súvisiaceho (§ 42 ods. 1 zákona č. 364/2004 Z. z.).
- 8) Pravdepodobná environmentálna záťaž je stav územia, kde sa dôvodne predpokladá prítomnosť environmentálnej záťaže (§ 3 písm. t) zákona č. 569/2007 Z. z.).
- 9) Sanácia environmentálnej záťaže¹⁾ sú práce vykonávané v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde, ktorých cieľom je odstrániť, znížiť alebo obmedziť kontamináciu na úroveň akceptovateľného rizika s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia (§ 3 písm. r) zákona č. 569/2007 Z. z.).
- 10) Analýza rizika znečisteného územia je proces zahrňujúci popis a zhodnotenie východiskových podmienok na znečistenom území, vyhodnotenie súčasných a potenciálnych rizík s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia a navrhnutie variantov nápravných opatrení.

¹⁾ Sanácia environmentálnej záťaže (podľa zákona č. 569/2007 Z. z.) je jedným z opatrení definovaných vo Vodnom pláne Slovenska (kapitola 8.5 Kvalita podzemných vôd) ako doplnkové opatrenie na redukovanie znečistenia podzemných vôd pesticídmi a ostatnými chemickými látkami.

- 11) Podzemné vody sú všetky vody nachádzajúce sa pod povrchom zeme v pásme nasýtenia a v bezprostrednom kontakte s pôdou alebo s pôdnym podložíom vrátane podzemných vôd slúžiacich ako médium na akumuláciu, transport a exploatáciu zemského tepla z horninového prostredia („geotermálna voda“). Podzemnými vodami zostávajú podzemné vody aj po ich odkrytí prirodzeným prepadom ich nadložia, banskou činnosťou, činnosťou vykonávanou banským spôsobom alebo vykonaním inej obdobnej činnosti (zákon č. 364/2004 Z. z. o vodách v znení neskorších predpisov).
- 12) Pôda je prírodný útvar, ktorý vzniká bezprostredne na zemskom povrchu ako produkt vzájomného pôsobenia klimatických podmienok, organizmov, človeka, reliéfu a materských hornín (zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane pôdy).
- 13) Informačný systém environmentálnych záťaží zabezpečuje zhromažďovanie údajov a poskytovanie informácií o environmentálnych záťažoch. Informačný systém je súčasťou informačného systému verejnej správy (§ 20a ods,1) zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach v znení neskorších predpisov (geologický zákon).
- 14) Horninové prostredie je súbor všetkých hornín predmetnej časti zemskej kôry vrátane antropogénnych sedimentov s výnimkou ložísk nerastov prirodzeného pôvodu.
- 15) Sanačný monitoring je priebežné sledovanie znečistenia v sanovanej zložke životného prostredia, sledovanie účinnosti a efektívnosti sanačných prác a posúdenie sanačnej technológie z hľadiska jej vhodnosti, funkčnosti a účinnosti.
- 16) Posanačný monitoring je monitoring dosiahnutia cieľových parametrov sanácie a monitoring vývoja zbytkového znečistenia v sanovanom území.
- 17) Štúdia uskutočniteľnosti sanácie je predprojektová štúdia, ktorá sa vyhotovuje v prípade náročnejších a rozsiahlejších sanácií, a cieľom ktorej je environmentálne a ekonomické posúdenie sanácie, porovnanie alternatívnych metód sanácie a výber optimálnej sanačnej metódy alebo výber kombinácie sanačných metód.

1.2 Environmentálne záťaže v Európe

Súčasný stav a vývoj v oblasti manažmentu environmentálnych záťaží v Európe reprezentuje správa **JRC Reference Reports: Progress in the management of Contaminated Sites in Europe (2014)**. Podporuje Tematickú stratégiu na ochranu pôdy (COM(2006)231), ktorá považuje kontamináciu pôdy za vážny problém. Správa vychádza z údajov, ktoré boli zhromaždené z národných referenčných centier z 39 krajín Európy. Ide o 27 členských krajín Európskej únie spolu s Islandom, Lichtenštajnskom, Nórskom, Švajčiarskom, Tureckom a krajinami západného Balkánu Albánskom, Bosnou a Hercegovinou, Chorvátskom, Macedónskom, Čiernou Horou, Srbskom a Kosovom.

Na základe prieskumov realizovaných Európskou agentúrou životného prostredia (EEA) sa zistilo, že v krajinách zapojených do uvedenej evidencie EEA existuje cca 2,5 mil. pravdepodobných zdrojov znečisťovania. Počet identifikovaných pravdepodobných environmentálnych záťaží, resp. pravdepodobných kontaminovaných lokalít je okolo 1,8 mil. a počet environmentálnych záťaží, na ktorých kontaminácia bola potvrdená prieskumnými prácami, sa odhaduje na 250 000. Z prieskumu vyplýva, že za posledných 30 rokov bolo 80 000 lokalít sanovaných, čo predstavuje približne 1/3 z celkového počtu lokalít, na ktorých bola potvrdená kontaminácia.

Na základe zozbieraných údajov EEA je hlásených v priemere 4,2 pravdepodobných environmentálnych záťaží na 1 000 obyvateľov. Na 10 000 obyvateľov je hlásených okolo 5,7 environmentálnych záťaží. Odhaduje sa, že v rámci celej Európy existuje celkovo 2,5 milióna pravdepodobných environmentálnych záťaží, z ktorých cca 14 % (340 000 lokalít) by mohlo byť silne kontaminovaných a vyžadujú si preto sanačné opatrenia.

Na základe aktuálnej správy, zahrňajúcej 27 krajín, sa identifikovalo približne 1 170 000 pravdepodobných environmentálnych záťaží, čo zodpovedá približne 45 % odhadovaného počtu lokalít, ktoré môžu existovať v rámci EEA-39. Pokiaľ ide o environmentálne záťaž, z celkového odhadovaného množstva 342 000 lokalít v 39 krajinách Európy, je už tretina z nich identifikovaná a približne 15 % z nich bolo sanovaných.

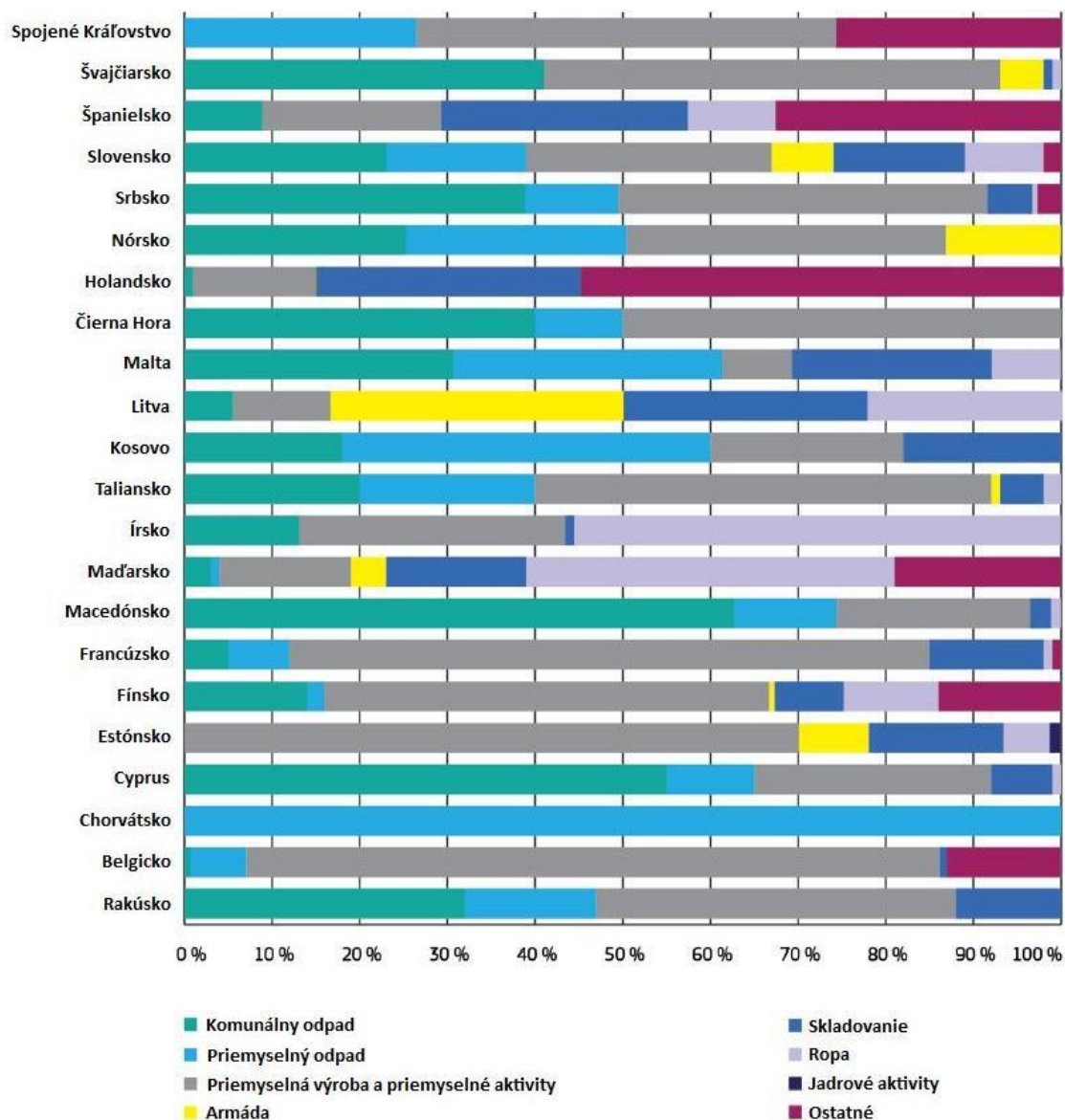
Medzi popredné krajiny v riešení problematiky environmentálnych záťaží patrí napríklad Dánsko. Na základe predbežných štúdií a prieskumov sa zistilo cca 55 000 podozrivých lokalít. Prieskumnými prácami sa potom identifikovalo 17 765 lokalít, kompletný orientačný prieskum sa uskutočnil na 9 317 lokalitách a podrobný prieskum na 7 815 lokalitách. Nápravné opatrenia sa vykonali na 9 436 lokalitách. Hlavnými zdrojmi kontaminácie v Dánsku sú priemyselná výroba s cca 48 % podielom na celkovej kontaminácii, skládka odpadu predstavujú približne 20 % tohto podielu. Ročné výdavky sa celkový manažment environmentálnych záťaží sa v roku 2004 pohyboval na úrovni 97 mil. eur, z čoho verejné zdroje finančných prostriedkov predstavovali 51 % (v roku 2006 – 45 %) a súkromné 49 % (v roku 2006 – 55%) (Jánová 2009).

Z národných správ jednotlivých štátov vyplýva, že nakladanie s pohonnými hmotami a čerpacie stanice pohonných hmôt sú najčastejším zdrojom kontaminácie. Napr. Luxembursko uvádza, že 84 % kontaminácie pochádza z čerpacích staníc, Lotyšsko uvádza 61 %, Taliansko 52 %, Fínsko 51 %. V Srbsku je najvýznamnejším zdrojom kontaminácie petrochemický priemysel, v Macedónsku ťažba a úprava nerastov. Na Slovensku z hľadiska závažnosti kontaminácie hrá najvýznamnejšiu úlohu predovšetkým chemický priemysel. Na obr. 1 je znázornený prehľad hlavných znečisťujúcich aktivít v krajinách Európy, ktoré sa podieľajú na kontaminácii pôd (Paluchová et al. 2015).

Na kontaminácii pôdy sa najväčším podielom (cca 2/3) podieľajú činnosti ako zneškodňovanie odpadu, priemyselná a obchodná činnosť. Jadrové aktivity sa podieľajú na kontaminácii iba 0,1 %, avšak pre tento sektor chýbajú údaje (napr. za Francúzsko alebo Spojené kráľovstvo). Vo Švajčiarsku je hlavným zdrojom kontaminácie pôdy najmä likvidácia komunálneho a priemyselného odpadu (41 %). V Maďarsku (39 %) a Írsku (55 %) je kontaminácia spôsobená najmä únikmi ropných látok. V Litve je 30 % kontaminácie spôsobenej vojenskou činnosťou, najmä únikmi ropných látok a likvidáciou odpadu po bývalých vojenských lokalitách. V Belgicku je 32 % kontaminácie spôsobené manipuláciou s ropnými látkami a rafináciou v rámci priemyselnej a obchodnej činnosti.

Vo všeobecnosti prispieva viac k znečisťovaniu pôdy výrobná činnosť ako sektor služieb (60 % v porovnaní s 32 %). Ťažobná činnosť je v krajinách ako napríklad Cyprus, Slovensko a Švajčiarsko významným zdrojom kontaminácie. Detailnejší pohľad na jednotlivé výrobné odvetvia ukazuje, že textilný, kožiarsky, drevársky a papierenský priemysel majú menší vplyv na kontaminácii pôdy, zatiaľ čo strojársky priemysel je najčastejšie uvádzaný ako zdroj kontaminácie (13 %). V rámci sektoru služieb sú najčastejšie uvádzané čerpacie stanice pohonných hmôt (15 %)(Paluchová et al. 2015).

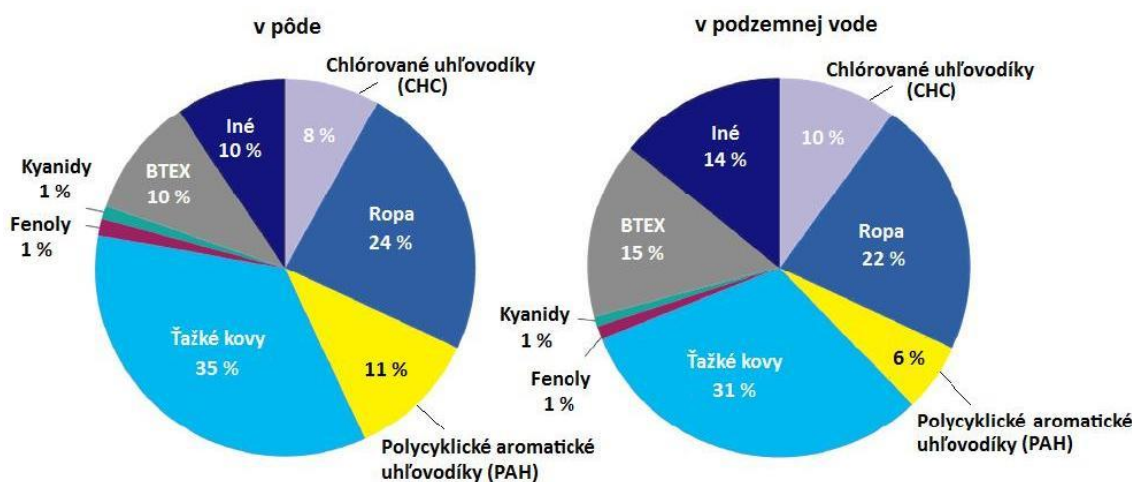
S ohľadom na jednotlivé krajiny je strojársky priemysel najčastejšie uvádzaný ako zdroj kontaminácie v Macedónsku, Francúzsku a Slovensku (cca 20 % v každej krajine). Čerpacie stanice sú hlavným zdrojom kontaminácie v Holandsku (48 %) a Fínsku, Maďarsku, Chorvátsku, Taliansku a Belgicku, čo u nich predstavuje viac ako 20 % kontaminovaných lokalít. Banské lokality sú hlavným zdrojom kontaminácie v Macedónsku a Cypre (30 %). Švajčiarsko je jedinou krajinou, v ktorej sú strelnice (zahrnuté v kategórii ťažba a iné) evidované ako dôležitý zdroj kontaminácie.



Obr. 1: Členenie jednotlivých činností spôsobujúcich kontamináciu pôdy v jednotlivých krajinách v roku 2011

Z národných správ zasielaných EEA v rámci reportingových povinností vyplýva, že najčastejšími kontaminujúcimi látkami v pôde sú ťažké kovy, ktoré predstavujú 35 % z celkovej kontaminácie a ropné látky 24 %. V podzemných vodách sú najčastejšími kontaminantmi okrem ropných látok aj chlórované uhl'ovodíky. Ďalšími významnými kontaminujúcimi látkami sú polycyklické aromatické uhl'ovodíky, aromatické uhl'ovodíky a fenoly (obr. 2).

Distribúcia rôznych kontaminantov je podobná v kvapalnej aj pevnej zložke. Najčastejšími druhmi kontaminantov sú ropné látky a ťažké kovy. Kontaminácia spôsobená ropnými látkami dominuje v Belgicku (pevná zložka 50 %) a v Litve (pevná zložka 60 %), zatiaľ čo kontaminácia ťažkými kovmi prevažuje v Rakúsku (pevná zložka 60 %) a Macedónsku (pevná zložka 89 %). Fenoly a kyanidy tvoria zanedbateľnú časť všetkých kontaminantov. Relatívny význam rôznych druhov kontaminantov uvedených v správe z roku 2011 je podobný ako v správe z roku 2006, s výnimkou zníženia podielu lokalít kontaminovaných chlórovanými uhl'ovodíkmi v podzemnej vode.



Obr. 2: Prehľad kontaminantov najviac ohrozujúcich pôdu a podzemnú vodu v Európe

Z pohľadu hodnotenia a spravovania environmentálnych záťaží je mimoriadne dôležitý spôsob a rozsah financovania prieskumných prác a realizácie nápravných opatrení vo vzťahu ku znečisťovaniu životného prostredia. V skúmaných krajinách podľa EEA v priemere 42 % z celkových výdavkov pochádza z verejného rozpočtu, v rozmedzí od 90 % v Estónsku až po 25 % v Belgicku. Na porovnanie: v roku 2006 bol podiel verejných výdavkov 35 %. Možným vysvetlením tohto zvýšenia je veľký nárast podielu verejných výdavkov vo Francúzsku, kde tieto výdavky na kontamináciu pôdy vzrástli zo 7 % v roku 2006 na 30 % v roku 2010.

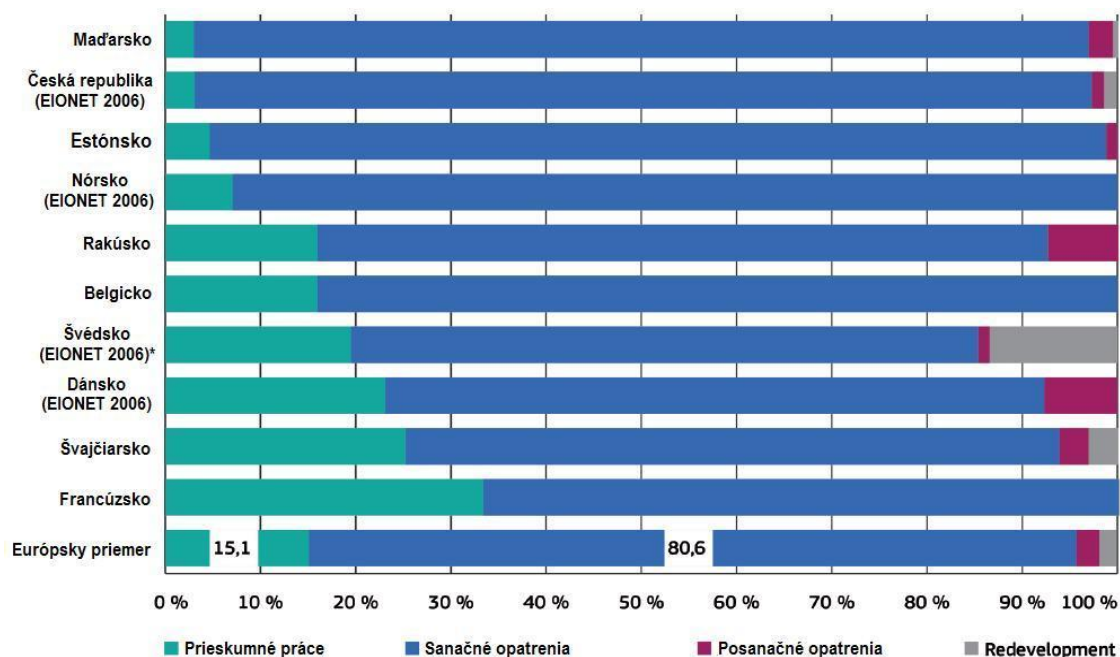
Každoročne sa v rámci EÚ vynakladajú značné prostriedky na prieskum, sanáciu a monitoring environmentálnych záťaží. Avšak v porovnaní s celkovými odhadovanými nákladmi, ktoré sú potrebné na manažment environmentálnych záťaží, predstavuje táto suma v súčasnosti len 2 %. Ročné výdavky na manažment kontaminovaných lokalít v jednotlivých krajinách sú v priemere okolo 10 eur na obyvateľa a pohybujú sa od 2 eur v Srbsku až do viac ako 30 eur v Estónsku. To zodpovedá v priemere 0,4 ‰ HDP (hrubého domáceho produktu). V porovnaní s rokom 2006, sa ročné výdavky na manažment kontaminovaných lokalít znížili (12 eur na obyvateľa; 0,7 ‰ HDP).

Najväčšie výdavky sú vynakladané na sanáciu environmentálnych záťaží (v priemere 81 %), zvyšok je vynakladaný na prieskumné práce (15 %). Výdavky na posačné opatrenia nie sú často uvádzané samostatne, ale sú zahrnuté vo výdavkoch na sanáciu. Výnimkou sú Rakúsko a Dánsko s podielom posačných opatrení 7 – 8 %.

Náklady na prieskumné práce sa pohybujú v rozsahu od 5 000 eur do 50 000 eur (60 % uvádzaných prípadov). Prieskumné práce, ktoré presiahli sumu viac ako 5 mil. eur sú evidované iba v Taliansku a Švajčiarsku. V Holandsku sú v rámci environmentálnych

zát'aží evidované aj „malé lokality“, ktoré tvoria 10 % z prieskumných prác a náklady na prieskum sú nižšie ako 500 eur. Náklady na projekty sanácie sa pohybujú v rozsahu 50 000 eur až 500 000 eur (40 % uvádzaných prípadov). Náklady malých projektov sú nižšie ako 5 000 eur a veľké projekty presahujú sumu viac ako 5 mil. eur.

Pri sanácii environmentálnych zát'aží je snahou väčšiny členských štátov EÚ v maximálnej miere uplatniť princíp „znečisťovateľ platí“, ktorý je všeobecne uznávaným princípom EÚ. To znamená, že náklady na opatrenia potrebné na odstránenie znečistenia, by mal znášať znečisťovateľ, ktorý spôsobuje znečistenie. V súlade s týmto princípom v priemere cca 35 % nákladov na sanáciu EZ v rámci EÚ pochádza z verejných zdrojov, zvyšok pripadá na súkromný sektor. Medzi jednotlivými členskými štátmi však existujú veľké rozdiely. V Českej republike, Macedónsku a Španielsku prevzal za environmentálne zát'aže zodpovednosť štát a náklady na sanáciu sú takmer 100 % hradené zo štátneho rozpočtu (Jánová 2009). V Nemecku, Holandsku a vo Švédsku sa odstraňovanie environmentálnych zát'aží financuje zo štátneho rozpočtu v rámci všeobecného daňového zaťaženia. Niektoré krajiny, ako napríklad Rakúsko a Francúzsko, používajú na financovanie nákladov súvisiacich s environmentálnymi zát'ažami špeciálny kompenzačný fond, ktorého príjmom sú poplatky za niektoré špecifické chemické látky, za nebezpečný odpad a iné (TASR 2010). 18 európskych krajín využíva mechanizmus financovania „opustených“ kontaminovaných lokalít (lokality, kde nie je možné určiť zodpovednosť) na národnej úrovni. Belgicko a Nemecko financuje takéto lokality len na regionálnej úrovni.



Obr. 3: Podiel celkových výdavkov vynaložených na manažment environmentálnych zát'aží podľa jednotlivých etáp

Z hľadiska realizácie sanačných metód pri odstraňovaní znečistenia v EÚ stále prevažujú „tradičné“ metódy dekontaminácie kontaminovanej pôdy. Ide najmä o vyťaženie zeminy a následné zneškodnenie, čo predstavuje v priemere 30 % všetkých metód. Približne rovnako sú aplikované aj opatrenia in-situ a ex-situ. V prípade sanácie podzemnej vody sú najčastejšie aplikované ex-situ fyzikálne a/alebo chemické metódy (37 %).

1.2 Environmentálne záťažé na Slovensku

Problematika environmentálnych záťažé bola aktuálnou témou už začiatkom 90.rokov minulého storočia, kedy bola predmetom procesu veľkej privatizácie, v ktorej bola zakotvená povinnosť vyhodnocovať záväzky podniku z hľadiska životného prostredia, a v prípade zisteného znečisťovania, vyčíslovať škody na životnom prostredí. Uplatňovanie tejto povinnosti v zmysle vtedajšieho zákona č. 92/1991 Z.z. o podmienkach prevodu majetku štátu na iné osoby však nebolo vyhovujúco riešené a nevytvorilo predpoklad zistenia spoľahlivých údajov o stave životného prostredia v období zmeny vlastníckych vzťahov zo štátu na vlastníctvo iných osôb.

V roku 2003 pristúpilo MŽP SR k tvorbe návrhu zákona o environmentálnych záťažách, súvisiacich vykonávacích predpisov a metodických postupov. Zákon však nebol prijatý a čiastočne ho nahradila novela geologického zákona. V priebehu rokov 2006 – 2008 bola Slovenskou agentúrou životného prostredia z poverenia MŽP SR vykonaná systematická identifikácia environmentálnych záťažé na Slovensku a v roku 2010 uznesením vlády č. 153 z 3.3. 2010 prijatý Štátny program sanácie environmentálnych záťažé na roky 2010 – 2015. Obe aktivity predstavujú dobrý základ pre nabehnutý proces riešenia environmentálnych záťažé a odstraňovania kontaminácie na Slovensku. V súčasnosti sú environmentálne záťažé a informácie o ich umiestnení a prípadnej rizikovosti evidované v rámci Informačného systému environmentálnych záťažé, ktorý je pravidelne aktualizovaný SAŽP. Ďalšie významné kroky v procese riešenia environmentálnych záťažé sú realizované cez Operačný program Životné prostredie, Prioritná os 4 Odpadové hospodárstvo, 4.4. Riešenie problematiky environmentálnych záťažé vrátane ich odstraňovania (enviroportal.sk/environmentalne-temy/environmentalne-zataze).

V roku 2005 prebehlo prvýkrát medzirezortné pripomienkové konanie a zákon bol pripravený na predloženie do Legislatívnej rady vlády. Právna norma však nebola akceptovaná a vznikla pracovná skupina zložená zo zástupcov odborných sekcií Ministerstva životného prostredia SR, chemických a farmaceutických spoločností v rámci Zväzu chemického a farmaceutického priemyslu SR, Zväzu priemyslu SR a zástupcov mimovládnych organizácií. Pracovná skupina sa stretávala v rokoch 2006 a 2007. Podľa plánu legislatívnych úloh Ministerstva životného prostredia SR na rok 2007 sa mal dostať zákon do vlády v apríli 2008. Pre nesúhlas zástupcov chemického priemyslu sa tak napokon nestalo. V roku 2009 predloženie návrhu blokovalo memorandum medzi vládou a zamestnávateľskými zväzmi. V ňom sa kabinet zaviazal nepredkladať v dôsledku hospodárskej krízy zákony, ktoré by predstavovali finančnú záťaž pre zamestnávateľov (TASR 2010).

V súčasnosti sa problematiky environmentálnych záťažé dotýka novela zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov, do ktorého bola zapracovaná aj problematika environmentálnych záťažé. Zákon nadobudol účinnosť 1. novembra 2009 a definuje pojmy ako environmentálna záťaž, pravdepodobná environmentálna záťaž, geologický prieskum životného prostredia zahŕňajúci prieskum pravdepodobných environmentálnych záťažé a prieskum environmentálnych záťažé, ďalej definuje sanáciu environmentálnej záťažé, informačný systém environmentálnych záťažé a štátny program sanácie.

Niektoré podrobnosti týkajúce sa environmentálnych záťažé ustanovila vyhláška MŽP SR č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon (<http://enviroportal.sk/environmentalne-temy/environmentalne-zataze/slovensko-a-ez>).

Vláda SR na svojom rokovaní 17. 8. 2011 schválila uznesením vlády SR č. 549/2011 návrh zákona o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže, ktorý bol predložený na rokovanie Národnej rady SR v septembri 2011. Návrh bol zverejnený na pripomienkové konanie už v januári toho roku a až do letných mesiacov pod názvom zákon o identifikácii environmentálnej záťaže. Predmetom návrhu zákona bola právna úprava povinností právnických osôb a fyzických osôb pri identifikácii environmentálnych záťaží, vymedzenie pôvodcu environmentálnej záťaže, určovanie povinných osôb a povinnosti týchto osôb v súvislosti s odstraňovaním environmentálnych záťaží a ich financovanie. Ďalej upravovala pôsobnosť orgánov štátnej správy na úseku environmentálnej záťaže a sankcie za porušenie povinností. Účelom návrhu zákona bolo najmä vymedziť pôvodcu environmentálnej záťaže v súlade s princípom „znečisťovateľ platí“ (pokiaľ nie je pôvodca známy alebo zanikol, stanoví sa tak mechanizmus určenia povinnej osoby, ktorá by bola povinná riešiť jestvujúce environmentálne záťaže). Zákon č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže nadobudol platnosť 1. januára 2012.

Na základe dôkladnej analýzy problematiky environmentálnych záťaží, systematickej identifikácie EZ, predbežného hodnotenia rizika a prioritizácie EZ bol vypracovaný Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010 – 2015), ktorý bol vládou schválený dňa 3. 3. 2010. Jednalo sa o základný strategický dokument pre riešenie problematiky EZ na roky 2010 – 2015 (MŽP SR 2010), na ktorý nadväzuje príprava strategického dokumentu ŠPS EZ na roky 2016 – 2021 (Paluchová et al. 2015).

Štátny program sanácie environmentálnych záťaží obsahuje priority riešenia environmentálnych záťaží, ktoré sú napĺňané prostredníctvom cieľov a jednotlivých aktivít rozdelených do krátkodobých, strednodobých a dlhodobých časových horizontov. Definuje tiež ďalší postup prác v oblasti riešenia environmentálnych záťaží, vrátane odhadu ich finančnej náročnosti a tiež identifikuje finančné zdroje využiteľné na riešenie problematiky. Jednou z možností bolo využitie zahraničných zdrojov, hlavne prostredníctvom Operačného programu Životné prostredie. Environmentálne záťaže spadajú pod prioritnú os č. 4 – odpadové hospodárstvo, operačný cieľ 4.4 Riešenie problematiky environmentálnych záťaží vrátane ich odstraňovania (MŽP SR 2010).

Tento operačný cieľ bol napĺňaný prostredníctvom aktivít zameraných najmä na:

1. monitoring a prieskum environmentálnych záťaží a spracovanie rizikovej analýzy (projekty zamerané: na vypracovanie rizikových analýz, štúdií uskutočniteľnosti sanácie, programy sanácie a audity environmentálnych záťaží; na prieskum prioritných pravdepodobných environmentálnych záťaží; na podrobný a doplnkový prieskum najrizikovejších environmentálnych záťaží v súlade s určenými prioritami; regionálne štúdie hodnotenia vplyvov environmentálnych záťaží na životné prostredie; a na projekty zamerané na vybudovanie monitorovacích systémov pre najrizikovejšie environmentálne záťaže v súlade s určenými prioritami);
2. sanáciu najrizikovejších environmentálnych záťaží (projekty zamerané na sanáciu najrizikovejších environmentálnych záťaží v súlade s určenými prioritami);
3. dobudovanie Informačného systému environmentálnych záťaží (zavedenie IS EZ ako súčasť informačného systému verejnej správy; vypracovanie Atlasu sanačných metód ako súčasť IS EZ; projekty zamerané na prácu s verejnosťou, osvetu a propagáciu aktivít týkajúcich sa sanácie environmentálnych záťaží).

1.3 Systematická identifikácia environmentálnych záťaží na Slovensku

Systematické riešenie environmentálnych záťaží na Slovensku sa úspešne začalo projektom „*Systematická identifikácia environmentálnych záťaží v Slovenskej republike*“ (Paluchová et al. 2008) v rokoch 2006 – 2008, kedy bola Slovenskou agentúrou životného prostredia (SAŽP) z poverenia MŽP SR vykonaná systematická identifikácia environmentálnych záťaží. Výsledky daného projektu vytvorili dôležitý podklad pre vznik Informačného systému environmentálnych záťaží a vychádzali z nich mnohé ďalšie projekty týkajúce sa problematiky environmentálnych záťaží.

Na základe výsledkov systematickej identifikácie environmentálnych záťaží sa na Slovensku identifikovalo 1 819 lokalít, prezentovaných v Informačnom systéme environmentálnych záťaží. Približne 1 200 z nich stále predstavuje závažné nebezpečenstvo pre zdravie človeka a životné prostredie, z toho približne 100 je vysoko rizikových. Ide o lokality, kde dochádzalo k dlhodobým skrytým a nekontrolovaným únikom nebezpečných látok do jednotlivých zložiek životného prostredia. Mnohé z týchto lokalít sú dnes opustené a opatrenia na nápravu nemá kto vykonať, pretože zodpovedná osoba už neexistuje alebo nie je známa. V iných podnikoch výrobné činnosti pokračujú, no podnik buď nemá na sanáciu dostatok peňazí, alebo nemá o nápravu zlého stavu záujem. Našťastie, existujú aj také podniky, ktoré sa po privatizácii zodpovedne postavili k riešeniu problematiky environmentálnych záťaží, za ktoré v procese privatizácie prevzali zodpovednosť. V mnohých z nich sa prieskum a sanácia vykonali a lokalita sa monitoruje (Jánová 2009, <http://envirozataze.enviroportal.sk/>).

Z výsledkov systematickej identifikácie EZ vyplýva aj to, že v prípade mnohých „podozrivých“ lokalít nemáme dostatok informácií o prítomnej kontaminácii. Takéto lokality sa označujú ako pravdepodobné environmentálne záťaže (Frankovská et al. 2008). V zmysle zákona o environmentálnych záťažiacich ide o lokality s vysokou pravdepodobnosťou kontaminácie vody, pôdy a horninového prostredia, pričom sa opiera o pozorované prejavy znečistenia alebo indície kontaminácie. Indíciami môžu byť napr. prítomnosť zdrojov kontaminácie, záznamy orgánov štátnej správy alebo samosprávy o znečistení zložiek životného prostredia a/alebo o nevhodnom nakladaní so znečisťujúcimi látkami, archívne informácie o znečistení získané prieskumnými alebo monitorovacími prácami, prejavy poškodenia krajiny a iné (Paluchová 2008).

Na výsledky projektu systematickej identifikácie environmentálnych záťaží nadviazal v roku 2009 projekt *Regionálne štúdie hodnotenia dopadov environmentálnych záťaží na životné prostredie pre vybrané kraje*. Cieľom projektu bolo podrobné zhodnotenie dosahu environmentálnych záťaží na životné prostredie v jednotlivých samosprávnych krajoch Slovenskej republiky. Tento projekt sa financoval z Operačného programu Životné prostredie – OPŽP (2007 – 2013), ktorý predstavoval programový dokument Slovenskej republiky na čerpanie pomoci z fondov Európskej únie pre sektor životného prostredia na roky 2007 – 2013. Regionálne štúdie hodnotenia dopadu EZ na životné prostredie pre vybrané kraje predstavovali jednu z východiskových platforiem pri príprave a hodnotení projektov OPŽP za oblasť environmentálnych záťaží (Helma 2010). Cieľom jednotlivých regionálnych štúdií bolo:

- zhodnotenie stavu územia najmä z hľadiska kvality životného prostredia, charakteristika prírodného prostredia vrátane chránených území, krajinného rázu a infraštruktúry,

- regionálne hodnotenie rizikovosti pravdepodobných environmentálnych záťaží (REZ - časť A),
- regionálne hodnotenie rizikovosti environmentálnych záťaží (REZ - časť B),
- regionálne hodnotenie úrovne vykonaných sanačných a rekultivačných prác (REZ - časť C) na lokalitách vo vzťahu k definícii environmentálnej záťaže;
- návrh opatrení, zahŕňajúci priority a časový harmonogram prieskumov EZ,
- odhad nákladovosti a možné problémy spojené s realizáciou prieskumov,
- návrh opatrení vrátane priorít pre možné intervencie štátu v prípade nečinnosti zodpovedných osôb či priorít pre spolufinancovanie z verejných zdrojov,
- odhad nákladov a predbežný harmonogram pre potreby spolufinancovania z verejných zdrojov,
- návrh priorít pre monitorovacie aktivity v súlade s plánmi rozvoja regiónu,
- premietnutie všetkých získaných informácií o regióne do mapových výstupov, ktoré tvoria rozhodujúcu, ťažiskovú časť dokumentácie.

1.3.1 Informačný systém environmentálnych záťaží

Informačný systém environmentálnych záťaží (ďalej „IS EZ“) je základnou a oficiálnou údajovou platformou pre registráciu environmentálnych záťaží na Slovensku a zabezpečuje zhromažďovanie údajov a poskytovanie informácií o environmentálnych záťažiach. Je súčasťou Informačného systému verejnej správy (§ 20a ods. 1) v zmysle zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov (ďalej len „zákon č. 569/2007 Z. z.“). Podkladom pre jeho vytvorenie bol projekt geologickej úlohy Systematická identifikácia environmentálnych záťaží Slovenskej republiky, ktorý bol realizovaný v rokoch 2006 – 2008 a projekt Dobudovanie informačného systému environmentálnych záťaží (Paluchová et al. 2014).

Základné obsahové časti IS EZ stanovuje vyhláška MŽP SR č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení neskorších predpisov. Sú to:

- a) Štátny program sanácie environmentálnych záťaží,
- b) Register dokumentov environmentálnych záťaží,
- c) Register environmentálnych záťaží.

Od roku 2009 (Pacola 2015), kedy bol IS EZ spustený do prevádzky, sa realizovalo množstvo prác na niektorých nových službách IS EZ. Tieto sú dnes v reálnej prevádzke a tvoria integrálnu súčasť IS EZ. Základné aplikačné a obsahové časti IS EZ tvoria služby ako:

- **Enviroportál** slúžiaci ako centrálny prístupový bod k informáciám a službám rezortu životného prostredia SR, v zmysle koncepcie rozvoja IS v rezorte MŽP SR na roky 2014 – 2019 je definovaný ako portál druhej úrovne tzv. ústredného portálu verejnej správy.
- **Register environmentálnych záťaží** ako nosná obsahová časť IS EZ, prostredníctvom ktorého je zaznamenávaný životný cyklus environmentálnych záťaží a všetky informácie, ktoré sú výsledkom procesov definovaných zákonom č. 409/2011 Z. z. Register umožňuje vyhľadávať a následne prezentovať popisné informácie o EZ v podobe zoznamov, zostáv a registračných listov, alebo tieto informácie prezentuje v podobe máp s dynamickým zobrazovaním priestorových prvkov. Register environmentálnych záťaží (REZ) obsahuje:
 - REZ – časť A (pravdepodobné environmentálne záťaže),
 - REZ – časť B (environmentálne záťaže),

- REZ – časť C (sanované/rekultivované lokality).

Každá lokalita evidovaná v REZ – časti A a REZ – časti B je posudzovaná metódou predbežného hodnotenia rizika, na základe ktorého je lokalita zaradená do jednej z troch tried:

- a) environmentálna záťaž s nízkou prioritou (bodové ohodnotenie < 35),
 - b) environmentálna záťaž so strednou prioritou (bodové ohodnotenie 35 – 65),
 - c) environmentálna záťaž s vysokou prioritou (bodové ohodnotenie > 65).
- **Atlas sanačných metód**, vydaný Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra (Frankovská et al. 2010), obsahuje súhrn sanačných metód využívaných pre sanáciu environmentálnych záťaží a je prístupný širokej verejnosti vo forme webovej aplikácie. Aplikácia interaktívne prepája sanované/rekultivované lokality REZ s metódami sanácie, ktoré sa použili na vybranej lokalite.
 - **Register priznaných odborných spôsobilostí** na vykonávanie geologických prác a **Registre geologických oprávnení** vydaných fyzickej osobe – podnikateľovi a právnickej osobe, zriadené na základe zákona č. 569/2007 Z. z., ktoré sú v správe Ministerstva životného prostredia SR. Ide o zoznamy fyzických osôb – podnikateľov a právnických osôb, ktoré vlastnia geologické oprávnenie na výkon geologických prác na území SR a zoznam odborne spôsobilých osôb s informáciami o kontaktných údajoch a ich vzájomnom prepojení.
 - **Integrované aplikačné rozhranie**, ktoré sprístupňuje na strane IS EZ informácie vedené v iných zdrojových evidenciách obsahovo relevantných databáz a registrov Informačného systému verejnej správy (ďalej len „IS VS“). Ide o rozhranie, ktoré umožňuje výmenu údajov medzi registrami zdrojových evidencií s IS EZ. Vzájomná komunikácia aplikačných rozhraní pre správu týchto evidencií prebieha v reálnom čase a je nezávislá od aktívnej účasti užívateľov.

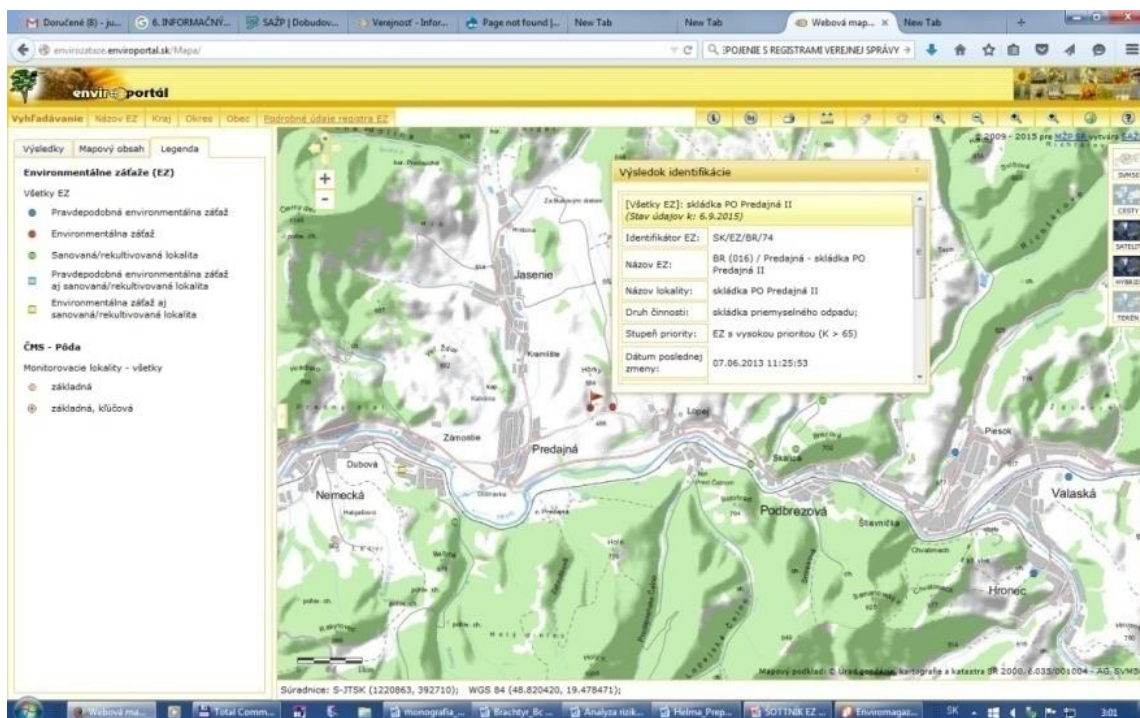
Prepojenie IS EZ s inými informačnými systémami v správe viacerých odborných inštitúcií sa realizovalo na základe výsledkov štúdie uskutočniteľnosti, vypracovanej v roku 2010. Vybraných bolo 13 registrov, resp. databáz, ktoré najlepšie spĺňali predpoklady realizácie prepojenia s IS EZ. Prepojené systémy sa rozdelili do skupín, a to:

- Evidencie monitorovacích systémov
 - Integrovaný monitoring zdrojov znečistenia (IMZZ),
 - Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov – Podsystem 03, Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží,
 - Čiastkový monitorovací systém – Pôda,
 - Technicko-bezpečnostný dohľad nad vodnými stavbami SR (TBD);
- Evidencie chránených území SR
 - Štátny zoznam osobitne chránených častí prírody a krajiny – chránené územia a stromy,
 - NATURA 2000,
 - Ramsarské lokality, Biosférické rezervácie, lokality prírodného dedičstva;
- Evidencie pre podporu environmentálnej legislatívy
 - Register skládok odpadov (RSO),
 - Digitálny archív Geofondu,
 - Informačný systém nakladania s ťažobným odpadom,
 - Informačný systém prevencie závažných priemyselných havárií;
- Základný priestorový register a mapové diela veľkých mierok
 - Digitálna vektorová katastrálna mapa,
 - Digitálna ortofotomapa SR a detailné panoramatické snímky ulíc a ciest SR.

Realizácia prepojitelnosti vybraných informačných systémov výrazne prispela k zlepšeniu výmeny informácií medzi orgánmi verejnej správy, ako aj smerom k verejnosti. Vytvorené aplikačné rozhrania umožnia jednoduchšiu a efektívnejšiu implementáciu nových požiadaviek v budúcnosti (napr. eGovernment aktivity).

Integrácia vektorovej katastrálnej mapy

V rámci webovej mapovej aplikácie (obr. 4) sa zrealizovala integrácia vektorovej katastrálnej mapy do IS EZ a čiastočne bol prepojený IS EZ s katastrálnym portálom. Integráciou vektorovej katastrálnej mapy (VKM) – parcely registra C v rozhraní webovej mapovej aplikácie IS EZ sa podarilo čiastočne sprístupniť údaje operátu katastra. Údaje majú informatívny charakter a prepájajú IS EZ s Katastrálnym portálom. VKM je sprístupňovaná a aktualizovaná na základe podmienok zmluvy uzavretej medzi MŽP SR a Geodetickým a kartografickým ústavom Bratislava v ročnom intervale. Poloha environmentálnej záťaže je v súčasnom stave IS EZ reprezentovaná geometriou typu bod a v Registrech EZ je zapísaná len na úrovni kódu základnej územnej jednotky, t. j. obce. Aplikačné rozhranie IS EZ integráciou VKM umožňuje informatívne identifikovať katastrálne územie a parcelu na ktorej sa EZ nachádza, resp. vlastnícke vzťahy k tejto parcele. Je potrebné uviesť, že táto identifikácia má vždy len informatívny charakter. Prítomnosť environmentálnej záťaže (znečistenie horninového prostredia, podzemnej vody alebo pôdy) na území jednej parcely alebo viacerých parciel je potrebné overiť geologickým prieskumom životného prostredia (<http://envirozataze.enviroportal.sk//Clanky/Clanky.aspx?Clanok=kataster.htm>).



Obr. 4: Webová mapová aplikácia IS EZ (užívateľské prostredie)

V súčasnosti je IS EZ plne funkčne prepojený s 13 registrami resp. databázami s pravidelnou aktualizáciou.

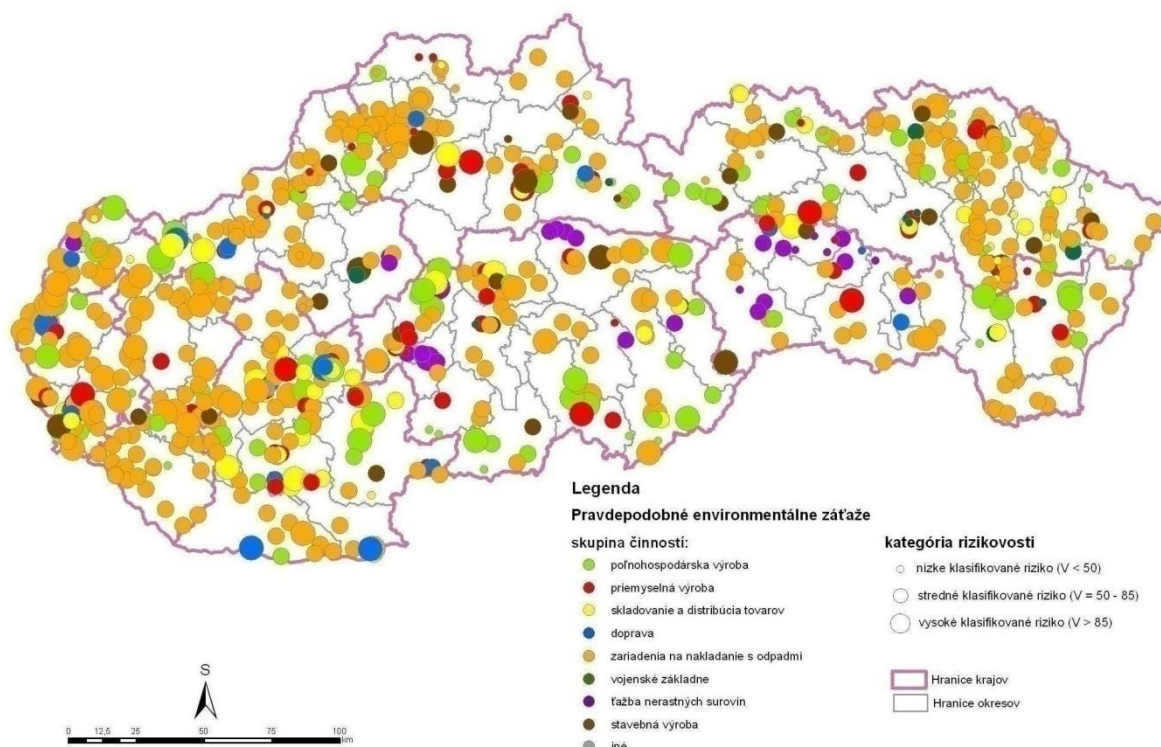
1.3.2 Lokality evidované v Informačnom systéme environmentálnych zát'aží

Informačný systém environmentálnych zát'aží je pravidelne aktualizovaný a informácie, ako aj počty týkajúce sa jednotlivých registrovaných lokalít, sa môžu meniť. V súčasnosti je v Informačnom systéme environmentálnych zát'aží evidovaných 1 959 lokalít. Z daného počtu je 900 lokalít registrovaných ako pravdepodobná environmentálna zát'až, 279 lokalít je registrovaných ako environmentálna zát'až a 784 lokalít je registrovaných ako sanovaná, resp. rekultivovaná lokalita. V nasledujúcej tab. 1 je uvedený celkový prehľad počtu lokalít, evidovaných v Informačnom systéme environmentálnych zát'aží.

Tab.1: Prehľad počtu lokalít evidovaných v IS EZ (zdroj: ISEZ)

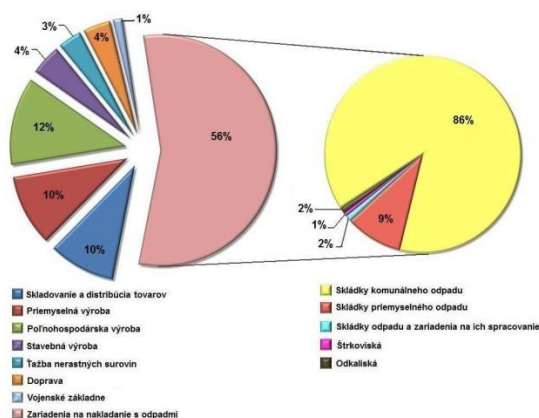
	REZ – časť A	REZ – časť B	REZ – časť C
Bratislavský kraj	82	28	80
Trnavský kraj	89	41	96
Trenčiansky kraj	79	30	60
Nitriansky kraj	129	37	103
Žilinský kraj	123	26	80
Banskobystrický kraj	115	47	101
Prešovský kraj	207	37	136
Košický kraj	76	33	128
spolu SR	900	279	784

Ako vyplýva z tab.1, pravdepodobné environmentálne zát'aže tvoria najväčší počet zo všetkých evidovaných lokalít v rámci IS EZ. V porovnaní s rokom 2010 vzrástol počet pravdepodobných environmentálnych zát'aží o 22 lokalít a do IS EZ, REZ – časti A sú evidované na základe priamych, resp. nepriamych indícií kontaminácie na danej lokalite. Takýmito indíciami môžu byť napríklad prítomnosť zdrojov kontaminácie, záznamy orgánov štátnej správy alebo samosprávy o znečistení zložiek životného prostredia alebo o nevhodnom nakladaní so znečisťujúcimi látkami, staršie archívne informácie o znečistení získané prieskumnými alebo monitorovacími prácami, údaje z vybraných environmentálnych databáz, prejavy poškodenia krajiny, napr. poškodenie vegetácie, uhynuté organizmy, zápach a pod. Medzi takéto EZ patria nielen niektoré priemyselné areály, ale aj skládky odpadov, obal'ovačky bitúmenových zmesí, banské areály, železničné depá a iné (Paluchová 2008). Od roku 2011, kedy vstúpil do platnosti zákon č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej zát'aže a o zmene a doplnení niektorých zákonov, je lokalitu možné zaevidovať do REZ – časti A aj na základe Oznamenia o existencii environmentálnej zát'aže, ktoré tvorí prílohu č. 2 daného zákona (Paluchová et al. 2015). Priestorové rozloženie pravdepodobných environmentálnych zát'aží na území SR je uvedené na obr. 5 a percentuálny podiel jednotlivých druhov činností na tvorbe pravdepodobných environmentálnych zát'aží je uvedený na obr. 6

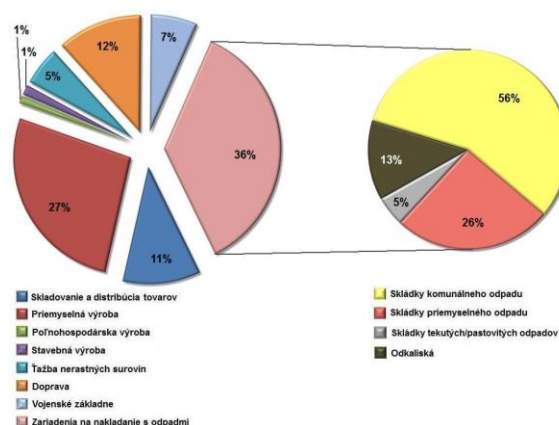


Obr. 5: Mapa pravdepodobných environmentálnych záťaží evidovaných v Informačnom systéme environmentálnych záťaží, REZ – časť A (zdroj: SAŽP, Banská Bystrica)

Najväčší podiel na vzniku pravdepodobných environmentálnych záťaží (až 56 %) majú zariadenia na nakladanie s odpadmi, pričom v rámci tejto skupiny činnosti tvoria najväčší podiel skládky komunálneho odpadu (86 %) nasledované skládkami priemyselného odpadu (9 %). V rámci skupín činností, ktoré sa podieľajú na vzniku pravdepodobných environmentálnych záťaží predstavuje 12 % poľnohospodárska výroba a 10 % priemyselná výroba a skladovanie a distribúcia tovarov.

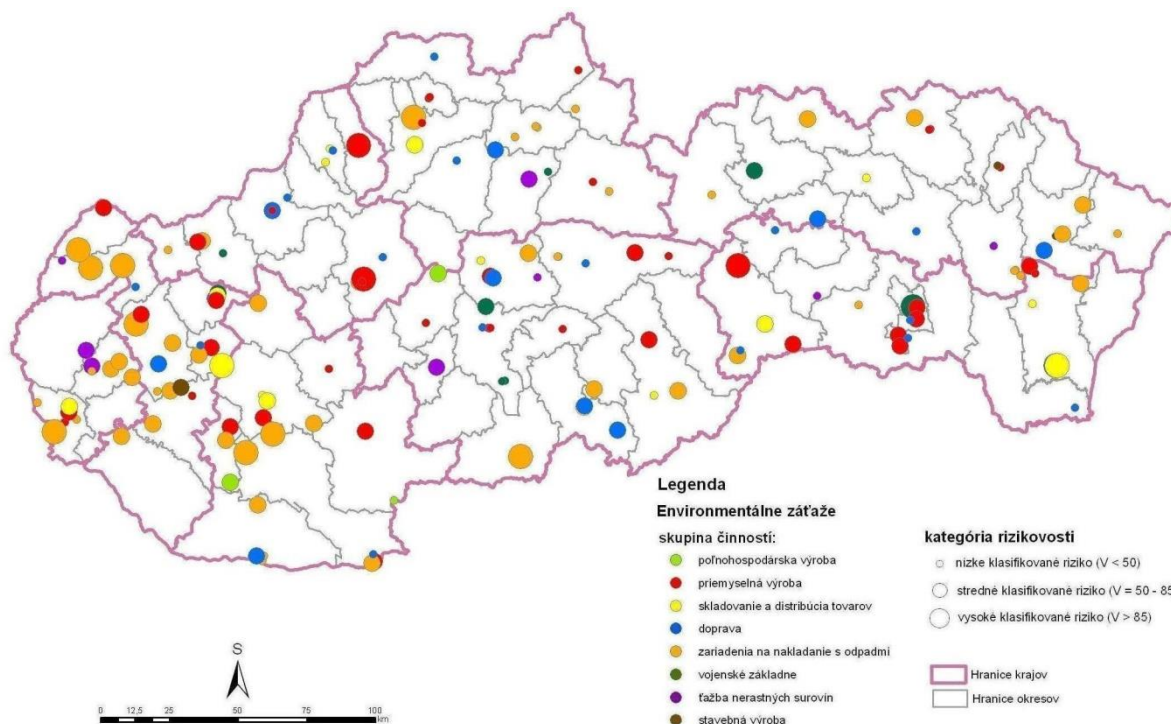


Obr. 6: Percentuálny podiel jednotlivých druhov činností na tvorbe pravdepodobných environmentálnych záťaží (zdroj: SAŽP, Banská Bystrica)



Obr. 7: Percentuálny podiel jednotlivých druhov činností na tvorbe environmentálnych záťaží (zdroj: SAŽP, Banská Bystrica)

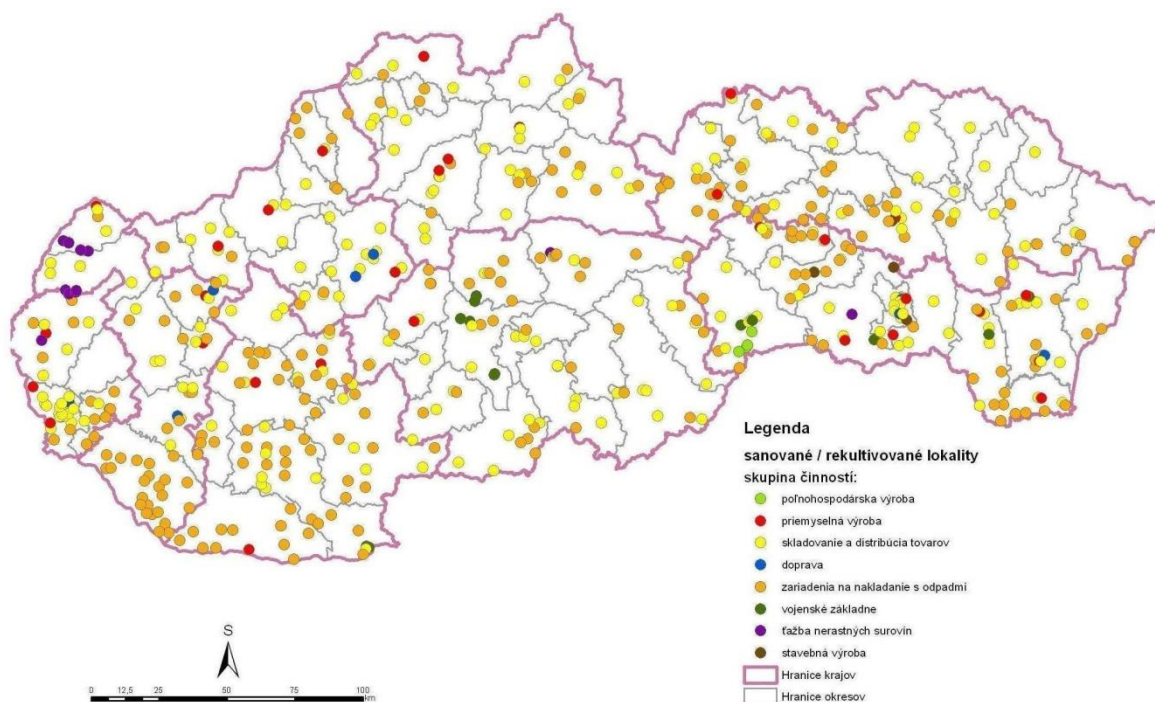
V Registri – časti B, sú v rámci IS EZ evidované environmentálne záťaž, ktorých prítomnosť bola potvrdená prieskumnými prácami. V porovnaní s rokom 2010, kedy bolo v REZ – časti B evidovaných 256 lokalít, vzrástol ich počet o 23 lokalít. Niektoré z nich sú potvrdené len orientačným geologickým prieskumom, a preto je potrebné vykonať podrobný prieskum EZ, vrátane vypracovania analýzy rizika znečisteného územia (na základe smernice MŽP SR č.1/2015-7). Percentuálny podiel jednotlivých druhov činností na tvorbe environmentálnych záťaž je uvedený na obr. 7 a priestorové rozloženie environmentálnych záťaž na území SR je uvedené na obr. 8.



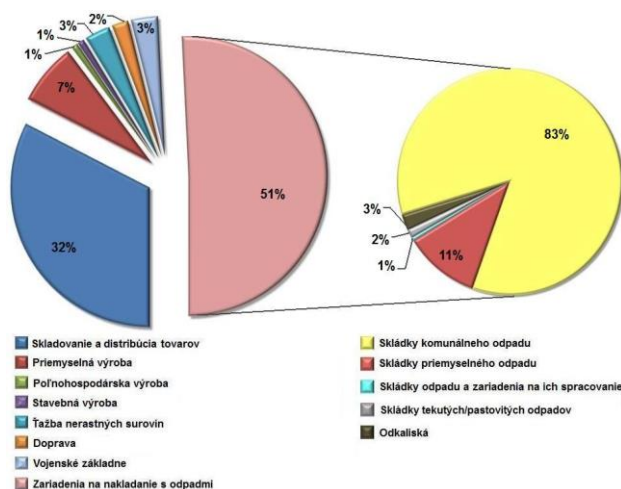
Obr. 8: Mapa environmentálnych záťaž, evidovaných v Informačnom systéme environmentálnych záťaž, REZ – časť B (zdroj: SAŽP, Banská Bystrica)

Na vzniku environmentálnych záťaž v SR sa podieľajú najväčším podielom (36 %) zariadenia na nakladanie s odpadmi, ktoré predstavujú najmä skládky komunálneho odpadu s 56 %, nasledované skládkami priemyselného odpadu s 26 % a odkaliskami s 13 %. Nasledujúce činnosti, ktoré podmieňujú vznik environmentálnej záťaž, sú priemyselná výroba s 27 %, doprava s 12 % a skladovanie a distribúcia tovarov s 11 %.

Sanované, resp. rekultivované lokality sú evidované v IS EZ, REZ – časti C. V porovnaní s rokom 2010, kedy bolo v REZ – časti C evidovaných 682 sanovaných, resp. rekultivovaných lokalít vzrástol ich počet o 102 lokalít. Zaradenie lokality do REZ – časti C neznamena automaticky, že daná lokalita bola alebo je environmentálnou záťažou, teda kontaminovanou lokalitou. Znamená to len toľko, že na danej lokalite/objekte sa už vykonala, alebo sa ešte vykonáva sanácia (rekultivácia). Priestorové rozloženie sanovaných a rekultivovaných lokalít na území SR je uvedené na obr.9 a percentuálny podiel jednotlivých druhov činností je uvedený na obr.10.



Obr. 9: Mapa sanovaných a rekultivovaných lokalít, evidovaných v Informačnom systéme environmentálnych záťaží, REZ – časť C (zdroj: SAŽP, Banská Bystrica)



Obr. 10: Percentuálny podiel jednotlivých druhov činností zastúpený sanovanými a rekultivovanými lokalitami (zdroj: SAŽP, Banská Bystrica)

V prípade sanovaných lokalít sa zistilo, že najčastejšie voleným postupom pri odstraňovaní záťaže bolo odstránenie zdroja kontaminácie, vyťaženie zemín a uloženie na skládke. Zo sanačných metód sa v prípade zemín najčastejšie aplikovali biostabilizácia a biomobilizácia ex situ, vymývanie pôdy (ex situ a in situ), bioextrakcia (bioventing) a extrakcia pôdneho vzduchu in situ (Frankovská et al. 2008). Čistenie kontaminovanej podzemnej vody konvenčnými metódami často býva časovo náročné a drahé a niekedy nie je úplne efektívne. V súčasnosti sa preto pokračuje v rozvíjaní sanačných techník ako sanačné čerpanie a čistenie ex situ, striping, využitie pasívnej bariéry (drenážna stena, hydraulická clona), prípadne prevzdušňovanie in situ (US EPA, Office of Research and Development 2010).

Existujú aj lokality, ktoré sú evidované zároveň v dvoch častiach Registra environmentálnych záťaží, a to v REZ – časti A a REZ – časti C, prípadne REZ – časti B

a REZ – časti C. Takýto stav sa vyskytuje v prípade lokalít s environmentálnou záťažou, na ktorých sa už realizovali, resp. práve sa realizujú sanačné, alebo rekultivačné práce. V prípade ukončenia preukázateľne úspešnej sanácie, resp. rekultivácie, sa následne takéto lokality nepovažujú za environmentálne záťažové a ďalej sú evidované už iba v REZ – časti C. Z celkového počtu 1959 lokalít je evidovaných 115 pravdepodobných environmentálnych záťažových lokalít, ktoré sú zároveň aj sanovanými, resp. rekultivovanými lokalitami a 109 environmentálnych záťažových lokalít, ktoré sú zároveň sanovanými, resp. rekultivovanými lokalitami (Paluchová et al. 2015).

1.3.3 Projekty v oblasti riešenia environmentálnych záťažových lokalít na Slovensku

V nasledujúcom texte sú sumárne uvedené základné projekty realizované v období od 2007 až po súčasnosť so zameraním širokú škálu problémov riešenia problematiky environmentálnych záťažových lokalít na Slovensku s uvedením zdroja financovania a organizácie, ktorá príslušný program realizovala.

A. *Projekty podporené prostredníctvom Kohézneho fondu Európskej únie v rámci Operačného programu Životné prostredie, Prioritná os 4. Odpadové hospodárstvo, Operačný cieľ 4.4. Riešenie problematiky environmentálnych záťažových lokalít vrátane ich odstraňovania a Operačný cieľ 4.3. Nakladanie s nebezpečnými odpadmi spôsobom priaznivým pre životné prostredie*

P.č.	Názov projektu	Žiadateľ pomoci
1.	Regionálne štúdie hodnotenia dopadov environmentálnych záťažových lokalít na životné prostredie pre vybrané kraje (regióny)	SAŽP
2.	Atlas sanačných metód environmentálnych záťažových lokalít	ŠGÚDŠ
3.	Dobudovanie informačného systému environmentálnych záťažových lokalít	SAŽP
4.	Prieskum environmentálnych záťažových lokalít na vybraných lokalitách Slovenskej republiky (54 lokalít)	MŽP SR
5.	Monitorovanie environmentálnych záťažových lokalít na vybraných lokalitách Slovenskej republiky (161 lokalít)	ŠGÚDŠ
6.	Osveta, práca s verejnosťou ako podpora pri riešení environmentálnych záťažových lokalít v SR	SAŽP
7.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít po Sovietskej armáde – Ivachnová – garážový dvor po Sovietskej armáde	MO SR
8.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít po Sovietskej armáde – Lešť (vojenský obvod) – hlavný tábor	MO SR
9.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít po Sovietskej armáde – Lešť (vojenský obvod) – garážové dvory	MO SR
10.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít po Sovietskej armáde – Nemšová – vojenský útvar	MO SR
11.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít po Sovietskej armáde – Rimavská Sobota – objekty SA	MO SR
12.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít po Sovietskej armáde – Sliač-letisko – juh	MO SR
13.	Sanácia environmentálnej záťažovej lokality v kameňolome Srdce	MŽP SR
14.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít na vybraných lokalitách Trnavského kraja	MŽP SR
15.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít na vybraných lokalitách Nitrianskeho kraja	MŽP SR
16.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít na vybraných lokalitách Trenčianskeho kraja	MŽP SR
17.	Sanácia environmentálnych záťažových lokalít na vybraných lokalitách Banskobystrického kraja	MŽP SR

P.č.	Názov projektu	Žiadateľ pomoci
18.	Sanácia environmentálnych zát'azí na vybraných lokalitách Prešovského a Košického kraja	MŽP SR
19.	Pravdepodobné environmentálne zát'aze – prieskum na vybraných lokalitách Slovenskej republiky (87 lokalít)	MŽP SR
20.	Integrácia verejnosti do riešenia environmentálnych zát'azí	SAŽP
21.	Manažment riešenia lokalít s výskytom POPs zmesí/pesticídov v SR	SAŽP
22.	Štátny program sanácie environmentálnych zát'azí 2016–2021	SAŽP
23.	Geologický prieskum pravdepodobných environmentálnych zát'azí metódami diaľkového prieskumu Zeme modelovaním	MŽP SR

Projekty s poradovým číslom 1. až 20 a projekt č. 23 boli schválené a podporené prostredníctvom Kohézneho fondu Európskej únie v rámci Operačného programu Životné prostredie, Prioritná os 4. Odpadové hospodárstvo, Operačný cieľ 4.4. Riešenie problematiky environmentálnych zát'azí vrátane ich odstraňovania.

Projekt s p. č. 21 bol podporený prostredníctvom Kohézneho fondu Európskej únie v rámci Operačného programu Životné prostredie, Prioritná os 4. Odpadové hospodárstvo, Operačný cieľ 4.3. Nakladanie s nebezpečnými odpadmi spôsobom priaznivým pre životné prostredie, Skupina aktivít Environmentálne vhodné zneškodnenie POPs odpadov (t. j. odpadov pozostávajúcich z POPs, obsahujúcich POPs alebo kontaminovaných POPs) vrátane prestarlých pesticídov (Paluchová et al. 2015).

Projekt s p. č. 22 – Štátny program sanácie environmentálnych zát'azí 2016 – 2021 má za hlavný cieľ spracovanie nového Štátneho programu sanácie environmentálnych zát'azí 2016 – 2021 (ŠPS EZ) a hodnotenie tohto strategického dokumentu v zmysle zákona č. 24/2006 Z. z. o posudzovaní vplyvov na životné prostredie a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov. Projekt realizuje Slovenská agentúra životného prostredia (SAŽP). Strategický dokument ŠPS EZ 2016 – 2021 nadväzuje na predchádzajúci dokument ŠPS EZ 2010 – 2015 a predstavuje základný plánovací nástroj na systematické odstraňovanie environmentálnych zát'azí na Slovensku s cieľom postupného znižovania negatívnych vplyvov environmentálnych zát'azí na životné prostredie do r. 2021. ŠPS EZ 2016 – 2021 stanoví priority na zabezpečenie systémového riešenia environmentálnych zát'azí vo vzťahu k zaťaženým oblastiam, potrebe znižovania environmentálnych a zdravotných rizík z nich vyplývajúcich a plnenia smerníc EÚ. ŠPS EZ 2016 – 2021 má ciele a programové opatrenia zamerané na zlepšenie manažmentu EZ, identifikáciu a prieskum pravdepodobných EZ, prieskum, sanáciu a monitoring EZ vo vzťahu k časovým horizontom. Významnú časť ŠPS EZ 2016 – 2021 tvorí identifikácia zdrojov krytia finančných výdavkov (Fondy EÚ, štátny rozpočet a Environmentálny fond, vlastné zdroje právnych subjektov s účasťou štátu). Súčasťou je aj odpočet plnenia ŠPS EZ 2010 – 2015.

B. Projekty podporené prostredníctvom Kohézneho fondu Európskej únie v rámci Operačného programu Životné prostredie, Prioritná os 4. Odpadové hospodárstvo, Operačný cieľ, 4.5 Uzatváranie a rekultivácia skládok odpadov

V rámci OPŽP boli v rámci 4 výziev podporené aj projekty týkajúce sa uzatvárania a rekultivácie skládok odpadov. Išlo celkovo o realizáciu rekultivačných prác alebo prác na uzatvorení a prekrytí skládok, prípadne monitorovacích prác na celkovom počte 40 lokalít. Tieto skládky boli po riadnom ukončení projektov zaradené v r. 2015 do

príslušných registrov Informačného systému environmentálnych záťaží alebo sa zaktualizovali údaje pri tých skládkach, ktoré v ISEZ už boli predtým evidované.

C. Projekty podporené v rámci Environmentálneho fondu v rokoch 2010 – 2015

Environmentálny fond je v zmysle zákona č. 587/2004 Z. z. o Environmentálnom fonde a o zmene a doplnení niektorých zákonov štátny fond na uskutočňovanie štátnej podpory starostlivosti o životné prostredie. Podpora sa realizuje formou dotácií, úverov a mimoriadnych dotácií. Environmentálny fond podporuje niektoré aktivity súvisiace s predchádzaním vzniku environmentálnych záťaží a s riešením predovšetkým prostredníctvom oblasti podpory C. Oblasť: Rozvojodpadového hospodárstva, najmä prostredníctvom činnosti C1 *Uzavretie a rekultivácia skládok*.

Činnosť C1 *Uzavretie a rekultivácia skládok* bola podporená v r. 2010, 2011 a 2013. V r. 2015 bola špecifikácia činností podpory formou dotácie rozšírená v oblasti C na činnosť C4: *Sanácia miest s nezákonne umiestneným odpadom* s termínom uzávierky podávania žiadostí 17. 07. 2015. Pre rok 2016 sa opäť dostáva činnosť C1 *Uzavretie a rekultivácia skládok* do zoznamu činností, ktoré môžu byť podporené formou dotácie.

Na program *Sanácia miest s nezákonne umiestneným odpadom* vyčlenilo MŽP SR 10 miliónov eur z Recyklačného fondu. Program s názvom *Veľké upratovanie Slovenska* je zameraný na odstraňovanie takzvaných „čiernych skládok“. Jeho cieľom je pomôcť samospráve pri odstraňovaní najmä väčších a starších čiernych skládok. Slovensko má zhruba 2 500 evidovaných nelegálnych skládok a neoficiálnych má byť až okolo 7 000 (Paluchová et al. 2015).

1.4 Prieskum environmentálnych záťaží na Slovensku (2014 – 2015)

V nadväznosti na schválený Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010 – 2015) (ŠPS EZ) a prijatie zákona č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku EZ a o zmene a doplnení niektorých zákonov bol MŽP SR vypracovaný rámcový projekt geologickej úlohy „*Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky*“, ktorý vychádza zo spomínaného ŠPS EZ. ŠPS EZ je strategickým plánovacím dokumentom pre systematické odstraňovanie environmentálnych záťaží na Slovensku a obsahuje zoznam najrizikovejších pravdepodobných environmentálnych záťaží a environmentálnych záťaží. Uvedený zoznam bol vypracovaný v spolupráci zástupcov rezortov a právnych subjektov s účasťou štátu, ktorých charakter činnosti sa spája so vznikom environmentálnej záťaže. Ide najmä o MH SR (zastúpené podnikom Rudné bane, š.p.), MO SR, MDVaRR SR (zastúpeného právnymi subjektmi Železničná spoločnosť Cargo Slovakia, a. s., Železnice Slovenskej republiky a Železničná spoločnosť Slovensko), MPaRV SR (zastúpeného odbornými organizáciami ÚKSUP a VÚPOP), MVaRR a MŽP SR.

Spomedzi všetkých identifikovaných environmentálnych záťaží v ŠPS EZ, odporúčaných jednotlivými ministerstvami na prioritné riešenie, bolo pre rámcový projekt vybratých 54 lokalít, ktoré boli rozdelené v závislosti od ich preskúmanosti na pravdepodobné environmentálne záťaže (31 lokalít) a potvrdené environmentálne záťaže (23 lokalít). V prípade pravdepodobných EZ sa jednalo o znečistené územia, kde sa dôvodne predpokladala prítomnosť závažného znečistenia pôdy, podzemnej vody alebo horninového prostredia, vzniknutého pred 1. 9. 2007, kde nebol doteraz vykonaný geologický prieskum alebo prieskumné práce boli vykonané pred viac ako 10 rokmi.

Tab. 2: Prehľad environmentálnych záťaží skúmaných v rámci úlohy „Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“

	Typ EZ	Kraj	Názov EZ
1	PP EZ	BA	Bratislava – Ružinov – Čierny les Bratislava – UNS Bratislava – prístav Boldog – pesticídny sklad
2	PP EZ	NR	Nová Dedina – pesticídny sklad Levice – práčovne a čistiarne Štúrovo Žst. a TNS TNS Nové Zámky
3	PP EZ	TN, BB	Zemianske Kostoľany – vojenský areál Bošany – skládka Koželužní Utekáč – skláreň Clara Hontianske Tesáre - pesticídny sklad
4	PP EZ	ZI	Kráľova Lehota – skládka III Fačkov – skládka TKO, centrum obce Kysucké Nové Mesto – skládka TKO Kysucké Nové Mesto – skládka pri SPŠ
5	PP EZ	ZI, TN	Martin – kasárne SNP Jamník – kasárne a letisko Mokrad' Považská Bystrica – areál bývalých Považských strojární
6	PP EZ	PR	Rovné – sklad pri CO.BE.R. – PLUS, spol. s r.o. Vysoké Tatry – skládka Pod lesom
7	PP EZ	PR	Prešov – Sokolovské kasárne Prešov – Duklianske kasárne Prešov – letisko Žst. Poprad
8	PP EZ	KE	Nižná Slaná – odkalisko a haldy Markušovce – okolie – ťažba rúd Rudňany – ťažba a úprava rúd Slovinky – ťažba a úprava rúd Michalovce – MK – autopark Čelovce – pesticídny sklad
9	P EZ	BA	Vrakunská cesta – skládka CHZJD
10	P EZ	BA	Pezinok – oblasť rudných baní a starých banských diel, vrátane odkalísk Kuchyňa – letisko
11	P EZ	NR	Pukanec – skládka kalov Hampoch Bielovce – pesticídny sklad
12	P EZ	NR	Komárno – bývalý areál armády SA Komárno – Harčáš - skládka TKO
13	P EZ	TT	Žst. Bánovce nad Bebravou Myjava – Holíčov vrch - skládka galvanických kalov
14	P EZ	TN, TT, BB	Nové Mesto nad Váhom – areál vojenského útvaru Nemšová – bývalý areál armády SA Piešťany – areál vojenského útvaru Rimavská Sobota – bývalý areál armády SA
15	P EZ	ZI	Žilina – východné priemyselné pásmo
16	P EZ	KE, PR	Poproč – Petrova dolina Smolník – ťažba pyritových rúd Merník – ortuťové bane
17	P EZ	KE, PR	Pozdišovce – bývalé štátne hmotné rezervy – sklad Rožkovany – mrak chlórovaných uhlíkovodíkov Bardejov – Snaha Bardejov – JAS
18	P EZ	KE	Chemko Strážske – areál podniku a odpadový kanál
19	P EZ	KE	VSP – Čierna nad Tisou

Vysvetlivky:

PP EZ – prioritná pravdepodobná environmentálna záťaž, P EZ – prioritná environmentálna záťaž, BA – Bratislavský, TT – Trnavský, TN – Trenčiansky, NR – Nitriansky, ZI – Žilinský, BB – Banskobystrický, PR – Prešovský, KE – Košický

Zhotoviteľom predkladaného rámcového projektu bola Sekcia geológie a prírodných zdrojov, Ministerstva životného prostredia SR a zhotoviteľmi projektov pre jednotlivé časti boli vybrané spoločnosti z geologického odboru podľa zákona č. 25/2006 Z. z. o verejnom obstarávaní a o zmene a doplnení niektorých zákonov, ktoré splnili kritériá výberového konania. Jednotlivé projekty na prieskum vybraných lokalít EZ boli vypracované podľa zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov a vyhlášky č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon. Neoddeliteľnou súčasťou realizovaných prieskumov EZ je *Analýza rizika znečisteného územia*, ktorá je vypracovaná v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia a tvorí samostatnú prílohu záverečnej správy z geologického prieskumu životného prostredia. V tab. 2 je uvedený sumár vybraných lokalít EZ, na ktorých sa realizoval prieskum EZ v rokoch 2014 – 2015.

1.5 Sanácia vybraných environmentálnych záťaží na Slovensku

V posledných rokoch sa na území Slovenska realizovalo viacero projektov a geologických úloh na zameraných na použitie sanačných metód na odstraňovanie znečisťujúcich látok zo životného prostredia. Sumárne sú ich výsledky opísané v Atlase sanačných metód environmentálnych záťaží (Frankovská et al. 2010). Príklady využitia sanačných metód na konkrétnych lokalitách sú uvedené v tab. 3. Podrobný opis jednotlivých príkladov je uvedený v Atlase sanačných metód environmentálnych záťaží (Frankovská et al. 2010), kde sú uvedené nasledujúce údaje: typ použitej sanačnej metódy, spoločnosť, ktorá práce realizovala, charakteristika geologického prostredia a hydrogeologických pomerov záujmového územia, charakteristika kontaminácie a



použitej sanačnej metódy, monitoring lokality, trvanie sanácie a účinnosť použitých sanačných metód, finančná a časová náročnosť použitej sanačnej metódy a fotodokumentácia.

Obr. 11: Air spargingový vrt a štvorica odsávacích ventingových vrtov (foto GEOSlovakia, s.r.o, Košice)

V súčasnosti na Slovensku realizujú sanácie environmentálnych záťaží na vybraných vysoko prioritných lokalitách v súlade so strategickými plánovacími dokumentmi pre systematické odstraňovanie environmentálnych záťaží (ŠPS EZ 2010 – 2015) a Vodný plán Slovenska. V rámci projektu geologickej úlohy „Sanácia environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách SR“ boli vybrané niektoré vysoko prioritné lokality určené na sanáciu environmentálnej záťaže: Bratislava – Devínska Nová Ves – kameňolom Srdce, úložisko gudrónov, Voderady – skládka komunálneho odpadu, Jablonica – depo, Komárno – areál po Sovietskej armáde, Komárno – Madzagoš, Pukanec – skládka kalov

Hampoch, Ľubietová – Podlipa, Krásny Brod – skládka Monastýr – starý odpad, Stakčín – skládka TKO s OP, Rimavská Sobota – areál po Sovietskej armáde – armáda SR, Sliac – letisko – juh, Lešť (vojenský obvod) – Hlavný tábor, Lešť (vojenský obvod) – Garážové dvory, Nemšová – vojenský útvar, Ivachnová – Garážový dvor po Sovietskej armáde (<http://www.minzp.sk/sekcie/temy-oblasti/geologia/sanacia-environmentalnych-zatazi-vybranych-lokalitach-slovenskej-republiky/>).

Tab. 3: Príklady využitia sanačných metód na území Slovenska (Frankovská et al. 2010)

Lokalita	Znečistené médium	Znečisťujúca látka	Použité sanačné metódy
Bardejov	zeminy, podzemné vody	ropné látky	bioventing, vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, aerácia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
Bratislava-letisko	zeminy, podzemné vody	ropné látky	bioventing, vákuová extrakcia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd
Bratislava-Mlynské Nivy	zeminy, podzemné vody	ropné látky	vákuová extrakcia, aerácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, striping, dekontaminácia vyťaženej zeminy, vybudovanie vsakovacieho systému
Bratislava – Slovnaft	podzemné vody	ropné látky	hydraulická ochrana
Košice-Haniska	zeminy, podzemné vody	ropné látky	vákuová extrakcia, aerácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, striping, dekontaminácia vyťaženej zeminy ex situ, vybudovanie vsakovacieho systému
Komárno	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy ex situ
Kráľova Hoľa	zeminy	ropné látky	podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, prekrytie
Kropachy	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, premývanie zemín detergentom
Kysucké Nové Mesto	podzemné vody	chlórované uhľovodíky, ropné látky	vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy
Lučenec	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, prekrytie, dekontaminácia vyťaženej zeminy
Nové Mesto n/Váhom – mobilná plocha	zeminy	ropné látky	ex situ: biostabilizácia a bioimobilizácia
Nitra – Lužianky, železničná trať	zeminy	ropné látky	podporovaná biosanácia
Piešťany	podzemné vody	chlórované uhľovodíky	chemická oxidácia, podporovaná biosanácia, reduktívna dehalogenizácia kyselinou mliečnou
Poprad	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, vymývanie pôdy, podporovaná biosanácia
Pozdišovce	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, selektívna ťažba kontaminovanej zeminy
Púchov	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy

<i>Lokalita</i>	<i>Znečistené médium</i>	<i>Znečisťujúca látka</i>	<i>Použité sanačné metódy</i>
Rajecké Teplice	zeminy, podzemné vody	ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, aerácia, striping vo vrte
Rimavská Sobota – areál ZŤS	podzemné vody	chlórované uhl'ovodíky, ropné látky	striping, sanačné čerpanie a čistenie podzemnej vody, vertikálna bariéra
Rimavská Sobota – vojenský areál	zeminy, podzemné vody	chlórované uhl'ovodíky, ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, bioventing, čerpanie a čistenie podzemných vôd
Sliač	zeminy, podzemné vody	ropné látky, chlórbenzén	bioventing, podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd
Smolník	povrchové a podzemné vody	kovy (Al, Zn a Cu) a SO_4^{2-}	pasívne čistenie v konštruovanom močiarí
Spišská Nová Ves	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, premývanie zemín, podporovaná biosanácia
Banská Štiavnica-Šobov	zeminy, podzemné vody	Al^{3+} , SO_4^{2-}	pasívne čistenie v konštruovanom močiarí
Trebišov	zeminy, podzemné vody	ropné látky	vymývanie pôdy, podporovaná biosanácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd
Vajsková (Podbrezová)	zeminy, podzemné vody	As, Sb	pasívna/reaktívna bariéra, prekrytie, podzemná tesniaca stena, zrážanie a koagulácia, ťažba kontaminovanej zeminy a jej dekontaminácia ex situ
Vlkanová – rajón II	zeminy	ropné látky	vákuová extrakcia
Vlkanová – rajón I, III a IV	zeminy, podzemné vody	chlórované uhl'ovodíky, ropné látky	podporovaná biosanácia, vymývanie pôdy, čerpanie a čistenie podzemných vôd
Vojany – EVO II	zeminy, podzemné vody	ropné látky	bioventing, vákuová extrakcia, podporovaná biosanácia, dekontaminácia vyťaženej zeminy
Vojany – CIU	podzemné vody	chlórované uhl'ovodíky	vákuová extrakcia, aerácia, čerpanie a čistenie podzemných vôd
Zlaté Moravce	podzemné vody	chlórované uhl'ovodíky	čerpanie a čistenie podzemných vôd
Zvolen	zeminy, podzemné vody	ropné látky	čerpanie a čistenie podzemných vôd, dekontaminácia vyťaženej zeminy

2. LEGISLATÍVA A RELEVANTNÉ DOKUMENTY V OBLASTI RIEŠENIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

Z hľadiska legislatívy Európskej únie sa riešenia problematiky environmentálnych záťaží dotýkajú viaceré smernice, no každá z nich rieši problém len čiastočne. Národná rada SR schválila v októbri 2011 zákon č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Zákon je platný od 1. januára 2012 a prináša v oblasti životného prostredia nové podmienky pre systematické riešenie problematiky. *„Prijatie tohto zákona je dôležitým krokom na ceste k čistejšiemu, zdravšiemu a udržateľnému životnému prostrediu v našej krajine. Umožní riešiť problematiku environmentálnych záťaží v Slovenskej republike komplexne a rozbehnúť proces odstraňovania environmentálnych záťaží podobným spôsobom, ako to prebieha vo vyspelých krajinách Európskej únie“* (RNDr. Vlasta Jánová, PhD.–generálna riaditeľka Sekcie geológie a prírodných zdrojov MŽP SR). Prijatiu zákona predchádzala novela zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov, do ktorého boli zavedené niektoré ustanovenia týkajúce sa environmentálnych záťaží a vyhláška MŽP SR č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení neskorších predpisov.

V nasledujúcom texte je sumarizovaný aktuálny stav riešenia problematiky environmentálnych záťaží na Slovensku, ktorý charakterizujú prijaté platné právne predpisy na národnej a medzinárodnej úrovni, platné strategické dokumenty.

2.1 Legislatívny rámec EÚ

Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu, ktorou sa mení a dopĺňa smernica 2004/35/ES

Cieľom smernice je prijať súbor opatrení, ktoré zamedzia negatívnemu vplyvu odpadov z ťažobnej činnosti na zdravie človeka, majetok a životné prostredie a tiež opatrení, ktoré zamedzia vzniku závažných havárií pri nakladaní s uvedenými odpadmi. Smernica vychádza zo všeobecných ustanovení rámcovej smernice o odpadoch (75/442/EEC).

Smernica jasne vymedzuje požiadavky, ktoré by mali spĺňať zariadenia na nakladanie s odpadmi poskytujúce služby ťažobnému priemyslu, aby sa zabránilo akémukoľvek ohrozeniu životného prostredia z krátkodobého, ako aj dlhodobého hľadiska a tiež konkrétne opatrenia proti znečisťovaniu podzemných vôd prenikaním výluhu do pôdy.

Ďalej je potrebné vytvárať už počas obdobia prevádzky zariadenia dostatočnú finančnú zábezpeku na pokrytie nákladov na rekultiváciu územia ovplyvneného zariadeniami na nakladanie s odpadmi, čo zahŕňa aj samotné zariadenie na nakladanie s odpadmi.

Okrem toho v súlade so zásadou „znečisťovateľ platí“ a so smernicou Európskeho parlamentu a Rady 2004/35/ES z 21. 4. 2004 o environmentálnej zodpovednosti pri prevencii a odstraňovaní environmentálnych škôd je dôležité uvedomiť si, že prevádzkovateľ zariadenia na nakladanie s odpadmi z ťažobného priemyslu podlieha príslušnej zodpovednosti, pokiaľ ide o environmentálnu škodu spôsobenú jeho činnosťami alebo bezprostrednú hrozbu takejto škody.

Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva

Rámcovou smernicou o vode sa ustanovuje právny rámec na ochranu a obnovu kvality vody v celej Európe a na zabezpečenie jej dlhodobého a udržateľného využitia. Smernicou sa ustanovuje inovatívny prístup k vodohospodárstvu, ktoré sa opiera o povodia, prírodné geografické a hydrologické jednotky a ustanovujú sa osobitné lehoty pre členské štáty na dosiahnutie ambiciózných environmentálnych cieľov v oblasti vodných ekosystémov. Smernica sa zaoberá problematikou vnútrozemských povrchových vôd, brakických vôd, pobrežných vôd a podzemných vôd.

Smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality

Podzemné vody sú cenným prírodným zdrojom, ktorý by mal byť chránený pred zhoršením kvality a chemickým znečistením. Je to dôležité najmä pre ekosystémy, ktoré závisia na podzemných vodách, a pre použitie podzemných vôd na ľudskú spotrebu. Cieľom smernice je zabezpečiť jednotnú ochranu podzemných vôd v Európskej únii.

Podľa článku 5: Identifikácia významných a trvalo vzostupných trendov a definovanie počiatkových bodov zvrátenia trendov v bode 5 tejto smernice je zdôraznená potreba zhodnotiť vplyv existujúcich kontaminačných mrakov útvaroch podzemných vôd, ktoré sú spôsobené bodovými zdrojmi a kontaminovanou zeminou. Je dôležité identifikovať znečisťujúce látky s cieľom overiť, či sa mraky z kontaminovaných miest nešíria, nezhoršujú chemický stav útvaru alebo skupiny útvarov podzemných vôd a či nepredstavujú riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie.

Podľa článku 6: Opatrenia na zabránenie alebo obmedzenie vstupu znečisťujúcich látok do podzemných vôd sú členské štáty povinné vytvoriť program opatrení na zabránenie alebo obmedzenie vstupu znečisťujúcich látok do podzemných vôd (hlavne nebezpečné látky podľa prílohy VIII smernice 2000/60/ES).

Oznámenie Komisie Európskeho Parlamentu, Rade, Európskemu a sociálnemu výboru a Výboru regiónov (Plán pre Európu efektívne využívajúcu zdroje) z 20. septembra 2011

V zmysle oznámenia sa v kapitole 4.6. Krajina a pôda, uvádza, že závažným problémom je okrem iného aj kontaminácia pôdy. V rámci jedného z cieľov je navrhované, aby členské štáty EÚ vypracovali zoznam kontaminovaných oblastí, harmonogram nápravných prác (do roku 2015) a prebiehali nápravné práce.

Relevantné dokumenty EÚ

Siedmy environmentálny akčný program „Dobry život v rámci možnosti planéty“ (SEAP)

Program je založený na zásade znečisťovateľ platí, zásade predbežnej opatrnosti a prevencie, a zásade nápravy znečisťovania priamo pri zdroji. Okrem iného však upozorňuje, že napriek doterajšiemu značnému úsiliu bude požiadavka rámcovej smernice o vode dosiahnuť „dobry ekologický stav“ do r. 2015 splnená pravdepodobne len v prípade zhruba 53 % útvarov povrchových vôd v EÚ. Medzi pretrvávajúce problémy patrí aj kontaminácia a nepriepustnosť pôdy. Predpokladá sa, že v celej EÚ je

kontaminovaných vyše pol milióna lokalít, a pokiaľ tieto lokality nebudú identifikované a vyhodnotené, budú naďalej predstavovať potenciálne závažné environmentálne a zdravotné riziká. Navrhuje zvýšiť úsilie zamerané na obmedzenie erózie pôdy a zvýšenie obsahu organických látok v pôde, sanáciu kontaminovaných lokalít a na výraznejšie začlenenie hľadísk využívania pôdy do koordinovaného rozhodovania na všetkých príslušných úrovniach riadenia, pričom sa súčasne prijímajú ciele zamerané na pôdu a krajinu ako zdroj a ciele v oblasti územného plánovania. Väčšina miest čelí spoločným hlavným environmentálnym problémom, ku ktorým patrí zlá kvalita ovzdušia, vysoká úroveň hluku, emisie skleníkových plynov, nedostatok vody, povodne a búrky, kontaminované lokality, opustené priemyselné objekty a zóny, a odpad.

Siedmy rámcový program Európskeho spoločenstva v oblasti výskumu, technického rozvoja a demonštračných činností FP7, 2007 – 2013 (Seventh Framework Programme of the European Community for research, technological development and demonstration activities)

Jedným z cieľov FP7 v tematickej oblasti č. 6 (životné prostredie) sú environmentálne technológie. EÚ potrebuje posilniť svoje postavenie na svetových trhoch s environmentálnymi technológiami. Akčný plán pre environmentálne technológie (ETAP) definuje environmentálne technológie ako „všetky technológie, ktorých použitie je menej škodlivé pre životné prostredie ako využívanie relevantných alternatívnych technológií“. Tieto technológie prispievajú k trvalo udržateľnej spotrebe a výrobe a pomáhajú dosiahnuť trvalo udržateľný rast poskytovaním ekologicky účinných riešení problémov životného prostredia na rôznych úrovniach a ochranou nášho kultúrneho a prírodného dedičstva. Environmentálne technológie sú zamerané na pozorovanie, simuláciu, prevenciu, zmierňovanie, prispôsobovanie, sanáciu a obnovu prírodného a človekom vytvoreného prostredia: súvisiace s vodou, klímou, ovzduším, morským, mestským a vidieckym prostredím, pôdou, nakladaním s odpadom, recykláciou, čistými výrobnými postupmi a trvalo udržateľnými výrobkami a chemickou bezpečnosťou.

Tematická stratégia pre ochranu pôd (Thematic Strategy for Soil Protection)

Cieľom stratégie je formulovať plán rozvoja a spoločnej stratégie pre ochranu pôdy, vychádzajúc z jedného z cieľov Šiesteho environmentálneho akčného programu. Okrem iného identifikuje hlavné hrozby pre pôdy v Európe, akými sú erózia, pokles organických zložiek, pôdnej biodiverzity, nárast salinity, degradačné procesy, kontaminácia a iné. Stratégia berie do úvahy princípy prevencie, anticipácie a environmentálnej zodpovednosti. Orientuje sa na iniciatívy, zamerané na lepšiu integráciu ochrany pôd do ďalších politík, monitoring pôd a nové aktivity založené na výsledkoch monitoringu. Členské štáty by mali identifikovať lokality, ktoré predstavujú významné riziko, a z tohto dôvodu zabezpečiť ich monitorovanie. Na uľahčenie rýchlej identifikácie kontaminovaných lokalít by vlastníci lokalít mali poskytnúť náležité informácie o stave pôdy príslušnému úradu.

Environmentálna stratégia OECD pre prvú dekádu 21. storočia (OECD Environmental Strategy for the First Decade of the 21st Century)

Environmentálna stratégia OECD pre prvú dekádu 21. storočia si určuje za cieľ jasné smerovanie environmentálnych politík tak, aby bol zabezpečený trvalo udržateľný rozvoj členských krajín OECD a určuje smerovanie ďalších pracovných aktivít v oblasti životného prostredia. Stratégia bola implementovaná do roku 2010.

Agenda 21

Konferencia OSN o životnom prostredí a rozvoji (UNCED) prijala v rezolúcii č. 1 Deklaráciu z Ria de Janeiro o životnom prostredí a rozvoji (Riodeklaráciu) a Agendu 21. storočia (AGENDA 21) ako základné východiskové a koncepčné dokumenty. V Agende 21 v kapitole 6 Ochrana a podpora ľudského zdravia sa kladie dôraz aj na znižovanie zdravotných rizík vyvolaných znečistením a ohrozením životného prostredia.

Dňa 16. 9. 1997 sa prijalo uznesenie vlády SR č. 655 k návrhu uplatňovania Agendy 21 a vyhodnocovaniu ukazovateľov trvalo udržateľného rozvoja v SR. Medzi sledované environmentálne ukazovatele patria napr. ukazovateľ č. 116 – Pozemky kontaminované nebezpečnými odpadmi. Kontaminovaná pôda je znamením neudržateľného rozvoja. Zmenšovanie území kontaminovanej pôdy reprezentuje trend smerujúci k trvalo udržateľnému rozvoju, tzn. zmenšovanie rizika, vyplývajúceho z pôsobenia nebezpečných odpadov na ľudské zdravie a životné prostredie. Tento ukazovateľ možno použiť na posúdenie súčasného ohrozenia zdravia obyvateľov a životného prostredia pri posudzovaní rizík vyplývajúcich z kontaminovanej pôdy a pri určovaní priorít v oblasti dekontaminácie a nápravných opatrení.

Životné prostredie Európy: Stav a perspektíva 2015 (State of the Environment Report (SOER 2015))

SOER 2015 predstavuje súhrnné hodnotenie stavu, trendov a výhľadov životného prostredia Európy. Je to správypracovávaná Európskou environmentálnou agentúrou v periodicite raz za päť rokov. Obsahuje údaje a hodnotenia vychádzajúce z regionálnej, národnej a globálnej úrovne. Súčasťou hodnotenia stavu pôdy je téma kontaminovaných území ako jedného z faktorov ovplyvňujúcich zdravie ľudí a ekosystémové služby.

JRC Reference Reports: Progress in the management of Contaminated Sites in Europe (2014)

Správa reprezentuje súčasný stav a vývoj v oblasti manažmentu environmentálnych záťaží v Európe. Podporuje Tematickú stratégiu na ochranu pôdy (COM(2006)231), ktorá považuje kontamináciu pôdy za vážny problém. Správa vychádza z údajov, ktoré boli zhromaždené z národných referenčných centier z 39 krajín Európy.

2.2 Národný legislatívny rámec

Zákon č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov

Zákon o environmentálnych záťažoch bol prijatý 21. októbra 2011, účinnosť nadobudol dňa 1. januára 2012. Tento zákon ustanovuje:

- a) Práva a povinnosti osôb pri identifikácii environmentálnej záťaže.
- b) Spôsob určenia povinnej osoby na úseku environmentálnej záťaže.
- c) Práva a povinnosti pôvodcu environmentálnej záťaže, povinnej osoby a ministerstva, ktorého pôsobnosť súvisí s činnosťou, ktorá viedla k vzniku EZ.
- d) Pôsobnosť orgánov štátnej správy na úseku environmentálnej záťaže.
- e) Sankcie za porušenie povinnosti podľa tohto zákona.

Identifikácia environmentálnej záťaže

V zmysle zákona č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov sa pod pojmom Identifikácia environmentálnej záťaže rozumie súbor činností, ktorých výsledkom je rozpoznanie environmentálnej záťaže. Jej súčasťou je klasifikácia environmentálnej záťaže a vyplnenie registračného listu environmentálnej záťaže. Klasifikáciou environmentálnej záťaže je hodnotenie jej rizika, určenie poradia environmentálnych záťaží na základe ich predpokladaného rizika a z neho vyplývajúcej naliehavosti realizácie geologických prác.

Pôvodca

Pôvodcom je každá osoba, ktorá svojou činnosťou alebo konaním spôsobila environmentálnu záťaž, okrem prípadov, ak:

- a) sa štát zaviazal vykonať sanáciu environmentálnej záťaže na základe zmluvy uzavretej pred účinnosťou tohto zákona alebo na základe rozhodnutia vlády SR,
- b) environmentálna záťaž vznikla v dôsledku ukladania odpadov, ktoré bolo v súlade s právoplatným povolením.

Pôvodca je povinný zabezpečiť vypracovanie a realizáciu plánu prác na odstránenie environmentálnej záťaže.

Určenie povinnej osoby

Ak pôvodca zomrel alebo zanikol, podľa zákona č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov, obvodný úrad životného prostredia na základe rozhodnutia určí za povinnú osobu právneho nástupcu pôvodcu. Ak pôvodca nie je známy, alebo ak nemožno určiť povinnú osobu na základe uvedeného, obvodný úrad životného prostredia určí za povinnú osobu vlastníka nehnuteľnosti, na ktorej sa daná EZ nachádza.

Plán prác

Povinná osoba, pôvodca alebo príslušné ministerstvo sú povinní okresnému úradu v sídle kraja predložiť návrh prác na schválenie. Návrh plánu prác musí byť vypracovaný v súlade so Štátnym programom sanácie environmentálnych záťaží a s Vodným plánom Slovenska. Návrh plánu prác musí obsahovať časové a vecné vymedzenie vykonávania geologického prieskumu životného prostredia, sanácie environmentálnej záťaže a monitorovania geologických faktorov životného prostredia, náklady potrebné na realizáciu plánu prác a náležitosti vymedzené v osobitnom predpise. Povinná osoba, pôvodca alebo príslušné ministerstvo sú po schválení plánu prác povinní zabezpečiť jeho realizáciu. Ak si realizácia plánu prác vyžiada neprimerané náklady alebo sa zistí, že treba zvoliť iný postup, požiada povinná osoba, pôvodca alebo príslušné ministerstvo o schválenie zmien plánu prác.

Ukončenie realizácie plánu prác

Zákon č. 409/2011 Z. z. o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov uvádza, že o ukončení realizácie plánu prác rozhoduje obvodný úrad životného prostredia na základe žiadosti podanej povinnou osobou, pôvodcom alebo príslušným ministerstvom. K žiadosti o ukončenie realizácie plánu prác predloží povinná osoba, pôvodca alebo príslušné ministerstvo záverečnú správu zo sanácie environmentálnej záťaže; záverečnú správu z monitorovania geologických faktorov životného prostredia; správu o dosiahnutí cieľov geologickej úlohy vypracovanú odborným geologickým dohľadom.

Zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov

V zmysle zákona č. 569/2007 Z.z. o geologických prácach sa pod pojmom **geologické práce** rozumie geologický výskum a geologický prieskum. Za geologické práce sa podľa tohto zákona považujú geofyzikálne a geochemické práce, technologické práce, laboratórne práce, terénne meračské práce a technické práce, najmä vrtné práce, podzemné práce a zemné práce, výstavba a prevádzkovanie dočasných merných objektov, zatlačacích a pozorovacích staníc, skúšobných zariadení, zriaďovanie dočasných pracovísk a prístupových ciest k nim. Ďalej sú to napríklad aj monitorovanie geologických faktorov životného prostredia a sanačné práce. Na výkon geologických prác sa vyžaduje odborná spôsobilosť vykonávať geologické práce.

Geologické práce je oprávnená vykonávať:

- a) Fyzická osoba – podnikateľ a právnická osoba, ktorá má geologické oprávnenie
- b) Právnická osoba poverená Ministerstvom životného prostredia SR v súvislosti s geologickým výskumom
- c) Slovenská akadémia vied, Správa slovenských jaskýň, vysoké školy, stredné odborné školy a múzeá, ak vykonávajú geologické práce pri plnení svojich vedeckých, výskumných alebo pedagogických úloh
- d) Fyzická – osoba podnikateľ a právnická osoba pri dobývaní výhradných ložísk vyhradených nerastov podľa osobitného predpisu.

Niektoré pojmy vymedzené na účely zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach sú definované nasledovne:

Geologické dielo – je povrchové alebo podzemné dielo v zemskej kôre, najmä horizontálne, zvislé a úklonné banské diela, ryhy, výkopy, odkopy, lomové steny a vrty potrebné na vykonávanie geologických prác.

Geologický objekt – je dočasná stavba potrebná na vykonávanie geologických prác.

Geologický prieskum životného prostredia – je prieskum, ktorým sa zisťujú a overujú geologické činitele ovplyvňujúce toto prostredie, vrátane antropogénneho znečistenia v horninovom prostredí, návrhu sanačných opatrení, zisťovania a overovania geologických podmienok, na zriaďovanie a prevádzku úložísk rádioaktívnych a iných odpadov v podzemných priestoroch a návrhu opatrení na odstránenie kontaminácie a jej príčin alebo zníženia jej negatívnych vplyvov na životné prostredie.

Hydrogeologický prieskum – je prieskum, ktorým sa skúmajú podzemné vody vrátane termálnych vôd a minerálne vody, zisťuje a overuje sa ich množstvo a kvalita a spracúvajú sa geologické podklady na ich využívanie a ochranu, zisťujú a overujú sa geologické podmienky na zriaďovanie a prevádzku zaradení na priemyselné využívanie geotermálnej energie.

Likvidácia geologických diel a geologických objektov – je ich odstránenie alebo zamedzenie ich prejavov na zemskom povrchu vrátane navrátenia dotknutých pozemkov do predošlého stavu.

Ložiskový geologický prieskum – je prieskum, ktorým sa skúmajú ložiská nerastov, zisťujú a overujú sa ich zásoby a spracúvajú sa geologické podklady na ich využívanie a ochranu.

Monitorovanie geologických faktorov životného prostredia – je priebežné systematické pozorovanie a vyhodnocovanie javov a parametrov v presne definovaných priestorových podmienkach a časových intervaloch. Slúži na objektívne poznanie charakteristík geologického prostredia a hodnotenie jeho zmien v sledovanom priestore

a sleduje sa ním vplyv činností a stavieb na geologické prostredie alebo vplyv geologického prostredia na životné prostredie, stavby a činnosti.

Sanačné práce – sú práce v geologickom prostredí, ktoré zahŕňajú špeciálne technologické postupy zamerané na odstránenie, zníženie alebo izoláciu vplyvov ľudskej činnosti a geodynamických javov na životné prostredie

Zákon o geologických prácach sa problematiky environmentálnych záťaží dotýka v § 2 ods. 5 písm. a) a c), kde sa uvádza, že za geologické práce sa podľa geologického zákona považujú aj tieto práce – monitorovanie geologických faktorov životného prostredia a sanácia environmentálnej záťaže.

V § 3 písm. d), s), t), u) definujú pojmy ako geologický prieskum životného prostredia, sanácia environmentálnej záťaže, environmentálna záťaž a pravdepodobná environmentálna záťaž.

V § 16 ods. 6 sa uvádzajú náležitosti obsahu záverečnej správy, v ktorých je zdôraznené, že záverečná správa, pri ktorej riešení sa zistilo a overilo závažné znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, musí obsahovať analýzu rizika znečisteného územia ako samostatnú časť.

V § 20a ods. 1 definuje pojem – Informačný systém environmentálnych záťaží.

V ods. 2 až 3 sa uvádzajú základné údaje o informačnom systéme (zriaďovateľ, prevádzkovateľ, podmienky sprístupňovania údajov z informačného systému a poskytovania údajov na napĺňanie jeho databázy).

V ods. 4 sa uvádza, že Štátny program sanácie environmentálnych záťaží je základným dokumentom pre problematiku environmentálnych záťaží. Vypracúva a aktualizuje ho MŽP SR najmä na základe údajov a informácií z informačného systému. V ods. 5 sa uvádza, že Štátny program sanácie environmentálnych záťaží schvaľuje vláda Slovenskej republiky.

Vyhláška MŽP SR č. 22/2015 Z.z. z 20. januára 2015, ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška MŽP SR č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení vyhlášky č. 340/2010 Z. z. (účinná od 1. marca 2015)

Touto vyhláškou sa mení a dopĺňa vyhláška č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon, napr. paragraf 9b Odborný geologický dohľad, ktorým sa zabezpečuje sanácia geologického prostredia a sanácia environmentálnej záťaže. Osobitné náležitosti záverečnej správy geologického prieskumu životného prostredia, pri ktorom sa zistilo a overilo závažné znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka alebo EZ, sú:

- a) analýza rizika znečisteného územia podľa prílohy č. 9,
- b) údaje o preprave a spôsobe nakladania s odpadmi,
- c) návrh monitorovania geologických faktorov životného prostredia s konkretizáciou sledovaných parametrov.

Osobitné náležitosti záverečnej správy zo sanácie geologického prostredia podľa § 9 písm. c) až e) alebo sanácie environmentálnej záťaže sú:

- a) údaje o preprave a spôsobe nakladania s odpadmi,
- b) aktualizácia analýzy rizika znečisteného územia,
- c) návrh monitorovania geologických faktorov životného prostredia s konkretizáciou sledovaných parametrov.

Smernica MŽP SR č. 1/2015-7. z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia

Smernica upravuje postup pri:

- a) hodnotení doplňujúcich údajov o skúmanom území,
- b) identifikácii rizika,
- c) hodnotení environmentálnych rizík,
- d) hodnotení zdravotných rizík,
- e) stanovení cieľov sanácie geologického prostredia alebo sanácie EZ,
- f) navrhovaní a hodnotení variantov sanácie geologického prostredia alebo sanácie environmentálnej záťaže, vrátane odhadu potrebných finančných nákladov.

Zákon č. 17/1992 Zb. o životnom prostredí v znení neskorších predpisov

V zákone o životnom prostredí sa v § 11 uvádza: Územie nesmie byť zaťažované ľudskou činnosťou nadmieru únosného zaťaženia. V § 12 sa v ods. 1 uvádza: „Prípustnú mieru znečisťovania životného prostredia určujú medzné hodnoty ustanovené osobitnými predpismi; tieto hodnoty sa určia v súlade s dosiahnutým stavom poznania tak, aby sa neohrozovalo zdravie ľudí a aby sa neohrozovali ďalšie živé organizmy a ostatné zložky životného prostredia.“

Zákon č. 92/1991 Zb. o podmienkach prevodu majetku štátu na iné osoby v znení neskorších predpisov

V zmysle § 6a ods. 1 zákona č. 92/1991 Zb. o podmienkach prevodu majetku štátu na iné osoby súčasťou privatizačného projektu predloženého po 29. 2. 1992 musí byť vyhodnotenie záväzkov podnikov z hľadiska ochrany životného prostredia potvrdené príslušným orgánom štátnej správy pre životné prostredie. Podľa odseku 2 písm. c) je k vyhodnoteniu predchádzajúceho bodu okrem iného potrebné aj vyčíslenie škôd na životnom prostredí. Podľa § 15 ods. 1 s vlastníckym právom k privatizovanému majetku prechádzajú na nadobúdateľa práva a záväzky súvisiace s privatizovaným majetkom vrátane neznámych.

Zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov

Pri sanácii environmentálnych záťaží sa hlavne pri výkopových prácach (odstraňovanie podzemných nádrží – zdrojov kontaminácie) manipuluje s kontaminovanou zemínou a stavebným materiálom. Tieto činnosti, pri ktorých dochádza k manipulácii s takýmto materiálom, musia byť v súlade so zákonom o odpadoch, tak ako to uvádza § 2 ods. 3 uvedeného zákona – nakladanie s odpadom je zber, preprava, zhodnocovanie a zneškodňovanie odpadu vrátane dohľadu nad týmito činnosťami a nasledujúcej starostlivosti o miesta zneškodňovania a zahŕňa aj konanie obchodníka alebo prostredkovateľa.

Podľa § 18 ods. 2 zákona je v súvislosti so všeobecnými povinnosťami spojenými s nakladaním s odpadmi každý povinný nakladať s odpadom alebo inak s ním zaobchádzať takým spôsobom, ktorý neohrozuje zdravie ľudí a nepoškodzuje životné prostredie, a to tak, aby nedochádzalo k riziku znečistenia vody, ovzdušia, pôdy, horninového prostredia a ohrozenia rastlín a živočíchov, obťažovaniu okolia hlukom alebo zápachom a nepriaznivému vplyvu na krajinu alebo miesta osobitného významu.

Zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov

Zákon predstavuje osobitnú (špeciálnu) právnu úpravu vo vzťahu k všeobecnej právnej úprave odpadového hospodárstva ustanovenej zákonom č. 223/2001 Z. z..

V § 3 sa ustanovujú základné povinnosti a opatrenia, ktoré majú prevádzkovatelia prijať na správne a bezpečné nakladanie s ťažobným odpadom, aby nebolo ohrozené zdravie ľudí a nebolo ohrozené alebo poškodené životné prostredie.

Tento zákon sa nevzťahuje na:

- a) Nakladanie s iným ako ťažobným odpadom, ktorý mohol vzniknúť počas dočasného skladovania ťažobného odpadu alebo počas prevádzkovania úložiska ťažobného odpadu, avšak nie je ich priamym výsledkom.
- b) Vypúšťanie odpadových vôd a osobitných vôd vznikajúcich pri banskej činnosti a činnosti vykonávanej banským spôsobom do geologických formácií, z ktorých boli vyťažené uhľovodíky alebo iné látky, alebo do geologických formácií, ktoré sú s ohľadom na prírodné pomery trvale nevhodné na iné účely, ako aj na spätné vtlačanie použitých podzemných vôd vyčerpaných z baní, lomov a hlbinných vrtov alebo pri stavebných prácach do toho istého kolektora, z ktorého sa odobrali.
- c) Ťažobný odpad, ktorý vzniká pri prieskume, ťažbe a úprave nerastov na mori.

Niektoré základné pojmy pre účely tohto zákona

V zákone 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov sú uvedené nasledovné definície:

Ťažobný priemysel – sú zariadenia, právnické osoby a fyzické osoby – podnikatelia, ktorí vykonávajú povrchovú alebo podzemnú ťažbu nerastných surovín na komerčné účely vrátane ťažby pomocou hlbinných vrtov, ako aj na úpravu nerastov.

Ťažobná činnosť – je banská činnosť, činnosť vykonávaná banským spôsobom ako aj ťažba, úprava a skladovanie rašeliny.

Ťažobný odpad – je odpad, ktorý vzniká pri geologickom prieskume, otvárke, príprave a dobývaní ložísk nerastov vrátane úpravy a skladovania nerastov vykonávaných v súvislosti s ich dobývaním, ako aj pri ťažbe, úprave a skladovaní rašeliny.

Inertný ťažobný odpad – je ťažobný odpad, ktorý nepodlieha žiadnym významným fyzikálnym, chemickým alebo biologickým zmenám, je nerozpustný, nehorľavý, nie je fyzikálne alebo chemicky reaktívny alebo biologicky degradovateľný, nepriaznivo neovplyvňuje látky, s ktorými prichádza do styku spôsobom, ktorý by mohol viesť k poškodeniu zdravia obyvateľov alebo k znečisteniu životného prostredia.

Neznečistená zemina – je zemina odstránená z vrchnej vrstvy horninového prostredia počas ťažobnej činnosti, ktorá nebola vystavená znečisteniu.

Hlušina – je tuhý odpad alebo kal, ktorý zostáva po úprave nerastov oddelovacími procesmi, najmä mletím, drvením, triedením podľa zrnitosti, flotáciou a inými fyzikálno-chemickými procesmi, ktoré oddelujú cenné nerasty od menej cennej horniny.

Úprava – je mechanický, fyzikálny, chemický, biologický alebo tepelný proces alebo kombinácia procesov vykonávaných na nerastoch vrátane práce lomov s cieľom ťažby nerastov a vrátane ich triedenia, oddelovania, lúhovania, ako aj opätovnej úpravy predtým nevyužitelného ťažobného odpadu, okrem tavenia, procesov tepelnej výroby a metalurgických procesov.

Riziko – udáva pravdepodobnosť, s ktorou dôjde za definovaných podmienok expozície k prejavu nepriaznivých vplyvov úložiska na zdravie obyvateľov a na životné prostredie, alebo pravdepodobnosť, s ktorou dôjde k šíreniu znečisťujúcich látok do okolitého prostredia.

Základné povinnosti

V zákone č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov sa uvádza, že pri nakladaní s ťažobným odpadom sa zakazuje uložiť alebo dočasne uložiť ťažobný odpad na inom mieste ako na úložisku ťažobného odpadu. Prevádzkovateľ úložiska je povinný nakladať s ťažobným odpadom tak, aby nedošlo k ohrozeniu ľudského zdravia, k poškodeniu životného prostredia a to najmä vody, ovzdušia, pôdy, voľne žijúcich živočíchov a voľne rastúcich rastlín, aby nedochádzalo k obťažovaniu hlukom alebo zápachom nad mieru stanovenú osobitnými predpismi, aby nebola nepriaznivo ovplyvnená krajina alebo zložky životného prostredia chránené podľa osobitných predpisov. Na splnenie týchto povinností je prevádzkovateľ povinný prijať potrebné opatrenia na predchádzanie nepriaznivým účinkom nakladania s ťažobnými odpadmi alebo na čo najväčšie obmedzenie týchto účinkov na životné prostredie a zdravie obyvateľstva vrátane zodpovedajúceho spôsobu riadenia a kontroly úložiska počas jeho prevádzky i po jeho uzavretí a opatrení na prevenciu závažných havárií, ktoré môžu vzniknúť na úložisku, a na obmedzenie ich následkov na životné prostredie a zdravie obyvateľov. Pri prijímaní týchto opatrení sa vychádza z použitia najlepších dostupných techník so zohľadnením technických vlastností úložiska, jeho umiestnenia a miestnych environmentálnych podmienok.

Úložiská ťažobného odpadu

Špecifickým problémom pri definovaní environmentálnych záťaží sú ťažobné odpady. Slovensko ako krajina s bohatou tradíciou banskej a úpravárenskej činnosti má na svojom území veľké množstvo lokalít spadajúcich do kategórie EZ viazaných na predmetné činnosti a odpady vznikajúce po ťažbe nerastných surovín. SR sa zaviazala implementovať do svojej legislatívy smernicu Európskeho parlamentu a rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu, ktorou sa mení a dopĺňa smernica 2004/35/ES. V roku 2008 bol prijatý zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov, v ktorom sú definované tieto pojmy:

Úložisko – je miesto alebo zariadenie, ktoré slúži na nakladanie alebo zhromažďovanie ťažobného odpadu v tuhom alebo kvapalnom stave, roztoku alebo suspenzií. Za úložisko sa považuje odval alebo odkalisko.

Odval – je umelo vybudované zariadenie na ukladanie tuhého ťažobného odpadu na zemskom povrchu.

Odkalisko – je prírodné alebo umelo vybudované zariadenie slúžiace na zneškodňovanie jemnozrnného ťažobného odpadu, spravidla hlušiny zmiešanej s rôznym množstvom vody, pochádzajúcej z úpravy nerastov a z čistenia alebo recyklácie vody v prevádzke. Legislatívne registrované odkaliská v našej republike sú definované ako vodné stavby I. až IV. kategórie a podliehajú povinnému technicko-bezpečnostnému dohľadu. (Masarovičová et al. 2007). Iná definícia hovorí, že **odkalisko** (a tailings pond) je inžinierska stavba – priehrada alebo hrádzny systém, ktorá sa používa ako sedimentačná nádrž alebo úložisko zmesi vody, piesku, ílu a zvyškovej ropy, ktorá zostala po spracovaní ropných pieskov. Po uložení materiálu do odkaliska, piesok rýchlo klesá na dno a voda z vrchných troch metrov je recyklovaná.

V zákone č. 514/2008 Z. z. sa ďalej uvádza, že súčasťou úložiska je spravidla **hrádza** alebo iný objekt, ktorý slúži na uzavretie, zachytávanie alebo udržiavanie ťažobného odpadu, prípadne pre úložisko plní inú podpornú funkciu.

V zmysle tohto zákona sa za úložisko nepovažujú vydobyté priestory po ťažbe nerastov, do ktorých sa ťažobný odpad znova ukladá na účel ich zhodnotenia najmä na rekultiváciu a na stavebné účely.

Úložisko možno prevádzkovať len v súlade s rozhodnutím o povolení vydaným príslušným orgánom.

Zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov uvádza, že ten kto ukladá ťažobný odpad do vytŕažených priestorov vytvorených povrchovou alebo podzemnou ťažbou alebo geologickým prieskumom ložísk, na rekultivačné alebo stavebné účely, je povinný prijať opatrenia na zabezpečenie stability ukladaného ťažobného odpadu, na zabránenie znečisťovaniu pôdy a podzemných vôd a na zabezpečenie monitorovania ťažobných odpadov a tej časti ťažobného priestoru, do ktorej sa tento odpad ukladá. Na ukladanie iných ako ťažobných odpadov do vytŕažených priestorov sa vzťahujú osobitné predpisy.

Priesakovou kvapalinou je v zmysle zákona č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov akákoľvek kvapalina presakujúca cez uložený ťažobný odpad a unikajúca z úložiska alebo v ňom uložená vrátane znečistenej drenážnej vody, ktorá môže nepriaznivo vplyvať na životné prostredie, ak neprejde vhodnou úpravou.



Obr. 12: Príklad odberu priesakovej kvapaliny (foto: Igor Slaninka)

Unikaniu priesakovej kvapaliny z hlušiny uloženej v povrchových odkaliskách nie je možné zabrániť. Z tohto dôvodu je dôležité zabezpečiť kontrolu presakovania počas ukladania materiálu, ako aj po skončení ukladania. Vo fáze navrhovania odkaliska je potrebné zabezpečiť metódy regulácie presakovania, aby odkalisko zostalo dlhodobo stabilné a aby nedošlo k ohrozeniu zložiek životného prostredia. Presakovanie môže byť regulované bariérovými alebo kolektorovými systémami. Bariérové systémy slúžia na zadržanie alebo zabránenie prietoku mimo odkaliska, zatiaľ čo kolektorové systémy zachytávajú a bezpečne sústreďujú priesakovú kvapalinu, ktorá z odkaliska uniká. Bariérové systémy pozostávajú z izolačných vrstiev (fólií) a násypových prekážok (hrádzí), aby sa zabránilo únikom priesakovej kvapaliny z hlušiny uloženej v odkalisku do okolitého prostredia. Kolektorové systémy zachytávajú priesakovú kvapalinu, ktorá uniká do prostredia použitím extrakčných studní a systémom priekop. Sledovanie priesakov je kľúčovou zložkou manažmentu úložísk ťažobného odpadu pre zistenie stavu ich fungovania (<http://www.tailings.info/technical/water.htm>).

Charakteristika ťažobného odpadu

Ťažobný odpad zahŕňa odpad vznikajúci počas procesov ťažby, obohacovania a spracovania rúd. Ťažba je prvou fázou ťažby pevných hornín, ktoré pozostáva z počiatočného získavania rudy z horninového prostredia. Obohacovanie je následný proces, ktorý spočíva z uvoľňovania a koncentrovania cennej rudy z vytŕaženého

materiálu. Po obohacovaní je ruda často fyzikálne a chemicky podobná vyťaženému materiálu, ktorý vstupoval do fázy obohacovania s tým rozdielom, že došlo k zmenšeniu častíc. Proces obohacovania zahŕňa postupy ako mletie, drvenie, preplachovanie, rozpúšťanie, kryštalizovanie, filtrovanie, preosievanie, sušenie, praženie, lisovanie do formy peliet alebo brikiet, žihanie, magnetické separovanie, elektrostatické separovanie, flotácia, a pod. Po procesoch obohacovania nasledujú procesy spracovania rúd, ktoré zahŕňajú techniky, meniace chemické usporiadanie a fyzikálnu štruktúru rúd a ťažených materiálov. Odpady pochádzajúce z procesov spracovania rúd sú často málo alebo vôbec podobné materiálom, ktoré vstupovali do týchto procesov (<http://www.epa.gov/osw/nonhaz/industrial/special/mining/>).

Odpad z ťažobných procesov (napríklad odpad z ťažby a spracúvania rúd) je jedným z najväčších zdrojov odpadu v EÚ. Zahŕňa materiály, ktoré musia byť odstránené, aby sme získali prístup k minerálnym zdrojom, ako vrchná vrstva pôdy, nadložná vrstva horniny a hlušina, ako aj materiál, ktorý zostal po ťažbe rudy z vyťaženého materiálu. Niektoré z týchto odpadov sú inertné (nereaktívne), a preto nepredstavujú závažnú hrozbu pre životné prostredie s výnimkou hrozby zasypania korýt riek alebo zosuvov, ak sú uložené vo veľkých množstvách. Avšak iné zložky ťažobného odpadu, najmä tie, ktoré pochádzajú z ťažby neželezných rúd, môžu obsahovať značné množstvá nebezpečných látok, ako sú napríklad potenciálne toxické stopové prvky (známe ako ťažké kovy). Počas ťažby a následného spracovania rudy sa kovy a zlúčeniny kovov stávajú chemicky viac prístupné, čo môže mať za následok výtoky kyslých alebo alkalických vôd z úložiska. Okrem toho, manažment ťažobných odpadov je pomerne riskantná činnosť, často zahŕňajúca dodatočné spracovanie chemických látok a zvýšených obsahov kovov v ťažobnom odpade. V mnohých prípadoch je ťažobný odpad uložený na odvaloch a odkaliskách, kde je udržiavaný pomocou hrádzí. Poškodenia odvalov a hrádzí odkalísk môže mať často za následok vážne poškodenie životného prostredia, alebo ohrozenie zdravia obyvateľstva. Medzi ďalšie možné dopady úložísk ťažobného odpadu patria strata produktivity krajiny, vplyv na ekosystémy, zvýšený obsah prachových častíc v ovzduší a erózia. Tieto dopady môžu mať dlhodobé následky na životné prostredie a socio-ekonomickú sféru a sú veľmi náročné a finančne nákladné na riešenie pomocou remedičných metód. Odpady z ťažobných a spracovateľských závodov musia byť preto správne manažované, aby sa zabezpečila dlhodobá bezpečnosť ich úložísk a zabránilo alebo minimalizovalo sa riziko znečistenia vody alebo pôdy pochádzajúce z kyslých alebo zásaditých výtokov a únikov potenciálne toxických stopových prvkov (<http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/>).

Druhy ťažobného odpadu

Najväčšie množstvá odpadu produkovaného počas ťažobných operácií predstavujú banské vody a hlušina. Tretím druhom odpadového materiálu je nadložná vrstva, ktorá je produkovaná v povrchových baniach (Macmillan et al. 2000).

Nadložná vrstva (overburden) je povrchový materiál – vrchná vrstva pôdy alebo nadložná vrstva horniny, ktorá je odstránená počas povrchovej ťažby pre odkrytie rudného ložiska pod ňou. Nadložnú vrstvu je potrebné primerane odložiť a uchovať pre opätovné použitie pri uzatváraní povrchovej bane (Macmillan et al., 2000). Nadložná vrstva vo všeobecnosti nepredstavuje nebezpečný druh odpadu a má malý potenciál pôsobiť škodlivo na životné prostredie alebo zdravie obyvateľstva.

Banské vody (mining water) sú vody, ktoré vystupujú z povrchovej alebo podzemnej bane. Zdrojmi tejto vody sú: presakovanie podzemnej vody, prítok povrchovej vody

alebo priame zrážky. Ak nie sú prítomné žiadne prirodzené alebo človekom vybudované odvodňovacie systémy, musí byť banská voda odčerpaná, aby bol zabezpečený prístup k rudnému ložisku. V závislosti na hydrogeologických pomeroch bane, odvodnenie môže byť dosiahnuté buď jednoduchým odčerpaním vody z bane, injektážou horniny v bani, aby sa zabránilo prítoku vody, alebo vybudovaním niekoľkých extrakčných studní v okolí bane pre vytvorenie kužeľovitej depresie v hladine podzemnej vody, a tým zabrániť infiltrácii podzemnej vody do bane. V niektorých baniach je potrebné nepretržite odčerpávať enormné množstvá vody počas celého ťažobného procesu. Aktívne bane môžu používať banskú vodu na zabraňovanie šírenia prachových častíc do ovzdušia alebo ako vodu používanú pri procesoch obohacovania – napríklad pri mletí alebo drvení rudy, alebo je voda zväčša vypúšťaná do povrchových tokov v súlade s platnou miestnou legislatívou. Množstvo banskej vody vypúšťanej do povrchového toku je zvyčajne regulované a takáto voda nezostáva v rudnom ložisku alebo bani dostatok času na to, aby boli výrazne ovplyvnené jej fyzikálne alebo chemické vlastnosti, alebo aby obsahovala veľké množstvá rozpustených kovov. To, či je vodu možné vypúšťať priamo do povrchových vôd, alebo je potrebné ju pred vypustením vyčistiť, do veľkej miery závisí od rôznych vlastností bane, z ktorej banská voda pochádza (Macmillan et al. 2000).

Pre popis vývoja správania sa banských vôd je potrebné zhromaždiť rozsiahle súbory údajov o správaní sa týchto vôd z dlhodobého hľadiska. Tieto súbory musia obsahovať dlhodobý vývoj, ale aj sezónnu variabilitu geochemického zloženia, taktiež väzby na geologické a zrážkové pomery v skúmaných oblastiach (Černík et al. 2008).

Po uzavretí bane často zanikajú aj odvodňovacie systémy. Podzemné bane sú často znovu naplnené vodou a banská voda môže unikať pomocou štôlní alebo prostredníctvom puklín a trhlín v hornine, ktoré siahajú až na povrch. Ak bola vybudovaná gravitačná drenáž, odtok vody bude naďalej pokračovať. Povrchové bane, ktoré siahajú pod hladinu podzemnej vody budú taktiež znovu zaplavené, keď odčerpávací systém prestane fungovať a to buď vytvorením jazera v ťažobnej jame, alebo zaplavením a nasýtením uloženého materiálu. Navrátenie podzemnej vody do pôvodnej alebo blízkej úrovne po zastavení odčerpávania môže trvať značne dlhú dobu, avšak účinky vyplývajúce z odčerpávania podzemnej vody sa môžu naďalej prejavovať po celé desaťročia (Macmillan et al. 2000).

Geochemický vývoj kvality banských vôd je počas celej doby trvania ťažby aj po zatopení ťažobného diela riadený zmenami oxidačno-redukčných podmienok. Pred zahájením ťažby prevládajú v horninovom prostredí budúceho ťažobného telesa redukčné podmienky. Po začiatku ťažby vplyvom odčerpávania banských vôd výrazne poklesne hladina podzemnej vody a tým sa hornina a prítomné minerály dostávajú do vplyvu atmosférického kyslíka, v dôsledku čoho sa pôvodne redukčné podmienky rýchlo menia na oxidačné. Hlavným oxidantom je atmosférický kyslík, sekundárnym oxidantom je rozpustený kyslík v infiltrovanej vode. Horniny a minerály obsiahnuté v ťažobnom telese sú oxidované, rozpúšťajú sa v banskej vode, čím zvyšujú jej vodivosť, mineralizáciu a koncentráciu rozpustených látok (Černík et al. 2008). Vody z opustených banských lokalít môžu obsahovať značné koncentrácie potenciálne toxických stopových prvkov (ťažkých kovov) a celkových rozpustených látok a môžu mať zvýšenú teplotu alebo zmenenú hodnotu pH, v závislosti od vlastností rudného ložiska a od lokálnych geochemických podmienok. Tieto vody môžu postupom času nadobúdať kyslý charakter, ak sú vystavené oxidačným podmienkam a ak obsahujú pyrity alebo iné sulfidické minerály. Kyslé vody môžu rozpúšťať kovy obsiahnuté v baniach alebo

ťažných materiáloch za vzniku vôd s vysokým obsahom rozpustených kovov. Tieto kyslé, kovmi obohatené vody môžu kontaminovať zdroje podzemných a povrchových vôd. Vody s neutrálnym alebo alkalickým pH môžu taktiež obsahovať kovy v prebytkových množstvách podľa štandardov určujúcich kvalitu vody a môžu mať významný dopad na životné prostredie a zdravie obyvateľstva (Macmillan et al. 2000).

Hlušina (waste rock) pozostáva z nemineralizovanej a málo mineralizovanej horniny odobranej z okolia alebo priamo z rudného ložiska počas ťažobných prác. Hranica oddeľujúca hlušinu od použiteľnej rudy je ekonomickým nástrojom a môže sa postupom času meniť. Preto materiál, ktorý bol v minulosti považovaný za hlušinu, by podľa súčasných štandardov mohol byť považovaný za použiteľnú rudu. Z tohto dôvodu predstavuje hlušina a jej úložiská potenciálne zaujímavé lokality obsahujúce rôzne množstvá rozličných kovov alebo iných zaujímavých prvkov (Macmillan et al., 2000). Hlušina zahŕňa zrnité, rozrušené horniny a zeminy s rozličnou veľkosťou pohybujúcou sa od jemného piesku až po veľké balvany, s obsahom ťažených materiálov do veľkej miery závislým od vlastností útvaru a od použitej ťažobnej metódy. Hlušina je zvyčajne uskladnená na veľké hromady – odvaly umiestnené v blízkosti miesta ťažby v smere dolu svahom od tohto miesta, hlušina môže byť často umiestnená v tesnej blízkosti starých ťažobných štôlní a otvorov. Tieto skládky boli v minulosti často umiestňované na miesta s prirodzeným odvodňovaním a povrchový odtok a infiltrácia spôsobili prirodzené výtoky z týchto úložísk. Hlušina sa v banských lokalitách používa ako výplň pri budovaní odkalísk alebo na iné stavebné účely. Súčasná prevádzka často využíva technické opatrenia na zabránenie povrchovému splachu a odtoku častíc použitím drenážnych systémov počas budovania úložísk, dovybavením odvalov v opustených banských lokalitách zariadeniami na kontrolu povrchových vôd, čo je dôležité, pre kontrolovanie dopadov ťažobných odpadov na opustené banské lokality (Macmillan et al. 2000). Geochemické vlastnosti hlušiny sú veľmi rôzne pre každú banskú lokalitu a môžu sa do značnej miery meniť v čase, ako sa na povrch odhaľujú rozličné litologické vrstvy a ako geochemické procesy menia vlastnosti ťažobného odpadu. Hlušina v oblastiach ťažby kovov obsahuje koncentrácie ťaženej rudy spolu s inými kovmi. Mobilita konkrétnej zložky hlušiny je vysoko závislá od špecifických miestnych podmienok, ako sú klimatické pomery, hydrologické pomery a geochemické vlastnosti úložiska a jeho umiestnenia, mineralogického zloženia a veľkosti častíc. Hlušina pochádzajúca z ťažby kovov často obsahuje sulfidické minerály, ktoré sú súčasťou



horniny. Koncentrácia sulfidických minerálov v pomere k neutrálnym minerálom je dôležitým faktorom pri určovaní potenciálu hlušiny tvoriť výtoky s kyslým pH. Ak je pravdepodobná tvorba výtokov s kyslým pH, môže to viesť k obavám z rozšírenia kontaminácie alebo iným dlhodobým následkom (Macmillan et al. 2000).

Obr. 13: Hlušina uložená na halde nad obcou Špania Dolina (foto: O. Brachtýr)

Zákon č. 44/1988 Zb. o ochrane a využití nerastného bohatstva (banský zákon) v znení neskorších predpisov

Z environmentálnych záťaží je právne najkomplexnejšie riešená problematika starých banských diel. V § 35 zákona 44/1988 Zb. o ochrane a využití nerastného bohatstva sa staré banské dielo definuje ako banské dielo v podzemí, ktoré je opustené a ktorého pôvodný prevádzkovateľ ani jeho právny nástupca neexistuje alebo nie je známy.

Zabezpečenie a likvidáciu starých banských diel a ich následkov, ktoré ohrozujú verejný záujem, podľa tohto zákona zabezpečí v nevyhnutnom rozsahu MH SR podľa § 35 ods.4 banského zákona a usporiada aj prípadné škody na hmotnom majetku spôsobené pri zabezpečovaní alebo likvidácií starých banských diel.

Zákon č. 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona SNR č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon)

Vodný zákon v § 42 ods. 1 uvádza, že ten, kto spôsobí poškodenie povrchových vôd alebo podzemných vôd alebo prostredia s nimi súvisiaceho (pôvodca poškodenia), je povinný vykonať opatrenia na nápravu alebo uhradiť s tým spojené náklady (napĺňanie jedného zo základných princípov ŠPS EZ – princípu „znečisťovateľ platí“). Táto povinnosť sa vzťahuje aj na nadobúdateľa majetku, s ktorého existenciou alebo používaním je uvedené poškodenie v príčinnej súvislosti. Prípadná zodpovednosť za škodu ani trestná zodpovednosť tým nie je dotknutá. V ods. 3 citovaného paragrafu sa uvádza, že ak nie je pôvodca poškodenia známy alebo nemá vlastné sily a prostriedky na vykonanie opatrení na nápravu a hrozí nebezpečenstvo zhoršenia stavu vôd alebo prostredia s nimi súvisiaceho, zabezpečí vykonanie opatrení orgán štátnej vodnej správy. V ods. 4 sa ďalej uvádza, že náklady na vykonanie opatrení podľa ods. 3. sa uhrádzajú z prostriedkov štátneho rozpočtu. Pôvodca poškodenia je povinný vynaložené finančné prostriedky uhradiť; na vymáhanie týchto prostriedkov je oprávnené Ministerstvo životného prostredia SR.

V § 4c ods. 11 uvádza, že prahové hodnoty podzemných vôd sa musia určiť pre znečisťujúce látky, skupiny znečisťujúcich látok a ukazovatele znečistenia, ktoré boli identifikované ako faktor, ktorý prispieva k charakterizácii útvaru podzemných vôd alebo skupiny útvarov podzemných vôd ako útvarov, ktorým hrozí nedosiahnutie dobrého chemického stavu podzemnej vody, V ods. 13 písm. e) sa ďalej uvádza, že pri určovaní prahových hodnôt sa zohľadňuje pôvod znečisťujúcich látok, ich možný prirodzený výskyt, toxikologická tendencia, tendencia rozptylu, stálosť a potenciál bioakumulácie. V ods. 14 až 19 citovaného paragrafu sa uvádza, že prahové hodnoty podzemných vôd pre znečisťujúce látky ustanovuje MŽP SR, uvedené prahové hodnoty sú a) zverejnené v plánoch manažmentu povodí, b) identifikujú významné a trvalo vzostupné trendy koncentrácií znečisťujúcich látok, skupín znečisťujúcich látok alebo ukazovateľov znečistenia, c) definujú počiatočný bod zvrátenia tohto trendu v ohrozených útvaroch podzemných vôd.

Ods. 23 zdôrazňuje potrebu zhodnotiť vplyv existujúcich kontaminačných mrakov útvarov podzemných vôd, ktoré môžu ohrozovať dosiahnutie environmentálnych cieľov, najmä mrakov, ktoré sú spôsobené bodovými zdrojmi znečistenia a kontaminovanou zemínou, tzn. vykonať hodnotenie trendov vzhľadom na identifikované znečisťujúce látky (overiť, či sa mraky znečistenia z kontaminovaných miest nešíria, nezhoršujú chemický stav útvarov podzemných vôd alebo skupiny útvarov podzemných vôd a či nespôsobujú riziko pre ľudské zdravie a pre životné prostredie). Výsledky týchto hodnotení zahrnúť do plánov manažmentu povodí.

V § 16 ods. 5 sa uvádza, že do roku 2015 sa má zabrániť zhoršovaniu stavu útvarov povrchových vôd a postupne znižovať znečisťovanie povrchových vôd a podzemných vôd prioritnými látkami a zastaviť alebo postupne ukončiť emisie, vypúšťanie a úniky prioritných nebezpečných látok.

Zákon č. 543/2002 Z. z. o ochrane prírody a krajiny v znení neskorších predpisov

Zákon o ochrane prírody a krajiny v § 3 Základné práva a povinnosti pri všeobecnej ochrane prírody a krajiny v ods. 1 uvádza, že každý je povinný chrániť prírodu a krajinu pred ohrozovaním, poškodzovaním a ničením a starať sa podľa svojich možností o jej zložky a prvky na účel ich zachovania a ochrany, zlepšovania stavu životného prostredia a vytvárania a udržiavania územného systému ekologickej stability. V ods. 3 okrem iného uvádza, že podnikatelia a právnické osoby, ktorí zamýšľajú vykonávať činnosť, ktorou môžu ohroziť alebo narušiť územný systém ekologickej stability, sú povinní zároveň navrhnúť opatrenia, ktoré prispievajú k jeho vytváraniu a udržiavaniu. V ods. 4 sa uvádza, že podnikatelia a právnické osoby, ktoré svojou činnosťou zasahujú do ekosystémov, ich zložiek alebo prvkov, sú povinní na vlastné náklady vykonávať opatrenia smerujúce k predchádzaniu a obmedzovaniu ich poškodzovania a ničenia.

Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene a doplnení zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov

Zákon v § 8 ods. 4 uvádza, že každý, kto svojou činnosťou rizikovými látkami poškodí poľnohospodársku pôdu, je povinný bezodkladne vykonať opatrenia na odstránenie poškodenia. Ak tak neurobí, orgán ochrany poľnohospodárskej pôdy (§ 23) tomu, kto poškodenie spôsobil, uloží opatrenia na odstránenie poškodenia poľnohospodárskej pôdy navrhnuté pôdnou službou. V § 8 ods. 6 sa určuje, že opatrenia na ochranu poľnohospodárskej pôdy pred poškodením rizikovými látkami alebo na odstránenie takého poškodenia spôsobeného činnosťou prevádzok, na ktoré sa vzťahuje osobitný predpis, ukladá orgán štátnej správy vo veciach integrovanej prevencie a kontroly znečisťovania životného prostredia s prihliadnutím na limitné hodnoty rizikových látok v poľnohospodárskej pôde podľa a s prihliadnutím na opatrenia navrhnuté alebo uložené podľa odsekov 4 a 5.

Zákon č. 24/2006 Z. z. o posudzovaní vplyvov na životné prostredie v znení neskorších predpisov

Podľa tohto zákona spadá strategický dokument Štátny program sanácií environmentálnych záťaží 2016 – 2021 do posudzovania strategických dokumentov s celoštátnym dosahom a posudzovanie prebieha podľa § 17 zákona. Výsledok posúdenia strategického dokumentu na životné prostredie je uvedený v doložke vplyvov s odporúčaním, alebo neodporúčaním schváliť strategický dokument. V prípade odporúčania schváliť strategický dokument je odporúčanie podmienené schváliť ho s tým, že ak jednotlivé činnosti alebo ďalšie strategické dokumenty podporované schválenou stratégiou budú spĺňať kritéria na posudzovanie vplyvov podľa zákona, bude potrebné vykonať ich posúdenie na životné prostredie pred ich povolením alebo schválením podľa osobitných predpisov.

Uvažované sanácie environmentálnych záťaží, ktoré sú súčasťou Štátneho programu sanácií environmentálnych záťaží 2016 – 2021, je potrebné vyhodnotiť podľa požiadaviek, ktoré vyplývajú z odst. 3 § 18 ods. 3 tohto zákona, a to ukončenie navrhovanej činnosti, ktoré je spojené s likvidáciou, sanáciou, rekultiváciou alebo s viac

ako jednou z týchto činností, je ako zmena povolenej navrhovanej činnosti samostatným predmetom posudzovania alebo zisťovacieho konania len vtedy, ak také ukončenie navrhovanej činnosti nebolo súčasťou posúdenia navrhovanej činnosti.

Zákon č. 359/2007 Z. z. o prevencii a náprave environmentálnych škôd a o zmene a doplnení niektorých zákonov

Zákon okrem základných definícií kladie dôraz na prevenciu environmentálnych škôd, ich remediáciu a náklady s nimi spojené. Určuje potrebu zodpovednosti, finančných istôt a spolupráce medzi štátmi. Podľa § 34 ods. 3 písm. a) tento zákon sa nevzťahuje na škodu spôsobenú emisiou, udalosťou alebo haváriou, ktorá vznikla pred dňom účinnosti tohto zákona, a písm. b) škodu spôsobenú emisiou, udalosťou alebo haváriou, ktorá síce vznikla po dni účinnosti tohto zákona, ale bola spôsobená konkrétnou činnosťou, ktorá bola vykonaná a skončená pred účinnosťou zákona 1. septembra 2007.

Zákon č. 127/2006 Z. z. o perzistentných organických látkach a o zmene a doplnení zákona č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov

Podľa § 4 ods. 3 písm. e) Národný realizačný plán obsahuje ciele týkajúce sa perzistentných organických látok a opatrenia na dosiahnutie týchto cieľov najmä zisťovania a sanácie lokalít kontaminovaných perzistentnými organickými látkami ustanovenými v medzinárodnom dohovore.

Zákon č. 50/1976 Zb. o územnom plánovaní a stavebnom poriadku (stavebný zákon) v znení neskorších predpisov

Počas sanácie environmentálnych záťaží sa pri technológii odstraňovania kontaminácie zo životného prostredia často realizujú terénne úpravy – ťažba kontaminovanej zeminy, budovanie rôznych sanačných prvkov – drenážny systém, tesniace steny atď. Uvedené sanačné práce sa musia riadiť stavebným zákonom, podľa ktorého ako sa uvádza v § 71 písm. a) ab) sa vyžaduje povolenie stavebného úradu, pokiaľ na to nie sú podľa osobitných predpisov príslušné iné orgány. Ide o terénne úpravy, ktorými sa podstatne mení vzhľad prostredia alebo odtokové pomery, a o ťažobné a im podobné alebo s nimi súvisiace práce.

Podľa § 74 uvedeného zákona je prevádzateľ povinný pred zastavením ťažobných prác vypracovať plán ich zabezpečenia alebo likvidácie a požiadať stavebný úrad o jeho schválenie, ak neustanovujú osobitné predpisy inak.

Pokyn Ministerstva pre správu a privatizáciu národného majetku Slovenskej republiky a Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 15. decembra 1997 č. 1617/97-min na postup pri vyhodnocovaní záväzkov podniku z hľadiska ochrany životného prostredia v privatizačnom projekte predkladanom podnikom v rámci privatizácie

Pokyn sa vydal za účelom zjednotenia postupu pri vyhodnocovaní záväzkov podľa § 6a zákona č. 92/1991 Zb. o podmienkach prevodu majetku štátu na iné osoby v znení neskorších predpisov. Zákon v § 6a ustanovuje, že súčasťou privatizačného projektu predloženého po 29. februári 1992 musí byť vyhodnotenie záväzkov podniku z hľadiska ochrany životného prostredia (ďalej len vyhodnotenie) potvrdené príslušným orgánom štátnej správy pre životné prostredie.

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 279/2011 Z. z., ktorým sa vyhlasuje záväzná časť Vodného plánu Slovenska obsahujúca program opatrení na dosiahnutie environmentálnych cieľov

V predmetnom nariadení sa okrem iného uvádza: v bode 2.6 vypracovať rizikovú analýzu pre prioritné environmentálne záťažové uvedené v časti B Registra environmentálnych záťažových v súlade so Štátnym programom sanácie environmentálnych záťažových a zabezpečiť sanáciu prioritných EZ uvedených v časti B REZ, ktoré sa nachádzajú v útvaroch podzemných vôd so zlým chemickým stavom, v súlade so Štátnym programom sanácie environmentálnych záťažových. V bode 2.7 zabezpečiť prieskum a monitorovanie prioritných pravdepodobných environmentálnych záťažových časti A REZ a prieskum a monitorovanie ďalších prioritných environmentálnych záťažových časti B REZ, ktoré sa nachádzajú v útvaroch podzemných vôd so zlým chemickým stavom, v súlade so Štátnym programom sanácie environmentálnych záťažových. V bode 2.8 zabezpečiť sanáciu environmentálnych záťažových časti B REZ, ktoré sa nachádzajú v útvaroch podzemných vôd s dobrým chemickým stavom, odporúčaných na riešenie v celom plánovacom období do roku 2027 v súlade so Štátnym programom sanácie environmentálnych záťažových.

2.2.1 Strategické a koncepčné dokumenty prijaté v SR súvisiace s problematikou environmentálnych záťažových

Stratégia, zásady a priority štátnej environmentálnej politiky

V časti „Orientácia, zásady, priority a ciele stratégie štátnej environmentálnej politiky“ v bode 2 a 3 sa navrhuje:

2. Revitalizácia narušeného prostredia, najmä odstránenie silnej až extrémnej narušenosti prostredia, zdravotne nevyhovujúcich a ohrozených oblastí, zabránenie zvyšovania stupňa narušenosti iných oblastí.
3. Vytvorenie a uplatnenie revitalizačných programov a projektov extrémne narušených území a pre zhodnotenie environmentálnej únosnosti.

V časti „Sektor D – Rizikové faktory a jadrová bezpečnosť“ v bode 5 sa uvádza potreba zmenšenia množstva a druhov karcinogénnych, teratogénnych, mutagénnych a ďalších škodlivých látok v životnom prostredí s osobitným zreteľom na ich odstránenie, resp. zníženie na vopred stanovenú prípustnú mieru v potravinovom reťazci a vo vode.

V časti „Sektor F – Ochrana a racionálne využívanie horninového prostredia, pôdy a lesa“ v bode 8. Dekontaminácia najviac znehodnotených pôd; využívanie pôd poškodených imisiami (80 – 100 tis. ha) na nepotravinárske účely.

V bode 9. Znižovanie znečistenia pôdy a lesa na prípustnú mieru, minimalizácia chemizácie, zavedenie biotechnológie a alternatívneho spôsobu hospodárenia na poľnohospodárskej pôde; zmenšenie množstva a druhov karcinogénnych a ďalších škodlivých látok, predovšetkým v ochranných pásmach prírodných liečivých zdrojov a zdrojov minerálnych vôd stolových.

Operačný program Kvalita životného prostredia (2014 – 2020) a podpora riešenia Environmentálnych záťažových

*Uznesením vlády Slovenskej republiky č. 139 z 20. marca 2013 vláda SR schválila štruktúru operačných programov financovaných z Európskych štrukturálnych a investičných fondov (EŠaIF) na programové obdobie 2014 – 2020. Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky (MŽP SR) vypracovalo návrh *Operačného programu Kvalita životného prostredia* (OP KŽP), ktorý bol schválený na rokovaní vlády*

SR dňa **16. apríla 2014 uznesením vlády SR č. 175/2014** a **28. októbra 2014** bol schválený Európskou komisiou. V súlade s materiálom *Návrh štruktúry operačných programov pre viacročný finančný rámec Európskych štrukturálnych a investičných fondov na programové obdobie 2014 – 2020* je riadiacim orgánom operačného programu MŽP SR. Do implementačnej štruktúry OP KŽP sú v pozícii sprostredkovateľských orgánov pod riadiacim orgánom zapojené aj Ministerstvo vnútra Slovenskej republiky, Slovenská inovačná a energetická agentúra a Slovenská agentúra životného prostredia.

OP KŽP je programovým dokumentom národného charakteru, na základe ktorého bude poskytovaná pomoc z Európskych štrukturálnych a investičných fondov v programovom období 2014 – 2020 s globálnym cieľom podporiť udržateľné a efektívne využívanie prírodných zdrojov, zabezpečujúce ochranu životného prostredia, aktívnu adaptáciu na zmenu klímy a podporu energeticky efektívneho nízkouhlíkového hospodárstva.

Podpora aktivít v oblasti sanácie environmentálnych záťaží v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia je riešená v rámci Prioritnej osi 1: Udržateľné využívanie prírodných zdrojov prostredníctvom rozvoja environmentálnej infraštruktúry a spadá pod Investičnú prioritu 4 Prioritnej osi 1: 1.4 Prijatie opatrení na zlepšenie mestského prostredia, revitalizácie miest, oživenia a dekontaminácie opustených priemyselných areálov (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou), zníženie miery znečistenia ovzdušia a podpory opatrení na zníženie hluku. Špecifickým cieľom je zabezpečenie sanácie environmentálnych záťaží v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou).

Cieľom investičnej priority a financovania z prostriedkov Operačného programu Kvalita životného prostredia (OP KŽP) je **zvýšenie podielu sanovaných lokalít s evidovanými environmentálnymi záťažami**, ktoré predstavujú permanentné riziko negatívneho vplyvu na zdravie človeka a životné prostredie. Hlavným kritériom výberu lokality na sanáciu, evidovanú v Informačnom systéme environmentálnych záťaží, je jej **rizikovosť**, pričom prioritne riešené budú práve vysokorizikové lokality. Stanovenie hodnoty rizikivosti zohľadňuje okrem iných parametrov (napr. blízkosť ľudského obydľia, povrchového toku, zdrojov pitnej vody, prítomnosť chránených území) výsledky prieskumu environmentálnych záťaží, ktorých súčasťou je analýza rizika a návrh sanačných limitov.

Realizácia opatrení v oblasti environmentálnych záťaží sa okrem priemyselných areálov, železničných dep, vojenských areálov, resp. mestských oblastí, zameriava aj na lokality nezabezpečených skladov pesticídov, pohonných hmôt a iných chemických látok alebo nevyhovujúcich či čiernych skládok nebezpečných odpadov. Sanáciou environmentálnej záťaže dôjde najmä k odstráneniu/eliminovaniu prítomnej kontaminácie v podzemnej vode, horninovom prostredí alebo pôde. Na dosiahnutie stanoveného cieľa vo veľkej miere vplýva aj konkrétna právna úprava poskytovania štátnej pomoci na rekultiváciu znečistených plôch, rozsah oprávnených žiadateľov, oprávnených výdavkov a maximálna výška pomoci najmä v súlade s princípom „znečisťovateľ platí“ a skutočnosťou, že osobu, ktorá nie je znečisťovateľom, nie je možné prinútiť hradiť výdavky na sanáciu environmentálnej záťaže, ktorej pôvodca nie je známy.

Zabezpečenie týchto cieľov v oblasti sanácie environmentálnych záťaží, podporované prostredníctvom OP KŽP, bude napĺňané prostredníctvom dvoch nasledujúcich aktivít:

- A) prieskum, sanácia a monitorovanie environmentálnych záťaží v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou),
- B) zlepšenie informovanosti o problematike environmentálnych záťaží.

Ďalšie strategické a koncepcné dokumenty prijaté v SR vo vzťahu ku EZ:

- Národný realizačný plán Štokholmského dohovoru o perzistentných organických látkach (POPs),
- Národná stratégia trvalo udržateľného rozvoja,
- Program odpadového hospodárstva Slovenskej republiky na roky 2011 – 2015 (POH SR), v roku 2015 bol spracovaný návrh Programu odpadového hospodárstva SR na roky 2016 – 2020, ktorý obsahuje záväznú a smernú časť programu. Kapitola 5.6 smernej časti programu je venovaná územiám, ktoré sú kontaminované uzatvorenými skládkami.
- Program predchádzania vzniku odpadu Slovenskej republiky na roky 2014 – 2018,
- Vodný plán Slovenska,
- Akčný plán pre životné prostredie a zdravie obyvateľov Slovenskej republiky IV. (NEHAP IV.).

2.2.2 Legislatívne aspekty monitorovania environmentálnych záťaží

Systematický monitoring environmentálnych záťaží na Slovensku realizovaný v posledných rokoch na vybraných lokalitách napĺňa priority Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží 2010–2015 ako aj zameranie Operačného programu životné prostredie (operačný cieľ 4.4 Riešenie problematiky environmentálnych záťaží vrátane ich odstraňovania). V tejto podkapitole je zhrnutý súlad monitorovania environmentálnych záťaží realizovaného na Slovensku s legislatívnym rámcom EÚ a slovenskou legislatívou, ako aj nadväznosť monitorovania na národné strategické dokumenty v oblasti životného prostredia.

Pre monitoring environmentálnych záťaží sú kľúčové predovšetkým nasledovné dokumenty:

- Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva (Rámcová smernica o vode),
- Smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006, o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality,
- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu, ktorou sa mení a dopĺňa smernica 2004/35/ES.

Rámcová smernica o vode (ďalej len RSV) poskytuje legislatívny rámec pre komplexnú ochranu všetkých druhov vôd v rámci územia Európskej únie. Do kontextu komplexnej ochrany vôd spadá aj riešenie bodových zdrojov znečistenia (kontaminovaných lokalít, environmentálnych záťaží). Podľa čl. 1 RSV je jej cieľom okrem iného:

- zabrániť ďalšiemu zhoršovaniu stavu vôd,
- podporiť trvalo udržateľné využívanie vody založené na dlhodobej ochrane využiteľných vodných zdrojov,
- znižovať vypúšťanie a úniky prioritných látok a postupné ukončenie vypúšťania a únikov prioritných nebezpečných látok,
- zabezpečiť postupné znižovanie znečistenia podzemnej vody a zabrániť ich ďalšiemu znečisťovaniu.

Čl. 4 RSV ustanovuje pre podzemné vody nasledovné environmentálne ciele:

- zaviesť potrebné opatrenia na zabránenie alebo obmedzenie vstupu znečisťujúcich látok do podzemnej vody a zabrániť zhoršeniu stavu všetkých útvarov podzemnej vody,
- chrániť, zlepšovať a obnovovať všetky útvary podzemnej vody, zabezpečiť rovnováhu medzi odberom a dopĺňaním podzemnej vody za účelom dosiahnutia dobrého stavu podzemných vôd najneskôr do roku 2015 (okrem opodstatnených výnimiek),
- uskutočniť potrebné opatrenia na zvrátenie akéhokoľvek významného a trvalo vzostupného trendu koncentrácie akejkoľvek znečisťujúcej látky, ktorý je spôsobený ľudskou činnosťou, za účelom postupného zníženia znečistenia podzemnej vody.

Monitorovanie environmentálnych záťaží v podmienkach členských štátov EÚ je v súlade so **Spoločnou implementačnou stratégiou** pre Rámcovú smernicu o vodách, najmä Pokynom č. 17 na zabránenie alebo obmedzenie priamych a nepriamych vstupov, Pokynom č. 7 o monitorovaní a Pokynom č. 15 o monitorovaní podzemných vôd. Podľa stratégie je proces monitorovania rozdelený na viaceré základné činnosti: spracovanie dostupných archívnych informácií, zostavenie situačných modelov lokalít, návrh programu monitorovania, realizácia monitoringu (odbery vzoriek, terénne merania a laboratórne práce) a vyhodnocovanie výsledkov. V dokumentoch spoločnej implementačnej stratégie je pozornosť venovaná návrhom realizácie všetkých uvedených činností.

Implementácia **smernice 2006/118/ES (tzv. Dcérska smernica)** úzko súvisí s RSV. Dcérska smernica stanovuje osobitné opatrenia na účely prevencie a regulácie znečisťovania podzemných vôd. Táto smernica tiež dopĺňa ustanovenia na zabránenie alebo obmedzenie vstupov znečisťujúcich látok do podzemných vôd už obsiahnuté v RSV a má za cieľ zabrániť zhoršeniu stavu všetkých útvarov podzemných vôd.

Podľa článku 5 (Identifikácia významných a trvalo vzostupných trendov a definovanie počiatočných bodov zvrátenia trendov), ak je potrebné zhodnotiť vplyv existujúcich kontaminačných mrakov v útvaroch podzemných vôd (najmä mrakov, ktoré sú spôsobené bodovými zdrojmi znečistenia a kontaminovanou zemínou), členské štáty vykonajú dodatočné hodnotenia trendov vzhľadom na identifikované znečisťujúce látky s cieľom overiť, či sa mraky z kontaminovaných miest nešíria, nezhoršujú chemický stav útvaru alebo skupiny útvarov podzemných vôd a či nepredstavujú riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie. Výsledky týchto hodnotení je potrebné zhrnúť v plánoch manažmentu povodia, ktoré sa predkladajú v súlade s článkom 13 RSV.

Podľa článku 6 členské štáty zabezpečia program opatrení s cieľom zabrániť alebo obmedziť vstup znečisťujúcich látok do podzemných vôd. Pri identifikácii znečisťujúcich látok berú členské štáty do úvahy najmä nebezpečné látky, ktoré patria medzi druhy alebo skupiny znečisťujúcich látok uvedené v prílohe VIII RSV. Zabrániť vstupu znečisťujúcej látky do podzemných vôd sa rozumie prijať všetky opatrenia považované za potrebné a primerané, aby sa zabránilo vstupu nebezpečných látok do podzemných vôd a aby nedošlo k významnému zvýšeniu ich koncentrácie v podzemných vodách. Pre znečisťujúce látky uvedené v prílohe VIII RSV, ktoré sa nepovažujú za nebezpečné, členské štáty prijímú všetky opatrenia potrebné na obmedzenie ich vstupu do podzemných vôd, aby sa zabezpečilo, že takéto vstupy nespôsobia zhoršenie alebo významný a trvalo vzostupný trend obsahu znečisťujúcich látok v podzemných vodách.

3. PRIESKUM ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

3.1 Geologický výskum a prieskum

Podmienky projektovania, vykonávania, vyhodnocovania a kontroly geologických prác určuje zákon č. 569/2007 Z. z. z 25. októbra 2007 **o geologických prácach (geologický zákon)**. Tento bol novelizovaný zákonom č. 311/2013 Z. z. z 11. septembra 2013, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov a ktorým sa menia a dopĺňajú niektoré zákony. Tieto zákony dopĺňuje a upravuje ich podrobnosti vyhláška č. 22/2015 Z. z. Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 20. januára 2015, ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška č. 51/2008 Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 21. januára 2008, ktorou sa vykonáva geologický zákon.

Podľa § 2 zákona č. 569/2007 Z. z. sa za **geologické práce** považuje geologický výskum a geologický prieskum. **Geologický výskum** sa člení na základný a regionálny geologický výskum. **Základný geologický výskum** je výskum, ktorým sa skúma, hodnotí a zobrazuje zloženie, vývoj a stavba zemskej kôry na území štátu a zákonitosti ich zmien. Základný geologický výskum zahŕňa súbor tektonických, štruktúrnych, sedimentologických, paleontologických, petrologických, mineralogických, environmentálnych a ďalších geologických metód, terénnych a laboratórnych prác, ktorými sa skúma, hodnotí a zobrazuje geologický vývoj zemskej kôry a jej zákonitosti. **Regionálny geologický výskum** je výskum, ktorým sa skúmajú a spresňujú vo vybraných častiach územia štátu poznatky o zložení, vývoji a stavbe zemskej kôry a o zákonitostiach ich zmien a na základe týchto poznatkov sa zostavujú tematické a účelové geologické mapy. Regionálny geologický výskum zahŕňa súbor geologických metód a prác, ktorými sa spresňujú poznatky o zložení a zákonitostiach vývoja geologickej stavby zemskej kôry vo vybraných územiach, hodnotia sa hydrogeologické, inžiniersko-geologické a geotermálne pomery záujmového územia na všeobecné využitie a skúma sa prírodné horninové prostredie z hľadiska geologických činiteľov, ktoré ovplyvňujú životné prostredie, vrátane vplyvov ľudskej činnosti na tieto činitele. V rámci tohto výskumu sa tiež odhadujú prognózne zdroje nerastov a množstvá podzemných vôd.

Geologický prieskum sa člení na ložiskový geologický prieskum, hydrogeologický prieskum, inžiniersko-geologický prieskum, geologický prieskum životného prostredia, a vypracovanie geologickej štúdie a odborného geologického posudku. **Geologický prieskum životného prostredia sa ďalej člení na nasledujúce etapy:**

1. orientačný geologický prieskum životného prostredia,
2. podrobný geologický prieskum životného prostredia,
3. doplnkový geologický prieskum životného prostredia.

Podľa § 3 písmeno d) **geologický prieskum životného prostredia** je prieskum, ktorým sa zisťujú a overujú geologické činitele ovplyvňujúce toto prostredie vrátane zisťovania antropogénneho znečistenia v horninovom prostredí, návrhu sanačných opatrení, zisťovania a overovania geologických podmienok na zriaďovanie a prevádzku úložísk rádioaktívnych a iných odpadov v podzemných priestoroch a návrhu opatrení na odstránenie kontaminácie a jej príčin alebo zníženia jej negatívnych vplyvov na životné prostredie.

Geologickým prieskumom životného prostredia sa

- a) zisťujú a overujú geologické činitele, ktoré toto prostredie ovplyvňujú pozitívne alebo negatívne, vrátane vplyvov, ktoré vznikajú ľudskou činnosťou,
- b) sleduje rovnováha medzi využívaním a ochranou životného prostredia a získavajú geologické podklady na návrh sanačných opatrení,
- c) zisťujú a overujú geologické podmienky na zriaďovanie a prevádzku úložísk rádioaktívnych, nebezpečných a iných odpadov v podzemných priestoroch,
- d) navrhujú opatrenia na odstránenie kontaminácie a jej príčin alebo zníženie jej negatívnych vplyvov na životné prostredie.

Pri skúmaní životného prostredia sa zisťujú a overujú geologické, inžinierskogeologické, hydrogeologické a geochemické pomery s prihliadnutím na zistené geologické činitele a stupeň kontaminácie geologického prostredia a navrhujú sa optimálne postupy na zmiernenie alebo zamedzenie ich negatívnych vplyvov na toto prostredie.

Pri rozdelení geologického prieskumu životného prostredia na etapy sa

- a) v orientačnom prieskume zisťujú geologické činitele nepriaznivo ovplyvňujúce životné prostredie, orientačne hodnotia geologické, geochemické, inžinierskogeologické a hydrogeologické pomery a zisťujú vhodné horninové štruktúry a overujú podzemné priestory vhodné pre úložiská rádioaktívnych a iných odpadov,
- b) v podrobnom prieskume overujú zistené geologické činitele, podrobne sa skúma ich vplyv na životné prostredie a spracúvajú sa geologické podklady na optimálne postupy na zmiernenie alebo zamedzenie ich vplyvov na životné prostredie pri následných činnostiach, spracúvajú sa geologické podklady na zriaďovanie a prevádzku úložísk rádioaktívnych a iných odpadov, ako aj opatrenia na ochranu geologického prostredia pred znečistením,
- c) v doplnkovom prieskume sledujú a spresňujú vplyvy geologických činiteľov na životné prostredie pri rôznych činnostiach v území.

Za **geologické práce**, ak súvisia s geologickým výskumom alebo prieskumom, sa podľa tohto zákona považujú tieto práce:

- a) geofyzikálne práce a geochemické práce,
- b) technologické práce, laboratórne práce, terénne meračské práce a technické práce, najmä vrtné práce, podzemné práce a zemné práce, výstavba a prevádzkovanie dočasných merných objektov, zatláčacích a pozorovacích staníc, skúšobných zariadení, zriaďovanie dočasných pracovísk a prístupových ciest k nim (pri tomto bode sa nevyžaduje odborná spôsobilosť na vykonávanie geologických prác, ale zhotoviteľ geologických prác musí mať najmenej tri roky odbornej praxe).

Za geologické práce, ktoré súvisia s geologickým výskumom alebo prieskumom, sa podľa tohto zákona považujú aj tieto práce:

- a) **monitorovanie geologických faktorov životného prostredia** (monitorovanie geologických faktorov životného prostredia je systematické, priestorové a hodnotové definovanie určených charakteristík jednotlivých zložiek životného prostredia. Slúži na objektívne poznanie charakteristík geologického prostredia a hodnotenie jeho zmien v sledovanom priestore),
- b) **sanačné práce** (sanačné práce sú špeciálne technologické postupy zamerané na odstránenie, zníženie alebo izolovanie znečistenia alebo nestability geologického prostredia. Sanačnými prácami sa odstraňujú škodlivé látky zo znečistenej podzemnej vody a povrchovej vody alebo zo znečisteného horninového prostredia alebo sa odstraňujú a znižujú dopady nestabilit).

Geologické práce je oprávnený vykonávať zhotoviteľ geologických prác, a to

- a) fyzická osoba – podnikateľ a právnická osoba, ktorá má geologické oprávnenie,
- b) Štátny geologický ústav Dionýza Štúra zriadený Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky (ďalej „ministerstvo“) na výkon štátnej geologickej služby,
- c) Slovenská akadémia vied, vysoké školy, stredné odborné školy, múzeá a organizácia zriadená ministerstvom na správu jaskýň, ak vykonávajú geologické práce pri plnení svojich vedeckých úloh, výskumných úloh alebo pedagogických úloh,
- d) fyzická osoba – podnikateľ a právnická osoba pri dobývaní ložísk vyhradených nerastov.

Na výkon geologických prác sa vyžaduje odborná spôsobilosť priznaná na geologické práce. **Odborná spôsobilosť** sa priznáva na:

- a) geologický výskum,
- b) ložiskový geologický prieskum,
- c) hydrogeologický prieskum,
- d) inžinierskogeologický prieskum,
- e) geologický prieskum životného prostredia,
- f) geochemické práce,
- g) geofyzikálne práce.

Odbornú spôsobilosť na vykonávanie geologických prác (ďalej „odborná spôsobilosť“) musí mať fyzická osoba, ktorá

- a) je zhotoviteľom geologických prác alebo jeho zástupcom,
- b) je zástupcom právnickej osoby, ktorá je zhotoviteľom geologických prác,
- c) riadi, koordinuje a rieši geologickú úlohu (ďalej „zodpovedný riešiteľ geologickej úlohy“).

Odbornú spôsobilosť overuje ministerstvo skúškou. Odborná spôsobilosť sa osvedčuje vydaním preukazu o odbornej spôsobilosti a overuje sa každých päť rokov. Vydaním preukazu o odbornej spôsobilosti vzniká odborne spôsobilej osobe právo používať okrúhlu pečiatku so štátnym znakom. Za zodpovedného riešiteľa geologickej úlohy, za zástupcu fyzickej osoby-podnikateľa alebo za zástupcu právnickej osoby možno ustanoviť len osobu s vysokoškolským vzdelaním druhého stupňa v príslušnom odbore, ktorá má najmenej tri roky odbornej praxe v príslušnom odbore; také vzdelanie a takú odbornú prax musí mať aj fyzická osoba-podnikateľ, ktorá je zhotoviteľom geologických prác a nemá ustanoveného zástupcu. Odborne spôsobilá osoba je povinná sa opätovne podrobiť skúške, ak dôjde k podstatným zmenám všeobecne záväzných právnych predpisov v oblasti geológie.

Pri uznávaní dokladov o odbornej kvalifikácii občanov členských štátov Európskej únie okrem Slovenskej republiky alebo štátov, ktoré sú zmluvnou stranou dohody o Európskom hospodárskom priestore (ďalej „členský štát“) sa postupuje podľa osobitného predpisu. Osvedčenie o odbornej spôsobilosti sa nevyžaduje od fyzickej osoby, ktorá má trvalý pobyt v členskom štáte a na území Slovenskej republiky bude dočasne alebo príležitostne vykonávať geologické práce a preukáže, že

- a) je občanom členského štátu a
- b) je oprávnená vykonávať geologické práce podľa právnych predpisov iného členského štátu.

Zahraničný poskytovateľ môže na území Slovenskej republiky dočasne a príležitostne vykonávať geologické práce bez geologického oprávnenia, ak spĺňa podmienky na vykonávanie geologických prác podľa práva iného členského štátu Európskej únie,

v ktorom je usadený, alebo podľa práva štátu, ktorý je zmluvnou stranou Dohody o Európskom hospodárskom priestore.

Za dočasné alebo príležitostné vykonávanie geologických prác sa považuje vykonávanie týchto prác, ktoré trvajú maximálne šesť mesiacov v dvanásťmesačnom období alebo počet vykonaných geologických úloh nepresiahne tri geologické úlohy.

Geologická úloha je vecné, miestne a časové vymedzenie okruhu otázok vyjadrujúcich hospodársky, vedecký alebo technický cieľ úlohy, ktorá sa má projektovať a riešiť geologickými prácami a vyhodnotiť v záverečnej správe geologickej úlohy. Geologickú úlohu určuje ten, kto financuje geologické práce (ďalej „objednávateľ“). Na určenie a realizáciu určitej geologickej úlohy sa môžu objednávateľa združiť. Na geologickú úlohu vypracúva zhotoviteľ geologických prác projekt geologickej úlohy. Projekt geologickej úlohy vyjadruje cieľ geologickej úlohy, navrhuje a odôvodňuje vybrané druhy geologických prác na riešenie geologickej úlohy a určuje metodický a technický postup ich odborného a bezpečného vykonávania.

Pri **projektovaní geologickej úlohy** sa zisťuje, či sa vykonávanie geologických prác bude týkať záujmov chránených osobitnými predpismi, a navrhujú sa opatrenia na ochranu týchto záujmov. Projekt geologickej úlohy schvaľuje objednávateľ. Vykonávanie geologických prác ohlasuje zhotoviteľ geologických prác právnickej osobe poverenej ministerstvom najneskôr v deň začatia riešenia geologickej úlohy.

Projekt obsahuje tieto náležitosti:

- a) názov geologickej úlohy,
- b) dátum vyhotovenia,
- c) vymedzenie geologických prác,
- d) etapu geologického prieskumu,
- e) názov objednávateľa a zhotoviteľa geologických prác a podpis štatutárneho orgánu zhotoviteľa geologických prác alebo ním splnomocneného zástupcu a zodpovedného riešiteľa geologickej úlohy,
- f) názov a kód katastrálneho územia, názov a číselný kód okresu, prípadne iné miestopisné určenie skúmaného územia alebo skúmaného objektu,
- g) cieľ geologickej úlohy uvádzajúci okruh otázok, ktoré treba riešiť s prihliadnutím na budúce hospodárske, technické, prípadne vedecké využitie ich výsledkov,
- h) odkaz na súvisiace geologické úlohy, prípadne na predchádzajúcu etapu geologického prieskumu, ak sa uskutočnila.

Zhotoviteľ geologických prác začne **riešiť geologickú úlohu** po schválení projektu geologickej úlohy. Pred schválením projektu geologickej úlohy možno začať geologickú úlohu riešiť len výnimočne. Zhotoviteľ geologických prác rieši geologickú úlohu v súlade so schváleným projektom geologickej úlohy tak, aby sa čo najskôr a efektívne dosiahol jej cieľ. Riešenie geologickej úlohy riadi zodpovedný riešiteľ geologickej úlohy. Ak pri riešení geologickej úlohy zhotoviteľ geologických prác zistí, že je potrebné voliť zásadne iný metodický alebo technický postup alebo vykonať podstatne väčší rozsah geologických prác, ako obsahuje projekt geologickej úlohy, je povinný navrhnúť zmenu projektu geologickej úlohy. Do schválenia zmeny projektu geologickej úlohy môže v riešení pokračovať geologickými prácami, na ktoré sa vzťahuje navrhovaná zmena projektu geologickej úlohy, len v rozsahu a za podmienok určených objednávateľom. Zhotoviteľ geologických prác navrhne zmenu projektu geologickej úlohy, prípadne zastavenie geologických prác aj vtedy, ak zistí, že cieľ geologickej úlohy nemožno

dosiahnuť najmä z dôvodu, že geologické pomery sa podstatne líšia od predpokladov v schválenom projekte geologickej úlohy. Zmenu projektu geologickej úlohy schvaľuje objednávatel'.

Zhotoviteľ geologických prác je povinný pri riešení geologickej úlohy viesť, dopĺňať a uchovávať **geologickú dokumentáciu**, a to písomnú, grafickú a hmotnú dokumentáciu o zistených skutočnostiach a javoch v geologických dielach a geologických objektoch a údaje o výsledkoch ich rozborov a skúšok vrátane vyhodnotenia. Geologickú dokumentáciu treba uchovávať spôsobom zabezpečujúcim jej ochranu pred poškodením, zničením alebo zneužitím. Písomnú a grafickú geologickú dokumentáciu treba uchovávať tri roky od odovzdania záverečnej správy geologickej úlohy (ďalej „záverečná správa“) objednávatel'ovi, ak v schválenom projekte geologickej úlohy nie je určená dlhšia lehota. Hmotnú geologickú dokumentáciu treba uchovávať do prevzatia záverečnej správy. Zhotoviteľ geologických prác je povinný odovzdať geologickú dokumentáciu objednávatel'ovi súčasne s odovzdaním záverečnej správy, ak sa nedohodol s objednávatel'om inak.

Zhotoviteľ geologických prác je povinný **vyhodnotiť geologickú úlohu v záverečnej správe** a odovzdať ju objednávatel'ovi. Záverečná správa obsahuje:

- a) zhodnotenie použitých geologických prác v porovnaní s projektom geologickej úlohy,
- b) dosiahnuté výsledky z hľadiska cieľa geologickej úlohy,
- c) nové geologické poznatky vrátane tých, ktoré priamo nesúvisia s jej cieľom, najmä o geologickej stavbe zemskej kôry, o nerastoch, o výskyte podzemných vôd vrátane termálnych vôd a minerálnych vôd,
- d) údaje o stave geologických diel a geologických objektov vrátane ich zabezpečenia, návrh na ich iné využitie alebo na likvidáciu a údaje o spôsobených škodách a ich náhrade,
- e) údaje o vynaložených nákladoch na riešenie geologickej úlohy vrátane nákladov na projekt geologickej úlohy a záverečnú správu, ak ide o geologickú úlohu financovanú zo štátneho rozpočtu alebo z iných verejných prostriedkov.

Záverečnú správu geologickej úlohy financovanej zo štátneho rozpočtu alebo z iných verejných prostriedkov posudzuje a schvaľuje orgán štátnej správy, ktorému boli zverené prostriedky štátneho rozpočtu alebo iné verejné prostriedky na geologické práce, do šiestich mesiacov od jej predloženia. Prevzatie záverečnej správy od zhotoviteľa geologických prác potvrdí objednávatel' písomne. Zhotoviteľ geologických prác, ktorý riešil geologickú úlohu a vyhodnotil ju v záverečnej správe, zodpovedá za kvalitu jej riešenia a úplnosť vyhodnotenia.

3.2 Geologický prieskum environmentálnych záŤaží

Geologický prieskum environmentálnych záŤaží zodpovedá podmienkam geologického prieskumu životného prostredia. Základnou podmienkou pre správne vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia je kvalitné vykonanie, vyhodnotenie a správna interpretácia výsledkov geologického prieskumu životného prostredia zameraného na zistenie a overenie znečistenia spôsobeného činnosťou človeka v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde. Požiadavky na rozsah prieskumných prác a analytických prác sú uvedené v Prílohe č. 11 k smernici MŽP SR z 28. januára 2015 č. 1/2015-7.

Pre spracovanie analýzy rizika znečisteného územia **je potrebné realizovať geologický prieskum životného prostredia v etape podrobného prieskumu** (tab. 4). Podrobný prieskum musí zahŕňať všetky práce, ktoré sú potrebné pre detailný popis lokality z hľadiska ohraničenia znečistenia a jej šírenia. Je zameraný na detailnú charakteristiku znečistenia (kvantitatívne a kvalitatívne parametre všetkých znečisťujúcich látok, vývoj v priestore a v čase a zmeny koncentrácie znečistenia vrátane atenuačných pochodov) a úplnú interpretáciu zistených dát.

Tab. 4: Vzťah etáp prieskumu EZ a etáp geologického prieskumu životného prostredia

Etapa geologického prieskumu životného prostredia podľa zákona č. 569/2007 Z. z. (§ 2, odsek 3d)	Etapa prieskumu environmentálnych záťaží
Orientačný geologický prieskum životného prostredia	Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže
Podrobný geologický prieskum životného prostredia	Prieskum environmentálnej záťaže v etape podrobnej
Doplnkový geologický prieskum životného prostredia	Prieskum environmentálnej záťaže v etape doplnkovej

Cieľom **prieskumu pravdepodobnej environmentálnej záťaže** je

- potvrdenie alebo vylúčenie znečistenia podzemnej vody, pôdy a horninového prostredia vzhľadom na kritériá znečistenia podľa § 2 ods. 1 zákona,
- overenie lokálnych požadovných hodnôt,
- identifikovanie znečisťujúcich látok (kontaminantov) v hodnotených zložkách prírodného prostredia,
- stanovenie stupňa znečistenia porovnaním obsahov kontaminantov s kritériami znečistenia a lokálnymi požadovnými hodnotami. (Schwarz et al. 2008).

Prieskum environmentálnej záťaže musí presne vymedziť znečistenie v priestore vrátane hĺbkového ohraničenia a musí poskytnúť informáciu o existencii alebo neprítomnosti voľnej fázy znečisťujúcej látky, t. j. :

- detailne priestorovo zmapovať znečistenie v skúmanom území, vrátane hĺbkového rozsahu,
- stanoviť priestorový rozsah znečistenia zemín v skúmanom území v pásme prevzdušenia a v pásme nasýtenia,
- stanoviť plošný rozsah znečistenia podzemných vôd v skúmanom území,
- detailne popísať výskyt voľnej fázy znečisťujúcej látky,
- definovať požadové hodnoty pre podzemné vody a zeminy,
- stanoviť ekotoxickosť znečistených zemín a vôd,
- overiť ohraničenie – okraje kontaminačného mraku,
- štatisticky vyhodnotiť koncentrácie znečisťujúcich látok v horninovom prostredí (podklad pre materiálovú bilanciu),
- overiť fyzikálno-chemické parametre horninového prostredia (zrornosť, vlhkosť, priepustnosť, koeficient filtrácie, transmisivitu, disperzivitú, anizotropiu, celkovú a efektívnu pórovitosť, obsah organického uhlíka vo frakcii) dôležité pre migráciu znečisťujúcich látok,
- vždy verifikovať rozkvyv hladín podzemnej vody a smer prúdenia podzemnej vody, vypracovať mapu izolínií maximálnych a minimálnych stavov hladín podzemných vôd zistených počas priebehu geologických prác, v prípade, že geologický prieskum trvá kratšie ako 1 hydrologický rok, použijú sa aj iné informačné zdroje (napr. údaje z SHMÚ z obdobia minimálne 3 hydrologických rokov),

- popísať postup a metodiku odberu vzoriek zemín a vôd vzhľadom na cieľ geologickej úlohy,
- popísať obmedzenia a neistoty – popis všetkých chýbajúcich dát a výsledkov, popis neistôt pre zvolenú prieskumnú metódu, príp. analytickú metódu a mieru znalostí o znečistení lokality, o prúdení podzemnej vody (zamerať sa na správne určenie referenčného miesta alebo miest), príp. ďalších otvorených problémoch.

Zvýšenú pozornosť je potrebné venovať

- stanoveniu koeficienta filtrácie (pre pásмо nasýtenia sa stanovuje na základe výsledkov z čerpacích skúšok, pre pásмо prevzdušnenia sa stanovuje z laboratórnych skúšok, ak to nie je možné tak z kriviek zrnitosti),
- stanoveniu anizotropie zvodnenej vrstvy a jej vplyvu na smer šírenia sa znečistenia; alternatívou určenia vplyvu anizotropie na smer šírenia sa znečistenia je vyhodnotenie koncentrácií znečisťujúcej látky v podzemnej vode viacerými vrtmi situovanými pod zdrojom znečistenia / znečisťovania,
- stanoveniu vertikálneho prúdenia podzemnej vody vo vrtoch (pri hrúbke zvodnenej vrstvy viac ako 10 m),
- stanoveniu frakcie organického uhlíka (f_{OC}), ktorá sa stanovuje ako percentuálny podiel / 100 osobitne pre pásмо prevzdušnenia a pre pásмо nasýtenia. Vzorky pre stanovenie f_{OC} musia byť odoberané zo zemín, ktoré nie sú znečistené.

3.3 Charakteristika horninového prostredia a znečistenia vo vzťahu k prieskumu environmentálnych záťaží

Pri charakteristike horninového prostredia a prípadného znečistenia sa v rámci geologického prieskumu životného prostredia uplatňujú najmä geologické, inžinierskogeologické, hydrogeologické, geofyzikálne a geochemické metódy získavania potrebných údajov. V záujme získania relevantných a dostatočne podrobných podkladových údajov sa tieto metódy väčšinou prekrývajú a kombinujú.

Preto je uvedené rozdelenie potrebné chápať ako účelové, so zreteľom na zvýšenie prehľadnosti. Údaje získané geologickým prieskumom bývajú dopĺňané aj ďalšími informáciami, najmä klimatickými, hydrologickými, pedologickými, geomorfologickými, ekologickými, atď. Výsledkom a cieľom uplatnenia uvedených prieskumných metód je dostatočné charakterizovanie horninového prostredia, ako aj znečistenia v sanovanej oblasti. Medzi základné informácie potrebné k riešeniu sanácie znečisteného prostredia môžeme zaradiť najmä údaje o:

- charaktere a vlastnostiach horninového prostredia, podrobnejšie o:
 - litológii a petrografii:
 - petrografická a litologická charakteristika jednotlivých vrstiev,
 - geometrické a priestorové vlastnosti vrstiev – hrúbka, sklon, homogenita, vykliňovanie, atď.
 - minerálne zloženie vrstiev,
 - tektonických pomerov územia (priebeh tektonických porúch a zlomov a iné),
 - hydrogeologických a hydraulických vlastnostiach:
 - rozloženie izolátorov a kolektorov,
 - hladina podzemnej vody (voľná, napätá), resp. jej kolísanie,
 - smer a rýchlosť prúdenia podzemnej vody,

- hydraulické charakteristiky kolektorov a izolátorov vrátane poznania hydraulických okrajových podmienok (priepustnosť – koeficient prietočnosti a koeficient filtrácie, pórovitosť, hydraulický gradient, atď.),
- zrážkovo-odtokové pomery (najmä zrážky, výpar, efektívne zrážky, povrchový odtok, atď.),
- inžinierskogeologických vlastnostiach:
 - pevnostno-deformačné vlastnosti, konzistencia a plasticita, uľahnutosť/hutnosť, zrnitosťné zloženie zemín a sedimentov,
- geochemických vlastnostiach:
 - chemické zloženie jednotlivých vrstiev horninového prostredia,
 - chemické zloženie prírodných vôd (najmä podzemnej, ale aj povrchovej, resp. zrážkovej),
 - chemické zloženie ostatných zložiek životného prostredia (dnové, resp. riečne sedimenty, pôda a pôdny vzduch, biosféra, atď.),
 - vlastnosti horninového prostredia vplývajúce na mobilitu znečistenia (sorpčné a ionovýmienné vlastnosti, pH, redox podmienky, obsah a vlastnosti organických látok, obsah a vlastnosti ílových minerálov, atď.),
 - relevantné pozad'ové hodnoty znečisťujúcich látok,
- charaktere a vlastnostiach znečisťujúcej látky (látok):
 - kvalitatívna analýza znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia a pásme nasýtenia (preukázanie koncentrácií nad zvolené kritériá, resp. limitné hodnoty),
 - priestorová distribúcia a množstvo znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia a v pásme nasýtenia (kvantifikácia množstva znečisťujúcej látky v prostredí),
 - vlastnosti znečisťujúcich látok vplývajúce na ich transport, mobilitu, resp. degradačné vlastnosti (sorpčné vlastnosti, biodegradačné vlastnosti, polčas rozpadu, forma výskytu, tvorba komplexov, stabilita vzhľadom na pH a Eh podmienky, rozpustnosť, prchavosť, perzistencia, merná hmotnosť, rozdeľovacie koeficienty, atď.),
 - vlastnosti znečisťujúcich látok vplývajúce na ich nebezpečnosť vzhľadom k príjemcovi rizika zo znečistenia (ekotoxicita a toxicita, karcinogenita, bioprístupnosť, bioakumulácia, vznik toxických reakčných alebo degradačných produktov, atď.),
- charaktere potenciálnych zdrojov znečistenia (predstavuje dôležitú doplnkovú informáciu pre realizáciu a vyhodnotenie prieskumu):
 - charakter činnosti spôsobujúcej znečistenie,
 - forma a fyzikálno-chemická charakteristika média, resp. materiálu spôsobujúceho znečistenie (analýza haldového materiálu, resp. jeho výluhu).

3.4 Metódy prieskumu environmentálnych záťaží

Geologické metódy

Geologické pomery charakterizuje geologická stavba územia, jej vývoj, litológia, stratigrafia, a pod. Hlavným spôsobom získavania prehľadných informácií o celkovej geologickej stavbe územia je štúdium archívnych údajov. Základné informácie o geologickej stavbe hodnoteného územia sú dostupné na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra (www.geology.sk), kde je v mierke 1 : 50 000 v digitálnej forme dostupná

spojená základná geologická mapa Slovenska. Ďalej je možné využiť aj iné publikované informácie (napr. Atlas krajiny SR 2002 on-line na www.enviroportal.sk; individuálne geologické mapy regiónov v mierke 1 : 50 000, ktoré vznikli v rámci rozsiahleho projektu regionálneho geologického výskumu Slovenska na ŠGÚDŠ spolu s príslušnými vysvetlivkami).

Uvedené základné informácie je spravidla potrebné doplniť o podrobnejšie údaje získané lokálnym prieskumom. Pri prieskume sa využívajú postupy geologického mapovania, doplnené o prieskumné vrty (ako aj sondy, šachtice, ryhy), geofyzikálne metódy, chemické analýzy, atď. Vrty a ďalšie prieskumné diela sa často využívajú aj pri inžinierskogeologickom a hydrogeologickom prieskume.

K základným geologickým metódam možno zaradiť (v užšom zmysle) aj petrologické, litologické a mineralogické metódy a postupy. Výsledkom petrologického, litologického a mineralogického výskumu je charakteristika horninového prostredia, zameraná na opis horniny, stanovenie jej relevantných vlastností a priestorového rozšírenia. Využívané sú petrograficko-mineralogické postupy, ako je napr. petrografická a mineralogická analýza (mikroskopia, rtg. difrakčná analýza, makroskopický opis a klasifikácia hornín, atď.).

Inžinierskogeologické metódy

Inžiniersko-geologické pomery územia pozostávajú z regionálnej klasifikácie územia (rajonizácie) a jej stručnej charakteristiky. Sú dostupné napríklad v Atlase inžinierskogeologických máp SSR, 1989 (Matula et al. 1989). Charakteristika geologických pomerov je základom na hodnotenie územia z pohľadu inžinierskej geológie. Inžinierskogeologické rajóny sú vyčlenené na základe genézy a litologickej povahy hornín. Hrašna a Klukanová (Atlas krajiny SR 2002) v rámci inžinierskogeologickej rajonizácie rozdelili rajóny do troch kategórií:

- rajóny predkvartérnych hornín,
- rajóny kvartérnych hornín,
- kombinované rajóny.

Inžinierskogeologické údaje je možné získavať na základe vizuálnej obhliadky, laboratórneho a terénneho prieskumu (vrátane odberu vzoriek). Inžinierskogeologický prieskum má poskytovať ďalšie doplňujúce informácie o vlastnostiach horninového prostredia a ich identifikáciu – pomenovanie, pričom dôraz sa kladie na ich geotechnické a inžinierskogeologické využitie. Jednotlivé vrstvy je potrebné charakterizovať najmä nasledujúcimi vlastnosťami: pórovitosť, priepustnosť, zrnitosť, najmä obsah ílovitých častíc, obsah ílových minerálov v jemnozrnných zeminách, obsah organickej zložky, uľahnutosť / hutnosť hrubozrnných zemín.

Podľa pevnosti štruktúrnych väzieb medzi časticami sa horniny z inžinierskogeologického hľadiska delia na skalné horniny a zeminy. Prechodné typy medzi skalnými horninami a zeminami možno označiť ako poloskalné horniny. Pre každú z uvedených skupín sa používa rozdielna klasifikácia vychádzajúca z rozdielnych laboratórnych skúšok, postupov a klasifikačných charakteristík. Veľká časť vyššie uvedených vlastností horninového prostredia sa získava využitím postupov definovaných príslušnými normami. Napríklad identifikáciu – pomenovanie a opis skalných hornín obsahuje norma STN EN ISO 14 689-1; pomenovanie a opis zemín obsahuje norma STN EN ISO 14 688-1; názvy najrozšírejších horninových typov sa uvádzajú v norme STN EN ISO 14 689-1.

Vedecké geologické klasifikačné schémy skalných hornín a názvoslovie sa uvádzajú aj v norme STN EN 12670. Geotechnický prieskum a skúšanie zemín a skalných hornín, súčasťou ktorého je inžinierskogeologický prieskum, sú uvedené v norme STN EN 1997-2. Klasifikácia zemín a skalných hornín je obsiahnutá v STN 72 1001, ktorá je v súlade s medzinárodnou a európskou normou STN EN ISO 14 688-2. Zeminy sa rozdeľujú na základe prevládajúcej frakcie (veľkosti častíc) a obsahu jemnozrnnej zložky.

Ako doplnujúce údaje sa uvádzajú informácie, ktoré môžu významne ovplyvniť geotechnické vlastnosti, ako napr. minerálne zloženie, obsah organických látok, obsah uhličitanov, prítomnosť konkrécií a pod. Minerálne zloženie sa spravidla určuje laboratórnymi metódami a môžu sa použiť aj korelačné vzťahy (napr. Skemptonov diagram na hodnotenie aktivity ílových minerálov a pod.), pričom je potrebné uviesť použitú metódu. Pri kamenitých a balvanitých zeminách sa opisuje hlavne petrografické zloženie zŕn, pri piesčitých zeminách sa udáva predovšetkým prítomnosť kremenných zŕn, tmavých minerálov a slúd. Pri jemnozrných zeminách sa hodnotí predovšetkým druh ílových minerálov.

Okrem vizuálnej prehliadky sa môžu na klasifikáciu a kvantifikáciu horninového prostredia, charakteru zemín a skalných hornín použiť rôzne skúšky (pozri STN EN 1997-2), ako napríklad:

- *pre zeminy*: zrnitosť; objemová hmotnosť; pórovitosť; vlhkosť; tvar zŕn; drsnosť povrchu zŕn; relatívna uľahlosť; Atterbergove medze; napúčanie; obsah uhličitanov; obsah organických látok;
- *pre skalné horniny*: minerálne zloženie; petrografické zloženie; vlhkosť; objemová tiaž; pórovitosť; nasiakavosť; napučovanie; index rozpadavosti; jednoosová pevnosť v tlaku.

Hydrogeologické metódy

Hydrogeologické pomery sú odrazom geologicko-tektonickej stavby územia, blízkosti vodných tokov a nádrží, litologických pomerov, mechanicko-fyzikálnych a chemických vlastností hornín, ktorými podzemná voda preteká, zrážkovej činnosti, reliéfu terénu, vegetačného pokryvu a činnosti človeka.

Základná charakteristika hydrogeologických pomerov je pre územie Slovenska spracovaná v základných hydrogeologických mapách v mierkach 1 : 200 000 a 1 : 50 000 (mapy sú dostupné v archíve ŠGÚDŠ a www.geology.sk). Užitočné hydrogeologické informácie sú ďalej uvedené v Atlase krajiny SR (2002), prípadne sú poskytované prostredníctvom publikácií a výsledkov projektov riešených SHMÚ (napr. Štátna vodohospodárska bilancia, Štátny monitoring kvality a kvantít podzemných vôd, atď.).

Podrobnejšie informácie o hĺbke hladiny podzemnej vody, smeroch prúdenia podzemnej vody, ako aj o hydraulických parametroch horninového prostredia (koeficient filtrácie, prietoknosť, hydraulický gradient, a iné), hĺbke nepriepustného podložia sa však v praxi získavajú z detailnejších hydrogeologických máp a odborných správ a väčšinou je nutné realizovať aj podrobný hydrogeologický prieskum na sledovanej lokalite, ktorého cieľom je detailnejšie určenie požadovaných vlastností prostredia.

Medzi využívané základné hydrogeologické metódy v rámci prieskumu znečistených území patrí hydrogeologické mapovanie a terénny prieskum (meranie výdatností prameňov, meranie hladín podzemných vôd a iné) a realizácia technických prác (najmä vrtných) s následnými skúškami a interpretáciou. Dôležitou súčasťou hydrogeologického vyhodnocovania výsledkov je v poslednom období uplatnenie hydrogeologického modelovania.

V rámci hydrogeologického mapovania a terénneho prieskumu sa pri prieskume znečistených území podrobne mapujú významné hydrogeologické objekty a javy v skúmanej lokalite. Medzi ne patria najmä pramene, vrty, drenáže, povrchové toky, zamokreniny atď. Realizované sú všetky potrebné terénne merania, či už vo forme jednorázových expedičných meraní alebo režimových pozorovaní. Pri prameňoch sa sleduje najmä ich výdatnosť, chemické zloženie (merná elektrická vodivosť), pri vrtoch je to úroveň hladiny podzemnej vody a pre povrchové toky prietok. V teréne sú zvyčajne merané aj niektoré doplnkové parametre ako je teplota, pH, atď. Technické práce vykonávané v hydrogeologickom prieskume pozostávajú najmä z realizácie vrtných prác, v menšej miere v budovaní iných geologických diel ako sú napr. merné objekty.

Charakter a rozsah realizovaných vrtných prác závisí od účelu vykonávaného prieskumu a povahy horninového prostredia. Spôsob vrtania a zabudovania vrtu musí byť v súlade s požiadavkami prieskumu. Dôležitým je najmä: spôsob vrtania (bezjadrové, jadrové – jednoduchá, dvojité, resp. trojité jadrovnica, atď.), použitie výplachu (najmä pri plánovaných odberoch neovplyvnených vzoriek vody), hĺbka vrtania, priemer vrtania, atď. Pri využití vrtu ako hydrogeologického objektu je veľmi dôležitý spôsob zabudovania vrtu (najmä priemer pažníc, umiestnenie a typ filtra, obsyp filtra vrtu, utesnenie zvyšných častí vrtu, atď.). Súčasťou realizácie vrtných prác je vyhotovenie príslušnej dokumentácie, najmä profilu vrtu s popisom jednotlivých vrstiev, hladín podzemnej vody a spôsobu zabudovania. Počas vrtných prác, resp. po ich vykonaní, sa v odôvodnených prípadoch realizujú rôzne karotážne merania a odbery vzoriek, ktoré umožňujú bližšiu charakteristiku horninového prostredia vo vertikálnom smere. Zabudované hydrogeologické vrty sa využívajú pri meraní a sledovaní zmien hladiny podzemnej vody, ako aj na rôzne hydrogeologické skúšky, najmä čerpacie, nalievacie a tlakové skúšky s využitím obturátora, alebo bez neho. Tie umožňujú stanovenie dôležitých vlastností horninového prostredia v okolí vrtu, a to najmä jeho hydraulických vlastností. Dlhodobé monitorovanie umožňuje v hydrogeologických vrtoch sledovať zmeny hladín podzemnej vody v závislosti od vonkajších faktorov (napríklad sezónne zmeny, zmena pri náhlych zrážkových udalostiach, zmeny pri umelých zásahoch do zvodne – čerpanie, infiltrácia, atď.). Detailnejšie sú hydrogeologické metódy výskumu a prieskumu spracované v práci Melioris et al. (1986).

Geofyzikálne metódy

Geofyzikálne metódy k prieskumu znečistených území môžu významným spôsobom napomôcť najmä pri identifikácii priestorového rozsahu znečistenia. Využitelnosť metód je závislá od typu znečistenia a charakteru prostredia. Napríklad na zistenie rozsahu skládky (ako aj jej štruktúry) je možné využiť metódy založené na geoelektrických odporových vlastnostiach horninového (skládkového) materiálu (Vybíral et al. 2005). Tieto vlastnosti a tým aj získané údaje sú ovplyvňované vlhkosťou prostredia alebo prítomnosťou vody v skúmanom prostredí. Pri pravidelnom dlhodobom meraní zmien merného elektrického odporu v čase, je napr. možné sledovať postup znižovania kontaminácie v okolí skládky. Na základe odlišných odporových vlastností je tiež možné vymapovať priebeh terénnych nerovností (pochovaný pôvodný reliéf terénu), ktoré sú najčastejšie využívané na ukladanie skládkového materiálu (napr. mŕtve ramená, hliniská, bagroviská, strže alebo iné depresie).

Na vytvorenie priestorovej schémy skúmaného prostredia (štruktúry skládky ako aj jej okolia) je možné využiť aj metódu dipólového elektromagnetického profilovania (DEMP). Princíp spočíva v mapovaní horizontálnych zmien merného elektrického odporu horninového prostredia v jeho pripovrchovej zóne (do cca 5 m).

Na zisťovanie štruktúry horninového prostredia vo vertikálnom smere je možné použiť metódu vertikálneho elektrického sondovania (VES) a metódu multielektrodového elektrického sondovania (MES). Režim podzemnej vody skúmaného prostredia je možné analyzovať metódou spontánnej polarizácie (SP). Princíp metódy spočíva v tom, že kladné ióny sa pohybujú v smere filtrácie vody, a preto v miestach vnikania vody do horninového prostredia (infiltrácia) dochádza k vyššej koncentrácii záporných iónov, čo sa prejavuje záporným filtračným potenciálom. Naopak, v mieste výverov dochádza k prebytku kladných iónov. V prípade environmentálnych záťaží sa metóda využíva na posúdenie vstupu podzemnej vody do oblasti záťaže, na overenie ciest prúdenia vôd v skládke, na posúdenie možnosti alebo miesta výstupu alebo úniku výluhov zo záťaže a na mapovanie charakteru prúdenia podzemných vôd v okolí záťaže (Vybíral et al. 2005). Výsledky uvedenej metódy môžu podporiť alebo doplniť závery z analýzy hydrogeologických pomerov oblasti environmentálnej záťaže.

Diaľkový prieskum zeme (DPZ)

DPZ ako súbor metód na sledovanie zemského povrchu z určitej vzdialenosti, bez priameho kontaktu s ním, je založený na analýze interakcie slnečnej elektromagnetickej radiácie s komponentmi krajiny. Tieto, takzvané spektrálne vlastnosti, sú pre každý objekt charakteristické v celom elektromagnetickom spektre, z ktorého sa v DPZ využívajú predovšetkým vlnové dĺžky viditeľného, infračerveného a mikrovlnného (termálneho) žiarenia (Gregor 2008).

Metódy DPZ poskytujú nástroje na „separovanie“, zvýraznenie, odhalenie a objavenie javov, ktoré sú dostatočne kontrastné voči svojmu okoliu, alebo majú typické spektrálne vlastnosti. Typické spektrálne vlastnosti sú pre jednotlivé materiály kalibrované a uložené v dostupných databázach (alebo sú pri analýze územia vytvorené). Kontrastnosť voči okoliu je daná charakteristickou zmenou v tvare, veľkosti, farbe, štruktúre, textúre, v pomeroch jednotlivých kanálov snímaného spektra, morfológii a podobne.

Analýza územia pomocou DPZ teda spočíva vo vyselektovaní „podozrivých“ objektov:

- bez vegetačného pokryvu:
 - s neobvyklým sfarbením vo viditeľnej oblasti spektra alebo neobvyklým prejavom v infračervenom spektre alebo ich kombináciami (využíva sa to pri výpočte rôznych indexov),
 - neobvyklá štruktúra a textúra objektu, tvar a pod.,
- s vegetačným pokryvom líšiacim sa od svojho okolia:
 - riedkou – poškodenou vegetáciou,
 - nezvyčajne (neodôvodnene) bujnou vegetáciou,
 - s vegetáciou tvorenou monokultúrami (zníženým počtom druhov),
 - s vegetáciou neobvykle sfarbenou (napr. „večná jeseň“, netradičné sfarbenie konkrétneho rastlinného druhu a pod.),
- so zvýšenou vlhkosťou,
- s výraznými morfológickými zmenami reliéfu (poklesová kotlina, presadenie obsahu, a iné).

Environmentálne záťaže (najčastejšie skládky) patria medzi typické cudzorodé objekty, ktoré sú voči svojmu okoliu viac alebo menej kontrastné v závislosti od svojho životného cyklu. Pomocou vyššie uvedenej analýzy sú pomerne dobre detekovateľné a prejavujú sa v jednotlivých zložkách životného prostredia nasledovne:

- priamo:
 - v pôde:
 - svetlosť pôdy – v odtieňoch šedej (tmavá: vlhká, obsah organických látok alebo železa, svetlá: suchá, obsah silikátov alebo flovej zložky),
 - farba pôdy (Mn alebo Fe oxidy = okre),
 - v horninách:
 - zmena farby – pôsobenie kontaminovaných vôd (vybielenie),
 - tektonické vplyvy (poklesová kotlina, zosuvy, závaly, priebeh zlomov),
 - vo vode:
 - zmena farby – svetlá - zakalená voda (aj nepriamo), tmavá – čistá,
 - priebeh sedimentov – zakalenie (priamo) vyzrážavanie oxidov,
- nepriamo – poškodenie, ovplyvnenie vegetácie (s týmto fenoménom v našich zemepisných šírkach treba vždy počítať):
 - zmena počtu druhov,
 - zmena hustoty porastu,
 - zmena farby,
 - zmena vzrastu vegetačných jedincov,
 - priehľadná voda (tmavé farby ~ slabá odraznosť) – bez flóry a fauny (planktónu), t. j. mŕtva voda!

Geochemické metódy

V rámci geochemických metód sú sledované geochemické vlastnosti v relevantných zložkách životného prostredia:

- podzemná, povrchová a zrážková voda,
- horniny a pôdny pokryv,
- sedimenty – dnové, riečne, nivné, povodňové,
- plyny – pôdny vzduch, skládkové plyny, atď.,
- biologický materiál (nadzemná časť rastlín, koreňový systém, živočíchy, atď.).

Medzi základné geochemické údaje patria údaje o prírodnej vode – hydrogeochemické (hydrochemické) údaje. Základné hydrogeochemické pomery môžeme charakterizovať na základe informácií z „*Geochemického atlasu Slovenska – časť Podzemné vody*“ (Rapant et al. 1996). Podobne sa z geochemických atlasov dajú získať základné údaje o chemickom zložení pôd (Čurlík a Šefčík 1999), hornín (Marsina et al. 1999), lesnej biomasy (Maňkovská 1996) a riečnych sedimentov (Bodiš et al. 1999). Podrobnejšie informácie o geochemických vlastnostiach jednotlivých zložiek životného prostredia je možné získať napr. z výsledkov získaných pri spracovaní série máp geofaktorov životného prostredia v mierke 1 : 50 000 (súčasťou sú mapy kvality prírodných vôd, geochemická mapa riečnych sedimentov a pedogeochemická mapa). Záverečné správy sú uložené v archíve ŠGÚDŠ. Ďalšími zdrojmi geochemických údajov sú výsledky národného monitorovacieho programu podzemných a povrchových vôd, ktorý je realizovaný SHMÚ a SVP, a. s.

Archívne geochemické údaje však spravidla v plnej miere nepostačujú na podrobné charakterizovanie skúmaného prostredia a rozsahu znečistenia. Preto je potrebné aplikovať postupy geochemického prieskumu životného prostredia, ktoré sú podľa zákona č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach v znení neskorších predpisov súčasťou geochemických prác. Spomedzi nich sú najdôležitejšie postupy umožňujúce stanovenie chemického zloženia vôd, hornín, pôd, sedimentov a biomasy. Mimoriadny význam má však najmä voda, ktorá predstavuje hlavné transportné médium znečistenia.

Dôležitým predpokladom získania reprezentatívnych výsledkov je správny reprezentatívny odber vzoriek. Odber vzoriek sa riadi odbornými postupmi, metodikami a normami (napr. normy ISO 5667 na odber vzoriek vôd). Pred samotným vzorkovaním je potrebné vypracovať program odberu vzoriek, ktorý závisí od stanoveného cieľa prieskumu a obsahuje najmä miesto, čas, podmienky a spôsob odberu vzoriek. V závislosti od požadovaného typu analýzy je potrebné dodržať podmienky odberu najmä pri citlivých a ľahko ovplyvniteľných vzorkách, ako sú napr. podzemné vody. Špeciálne niektoré ukazovatele stanovované vo vode (napr. BSK₅, stopové prvky, obsah rozpusteného kyslíka, NO₃⁻, NH₄⁺, atď.) si vyžadujú špecifický prístup k vzorkovaniu. Tento postup je vhodné konzultovať s laboratóriom, ktoré bude danú analýzu realizovať. Vzorky musia byť zreteľne označené a musí byť spísaný záznam o odbere vzorky, ktorý obsahuje všetky náležitosti a podmienky odberu. Vzorky musia byť spravidla neodkladne doručené do laboratória, resp. musia byť stabilizované, aby nedošlo k nežiadúcim zmenám (týka sa to najmä vôd). Laboratórium, v ktorom sa budú realizovať analýzy, musí byť oprávnené (akreditované) na vykonanie príslušnej skúšky a po vykonaní skúšky vyhotoví protokol o vykonaní skúšky s uvedením dátumu a výsledkov skúšky, o použitej metóde, medze stanovenia a iných súvisiacich údajov. Niektoré ukazovatele je výhodné stanoviť priamo v teréne, najmä pri odbere vzorky vody (teplota, pH, Eh, merná elektrická vodivosť, obsah O₂, KNK_{4,5} a ZNK_{8,3}, atď.).

Okrem priameho odberu vzoriek a využitia analýzy v laboratóriu, je často výhodné využiť aj rozsiahlejšie orientačné merania niektorých ukazovateľov v teréne, čo umožňujú prenosné terénne prístroje, ako sú napr. rôzne pH-metre, Eh-metre, konduktometre, spektrofotometre, prístroje na meranie zloženia pôdneho vzduchu (atmogeochémia), atď. Tieto je možné využiť na realizáciu väčšieho množstva meraní v skúmanom prostredí a presnejšie stanovenie priestorových vzťahov. Dané merania je vhodné podporiť a skombinovať s odberom vzoriek a laboratórnymi analýzami.

Získané analytické údaje o chemickom zložení vzoriek a terénne merania sa ukladajú do databáz obsahujúcich všetky relevantné údaje o odbere vzorky a vykonanej analýze. Databázy umožňujú následné efektívne spracovanie výsledkov, najmä prostriedkami štatistiky, priestorovej analýzy a prípadného geochemického modelovania.

Štatistické spracovanie predstavuje jeden zo základných prístupov k spracovaniu a interpretácii geochemických údajov, najmä pri ich väčšom počte. Spomedzi štatistických metód využívaných pri geochemickej interpretácii sa, okrem základnej štatistiky, využívajú napr. faktorová analýza, analýza časových radov, diskriminačná analýza, atď. Priestorové spracovanie údajov zahŕňa najmä stanovenie hodnôt skúmaných ukazovateľov v ploche, príp. v priestore pomocou interpolácií. Využívané sú rôzne geoštatistické interpolačné metódy, ako sú napr. kriging, metóda vážených štvorcov inverzných vzdialeností, triangulácia, atď. Tieto metódy umožňujú stanoviť a vypočítať pravidelnú sieť bodov s hodnotami skúmaných ukazovateľov na základe nepravidelnej siete odobratých vzoriek, prípadne nameraných hodnôt. Presnosť a reprezentatívnosť takto získaných údajov je výrazne závislá na kvalite a množstve vstupných údajov a odborných a interpretačných skúsenostiach riešiteľa.

Jednou z progresívnych metód geochemického spracovania údajov je geochemické modelovanie. Geochemické modely predstavujú významný interpretačný nástroj pri riešení otázok genézy vôd, štúdia transportu a migrácie znečisťujúcich látok v prostredí, čiže ich uplatnenie pri sanáciách znečistených území je veľmi perspektívne. V prvej fáze realizácie geochemického modelovania je dôležitá dobrá definícia cieľov modelovania a analýza ich uskutočniteľnosti, resp. zhodnotenie možných limitácií modelu z pohľadu

poznatkov o prírodných pomeroch záujmovej oblasti, resp. z pohľadu množstva a reprezentatívosti vstupných údajov. Pred samotným modelovaním je potrebné zostavenie základného koncepčného geochemického modelu, kde sa zadefinujú všetky podstatné geochemické procesy a faktory, vplývajúce na riešený problém. Po zabezpečení dostatočného vstupného súboru dát je možné začať samotné modelovanie. Využívajú sa na to rôzne geochemické modely, ktoré sú súčasťou iných najmä hydrogeologických modelov (napr. Groundwater modeling systém – GMS), alebo samostatné geochemické modely, ako je napr. PhreeqC (Parkhurst a Appelo 1999).

Súčasťou geochemických modelov býva aj možnosť advekčno-disperznej simulácie transportu znečistenia (aspoň 1D) v kombinácii s definovanými geochemickými procesmi. V rámci geochemického prieskumu je rozsah sledovaných ukazovateľov veľmi veľký. Výber vhodných ukazovateľov závisí od skúmaného média, geochemického prostredia a v prípade prieskumu znečistených území aj od predpokladaného typu znečistenia, resp. činnosti, ktorá dané znečistenie spôsobila. V prípade nedostatku informácií potrebných k určení rozsahu sledovaných ukazovateľov je možné využiť odporúčané rozsahy v príslušných metodických postupoch a odborných či legislatívnych dokumentoch (napr. Pokyn MSPNM SR a MŽP SR z 15. decembra 1997 c. 1617/97- min), prípadne realizovať orientačné skríningové testy na všetky potenciálne kontaminanty, príp. ďalšie dôležité ukazovatele.

Medzi najbežnejšie stanovované ukazovatele požadované v rámci sanačného procesu zaradíme najmä pH, teplotu, mernú elektrickú vodivosť, celkovú minimalizáciu (príp. rozpustené látky), biologickú spotrebu kyslíka (BSK), chemickú spotrebu kyslíka (ChSK), redox potenciál (Eh), základné anorganické ukazovatele (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , atď.), stopové prvky (As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, CN^- , F⁻, atď.), organické ukazovatele skupinové (celkový organický uhlík – TOC, nepolárne extrahovateľné látky – NEL, uhl'ovodíkový index – UI, suma polyaromatických uhl'ovodíkov – PAU, extrahovateľné organické halogénderiváty – EOX, atď.), organické ukazovatele (alifatické a aromatické organické uhl'ovodíky, chlórované uhl'ovodíky, pesticídy, minerálne oleje a ropné látky, atď.).

Pre charakterizovanie vlastností zemín (horninového prostredia) je okrem niektorých už vyššie uvedených ukazovateľov potrebné stanoviť obsah karbonátov, ílovej a organickej frakcie, obsah oxyhydroxidov Fe a Mn, výmenné pH, sorpčnú kapacitu, iónovú kapacitu, minerálne zloženie, charakteristiku výplne puklín a diskontinuit. Špeciálnou súčasťou analýzy zemín, sedimentov a čiastočne aj rozvoľnenej časti horninového prostredia je určovanie formy, resp. väzby vybraných látok na jednotlivé frakcie, pomocou tzv. sekvenčných extrakčných postupov. Týmto spôsobom je možné určiť, resp. odhadnúť aj podiel bioprístupnej formy skúmanej zložky, v kontraste k bežne využívaným analýzám celkového obsahu danej látky.

Hodnotenie doplnkových charakteristík prostredia

Okrem údajov získaných geologickými metódami a postupmi sa pri prieskume uvádzajú aj niektoré dôležité doplnkové charakteristiky, úzko súvisiace a relevantné pre interpretáciu získaných geologických údajov. Medzi ne sa môžu zaradiť najmä údaje o klimatických, pedologických a hydrologických pomeroch hodnoteného územia.

Klimatické pomery

Lokalita, v ktorej sa nachádza environmentálna záťaž sa zaradí do klimatických oblastí napr. podľa mapy uvedenej v Atlase krajiny (Lapin et al. 2002). Základné klimatické

údaje (teplotné charakteristiky vzduchu, priemerné zrážky, smer a rýchlosť vetra) sa v prípade potreby doplnia podrobnejšími údajmi, najmä o množstve zrážok a výpare, ktoré sú potrebné pri hodnotení hydrogeologickej bilancie. Možnosťou získania týchto údajov je archív SHMÚ, resp. ďalšie odborné publikácie.

Pedologické pomery

Vlastnosti pôdy sú v prípade EZ dôležitým ukazovateľom. Popis pôdných pomerov obsahuje najmä charakteristiku hlavných pôdných typov a pôdných druhov nachádzajúcich sa v regióne. Z popisu vlastností pôdy je možné získať aj orientačné informácie o tom, do akej miery sú pôdy schopné retencie rôznych znečisťujúcich látok. Základná textová charakteristika pôdy na Slovensku je spracovaná v publikácii Atlas krajiny SR (2002). Podrobnejšia charakteristika s využitím mapových podkladov je prístupná napríklad v dokumente „Environmentálna regionalizácia SR“ (Bohuš a Klinda 2008), „Geochemický atlas Slovenskej republiky – časť Pôdy“ (Čurlík a Šefčík 1999), prípadne v materiáloch Výskumného ústavu pôdozvedectva a ochrany pôd (VÚPOP). Informácie VÚPOP poskytujú dáta najmä o bonitovaných pôdno-ekologických jednotkách (BPEJ) na hodnotenom území. Kontaminácia pôd je kartograficky vyjadrená napríklad aj v mape „Kontaminácia pôd“ (Čurlík a Šefčík 2002).

Hydrologické pomery

Charakteristiku hydrologických pomerov tvorí riečna sieť, jej tvar, textúra, prietokové a odtokové pomery, charakteristika vodných plôch, kvality povrchových vôd, atď. Tieto údaje sú prístupné v publikácii Atlas krajiny SR (2002) a podrobnejšie údaje sú dostupné napr. v hydrologických ročenkách a dokumentoch vydávaných SHMÚ (napr. *Hydrologická ročenka – povrchové vody, Štátna vodohospodárska bilancia, a iné*), vo vodohospodárskych mapách a pod. Z hydrologických údajov sú okrem všeobecného popisu povodia a jeho základného režimu dôležité kvantitatívne a kvalitatívne charakteristiky príslušných vodných tokov, ako sú napr. údaje o hladinách tokov a o prietokoch. Tieto údaje môžu vstupovať do hydrogeologických a geochemických hodnotení, do spracovania rizikovej analýzy, hodnotenia možnosti migrácie kontaminantov, atď.

3.5 Minimálny rozsah analytických prác, indikačné a intervenčné kritériá

V prílohe č. 11 smernice MŽP SR č. 1/2015 – 7. sú v prehľadných tabuľkách uvedené typické hodnoty objemovej hmotnosti, celkovej a efektívnej pórovitosti a hrúbky kapilárnej zóny pre rôzne druhy zemín, ako aj požiadavky na minimálny rozsah analytických prác podľa činností pri prieskume znečisteného územia (tab. 5).

Minimálny rozsah analytických prác je definovaný ako rozsah aplikovateľný na podzemné vody. Na pôdy a horninové prostredie sa používa rozsah redukovaný o ukazovatele, ktoré sa v pôdach a horninách za normálnych okolností nestanovujú (BTEX, anióny a katióny solí, $CHSK_{Mn}$, RL, a iné).

Tab. 5: Minimálny rozsah analytických prác podľa činností pri prieskume znečisteného územia (príloha č. 11 smernice MŽP SR č. 1/2015-7)

Činnosť	Základná sada	Doplnková sada, relevantný rozsah podľa typu činnosti	Druh činnosti
poľnohospodárska výroba	pH, el. vodivosť CHSK _{Mn} , NH ₄ ⁺	Cd, Cr, As, S _{sulf.}	živočíšna výroba, hnojisko, močkovková jama, silážna jama
		NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Hg, účinné látky pesticídov aplikovaných v znečistenom území	rastlinná výroba, skladovanie a distribúcia agrochemikálií
		NEL, C ₁₀ – C ₄₀ , PAU, BTEX, Cr, Cu, Pb, Zn	skladovanie a distribúcia PHM a mazadiel
priemyselná výroba	pH, el. vodivosť C ₁₀ – C ₄₀ , NEL	BTEX, CIU, PAU, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn, As, jednosýtne fenoly, S _{sulf.} + (podľa druhu výrobného procesu)	výroba chemikálií
		BTEX, CIU, Cr, Cu, Hg, Zn, S _{sulf.}	farmaceutická výroba
		BTEX, CIU, jednosýtne fenoly, PCB	chemické čistiarne
		CIU, BTEX, Zn, S _{sulf.}	gumárenská výroba
		Cd, Cr, Cu, Hg, B, NO ₂ ⁻ , S _{sulf.}	textilný priemysel
		Cd, Cr, As, jednosýtne fenoly	vyčiňovanie a spracovanie koží
		PAU, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, As, B, jednosýtne fenoly, chlórované fenoly, krezoly, S _{sulf.}	ochrana a spracovanie dreva
		CIU, PAU, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, S _{sulf.} , jednosýtne fenoly	výroba farbív
		Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, S _{sulf.} , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ + (podľa druhu výroby, napr. PCB, chlórované fenoly, dieldrin a iné aktívne látky pesticídov, ai.)	výroba umelých hnojív a agrochemikálií
		BTEX, CIU, Cd, Cr, S _{sulf.}	papierenský priemysel
priemyselná výroba	pH, el. vodivosť C ₁₀ – C ₄₀ , NEL	CIU, BTEX, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn, As, B, PCB, NO ₂ ⁻ , S _{sulf.} , Ag	elektrotechnická výroba
		CIU, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, B, jednosýtne fenoly, kyanidy, S _{sulf.}	povrchová úprava kovov
		CIU, BTEX, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, As, B, kyanidy, NO ₂ ⁻ , S _{sulf.}	sklársky priemysel
		CIU, BTEX, Ba, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, As, B, jednosýtne fenoly, S _{sulf.} , NO ₂ ⁻	výroba výbušnín
		Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, V, Ni, Zn, As, S _{sulf.}	plynárenský priemysel
		PAU, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, V, Zn, As, Se, PCB, S _{sulf.} , celk. objemová aktivita alfa a beta*, trícium, ²²² Rn	energetika
		PAU, BTEX, Cu, Pb, Ni, kyanidy, S _{sulf.} , chlórbenzény, CIU, sírany	spracovanie a skladovanie ropy a ropných látok

skladovanie a distribúcia tovarov	pH, el. vodivosť C ₁₀ – C ₄₀ , NEL	ťažké kovy (podľa druhu skladovaných chemikálií)	skladovanie a distribúcia chemikálií
		PAU, BTEX, Cr, Cu, Pb, Zn	skladovanie a distribúcia PHM a mazadiel, čerpacia stanica PHM
		podľa druhu prepravovaného produktu	produktovod
doprava	pH, el. vodivosť C ₁₀ – C ₄₀ , PAU, BTEX, NEL	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, As, S _{sulf.}	železničné depo a stanica
		Cr, Cu, Pb, V, Zn, S _{sulf.}	garáže a parkoviská autobusovej a nákladnej dopravy
		Cr, Cu, kyanidy, PCB	letisko
		PAU, BTEX, Cr, Cu, Pb, Zn	strojová a traktorová stanica, automobilové opravovne
zariadenia na nakladanie s odpadmi	pH, el. vodivosť C ₁₀ – C ₄₀ , NEL, NH ₄ ⁺ , B, mikrobiológia (napr. staphylokoky)	PAU, BTEX, Cr, Cu, Pb, Zn	šrotovisko
		EOCl, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, As, S _{sulf.}	skládka komunálneho odpadu
		As, S sulf., Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn + (podľa druhu uloženého odpadu)	skládka priemyselného odpadu
		As, S sulf., Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn + celková objemová aktivita alfa a beta*, trícium, ²²² Rn (podľa druhu úpravárenského procesu)	odkalisko
		(podľa druhu uložených odpadov – napr. PAU, jednosýtne fenoly, S sulf., ai.)	skládka tekutých/pastovitých odpadov
		EOCl, RL, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, As, NO ₂ ⁻ , S _{sulf.}	ČOV
		Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, As,	sklady odpadov a zariadenia na ich spracovanie
vojenské základne	pH, el. vodivosť C ₁₀ – C ₄₀ , NEL, PAU, BTEX	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, As, S sulf.	základne po bývalej Sovietskej armáde, základne Armády SR
ťažba nerastných surovín	pH, el. vodivosť C ₁₀ – C ₄₀ , NEL, RL	Cu, Pb, Ni, S sulf.	ťažba ropy a zemného plynu
		podľa druhu ťaženej rudy a ťažobného procesu, PAU, celková objemová aktivita alfa a beta*, ²²² Rn	ťažba rúd
		podľa druhu ťaženej nerudy a ťažobného procesu, PAU, celková objemová aktivita alfa a beta*, ²²² Rn	ťažba nerudných surovín
		podľa druhu úpravárenského procesu a spracovania suroviny – napr. kyanidy, krezoly, Hg, PAU, celková objemová aktivita alfa a beta*, ²²² Rn	spracovanie nerastných surovín

Vysvetlivky:

BTEX	benzén, toluén, etylbenzén, xylény
CHSK _{Mn}	chemická spotreba kyslíka manganistanom
CIU	alifatické chlórované uhľovodíky (jednotlivo)
C ₁₀ – C ₄₀	alifatické uhľovodíky
EOCl	extrahovateľný organicky viazaný chlór
NH ₄ ⁺	amónne ióny
NEL	nepolárne extrahovateľné látky
NO ₂ ⁻	dusitany
PAU	polycyklické aromatické uhľovodíky (jednotlivo)
RL	rozpustené látky
S _{sulf.}	síra sulfidická
TOC	celkový organický uhlík
PCB	polychlórované bifenylly
ťažké kovy	As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr _{celk.} , Cr ⁶⁺ , Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn

Základné ukazovatele podľa prílohy č. 12 smernice MŽP SR č. 1/2015-7. (*Indikačné a intervenčné kritériá horninového prostredia, pôdy a podzemnej vody*) sú indikátorom prítomnosti znečistenia (tab. 6 a 7). V etape podrobného geologického prieskumu je potrebné stanoviť špecifické znečisťujúce látky, ktoré spôsobili prekročenie základných ukazovateľov (napr. základné ukazovatele indikujúce znečistenie organickými látkami).

Pri zistení prekročenia limitných hodnôt celkovej objemovej aktivity alfa a/alebo beta stanovených osobitnými predpismi (vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 528/2007, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o požiadavkách na obmedzenie ožiarenia z prírodného žiarenia, vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 636/2004 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch, nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu) je potrebné vykonať rozbor a hodnotenie obsahu rádionuklidov podľa prílohy č. 4 vyhlášky Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 528/2007 Z. z.

Tab. 6: Indikačné a intervenčné kritériá horninového prostredia a pôdy (Príloha č. 12a smernice MŽP SR č. 1/2015-7.)

Ukazovateľ	Symbol ukazovateľa	Indikačné kritériá (ID)	Intervenčné kritériá (IT)		Poznámka
		mg.kg ⁻¹ sušiny	Obytné zóny mg.kg ⁻¹ sušiny	Priemysel mg.kg ⁻¹ sušiny	
I. Kovy					
arzén	As	65	70	140	
bárium	Ba	900	1000	2800	
berýlium	Be	15	20	30	
kadmium	Cd	10	20	30	
kobalt	Co	180	300	450	
chróm celkový	Cr celk.	450	500	1000	
chróm šesťmocný	Cr ⁶⁺	12	20	50	
meď	Cu	500	600	1500	
ortuť	Hg	2,5	10	20	

molybdén	Mo	50	100	240	
nikel	Ni	180	250	500	
olovo	Pb	250	300	800	
antimón	Sb	25	40	80	
cín	Sn	200	300	600	
vanád	V	340	450	550	
zinok	Zn	1500	2500	5000	
II. Aromatické uhl'ovodíky (nehalogénované)					
benzén	C ₆ H ₆	0,5	0,8	5	
toluén	C ₇ H ₈	50	100	150	
etylbenzén	C ₈ H ₁₀	25	50	75	
xylény	C ₈ H ₁₀	25	30	75	
Σ jednosýtnych fenolov		25	50	120	
styrén	C ₈ H ₈ (ST)	15	30	75	
III. Polycyklické aromatické uhl'ovodíky (nehalogénované)					
antracén		40	60	100	
benzo(a)antracén		4	5	50	
benzo(a)pyrén		1,5	2	10	
benzo(b)fluorantén		4	5	50	
benzo(g,h,i)perylén		20	30	80	
benzo(k)fluorantén		10	15	30	
fluorantén		40	50	150	
fenantrén		30	40	100	
chryzén		25	40	80	
indeno(1,2,3-c,d)pyrén		4	5	50	
naftalén		40	60	100	
pyrén		40	60	100	
polycyklické aromatické uhl'ovodíky celkom	Σ PAU	190	280	640	suma vyššie uvedených bez antracénu, naftalénu, benzo(b)fluoranténu
IV. Aromatické uhl'ovodíky (halogénované)					
chlórbenzény (jednotlivé)		2,5	3	10	
chlórphenoly (jednotlivé)		1,5	2	10	
V. Pesticídy organické chl'ované					
(jednotlivé)	PL	2	2,5	10	aldrin, dieldrin, endrin, DDD, DDE, DDT, chlórdan, endosulfán, hexachlórbutadien, hexachlórkyklohexány heptachlór (epoxid), metoxychlór (DDT), pentachlórnitrobenzén, toxafén

VI. Pesticídy ostatné					
(jednotlivé)	PL	3	4	12	predovšetkým organofosfáty (napr. malation paration), karbamáty (napr. aldikarb, karbofurán, triaziny (napr. atrazin, simazin), herbicídy na báze chlórófenoxycetových kyselín (2,4D, 2,4,5T MCPA), halogénované alifatické pesticídy (napr. metylbromid), fenolové herbicídy (DNOC, dinoseb), aromatické chloramíny, ditiokarbamáty, zlúčeniny na báze organického cínu, halogénované aromatické nitrozlučeniny
VII. Chlórované alifatické uhľovodíky					
(jednotlivé mimo ďalej uvedené)		15	20	50	1,1-dichlóretán, 1,1,1-trichlóretán, 1,1,2-trichlóretán, 1,1,2,2-tetrachlóretán, 1-chloro-2,3-epoxypropán, 2-chloro-1,3-butadién, hexachlóretán
1,2-dichlóretán	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,5	2	5	
1,1-dichlóretén		15	20	40	
1,2-dichlóretény	DCE	10	15	40	
dichlómetán	CH ₂ Cl ₂	7	10	20	
tetrachlóretén	TECE/PCE	1,5	2	5	
tetrachlómetán	CCl ₄	0,5	0,4	2	
trichlóretén	TCE	10	15	40	
trichlómetán	CHCl ₃	5	8	15	
chlóretén (vinylchlorid)	C ₂ H ₃ Cl	0,1	0,12	1	
VIII. Polycyklické aromatické uhľovodíky (halogénované)					
polychlórované bifenylly	PCB	2,5	5	30	suma kongenérovc PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180
polychlórované dibenzodioxíny a dibenzofurány	PCDD/PCDF	0,1	0,5	10	

IX. Ostatné					
<i>Anorganické látky</i>					
bróm	Br	160	200	500	
fluór	F	1000	1200	2000	
kyanidy / tiokyanáty voľné	CN ⁻ / SCN ⁻	8	10	30	
kyanidy komplexotvorné		100 (pH < 5), 15 (pH ≥ 5)	150 (pH < 5), 20 (pH ≥ 5)	700 (pH < 5), 75 (pH ≥ 5)	
<i>Organické látky</i>					
metyl-terciar-butyl-éter	MTBE			500	
cyklohexanón		50	60	250	
dinitrotoluény		3	5	15	
ftaláty (suma)		30	40	80	
hydrochinón		5	8	15	
chlórnaftalén		2,5	1	10	
pyrokatechol		10	15	30	
krezoly		2,5	3	10	
nitrotoluén		4	5	20	
pyridín		0,5	0,75	2,5	
rezorcinol		5	8	15	
tetrahydrofurán		1	2	10	
tetrahydrotiofén		30	50	100	
trinitrotoluén		1	2	10	
XI. Základné ukazovatele					
nepolárne extrahovateľné látky stanovené v infračervenej časti spektra a/alebo ultrafialovej časti spektra	NEL	400	500	1000	
suma jednosýtnych fenolov		25	50	120	
extrahovateľný organicky viazaný chlór	EOCl	8	60	80	
C ₁₀ – C ₄₀ (tzv. uhl'ovodíkový index)	NEL-GC	200	250	500	

Tab. 7: Indikačné a intervenčné kritériá podzemnej vody (Príloha č. 12b smernice MŽP SR č. 1/2015-7.)

Ukazovateľ	Symbol ukazovateľa	Indikačné kritériá (ID)	Intervenčné kritériá (IT)	Poznámka
		$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$	
I. Kovy				
hliník trojmocný	Al^{3+}	250	400	iónová forma stanovuje sa pri $\text{pH} < 5$
arzén	As	50	100	
bárium	Ba	1000	2000	
berýlium	Be	1	2,5	
kadmium	Cd	5	20	
kobalt	Co	100	200	
chróm celkový	Cr celk.	150	300	
chróm šesťmocný	Cr^{6+}	35	75	
meď	Cu	1000	2000	
ortuť	Hg	2	5	
molybdén	Mo	180	350	
nikel	Ni	100	200	
olovo	Pb	100	200	
antimón	Sb	25	50	
cín	Sn	30	150	
vanád	V	150	300	
zinok	Zn	1500	5000	
II. Monocyklické aromatické uhľovodíky (nehalogénované)				
benzén	C_6H_6	15	30	
etylbenzén	C_8H_{10}	150	300	
toluén	C_7H_8	350	700	
xylény		250	500	
styrén	ST	20	50	
III. Polycyklické aromatické uhľovodíky				
antracén		5	10	
benzo(a)antracén		0,5	1	
benzo(a)pyrén		0,1	0,2	
benzo(b)fluorantén		0,25	0,5	
benzo(g,h,i)perylén		0,1	0,2	
benzo(k)fluorantén		0,1	0,2	
fluorantén		25	50	
fenantrén		5	10	
chryzén		0,1	0,2	
indeno(1,2,3-c,d)pyrén		0,1	0,2	
naftalén		25	50	
pyrén		25	50	

polycyklické aromatické uhľovodíky celkom	Σ PAU	60	120	
IV. Aromatické uhľovodíky halogénované				
jednotlivé chlórbenzény (okrem ďalej uvedených)		15	30	
dichlórbenzény		1,5	3	
trichlórbenzény		5	10	
tetrachlórbenzény		1	2	
pentachlórbenzén		0,5	1	
hexachlórbenzén		0,05	0,1	
jednotlivé chlórfenoly (okrem 2,4,5-trichlórfenolu)		10	20	
2,4,5-trichlórfenol		5	10	
V. Pesticídy organické chlórované				
jednotlivé okrem metoxychlóru		0,1	0,2	aldrin, dieldrin, endrin, DDD, DDE, DDT, chlordan, endosulfán, hexachlórbutadien, hexachlórčyklohexány, heptachlór (epoxid), metoxychlór (DDT), pentachlórnitrobenzén, toxafén
metoxychlór		25	50	
VI. Pesticídy ostatné				
jednotlivé herbicídy (okrem triazinových)		0,1	0,5	karbamáty (napr. aldikarb, karbofurán), organofosfáty (napr. malation, paration), herbicídy na báze chlórófenoxyoctových kyselín (2,4D, 2,4,5T MCPA), halogénované alifatické pesticídy (napr. metylbromid), fenolové herbicídy (DNOC, dinoseb), aromatické chlórámíny, ditiokarbamáty, zlúčeniny na báze organického cínu, halogén. aromatické nitrozlučeniny
herbicídy (celkom)		25	50	
VII. Chlórované alifatické uhľovodíky				
(jednotlivé okrem ďalej uvedených)		50	100	
1,2-dichlórétán		25	50	
1,1-dichlórétén		10	20	

1,2-dichlóretény cis, trans		25	50	
dichlómetán		15	30	
tetrachlóretén		10	20	
tetrachlómetán		5	10	
trichlóretén		25	50	
trichlómetán		25	50	
chlóretén (vinylchlorid)		10	20	
VIII. Polycyklické aromatické uhľovodíky (halogénované)				
polychlórované bifenyly	PCB	0,25	1,0	suma kongenérovc PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a180
polychlórované dibenzodioxíny a dibenzofurány	PCDD/PCDF	25	50	
IX. Ostatné				
<i>Anorganické látky</i>				
bór	B	500	5 000	
chloridy	Cl ⁻	150 000	250 000	
fluoridy	F ⁻	2 000	4 000	
kyanidy / tiokyanáty voľné		40	75	
kyanidy komplexotvorné		250 (pH<5), 100 (pH≥5)	500 (pH<5), 200 (pH≥5)	
amónne ióny	NH ₄ ⁺	1200	2 400	
dušitany	NO ₂ ⁻	400	500	
síra sulfidická	S sulf.	150	300	
<i>Organické látky</i>				
metyl-terciar-butyl-éter	MTBE	20	40	
cyklohexanón		250	500	
ftaláty (suma)		5	10	
hydrochinón		400	800	
pyrokatechol		600	1 200	
krezoly		100	200	
pyridín		3	6	
rezorcinol		300	600	
tenzidy aniónaktívne	PAL-A	250	500	
tetrahydrofurán		5	50	
tetrahydrotiofén		15	30	
trinitrotoluén	TNT	0,5	1	
X. Základné ukazovatele				
chemická spotreba kyslíka mangánom	ChSK _{Mn}	5	10	(mg.l ⁻¹ O ₂)
celkový organický uhlík	TOC	2 000	5 000	
extrahovateľný organický viazaný chlór	EOCl	15	70	
C ₁₀ – C ₄₀ (uhľovodík. index)	NEL-GC	250	500	

nepolárne extrahovateľné látky stanovené v infračer. časti spektra a/alebo v ultrafial. časti spektra	NEL	500	1 000	
elektrolytická vodivosť	kappa	200	300	(mS.m ⁻¹)
celkové rozpustené látky	RL	2 000	3 000	(mg.l ⁻¹)
reakcia vody	pH	6,0 – 6,5 a 8,5 – 9,0	menej ako 6,0 a viac ako 9,0	
suma jednosýtnych fenolov (fenolový index)	C ₆ H ₅ OH	15	60	STN ISO 6439 (75 7528): Kvalita vody. Stanovenie fenolového indexu. 4-aminoantipyriínové spektrometrické metódy po destilácii (1996) alebo STN ISO 8165-1 (75 7529): Kvalita vody. Stanovenie vybratých jednosýtnych fenolov. 1. časť: Plynovo-chromatografická metóda po obohatení extrakciou (1996)

3.6 Vzorkovanie materiálu úložiska ťažobného odpadu

Špeciálne požiadavky na vzorkovacie práce v rámci prieskumu environmentálnych záťaží po ťažbe nerastných surovín sú zohľadnené v Prílohe č. 11c: *Vzorkovanie materiálu úložiska ťažobného odpadu*.

Pri vzorkovaní ťažobného odpadu deponovaného na odkalisku je vhodné použiť prieskumné vrty v celom profile odkaliska, ktorými sa dosiahne až na podložie telesa odkaliska, pričom je potrebné dbať na to, aby nebola narušená izolačná vrstva odkaliska. Pri odkaliskách s veľkou plochou je potrebné sieť vrtov rozmiestniť tak, aby boli ovzorkované všetky časti odkaliska.

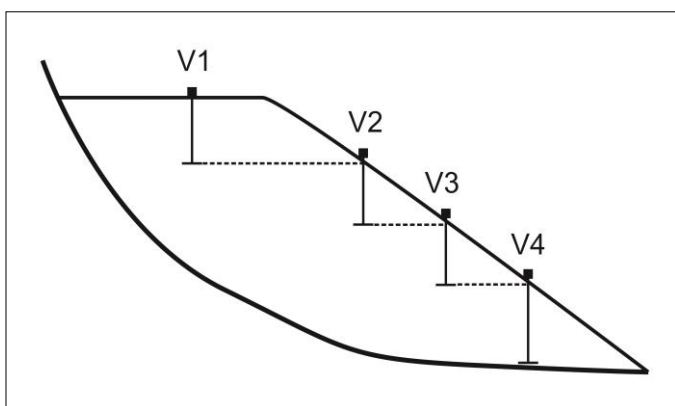
Pre reprezentatívne vzorkovanie odkaliska je odporúčaná nasledujúca minimálna hustota prieskumnej siete:

- odkalisko s plochou do 0,1 km² 1 vrt + 2 povrchové vzorky,
- odkalisko s plochou od 0,1 do 0,5 km² 2 vrty + 4 povrchové vzorky,
- odkalisko s plochou nad 0,5 km² 3 vrty + 6 povrchových vzoriek.

Jednotlivé prieskumné vrty je potrebné ovzorkovať nasledovne:

- ak je hĺbka odkaliska do 5 m 2 vzorky (vrchná a spodná poloha),
- ak je hĺbka odkaliska 5 až 15 m 3 vzorky (vrchná, stredná a spodná poloha),
- ak je hĺbka odkaliska nad 15 m 4 vzorky (vrchná, 2 stredné a spodná poloha, prípadne poloha, kde bolanarazená hladina vody v telese odkaliska).

Vzorkovanie je možné doplniť vzorkami z metráží, ktoré vykazujú výraznú nehomogenitu s ostatným materiálom deponovaným na odkalisku. Vzorky z jednotlivých predpísaných metráží jadrových vrstov je potrebné odobrať ako zosypové vzorky z celého metra (príslušného návrtu) a následne ich kvartovať, aby reprezentovali priemernú vzorku z daného metra. Vzorky z povrchových odkopov je potrebné odobrať z hĺbky 0,5 až 1,5 m. Ak je na odkalisku navážka (rekultivácia odkaliska prekrytím, napr. pôdou, dreveným odpadom, stavebným odpadom, struskou a pod.), je potrebné vzorkovať prvý meter odkaliskového kalu pod navážkou. Pri údolných odkaliskách je vhodné prieskumné vrty situovať do hrádze odkaliska a v línii vrstov pokračovať od vrchu hrádze smerom dolu tak, aby jednotlivé realizované vrty na seba nadväzovali a vytvárali celkový profil odkaliskom, ktorý bude reprezentovať všetky deponované sedimenty (obr. 14).



vrchu hrádze smerom dolu tak, aby jednotlivé realizované vrty na seba nadväzovali a vytvárali celkový profil odkaliskom, ktorý bude reprezentovať všetky deponované sedimenty (obr. 14).

Obr.14: Schematické znázornenie situovania prieskumných vrstov na údolnom type odkaliska.

Pri vzorkovaní ťažobného odpadu na odvale (halde) je vhodné využiť poznatky získané archívnu excerpciou o ťaženej surovine, metóde jej spracovania, použitých chemických látkach a zmesiach pri jej spracovaní a makroskopické ohodnotenie uloženého materiálu. Nevyhnutný je odber vzoriek priesakovej kvapaliny z odvalu a vzoriek podzemnej vody z vrstov.

Pre relevantné vzorkovanie odvalu je potrebná minimálna hustota prieskumnej siete:

- | | |
|---|-------------|
| - odval s plochou do 0,0025 km ² | 4 vzorky, |
| - odval s plochou od 0,0025 km ² do 0,01 km ² | 6 vzoriek, |
| - odval s plochou nad 0,01 km ² | 10 vzoriek. |

Z každého odberového miesta je potrebné odobrať minimálne 2 vzorky a to

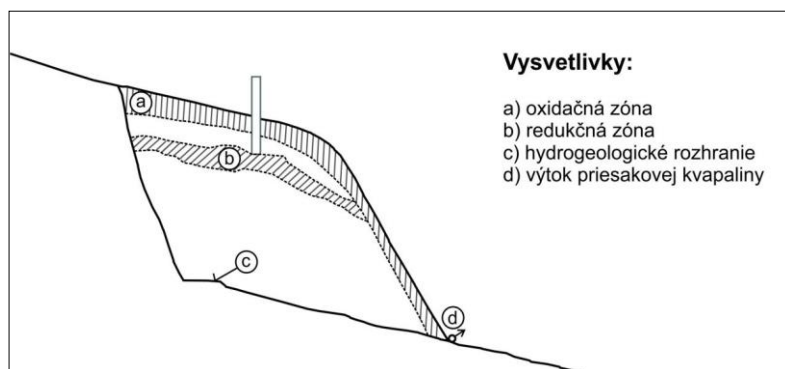
- z oxidačnej zóny odvalu,
- z redukčnej zóny (zo zóny rozhrania medzi zvetraným a nezvetraným materiálom).

Vzorkovanie je možné doplniť vzorkami z metráží prieskumných diel, ktoré vykazujú výraznú heterogenitu materiálu deponovaného na odvale. Príklad situovania vzorkovacieho objektu, ktorý zachytáva aj vrstvu vykazujúcu nehomogenitu s ostatným deponovaným materiálom je na nasledovnom obrázku (obr. 15). Pre úpravu a analýzu odobratých vzoriek haldového materiálu platia tie isté zásady a pravidlá ako pri vzorkovaní odkaliska.

Hodnotenie kvality materiálu úložiska ťažobného odpadu

Materiál uložený na úložisku ťažobných odpadov hodnotíme z hľadiska jeho:

- chemického zloženia,
- ekotoxicity,
- výluhu (t. j. priesakovej kvapaliny),
- acidifikačného (neutralizačného) potenciálu (t. j. potenciálu tvoriť kyslé výluhy).



Obr. 15: Schematický náčrt odvalu zobrazujúci oxidačnú zónu, redukčnú zónu, vrstvu vykazujúcu nehomogenitu s ostatným deponovaným materiálom a priesak z odvalu.

Chemické zloženie materiálu úložiska hodnotíme v primeranom rozsahu, minimálne však v súlade s časťou B tejto prílohy. Predmetom chemických analýz sú samotný ťažobný odpad (hlušina, flotačný kal, lúhovací kal, ...), zemina okolia úložiska ťažobného odpadu, ako aj priesakové, povrchové a podzemné vody, ak sa na úložisku takéto nachádzajú.

Ekotoxická sa skúma na priesakovej kvapaline alebo priamo na povrchovej, resp. podzemnej vode ovplyvnenej ukladaním ťažobných odpadov.

Acidifikačný (neutralizačný) potenciál sa skúma najmä v etape návrhu sanačných opatrení a spôsobu odvodnenia úložiska ťažobného odpadu.

3.7 Monitorovanie podzemných vôd

Návrh monitorovania podzemných vôd v rámci prieskumu environmentálnych záťaží uvádza Príloha č. 13 k smernici Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 1/2015-7.

Záveru analýzy rizika, ktoré preukážu, že nie je nutný aktívny sanačný zásah v znečistenom území, ale potvrdia nutnosť zabezpečiť monitorovanie vývoja znečistenia podzemných vôd, musia obsahovať návrh monitorovania geologických faktorov životného prostredia (§ 8 písm. c) vyhlášky č. 51/2008 Z. z. ktorou sa vykonáva geologický zákon) zameraný na návrh monitorovania podzemných vôd. Neoddeliteľnou súčasťou záverečnej správy zo sanácie znečisteného územia je aktualizácia analýzy rizika znečisteného územia (obsah príloha č. 1) a návrh posanačného monitorovania podzemných vôd na preukázanie dosiahnutia cieľov vykonaných nápravných opatrení.

Návrh monitorovania podzemných vôd v oboch prípadoch musí byť spracovaný v súlade s STN ISO 5667-1 Kvalita vody. Odber vzoriek – Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek, ako aj STN ISO 5667-11 Kvalita vody. Odber vzoriek – Pokyny na odber vzoriek podzemných vôd.

Rozsah sledovaných ukazovateľov

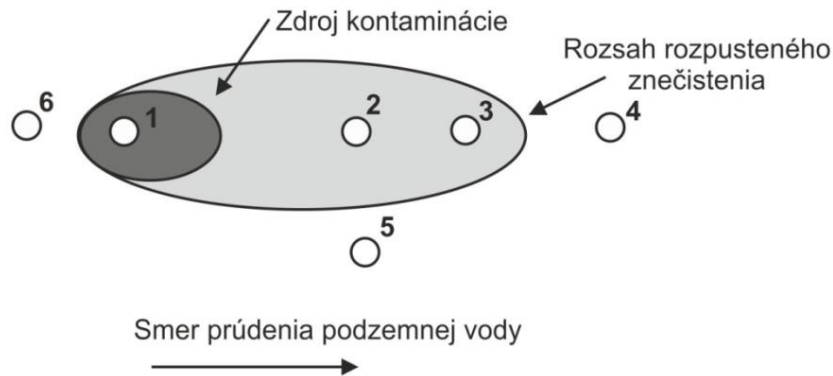
Minimálny rozsah monitorovaných ukazovateľov kvality podzemnej vody musí zahŕňať stanovenie terénnych ukazovateľov (pH, Eh, teplota, vodivosť, hĺbka hladiny podzemnej vody, obsah kyslíka) a znečisťujúcich látok identifikovaných v podzemnej vode na lokalite.

Analýzy vzoriek musia byť spracované v akreditovanom laboratóriu, pričom približne 5 – 10 % vzoriek by malo byť poskytnuté aj kontrolnému laboratóriu (paralelné vzorky).

Dôležité je, aby rozsah sledovaných ukazovateľov zohľadňoval tak indikačné ukazovatele ako aj konkrétne znečisťujúce látky.

Lokalizácia monitorovacích objektov

Poloha a množstvo monitorovacích bodov závisia od zloženia znečisťujúcich látok a od hydrogeologických pomerov. Monitoring je nutné posudzovať v každom prípade individuálne. Je vhodné pri navrhovaní monitorovacej siete zohľadniť použitie minimálne jedného nového monitorovacieho objektu vo vzťahu k existujúcim monitorovacím objektom daného chemického útvaru podzemných vôd. Správne situovanie monitorovacích objektov by malo odpovedať schéme na nasledujúcom obr. 16. Monitorovací systém (aj pre posanačný monitoring) musí obsahovať minimálne vrtý č. 1, 2, 4, 5 a 6 podľa obr. 16 pre každý zdroj (bývalý zdroj) znečistenia/znečisťovania. Vzdialenosť medzi vrtmi 1, 2 a 4 musí byť taká, aby frekvencia odberov bola maximálne 90 dní.



Obr. 16: Hlavné zásady lokalizácie monitorovacích objektov

Frekvencia odberov

Frekvencia odberu vzoriek závisí od hydrogeologických podmienok, cieľov monitorovania a vlastností monitorovaných znečisťujúcich látok (rýchlosti šírenia sa znečistenia). Frekvencia sa vypočíta podľa vzorca

$$F = (D \cdot n) / (8400 \cdot k \cdot i) - 0,1((D \cdot n) / (8400 \cdot k \cdot i))$$

kde : F je minimálna frekvencia vzorkovania [deň],

D je vzdialenosť vrtu od zdroja znečistenia v smere prúdenia podzemnej vody [m],

n je efektívna pórovitosť horninového prostredia zóny nasýtenia,

k je koeficient filtrácie horninového prostredia zóny nasýtenia [m/s],

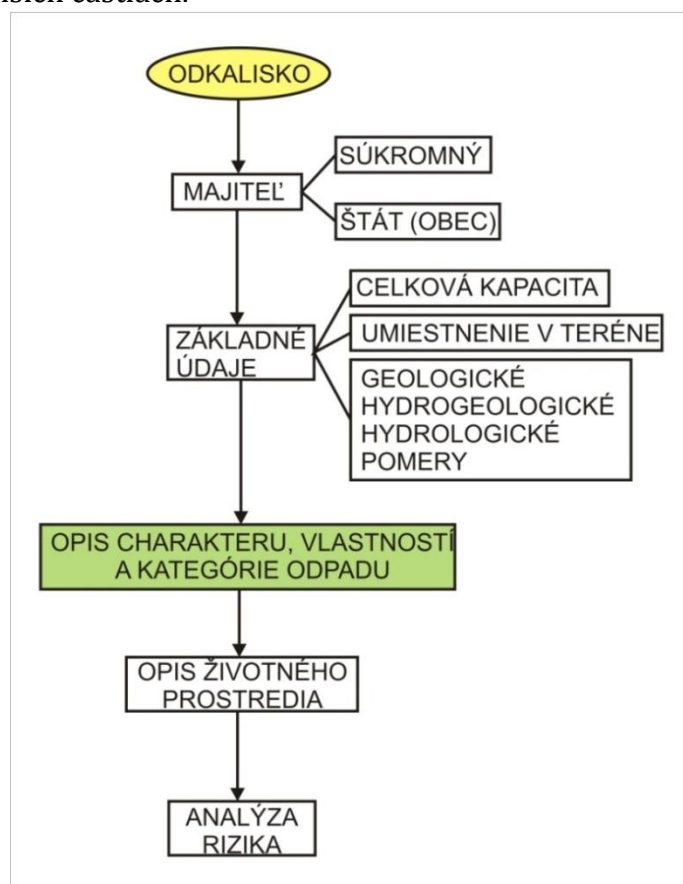
i je hydraulický gradient [m/m].

Pre posanačný monitoring sa požaduje minimálna frekvencia 90 dní, t. j. 4 odbery za jeden rok.

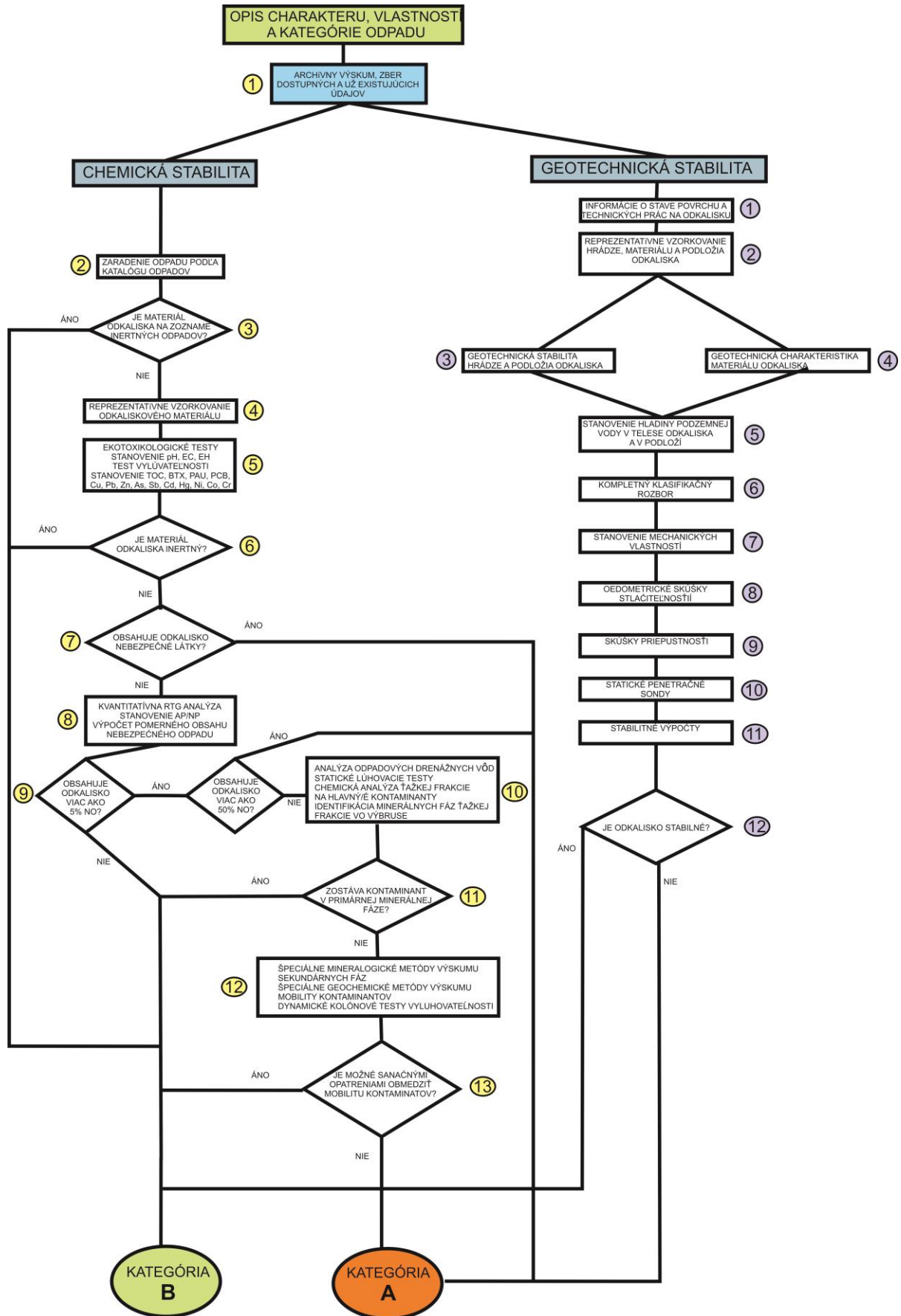
3.8 Metodické postupy pre komplexné hodnotenie odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín

Problematikou komplexného auditu odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín sa zaoberal projekt MŠ SR – APVV-03/VMSP-P-0115-09, ktorý spoločne realizovali EL spol. s r.o. Spišská Nová Ves (zodpovedný riešiteľ) a Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta (spoluriešiteľ) v období 2009 – 2011.

Komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín predstavuje podklad pre vypracovanie potrebných požiadaviek na prevádzkovanie úložiska ťažobného odpadu, ktorým je odkalisko. V rámci metodického postupu hodnotenia odkalísk vzniknutých pri úprave rúd je potrebné realizovať opatrenia zamerané na splnenie podmienok a požiadaviek smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu, ktorou sa mení smernica 2004/35/ES (transponovaná do legislatívy SR ako zákon č. 514/2008 Z. z. zo 4. novembra 2008 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov a zákon č. 255/2011 Z. z. z 12. júla 2011, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov). Na obr. 17 je uvedená schéma postupov jednotlivých prác pri tvorbe rizikovej analýzy pre odkaliská (len pre odkaliská). Na obr. 18 je uvedená schéma metodického postupu pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín a jednotlivé časti metodického postupu sú detailne rozpracované v ďalších častiach.



Obr. 17: Schematický postup celkového hodnotenia odkaliska



Obr. 18: Schéma metodického postupu pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín

1 Archívny výskum, zber dostupných a existujúcich údajov

Z dôvodu efektívneho využitia finančných prostriedkov je vhodné pred začiatkom komplexného hodnotenia odkaliska realizovať nasledujúce dve etapy archívneho výskumu:

- rešeršná práca zameraná na kompiláciu všetkých doposiaľ realizovaných prác a výsledkov na študovanej lokalite,
- vytvorenie databáz existujúcich údajov o študovanej lokalite.

Archívny výskum by sa mal zamerať na získavanie informácií predovšetkým o potenciálnych zdrojoch znečisťovania, o látkach, ktoré prichádzajú do úvahy ako kontaminanty, o charakteristických vlastnostiach kontaminujúcich látok, ich hygienickej závadnosti a ich správaní sa v životnom prostredí, o predpokladaných množstvách kontaminantov, ktoré mohli uniknúť do prostredia (orientačná bilancia) a o hydrogeologických podmienkach lokality, v ktorej má prieskum prebiehať a jej vodohospodárskom význame.

CHEMICKÁ STABILITA

2 Zaradenie odpadu podľa katalógu odpadov

Odpad z ťažobnej činnosti všeobecne predstavuje vedľajší produkt zo spracovania hlavnej suroviny – rudnej, nerudnej, prípadne kaustobiolitov, ktorého sa producent chce, alebo musí okrem iného aj z prevádzkových dôvodov zbaviť. V dôsledku toho sa na odpad z ťažobnej činnosti vzťahuje zákon o odpadoch, pretože napĺňa definíciu odpadu (§ 2 ods. 1 zákona č. 223/2001 Z. z.).

V rámci nakladania s odpadom z ťažobnej činnosti je nevyhnutné, predmetnému odpadu na základe analytickej kontroly odpadu, **priradiť stupeň nebezpečnosti O – ostatný resp. N – nebezpečný** a na základe technológie vzniku odpadu priradiť katalógové číslo odpadu (podľa Katalógu odpadov, vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z.).

3 Je materiál odkaliska na zozname inertných odpadov?

Pokiaľ zloženie materiálu ukladaného na odkalisko patrí do jednej zo skupín uvedených v prílohe č. 1 k vyhláške č. 255/2010 Z. z. – Zoznam inertných ťažobných odpadov, pri ktorých sa nevyžaduje špecifické skúšanie, môže byť zaradený medzi inertné odpady bez testovania. Odkaliská na Slovensku však takéto zloženie nemajú a často boli na odkaliskách ukladané rôzne druhy materiálov s rôznym kvalitatívnym a mineralogickým zložením.

Zoznam inertných ťažobných odpadov, pri ktorých sa nevyžaduje špecifické skúšanie:

Odpady z ťažby vyhradených nerastov:

1. Ťažobný odpad z ťažby magnezitu.
2. Ťažobný odpad z ťažby diatomitu, sklárskych a zlievarenských pieskov a bentonitu.
3. Ťažobný odpad z ťažby granitu, granodioritu, dioritu, gabra, paleobazaltu (diabas), serpentinitu (hadca), dolomitu a vápenca, ak sú blokovo dobývateľné a leštiteľné, a travertínu.
4. Ťažobný odpad z ťažby hallozitu, kaolínu, keramických a žiaruvzdorných ílov a ílovcov, perlitu a zeolitu.

5. Ťažobný odpad z ťažby vápenca, dolomitu, slieňa, čadiča (bazaltu a alkalického bazaltu-bazanitu), pokiaľ sú tieto nerasty vhodné na chemicko-technologické spracovanie alebo spracovanie tavením.
6. Ťažobný odpad zložený zo sprievodných hornín slojov uhlia a lignitu.

Odpady z ťažby nevyhradených nerastov:

1. Ťažobný odpad z ťažby stavebného kameňa vrátane kameňa na hrubú kamenársku výrobu.
2. Ťažobný odpad z ťažby štrkopieskov a pieskov vrátane maltárskych pieskov.
3. Ťažobný odpad z ťažby tehliarskych surovín.
4. Ťažobný odpad z ťažby cementárskych korekčných a prídavných surovín.
5. Ťažobný odpad z ťažby prídavných keramických surovín.

4 Reprezentatívne vzorkovanie odkaliskového materiálu

Jednou z najdôležitejších podmienok pre správne komplexné hodnotenie odkalísk je reprezentatívny odber vzoriek. Základnou podmienkou vzorkovania odkalísk je dodržanie podmienky ovzorkovania všetkých vrstiev odkaliska v závislosti od času ich deponovania na odkalisku. Je nevyhnutné prieskumnými prácami ovzorkovať všetky sedimenty odkaliska – od najmladších po najstaršie. Keďže väčšina odkalísk bola postupne napĺňaná materiálmi v priebehu niekoľkých desiatok rokov, môžeme často pozorovať, že v najhlbších častiach odkaliska sa nachádzajú flotačné kaly s najvyššími koncentraciami kovov. Tento fakt je väčšinou spôsobený tým, že staršie úpravničky technológie mali nižšiu účinnosť a na začiatku ťažby boli ťažené časti ložiska s najvyššími obsahmi úžitkovej zložky. Na mnohých lokalitách zmeny v kvalitatívnom a kvantitatívnom zložení kalu spôsobovali aj zmeny v zložení ťaženej rudy, zmeny zamerania ťažby na ďalšie alebo iné úžitkové zložky, deponovanie kalov z rôznych ložísk (často boli vo flotačných úpravniach spracovávané aj rudy z iných ako miestnych ložísk).

Samotné vzorky je potrebné odoberať zvlášť pre potreby geotechnického hodnotenia (neporušené vzorky) a zvlášť pre hodnotenie chemickej stability materiálu. Pre hodnotenie chemickej stability materiálu je potrebné odobrané vzorky ihneď uskladniť v PVC vreckách, z ktorých je vytlačený alebo vysatý prebytočný vzduch, z dôvodu zabránenia oxidácie vzoriek vzdušným kyslíkom. Vzorky je potrebné uskladniť v chladničke, na chladnom mieste alebo aspoň v polystyrénových kontajneroch, aby nedošlo k zmene pôvodnej teploty, a čo najrýchlejšie ich transportovať do laboratória, kde je potrebné ich udržiavať v chlade, tme a bez prístupu kyslíka. Ďalej sa so vzorkami pracuje tak, ako je uvedené pri jednotlivých laboratórnych, analytických alebo experimentálnych postupoch. Spôsob vzorkovania úložísk ťažobných odpadov je uvedený v Prílohe č. 11 smernice MŽP SR č. 1/2015-7.

5 Ďalšie hodnotenie interných vlastností materiálu

Analytická kontrola odpadu

Analytická kontrola odpadu z ťažobnej činnosti si vyžaduje akreditované laboratórne výsledky, pretože tie sú zárukou presnosti a správnosti výsledkov. Laboratórne práce sú zamerané na: A) analýzu pevných materiálov – napr. flotačný kal, vstupná surovina, okolité horniny, B) analýzu výluhov a vôd – priesakových, povrchových a podzemných.

Analýza pevných materiálov zahŕňa:

- stanovenie hlavných komponentov – silikátová analýza,

- stanovenie potenciálne rizikových prvkov (Cu, Pb, Zn, As, Sb, Cd, Hg, Ni, Co, Cr – rozsah analýzy je potrebné doplniť o prvky, ktoré by mohli byť rizikové na danej lokalite z pohľadu predmetu ťažby).

Homogenizácia vzorky – vzorky po dodaní do laboratória sú sušené buď na vzduchu (stanovenie obsahu Hg), alebo v sušiarňi do 40 °C. Následne sú na čel'ust'ovom a valcovom mlyne rozdrúžené a na kvartovači kvartované na analytickú vzorku, ktorá je následne celá pulverizovaná na analytickú jemnosť (frakcia <0,063 mm).

Vzorky sú následne pripravované na vlastné meranie – rozklad vzorky je podriadený požadovaným stanoveniam – ide o totálny rozklad matrice (kvantitatívne prevedenie do roztoku) a následné meranie sa realizuje podľa parametrov na AES-ICP a AAS – plameň, hydridová technika alebo na grafitovej kvyete.

Ekotoxikologické testy

Aby bol odpad označený ako inertný, musí v prvom rade spĺňať kritériá nie nebezpečného odpadu. Inertný odpad musí spĺňať okrem chemických parametrov aj ekotoxikologické kritériá, čiže nesmie byť ekotoxikologicky pozitívny.

Na základe výsledkov ekotoxikologických testov (STN 83 8303 "Skúšanie nebezpečných vlastností odpadov – EKOTOXICITA") sa vyhodnotí, či sledovaný odpad spĺňa podmienky vodného výluhu pre nie nebezpečný odpad – inertný odpad.

Z hľadiska ekotoxicity je nebezpečný odpad taký, ktorého štandardne pripravený vodný výluh vykazuje pre najcitlivejší z testovaných organizmov hodnotu EC (IC) 50 < 10 ml.l⁻¹ (TU >10). Odpady, ktoré nevyhovujú tomuto kritériu, sa nepovažujú v zmysle predmetného kritéria za nebezpečné. Inertný odpad musí vykazovať všetky testy negatívne.

Test vylúhovateľnosti

Potenciálne toxické prvky, ktoré sú v antropogénnych sedimentoch často prítomné v nebezpečne zvýšených koncentráciách, sa za určitých podmienok môžu stať mobilnými a uvoľňovať sa do okolitých zložiek životného prostredia.

Charakterizácia odpadov – vylúhovanie – overovacia skúška na vylúhovanie zrnitých odpadov a kalov (EN 12457 2002).

Pre experimentálne zhodnotenie potenciálu vylúhovania toxických prvkov zo študovaných antropogénnych sedimentov je najvhodnejšie použiť štandardizovanú (nádobkovú) extrakčnú metódu, podľa európskej normy EN 12457 (2002): Charakterizácia odpadov – Vylúhovanie – Overovacia skúška na vylúhovanie zrnitých odpadov a kalov. Na základe výsledkov (koncentrácií stanovených vo vodnom výluhu) je možné študovaný antropogénny odpad (odkaliskový sediment) hodnotiť ako inertný, nie nebezpečný a nebezpečný podľa platnej smernice 2003/33/ES.

Stanovenie aktívneho pH

Stanovenie hodnoty pH použitím metódy „nasýtenej pôdnej pasty“ (Richards 1954). Nasýtená pôdna pasta sa pripravuje pridaním destilovanej vody do vzorky odkaliskového sedimentu počas miešania obsahu so stierkou. Pre stanovenie hodnôt pH touto metódou je potrebné použiť vzorky s ich prirodzenou vlhkosťou (v prirodzenom stave). Zmes vzorka – voda je konsolidovaná počas miešania občasným sklepaním plastovej nádoby so zmesou o pracovný stôl. Keď je pôda nasýtená, odráža svetlo od povrchu. Pasta zľahka tečie, keď nakloníme nádobku so zmesou. Stierka by mala po

namočení ostať celkom čistá, okrem stanovovania na vysoko ílovitých vzorkách. Po dôkladnom premiešaní sa zmes nechá stáť aspoň 1 hodinu. Po uplynutí času je potrebné skontrolovať kritériá pre saturáciu. Voľná voda by sa nemala zbierať na povrchu vzorky. Pasta by nemala značne stuhnúť, ani stratiť lesk počas státia. Keď stratí lesk, stuhne, je potrebné pridať stričkou vodu. Pokiaľ je príliš vlhká, je potrebné pridať menšie množstvo vzorky.

Merná elektrická vodivosť (EC)

Hodnoty elektrickej vodivosti vo vodných roztokoch sú tvorené voľnými iónmi rozpustených solí (napr. vo forme síranov). Mernú elektrickú vodivosť je vhodné stanoviť vo výluhu s destilovanou vodou po odfiltrovaní kvapalnej fázy paralelne s meraním aktívneho pH podľa metodiky Fiala et al. (1999). Po stanovení pH sa suspenzia prefiltruje cez jednorazový membránový filtračný papier. Vo filtráte sa potenciometricky merajú hodnoty EC (mS/m).

Oxidačno-redukčný (redox) potenciál (Eh)

Hodnoty Eh merané v profile vrtu odkaliska na pôvodných vzorkách môžu identifikovať hĺbku oxidačnej zóny odkaliska, hĺbku hladiny podzemnej vody v telese odkaliska a taktiež prechod oxidačných podmienok na redukčný režim. Tieto údaje majú dôležitý význam pre určenie miery zvetrávania prítomných minerálov a s tým spojenej migrácie potenciálne toxických prvkov do drenážneho systému odkaliska a zložiek životného prostredia v bezprostrednej blízkosti odkaliska. Z metodického hľadiska je najvhodnejšie merať hodnotu Eh metódou „nasýtenej pôdnej pasty“ tak, ako je to uvedené pri meraní hodnôt pH. Pri tejto metóde sa používajú pôvodné nevysušené vzorky a nedochádza k výrazným zmenám oxidačno-redukčných vlastností materiálu ako pri sušení, preosievaní cez sito a homogenizácii. Preto táto metóda čiastočne zachováva reálne vlastnosti vzorky ako v prírodných podmienkach.

Určenie obsahu organických látok

STN EN 1744-1:2010 Skúšky na stanovenie chemických vlastností kameniva.

Časť 1: Chemická analýza (72 1189)

Požiadavky:

1. Pre každú skúšku alebo sériu skúšok sa musia okrem položiek v zozname v 5.6.1.3 spomínanej STN predpísať nasledujúce údaje:
 - teplota sušenia,
 - teplota žihania,
 - vyžadované korekcie pre viazanú vodu, uhličitanu, atď.,
 - faktor použitý na prepočítanie obsahu uhličitanov v organickej časti.
2. Nehomogénne vzorky si vyžadujú väčšie skúšobné vzorky a primerané prístroje. Musia sa použiť porovnateľne väčšie žihacie pece.
3. Strata žiháním sa musí zaznamenať v percentách pôvodnej suchej hmoty spolu s teplotou sušenia, teplotou žihania, časom trvania vysušovania a trvania žihania.
4. Obsah organických látok sa musí zaznamenať ako percento pôvodnej suchej hmotnosti, aj s udaním metódy jeho stanovenia.

Vyhodnotenie výsledkov skúšok

V ílovitých a prachovitých zeminách s nízkym obsahom organických látok môžu nastať pri stanovení viazanej vody alebo uhličitanov také veľké chyby, že sú nevyhnutné špeciálne skúšobné metódy.

6 Je materiál odkaliska inertný?

„Inertný odpad“ znamená odpad, ktorý nepodlieha žiadnym významným fyzikálnym, chemickým alebo biologickým zmenám. Inertný odpad sa nerozpustí, nezhorí, ani nebude inak fyzikálne alebo chemicky reagovať, biologicky sa nerozloží, ani nepriaznivo neovplyvní látky, s ktorými prichádza do styku takým spôsobom, ktorý by mohol viesť k znečisťovaniu životného prostredia alebo poškodzovaniu zdravia ľudí. Celková vylúhovateľnosť a obsah znečisťujúcich látok v odpade a ekotoxicita výluhu musia byť bezvýznamné, a najmä nesmú ohrozovať kvalitu povrchových a/alebo podzemných vôd.

Rozhodnutie Komisie ES z 30. apríla 2009, ktorým sa dopĺňa definícia inertného odpadu v rámci vykonávania článku 22 ods. 1 písm. f) smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu (Ú.V. EÚ L 110/46, 1. 5. 2009):

Článok 1

1. Odpad sa považuje za inertný odpad v zmysle článku 3 ods. 3 smernice 2006/21/ES, ak sú krátkodobo aj dlhodobo splnené všetky tieto kritériá:
 - a) odpad nepodlieha žiadnemu významnému rozpadu ani rozkladu, prípadne žiadnej inej zmene, prípadne žiadnej inej významnej zmene, ktorá by mohla mať akýkoľvek nežiaduci účinok na životné prostredie alebo na zdravie ľudí,
 - b) maximálny obsah sulfidickej síry v odpade je 0,1 %, alebo je maximálny obsah sulfidickej síry v odpade 1 % a jeho koeficient neutralizačného potenciálu, určený ako pomer neutralizačného potenciálu a kyselinotvorného potenciálu určeného na základe statického testu pre EN 15875, je vyšší ako 3,
 - c) odpad nepredstavuje riziko samovznietenia a nehorí,
 - d) obsah látok v odpade, ktoré by mohli poškodzovať životné prostredie alebo zdravie ľudí, najmä As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V a Zn, a zároveň v akýchkoľvek samostatných jemných časticiach, je dostatočne nízky na to, aby predstavoval bezvýznamné krátkodobé alebo dlhodobé riziko pre ľudí a životné prostredie. Obsah týchto látok je považovaný za dostatočne nízky z hľadiska bezvýznamného rizika pre ľudí a životné prostredie, keď nie sú prekročené vnútroštátne prahové hodnoty pre kontaminované územia, prípadne príslušné vnútroštátne požadované hodnoty.
 - e) odpad je v zásade bez látok používaných pri ťažbe alebo spracovaní nerastov, ktoré by mohli poškodiť životné prostredie alebo zdravie ľudí.
2. Odpad sa môže považovať za inertný odpad bez špecifického testovania, ak je možné príslušnému orgánu uspokojivo preukázať, že sa kritériá stanovené v odseku 1 primerane zohľadnili a splnili na základe existujúcich údajov alebo platných postupov a systémov.
3. Členské štáty môžu vypracovať zoznamy odpadových materiálov, ktoré sú považované za inertný odpad v súlade s kritériami uvedenými v odsekoch 1 a 2.

7 Obsahuje odkalisko nebezpečné látky?

Rozhodnutie Komisie ES z 20. apríla 2009 o stanovení kritérií na klasifikáciu zariadení na nakladanie s odpadmi v súlade s prílohou III k smernici Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu:

Článok 8

1. Členské štáty posúdia, či je kritérium stanovené v tretej zarážke prílohy III k smernici 2006/21/ES splnené v súlade s faktormi uvedenými v odsekoch 2, 3 a 4.
2. Pre plánované odkaliská sa použije táto metodika:
 - (a) vykoná sa inventarizácia látok a prípravkov, ktoré sa používajú pri spracovaní, a ktoré sa následne vypúšťajú s hlušinovým kalom do odkaliska;
 - (b) pre každú látku a prípravok sa stanoví ročné množstvá použité v procese pre každý rok plánovaného trvania prevádzky;
 - (c) pre každú látku a prípravok sa určí, či je nebezpečnou látkou alebo prípravkom v zmysle smernice Rady 67/548/EHS a smernice Európskeho parlamentu a Rady 1999/45/ES;
 - (d) pre každý rok plánovanej prevádzky sa ročný nárast vody nahromadenej (ΔQ_i) v odkalisku vypočíta podľa podmienok ustáleného stavu podľa vzorca uvedeného v prílohe I;
 - (e) pre každú nebezpečnú látku alebo prípravok zistené v súlade s písmenom c) sa stanoví maximálna ročná koncentrácia (C_{max}) vo vodnej fáze podľa vzorca uvedeného v prílohe II.

Ak sa na základe stanovenia maximálnych ročných koncentrácií (C_{max}) považuje vodná fáza za „nebezpečnú“ v zmysle smernice 1999/45/ES alebo smernice 67/548/ES, zariadenie sa zaradí do kategórie A.

3. V prípade činných odkalísk sa klasifikácia zariadenia bude zakladať na metodike uvedenej v odseku 2 alebo na priamej chemickej analýze vody a tuhého odpadu nachádzajúceho sa v zariadení. Ak sa vodná fáza a jej obsah majú posudzovať ako nebezpečný prípravok v zmysle smernice 1999/45/ES alebo smernice 67/548/ES zariadenie sa zaradí do kategórie A.
4. V prípade zariadení pre lúhovanie na odvaloch, kde sa kovy extrahujú lúhovaním rudných odvalov, členské štáty vykonajú kontrolu nebezpečných látok pri uzatvorení úložiska na základe zoznamu použitých lúhovacích chemikálií a zvyškových koncentrácií týchto lúhovacích chemikálií v drenáži po ukončení premývania. Ak sa tieto výluhy majú posudzovať ako nebezpečný prípravok v zmysle smernice 1999/45/ES alebo smernice 67/548/ES, zariadenie sa zaradí do kategórie A.

Príloha I: Vzorec pre výpočet priemerného ročného nárastu vody nahromadenej v odkalisku ΔQ , ako sa uvádza v článku 8 ods. 2:

$$\Delta Q_i = (\Delta M_i/D) * P, \text{ kde:}$$

ΔQ_i = ročný nárast vody nahromadenej v odkalisku (m^3 /rok) počas roka „i“;

ΔM_i = ročné množstvo hlušiny vypúšťané do odkaliska (t sušiny/rok) počas roka „i“;

D = priemerná objemová hmotnosť suchej uloženej hlušiny ($tony/m^3$);

P = priemerná pórovitosť sedimentovanej hlušiny (m^3/m^3) definovanej ako pomer objemu pórov k celkovému objemu sedimentovanej hlušiny

Ak nie sú dostupné presné údaje, použijú sa štandardné hodnoty – 1,4 $tony/m^3$ pre objemovú hmotnosť suchej hlušiny a 0,5 m^3/m^3 pre pórovitosť.

Príloha II: Stanovenie maximálnej koncentrácie vo vodnej fáze C_{max} , ako sa uvádza v článku 8 ods. 2:

$$C_{max} = \text{maximum tejto hodnoty: } S_i / \Delta Q_i, \text{ kde:}$$

S_i = ročné množstvo každej látky a prípravku, ako sa uvádza v článku 8 ods. 2 písm. c) vypúšťané do odkaliska počas roka „i“.

8 Doplnenie základnej charakteristiky pre stanovenie nebezpečného odpadu

Kvantitatívna prášková RTG difrakčná analýza

Pre účely stanovenia celkového zastúpenia hlavných minerálnych fáz v odkaliskových sedimentoch je najpresnejšie použiť metódu Rietveldovho spresňovania. Kvantitatívne zastúpenie minerálnych fáz vo vzorke je možné vykonať rôznym spôsobom, avšak pri každej z metód je potrebné do študovanej vzorky pridať presné množstvo vnútorného štandardu napr. korundového prášku (Al_2O_3) alebo oxidu zinočnatého (ZnO).

Programy na báze Rietveldovej analýzy fitujú rozdiely medzi nameranými údajmi (záznamy minerálov v študovanej vzorke) s vypočítanými intenzitami, ktoré sú založené na konkrétnom modeli kryštálovej štruktúry, optických efektoch difrakcie, parametroch/faktoroch prístroja a ďalších charakteristikách. Cieľom spresňovania je dosiahnutie čo najlepšieho fitu medzi vypočítanými a experimentálnymi záznamami. Po dosiahnutí „dokonalého“ fitu program obdobne ako v predchádzajúcom prípade rozráta na základe vnútorného štandardu zastúpenie minerálov v hmotnostných %. V modelovej štúdii bol použitý software GSAS (voľne dostupný program) a TOPAS (finančne náročnejší program). Táto metóda je finančne a časovo nenáročná a dostatočne presná.

Stanovenie AP/NP

Neutralizačný potenciál (Neutralisation potential, NP)

Tento druh statických testov bol vyvinutý pre hodnotenie uhoľných baní, neskôr modifikovaný a široko využívaný pre hodnotenie sulfidických odpadov (Sobek et al. 1978; Lapakko 1993; Miller et al. 1997; Jennings et al. 2000; a i). Pre hodnotenie sulfidických odpadov je vhodné využiť klasickú metodiku (Sobek et al. 1978). Pre hodnotenie odpadov s obsahom sideritovej zložky v minerálnom odpade je vhodné použiť metódu zohľadňujúcu obsah sideritu vo vzorke (Skousen et al. 1997).

Čistý neutralizačný potenciál (Net Neutralisation Potential, NNP) materiálu odkaliska sa numericky vypočíta z údajov: $\text{NNP} = \text{NP} - \text{APP}$, kde:

- a) acidifikačný potenciál – APP (Acid Production Potential),
- b) neutralizačný potenciál – NP (Neutralisation Potential).

Hodnotenie získaných hodnôt NNP je vhodné interpretovať podľa metodiky navrhutej Lapakkom (1993), nakoľko hodnoty NNP vhodne zaraďuje do troch kategórií:

- 1) hodnoty NNP nižšie ako -20 (kg CaCO_3 /t) dokumentujú tvorbu kyslosti,
- 2) hodnoty NNP vyššie ako +20 (kg CaCO_3 /t) materiál nie je schopný tvoriť kyslosť,
- 3) hodnoty NNP v rozmedzí -20 až +20 (kg CaCO_3 /t) je ťažké priamo rozhodnúť, do akej miery materiál bude/nebude tvoriť kyslosť (ide o tzv. hodnoty neistoty).

Peroxid - siderit korekcia pre neutralizačný potenciál

Skousen et al. (1997) modifikoval metódu Sobek et al. (1978), ktorá môže byť vhodne využitá pre determináciu hodnôt NP v prítomnosti relatívne vysokého obsahu sideritu v materiáli odkaliska. Meek (1981) predpokladal, že prítomnosť sideritu v odpade môže nadhodnotiť hodnoty NP. Hoci v prírodných podmienkach je zvetrávanie sideritu veľmi pomalý proces, siderit bude reagovať v kyslých podmienkach pri laboratórnom stanovovaní NP (Doolittle et al. 1992). Za prítomnosti vysokého podielu sideritu vo vzorke, reakcia sideritu s kyselinou prispieva k zdanlivému potenciálu tvorby alkalinity (Meek 1981).

Aktívna tvorba kyslosti (net acid generating NAG)

Využitie tejto metódy je vhodné pri zistení hodnôt NNP v rozmedzí hodnôt - 20 až + 20 kg CaCO₃ / 1 000 kg materiálu, pre presnejšie zistenie aktívnej tvorby kyslosti. Vhodné je využiť metodiku podľa Miller et al. (1997). Vzorky s obsahom sulfidických minerálov sa oxidujú roztokom 15 % peroxidu vodíka (H₂O₂). Zmes vzorky a peroxidu sa nechá reagovať cca 18 hodín (cez noc) a potom sa nadbytok peroxidu odstráni varom. Hodnota pH zmesi po vychladnutí (kyslé / neutrálne) orientačne ukazuje, či skutočne došlo k okamžitej oxidácii sulfidov vo vzorke. Ak vznikla kyselina, môže sa vyjadriť v kg H₂SO₄ na tonu materiálu alebo množstvom CaCO₃ potrebného na neutralizáciu kyslosti.

9 Stanovenie pomerného obsahu nebezpečného odpadu

Rozhodnutie Komisie ES z 20. apríla 2009 o stanovení kritérií na klasifikáciu zariadení na nakladanie s odpadmi v súlade s prílohou III k smernici Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu:

Článok 7

1. Limit uvedený v druhej zarážke prílohy III k smernici 2006/21/ES sa stanoví ako pomer hmotnosti sušiny:
 - (a) všetkého odpadu klasifikovaného ako nebezpečný v súlade so smernicou 91/689/EHS, ktorého prítomnosť sa predpokladá v zariadení na konci plánovanej doby prevádzky, a
 - (b) odpadu, ktorého prítomnosť sa predpokladá v zariadení na konci plánovanej doby prevádzky.
2. Ak pomer uvedený v odseku 1 *presahuje 50 %*, zariadenie sa zaradí do kategórie A.
3. Ak pomer uvedený v odseku 1 je *v rozmedzí 5 % až 50 %*, zariadenie sa zaradí do kategórie A.
Zariadenie sa však nemusí zaradiť do kategórie A, ak je to odôvodnené na základe hodnotenia rizika na konkrétnom mieste s osobitným zameraním na účinky nebezpečného odpadu, ktoré sa vykoná v rámci klasifikácie založenej na následkoch zlyhania zariadenia v dôsledku porušenia konštrukčnej celistvosti alebo nesprávneho prevádzkovania, a preukáže, že zariadenie by nemalo byť zaradené do kategórie A na základe obsahu nebezpečnej látky.
4. Ak pomer uvedený v odseku 1 je *menší ako 5 %*, potom sa zariadenie na základe obsahu nebezpečnej látky nezaradí do kategórie A.

10 Ďalšie testovanie**Analýza odpadových drenážnych vôd**

- fyzikálno-chemický rozbor – anióny, katióny, hodnota pH, vodivosť,
- stanovenie rizikových prvkov a stanovenie stopových prvkov vo vodách,
- stanovenie rizikových a stopových prvkov v rôznych výluhoch.

Vzorky povrchových, podzemných a priesakových vôd sú odoberané do štandardných vzorkovníc a v deň odberu dopravené do laboratória. Následne sú vzorky filtrované a upravované podľa požadovaných parametrov. Vlastné meranie sa realizuje na AES-ICP a AAS-plameň, hydridová technika alebo na grafitovej kyvete.

Metóda charakterizácie toxicity vylúhovaním – Statické lúhovacie testy

Metóda sa používa pre stanovenie vylúhovateľnosti PTP a hodnotenia rizikových materiálov (US EPA 1994). Metóda slúži na získavanie výluhov stabilných zložiek, ale taktiež prchavých látok (obsahujúcich napr. Hg a As). Na základe koncentrácií prvkov, stanovených vo výluhoch, je možné študovaný materiál klasifikovať použitím limitných hodnôt stanovených podľa US EPA (2005).

Chemická analýza ťažkej frakcie na hlavný/é kontaminanty / Identifikácia minerálnych fáz ťažkej frakcie vo výbruse

V prípade banských odpadov sú najčastejším zdrojom potenciálne toxických prvkov sulfidické minerály obsahujúce v štruktúre rôzne kovy či polokovy. Keďže podiel jednotlivých sulfidov je na väčšine odkalísk pomerne nízky v porovnaní s hlavnými komponentmi, nie je často možné tieto minerálne fázy kvantifikovať pomocou RTG difrakčnej analýzy neseparovanej vzorky. Sulfidy i mnohé sekundárne oxidy sú minerály s vysokou hustotou a je možné o ne nakoncentrovať vzorku získaním ťažkej frakcie. Bežným a rýchlym postupom je šlichovanie vzorky v panvici a následné oddelenie ťažkej frakcie v bromoforme či v inej ťažkej kvapaline. Dôležité je, aby bola známa presná hmotnosť pôvodnej vzorky a následne tiež hmotnosť ťažkej frakcie, aby sme mohli jej podiel kvantifikovať.

Takto pripravenú a vysušenú vzorku je potrebné podrobiť celkovej chemickej analýze (napr. RTG fluorescenčná analýza – v pevnej vzorke; AAS, ICP-MS, ICP-ES v roztoku po totálnom rozklade vzorky). Takto sa dozvieme, aký podiel celkovej koncentrácie sledovaných kontaminantov je viazaný na sulfidy, prípadne oxidy.

Časť vzorky sa použije na leštený preparát (výbrus) pre pozorovanie v polarizačnom mikroskope, kde je možné kvantifikovať jednotlivé sulfidy a súčet oxidov.

Výsledky takejto metódy sú presné, ľahko dosiahnuteľné a zároveň finančne nenáročné. Na základe známych údajov o jednotlivých mineráloch môžeme stanoviť mieru stability kontaminantov, ktoré sú na ne viazané. V prípade, že v mikroskope nepozorujeme žiadnu alteráciu, resp. oxidáciu sulfidov, podmienky v danom odkalisku sú stabilné, nedochádza ku oxidácii/alterácii sulfidov, a ani ku kontaminácii pórových vôd a následne okolia odkaliska.

11 Zostáva kontaminant v primárnej minerálnej fáze?

Na základe výsledkov a zistení z bodu 10 v časti "Chemická analýza ťažkej frakcie na hlavný/é kontaminanty" a "Identifikácia minerálnych fáz ťažkej frakcie vo výbruse" sa rozhodne, či sledované primárne minerálne fázy nepodliehajú oxidáciu alebo rozpúšťaniu.

12 Špeciálne mineralogické metódy výskumu sekundárnych fáz

V prípade, ak v predchádzajúcich krokoch zistíme, že kontaminanty sú viazané na nestabilné, ľahko rozpustné minerálne fázy, ako napríklad mnohé sekundárne oxidy/oxyhydroxidy, je potrebné použiť presné metódy mineralogického výskumu pre identifikáciu a charakterizáciu týchto fáz. Tak je následne možné zhodnotiť a predpokladať ďalšie správanie sa a prípadnú možnosť mobilizácie potenciálne toxických prvkov.

V prvej fáze je potrebné na základe mikroskopie leštených výbrusov v polarizačnom mikroskope v odrazenom a prechádzajúcom svetle popísať jednotlivé minerálne fázy a vyselektovať zrná sekundárnych minerálov pre ďalšie práce. Chemické zloženie sekundárnych minerálnych fáz je najjednoduchšie stanoviteľné elektrónovou mikroanalýzou, prípadne metódou ICP s laserovou abláciou.

Mnohé fázy je možné aspoň orientačne priradiť ku konkrétnym minerálom na základe chemického zloženia, pre presnú identifikáciu je potrebné použiť ďalšie metódy. Ak je možné vyseparovať pod binokulárnou lupou dostatočné množstvo vzorky, ideálnou je metóda RTG práškovej difrakčnej analýzy. Identifikácia jednotlivých zŕn priamo v leštenom preparáte je tiež možná, napríklad metódou RTG mikrodifrakcie, alebo Ramanovou spektroskopiou, ale tieto metódy sú pomerne ťažko dostupné.

V silne oxidovaných odkaliskových materiáloch bohatých na Fe je vhodné získať reprezentatívnu vzorku Fe oxyhydroxidov. Vzorky vrtných jadier je potrebné zaliť destilovanou vodou. Miešaním v ultrazvuku a následnou sedimentáciou oddeliť pevnú fázu – detritickú časť od kalného roztoku s obsahom okrov. Vzorky je ďalej nutné odstrediť v centrifúge (otáčky 3000, čas 15–20 min.), čím budú odstránené rozpustené soli vo vode. Sušenie vzoriek odporúčame pri teplote do 25 °C, nakoľko je známe, že mnohé kovy a polokovy sú schopné pri vyšších teplotách prchať v plynnom stave.

Ďalej je možné skúmať tieto vzorky nasledovne:

- 1) *Selektívne rozpúšťanie pevných vzoriek Fe oxyhydroxidov* – Princípom metódy selektívneho rozpúšťania je odlišná rýchlosť rozpúšťania rôznych minerálnych fáz a zlúčenín v zmesiach.
 - a) *Rozklad oxyhydroxidov Fe v 5M roztoku HCl* – celková koncentrácia sledovaných prvkov v študovaných Fe oxyhydroxidoch.
 - b) *Rozklad oxyhydroxidov Fe – v destilovanej vode* – koncentrácia prvkov viazaných na nestabilné minerálne fázy.
 - c) *Rozklad oxyhydroxidov Fe – šťavel'an amónny* – obsah sledovaných prvkov viazaných na slabokryštalické až amorfné minerály (napr. ferihydrit).
 - d) *Rozklad oxyhydroxidov Fe – dithioničitan-citronan-bikarbonátová metóda (DCB)* – rozklad všetkých Fe oxidov a oxyhydroxidov. Na základe pomeru Fe_{ox}/Fe_{dt} v analyzovaných vzorkách okrov je možné stanoviť relatívnu kryštalinitu oxidov a oxyhydroxidov Fe(III).
- 2) *RTG prášková difrakčná analýza a IR spektroskopia* – identifikácia minerálov Fe oxidov/oxyhydroxidov.

Špeciálne geochemické metódy výskumu mobility kontaminantov

Sekvenčné extrakčné metódy

Sekvenčná analýza, často používaná pre hodnotenie sedimentov (odpadov pochádzajúcich z ťažby a spracovania rúd) a frakcionácie kontaminantov v kationovej forme (hlavne vo forme i^{2+} , ako napr. Cu^{2+} , Pb^{2+} atď.), je metóda podľa programu SM&T (Rauret et al. 1999) modifikovaná pridaním prvého extrakčného kroku s destilovanou H_2O podľa Mackových et al. (2003). Podľa tejto metodiky sú realizované štyri kroky viacstupňovej extrakčnej analýzy na stanovenie podielu prvkov v mobilnej forme. Táto metóda rozdeľuje sledované prvky v prírodnom prostredí do nasledovných frakcií:

1. *vodorozpustná frakcia* – charakterizuje podiel sledovaného prvku rozpusteného vo vodnej fáze, vo forme anorganických solí,

2. *ionovymeniteľná a karbonátová frakcia* – charakterizuje podiel sledovaného prvku adsorbovaného anorganickými soľami a viazaného v karbonátoch, ktoré sa uvoľňujú do vodného prostredia pri zmene pH z neutrálneho na mierne kyslé,
3. *redukovateľná frakcia* – charakterizuje podiel sledovaného prvku viazaného na oxidy Fe a Mn, ktoré sú termodynamicky nestabilné a uvoľňujú stopové prvky do vodného prostredia pri zmene jeho redoxného potenciálu,
4. *organicko-sulfidická frakcia* – charakterizuje podiel sledovaného prvku viazaného na organickú hmotu a sulfidy, ktorý sa uvoľňuje v dôsledku oxidácie a následnej degradácie organických látok a v dôsledku rozkladu sulfidov pri zmene fyzikálno-chemických podmienok,
5. *nerozpustná (reziduálna) frakcia* – zvyšková frakcia – určuje podiel prvkov viazaných na primárne a sekundárne minerály, ktoré sa za podmienok bežne vyskytujúcich v prírode neuvolňujú do vodného prostredia.

Výsledky sa prepočítajú na suchý stav (t. j. na 1 g návažky). Na testovanie správnosti sa používa certifikovaný referenčný materiál riečneho sedimentu – CRM 601, ktorý bol pripravený Európskou komisiou pre referenčné materiály (BCR). Uvedený postup zodpovedá štandardnému postupu hodnotenia sedimentov v krajinách EÚ.

Dynamické kolónové testy vylúhovateľnosti

Kinetické testy

Kinetické testy vychádzajú z výsledkov statických testov a v princípe ide o posúdenie priebehu oxidačných reakcií v čase. Pri zistení (výrazne) záporných hodnôt statických testov (NNP, NAG) je odporúčané realizovať tzv. kinetické testy. Pri kinetických testoch sa vyžaduje väčšie množstvo vzorky a dlhší čas ako pri statických testoch. Tieto testy poskytujú informáciu o miere oxidácie sulfidických minerálov, a tým aj o produkcii kyslosti v čase a taktiež môžu indikovať kvalitu drenážnej vody vytekajúcej z odkaliska.

Humidity Cell Test (HCT)

Metóda je široko používaná pre zistenie chemického správania sa odpadov, špeciálne pre zistenie miery zvetrávania a/alebo miery vylúhovania v závislosti od existujúcich špecifických podmienok (Sapsford et al. 2009). HCT sú často používané a predstavujú modifikácie metodiky Sobek et al. (1978)(ASTM D5744-96 1996, Lawrence 1990).

Kolónové experimenty

Kolónové testy boli pôvodne navrhnuté pre zistenie miery zvetrávania materiálu umiestneného vo valcovitej nádobe. Pridávaním konštantného objemu činidla, opakovaním cyklov zvlhčenia a sušenia materiálu sa navodzujú procesy podobné procesom na úložiskách odpadov. Cykly zvlhčenia a sušenia by mali trvať niekoľko dní, pričom pri dlhodobých testoch môžeme lepšie predikovať chovanie odpadu v závislosti od času. Hlavný rozdiel oproti predchádzajúcemu testu je, že pri HCT je potrebná aerácia z umelého zdroja, naproti tomu pri kolóne nie je dodanie vzduchu potrebné. Médium, ktoré pretečie cez kolónu s odkaliskovým materiálom, je následne analyzované pre zistenie obsahu síranov a uvoľnených kovov. V prípade nezoxidovaného materiálu môžeme predikovať mieru a rýchlosť zvetrávania/oxidácie prítomných sulfidických minerálov (Sapsford et al. 2009). V prípade zoxidovaného materiálu môžeme sledovať mieru pokračujúcej oxidácie, čo sa môže prejaviť tvorbou nových sekundárnych fáz. Môžeme študovať prípadné sorpčné/desorpčné procesy na základe zmien (minerálneho) zloženia primárnych pevných fáz a precipitátov.

13 Je možné sanačnými opatreniami obmedziť mobilitu kontaminantov?

Väčšina anorganických látok, ktoré v určitých prípadoch predstavujú znečisťujúce látky, sú prirodzenou zložkou chemického zloženia vôd aj horninového prostredia. Preto je potrebné pri prieskume znečistenia rozlíšiť, či má ich obsah prirodzený pôvod (napr. v okolí rudných ložísk), alebo je spôsobený antropogénnou činnosťou. Z hľadiska druhu a obsahu môžeme anorganické kontaminanty rozdeliť na mikrokontaminanty (stopové prvky), ktorých škodlivé účinky sa prejavujú už pri malej koncentrácii (napr. Hg, As, Pb, Cr, Ni), a makroprvky, ktoré sa vyskytujú v relatívne vysokých koncentráciách (napr. zlúčeniny síry a chlóru).

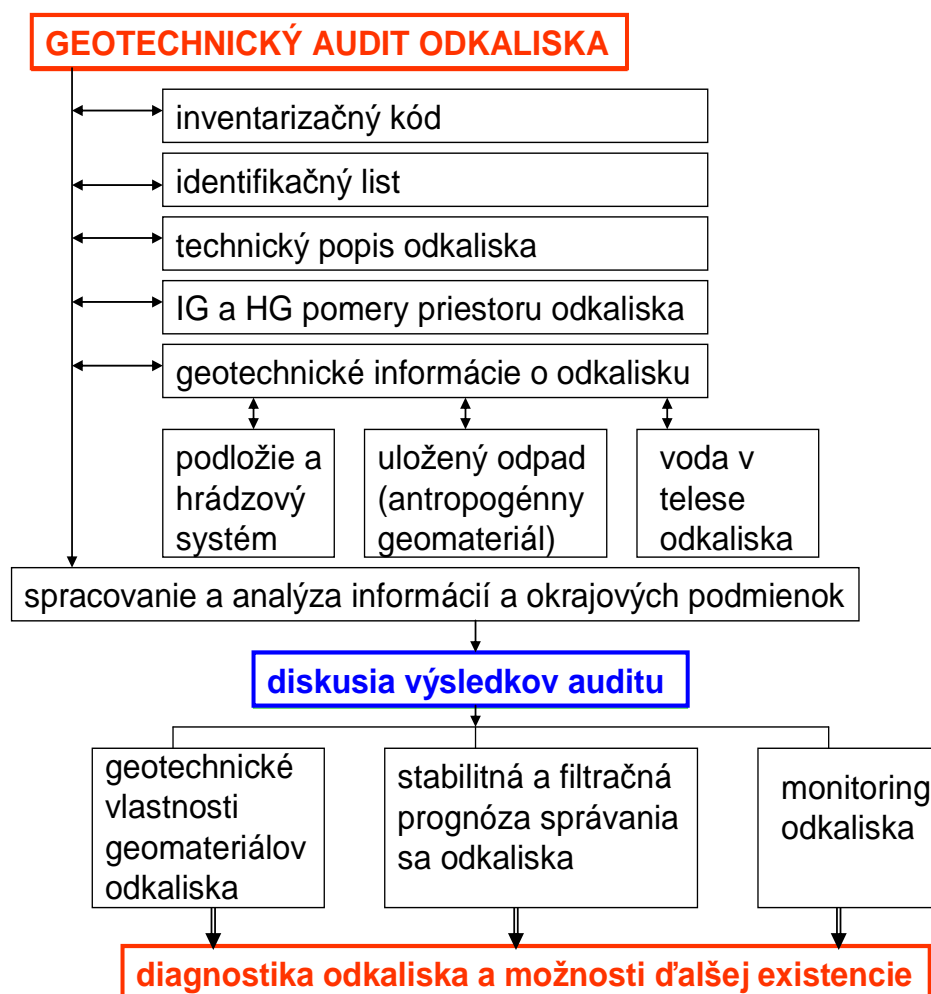
GEOTECHNICKÁ STABILITA

Stanovenie geotechnických vlastností deponovaných odkaliskových sedimentov v súčasnosti nie je súčasťou geotechnického auditu odkalísk. Pri komplexnom audite odkalísk je nevyhnutné realizovať všetky geotechnické metodické postupy v súlade s platnou legislatívou a podľa pokynov štátnej správy, Obvodného banského úradu a technicko-bezpečnostného dohľadu (TBD) v potrebných časových intervaloch (podľa výsledkov a hodnotení TBD) a v potrebnom rozsahu dostatočnej početnosti analyzovaných pevných vzoriek. Odkaliská ako inžinierske diela môžu predstavovať riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie. Vyžadujú si neustále a systematické pozorovanie, aby bola znížená možnosť ich havárie na minimum. Pre komplexný audit odkaliska je preto nevyhnutné realizovať geotechnickú štúdiu telesa odkaliska a súčasne geotechnickú štúdiu deponovaných sedimentov v telese odkaliska.

Nevyhnutným predpokladom pri geotechnickom audite odkaliska je detailné štúdium archívnych podkladov (správy TBD – Vodohospodárska výstavba, š. p. Bratislava), vrátane výskumných inžiniersko-geologických prác, pozorovaní, dostupnej fotodokumentácie a zrealizovaných laboratórnych skúšok. Verifikáciu archívnych podkladov použiteľných pre geotechnický audit odkaliska bude garantovať odborne spôsobilý projektant, realizátor a dodávateľ prác pri aplikácii súčasne platných noriem a metodík. Zabezpečenie nezávislého dozoru je zárukou efektívneho a koncepčného riešenia všetkých činností.

Technické práce zahrňujú realizáciu vrtných prác v telese hrádze odkaliska a v jeho sedimentoch, odber vzoriek a realizáciu laboratórnych skúšok geomateriálov odkaliska (zeminy hrádze a deponované sedimenty). Výstupom geotechnickej štúdie bude vypracovanie čiastkovej záverečnej správy, ktorá bude súčasťou komplexného auditu a bude zapracovaná do celkového hodnotenia odkaliska, vrátane kategorizácie odkaliska z hľadiska potenciálnej nebezpečnosti. Geotechnické zhodnotenie odkaliska sa bude realizovať podľa rozpisu prác:

- a) Štúdium podkladov, archívnych prieskumov a prác, relevantnej odbornej literatúry, ich analýza, fotodokumentácia.
- b) Výsledky laboratórnych skúšok geomateriálov odkaliska (Klasifikačný rozbor kompletný – súdržné a nesúdržné zeminy, zeminy podložia a sedimentu odkaliska; Stanovenie mechanických vlastností – šmyková pevnosť (čel'ust'ové šmykové skúšky), oedometrické skúšky stlačiteľnosti).
- c) Spracovanie a konfrontácia údajov, vyhodnotenie dátových súborov, interpretácia výsledkov prieskumov a geotechnických informácií, vyhotovenie správy.



Obr. 19: Schéma geotechnického auditu (Masarovičová et al. 2010)

Technické práce realizované podľa príslušných platných noriem a metodík v navrhovanom rozsahu:

1. realizácia vrtných prác v telese odkaliska a v deponovaných sedimentoch odkaliska,
2. odber optimálneho súboru neporušených vzoriek zo zemín hrádze, sedimentov odkaliska, podložia odkaliska. Optimálny počet odobraných vzoriek z každého geomateriálu je 10 (nevyhnutné minimum – 5 vzoriek),
3. terénny prieskum drenáží, vrtov a pozorovacích objektov, vrátane odvodňovacích rigolov a povrchu odkaliska, so zameraním na poruchy a nestability objektov,
4. stanovenie hladiny podzemných vôd v podloží a v telese odkaliska,
5. potenciálne steknutie deponovaných sedimentov - realizácia statických penetračných sond v odkalisku (minimálny počet – 3),
6. indexové vlastnosti geomateriálov odkaliska, priepustnosti a zrnitostné zloženie (objemové tiaže v prirodzenom a suchom stave, zdanlivá hustota pevných častíc, vlhkosť, medze konzistencie, číslo plasticity, stupeň konzistencie, zrnitostné zloženie geomateriálov); optimálny počet realizovaných skúšiek šmykovej pevnosti z každého geomateriálu je 10,

7. určenie šmykovej pevnosti jemnozrnných zemín hrádze, podložia a sedimentu, (laboratórne skúšky podľa predpísaných metodík, vrcholové a reziduálne hodnoty šmykovej pevnosti); optimálny počet realizovaných skúšiek šmykovej pevnosti z každého geomateriálu je 10,
8. oedometrické skúšky stlačiteľnosti; optimálny počet realizovaných oedometrických skúšiek stlačiteľnosti z každého geomateriálu je 10,
9. stabilné výpočty odkaliska (po analýze výsledkov z jednotlivých etáp technických a laboratórnych prác) – minimálne 1 profil.

Profesionálny prístup technicko-bezpečnostného dohľadu pri realizácii a spracovaní výsledkov geotechnického auditu odkaliska, odborný výkon meraní a pozorovaní užívateľom odkaliska je trvalým predpokladom bezpečnosti a prevádzkyschopnosti odkaliska (prípád aktívneho odkaliska). Navrhovaný geotechnický audit, t.j. profesionálna analýza informácií a definovanie postupu pri ďalšej prevádzke a budúcej existencii odkaliska predstavuje podklad pre interdisciplinárnu spoluprácu vyžadovanú štátnymi orgánmi, ochranármi, environmentalistami, informovanými občanmi a ich združeniami, atď.

4. ANALÝZA RIZIKA ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA

Analýza rizika znečisteného územia je na základe smernice MŽP SR č. 1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia proces, ktorý zahŕňa popis a zhodnotenie východiskových podmienok na znečistenom území, vyhodnotenie aktuálnych a potenciálnych rizík s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia a navrhnutie variantov nápravných opatrení. Analýza rizika je podľa § 16 ods. 5 zákona č. 569/2007 Z. z. (geologický zákon) o geologických prácach súčasťou záverečnej správy, pri riešení ktorej sa zistilo a overilo závažné znečistenie spôsobené ľudskou činnosťou. Obsah analýzy rizika je ustanovený vo vyhláske č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení neskorších predpisov.

U. S. EPA používa rizikovú analýzu pre určenie charakteru a rozsahu zdravotných rizík na človeka (napr. obyvateľov, pracovníkov, turistov) a na ekologické ukazovatele (napr. vtáky, ryby, iné živočíchy) pochádzajúcich z chemických kontaminantov a iných stresorov, ktoré môžu byť v prostredí prítomné. Výstupné údaje z analýzy slúžia na neskoršie rozhodovanie, akým spôsobom je potrebné chrániť ľudské zdravie a životné prostredie od vplyvu znečisťujúcich látok alebo iných stresorov (<http://epa.gov/riskassessment.htm>).

Riziková analýza je integrálnou súčasťou prieskumných prác a rozumie sa ňou vyhodnotenie environmentálnych vplyvov a vplyvov na zdravie obyvateľstva v prípade výskytu kontaminácie. Cieľom rizikovej analýzy je odhadnúť potrebu ochranných opatrení. Vyhodnocuje konkrétne okolnosti, pričom vychádza z informácií o prítomných kontaminantoch a zároveň z možných ciest ich šírenia, expozície a cieľovej skupiny na ktorú môžu nepriaznivo pôsobiť (Holubec 2001).

Podľa čl. 4 smernice MŽP SR č. 1/2015-7 je *cieľom analýzy rizika znečisteného územia* charakterizovať existujúce a potenciálne riziká vyplývajúce z existencie znečisteného územia na zdravie človeka a pre životné prostredie a na základe posúdenia ich závažnosti (vyhodnotenie expozičných scenárov) navrhnuť cieľové hodnoty sanácie znečisteného územia. Analýza rizika znečisteného územia je proces zahrňujúci:

- popis a zhodnotenie východiskových podmienok na znečistenom území,
- vyhodnotenie súčasných a potenciálnych rizík s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia,
- navrhnutie variantov nápravných opatrení.

Povinnosť vypracovať analýzu rizika ustanovuje:

1. § 16 ods. 6 zákona č. 569/2007 Z. z. (geologický zákon)
Záverečná správa, pri ktorej riešení sa zistilo a overilo závažné znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, musí obsahovať ako samostatnú časť analýzu rizika znečisteného územia.
2. § 39 ods. 3 písm. c) zákona č. 364/2004 Z. z. (o vodách)
Ak zistené úniky spôsobujú ohrozenie vôd, ten, kto zaobchádza s nebezpečnými látkami, je povinný okrem iného vypracovať rizikovú analýzu, ak sa zistí riziko ohrozenia stavu vôd a stúpajúce trendy znečisťujúcich látok v podzemných vodách.
3. § 10 ods. 1 zákona č. 359/2007 Z. z. (o environmentálnych škodách)
Environmentálna škoda na pôde sa zisťuje vykonaním analýzy rizík nepriaznivých účinkov znečistenia pôdy na zdravie v dôsledku priameho alebo nepriameho zavedenia látok, prípravkov, organizmov alebo mikroorganizmov napôdu, do pôdy alebo pod jej povrch.

Jednou z hlavných úloh analýzy rizika je nájsť a interpretovať spoločensky prijateľnú mieru zdravotných a environmentálnych rizík. Princíp spoločensky prijateľnej miery rizika vyjadruje skutočnosť, že dosiahnutie „nulového rizika“ je z hľadiska ochrany životného prostredia nutné, ale nie vždy sú k dispozícii vhodné a účinné technologické postupy na úplné odstránenie tohto znečistenia, alebo úplné odstránenie vyžaduje neprimerane vysoké finančné náklady. Analýza rizika sa vypracúva ako samostatná časť záverečnej správy z geologického prieskumu, pri ktorom sa zistilo a potvrdilo závažné znečistenie spôsobené ľudskou činnosťou. Cieľom analýzy rizika je charakterizovať existujúce a potenciálne riziká, ktoré vyplývajú z existencie znečisteného územia a na základe posúdenia ich závažnosti navrhnúť cieľové parametre nápravných opatrení. Riziková analýza tvorí rozhodujúci podklad na posúdenie nebezpečnosti zistenej kontaminácie a nevyhnutnosti vykonania nápravných opatrení a na rozhodovanie orgánov štátnej správy v procese znižovania nepriaznivých účinkov znečisteného územia na životné prostredia a zdravie obyvateľstva (Frankovská et al. 2010).

Obsah analýzy rizika znečisteného územia (smernica MŽP SR č. 1/2015-7., príloha č. 1 písm. E vyhlášky č. 51/2008 Z. z. v znení neskorších predpisov, ktorou sa vykonáva geologický zákon):

1. Doplnujúce údaje o skúmanom území
 - 1.1 Ekologické charakteristiky skúmaného územia
 - 1.2 Materiálová bilancia znečistených zemín a znečistených podzemných vôd
2. Identifikácia rizika
 - 2.1 Identifikácia nebezpečenstva
 - 2.2 Charakteristika znečisťujúcich látok a ďalších rizikových faktorov
 - 2.3 Situačný model lokality
3. Hodnotenie environmentálnych rizík
 - 3.1 Vzťah dávka – účinok na životné prostredie
 - 3.2 Hodnotenie aktuálnosti environmentálneho rizika
 - 3.3 Výpočet rizika šírenia znečistenia
 - 3.4 Zhrnutie environmentálneho rizika
4. Hodnotenie zdravotných rizík
 - 4.1 Vzťah dávka – účinok na ľudské zdravie
 - 4.2 Hodnotenie expozície
 - 4.3 Výpočet zdravotných rizík
 - 4.4 Zhrnutie zdravotných rizík
5. Závery analýzy rizika
6. Stanovenie cieľov sanácie geologického prostredia podľa § 9 písm. c) až e) alebo sanácie environmentálnej záťaže*
7. Návrh a zhodnotenie variantov sanácie geologického prostredia podľa § 9 písm. c) až e) alebo sanácie environmentálnej záťaže, vrátane odhadu finančných nákladov a návrh nápravných opatrení*
8. Zoznam použitej literatúry

Poznámka: Kapitoly označené „“ sa spracujú vtedy, ak je to účelné.*

Dôležitou súčasťou analýzy rizika znečisteného územia sú doplňujúce údaje o skúmanom území. Doplňujúce údaje je potrebné spracovať v rozsahu potrebnom pre posúdenie vzťahov znečisteného územia k okoliu, pokiaľ neboli dostatočne spracované v záverečnej správe z geologického prieskumu životného prostredia zameraného na zistenie a overenie znečistenia spôsobeného činnosťou človeka v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde (smernica MŽP SR č. 1/2015-7).

Doplňujúcimi údajmi o skúmanom území sú:

- 1) *ekologické charakteristiky skúmaného územia*, ktoré zahŕňujú:
 - a) pedologické pomery, ako sú pôdne typy, druhy a ich bonita, stupeň náchylnosti pôd na mechanickú a chemickú degradáciu, spôsob využívania pôd v hodnotenom území a jeho okolí napr. poľnohospodársky a lesný pôdny fond,
 - b) ochrana prírody a krajiny v skúmanom území a v jeho blízkom okolí, ako sú osobitne chránené územia, územné systémy ekologickej stability, lokality s výskytom chránených rastlín a živočíchov, lesné ekosystémy,
 - c) chemický stav útvaru podzemných vôd (podľa § 81 ods. 1 písm. i) a k) zákona č. 364/2004 Z. z.).
- 2) *materiálová bilancia znečisteného územia* = materiálová bilancia znečistenia stanovuje množstvo nadlimitne znečisteného horninového prostredia a znečisťujúcej látky nad ID hodnoty a z toho vyčlenené množstvá nad IT hodnoty v pásme prevzdušnenia a v pásme nasýtenia a hmotnosť znečisťujúcej látky v pásme prevzdušnenia, v pásme nasýtenia a v znečistenej podzemnej vode. V tab. 8 je uvedený príklad spracovania materiálovej bilancie pre znečisťujúcu látku arzén v zeminách v pásme prevzdušnenia na modelovej lokalite pre plochu N1.

Tab. 8: Príklad materiálovej bilancie zemín – výpočet množstva znečisťujúcich látok v zeminách v pásme prevzdušnenia pre znečisťujúcu látku – arzén pre modelovú EZ

Množstvo znečisťujúcej látky (As) v zeminách v pásme prevzdušnenia						
územie s koncentraciami znečisťujúcej látky (As) nad IT hodnotu						
Označenie znečistenej plochy	Priemerná hrúbka vrstvy [m]	Priemerná koncentrácia znečisťujúcej látky [mg.kg ⁻¹ suš.]	Rozloha znečistenej plochy [m ²]	Objem znečistenej zeminy [m ³]	Hmotnosť znečistenej zeminy [t]	Hmotnosť znečisťujúcej látky [t]
N1	1	378,89	71 028	71 028	143 903	54,52
...
Celkové množstvo znečisťujúcej látky (As)						Σ ...

4.1 Identifikácia rizík

V zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia identifikácia rizík zahŕňa identifikáciu nebezpečenstva, charakteristiku všetkých znečisťujúcich látok a iných rizikových faktorov a vypracovanie aktuálneho situačného modelu lokality. Podľa U. S. EPA je identifikácia rizika (*hazard identification*) proces určovania, či vystavenie stresujúcemu faktoru môže spôsobiť nárast výskytu niektorých špecifických nepriaznivých zdravotných účinkov (napr. rakovina, vrodené vady) a či sa tieto nepriaznivé zdravotné účinky môžu prejaviť aj u ľudí. Ak ide o chemické stresujúce faktory, počas identifikácie rizika sa skúmajú dostupné vedecké poznatky o danej

chemickej látky (alebo skupine látok) a vypracúva sa príčinná súvislosť dôkazov medzi negatívnymi účinkami a chemickými činiteľmi (<http://www.epa.gov/risk/hazardous-identification.htm>).

Cieľom identifikácie nebezpečenstva je:

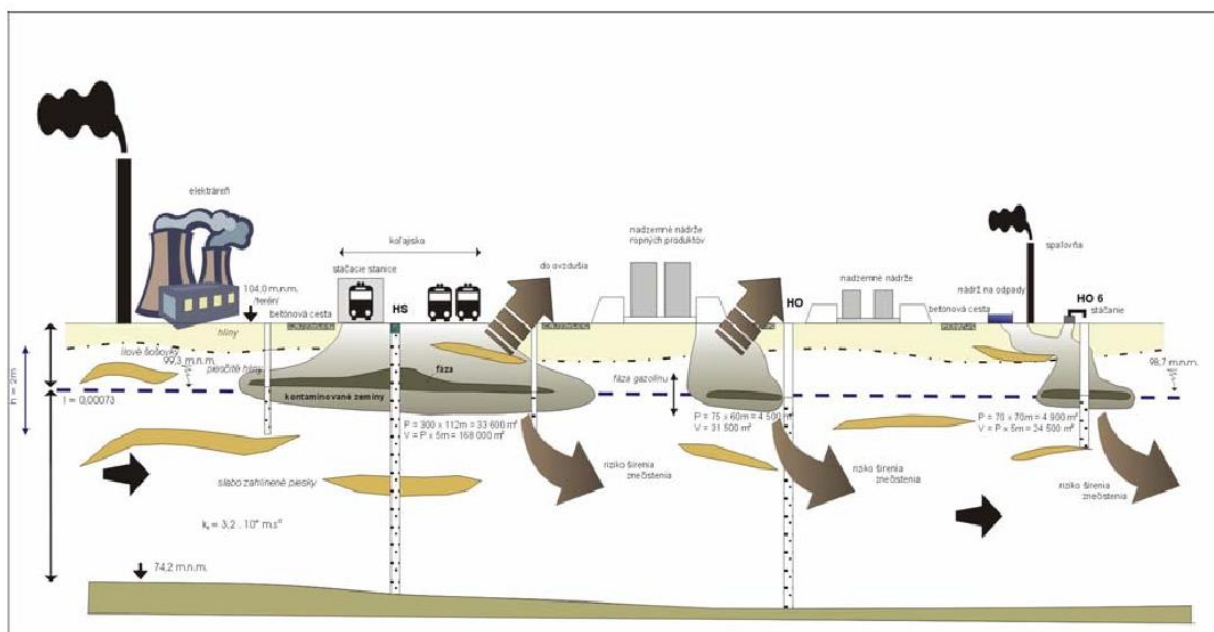
- identifikovanie znečisťujúcich látok v skúmanom území,
- identifikovanie možných príjemcov rizík.

Identifikovanie znečisťujúcich látok v skúmanom území znamená vypracovanie zoznamu škodlivých látok, obzvlášť škodlivých látok vrátane prioritných látok, zistených geologickým prieskumom znečisteného územia, ktorých koncentrácia v horninovom prostredí, pôde a v podzemnej vode prekračuje ID hodnoty podľa prílohy č. 12 smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Pri látkach nezaradených do prílohy č. 12, alebo pri zmesiach látok sa ID hodnota nahradí hodnotou stanovenou skúškami ekotoxicity.

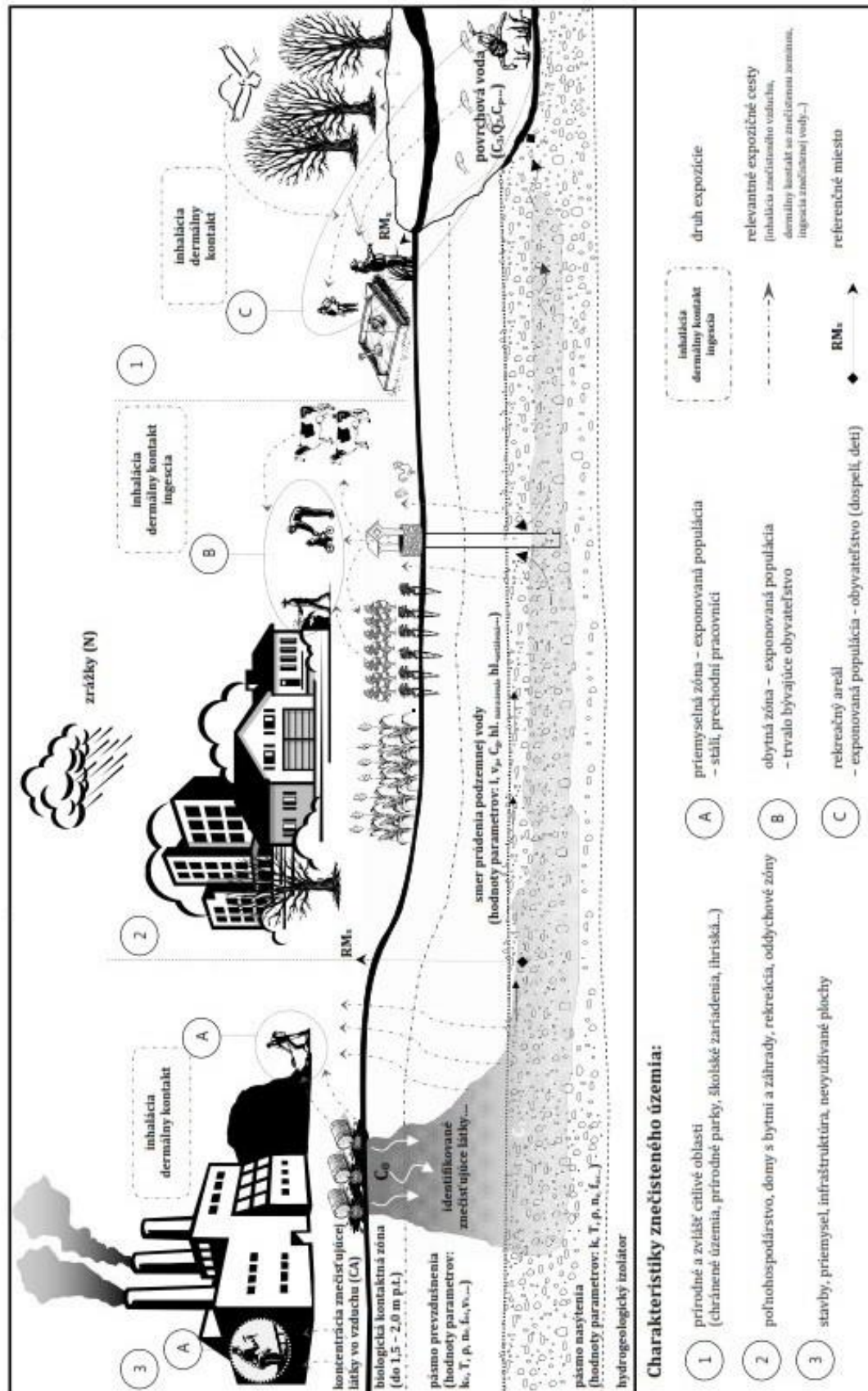
Identifikovanie možných príjemcov rizík znamená vypracovanie prehľadu všetkých ohrozených subjektov s dôrazom na zvýšené citlivé populačné skupiny (napr. mládež, starí ľudia, tehotné ženy), ohrozené ekosystémy, alebo podzemné vody so zdôvodnením uvedeného výberu ohrozených subjektov, vrátane ich lokalizácie vo vzťahu ku znečistenému územiu, napr. materská škôlka, rekreačné zariadenie, sídlo v blízkosti znečisteného územia, alebo národný park, chránené územie, vodný zdroj v blízkosti znečisteného územia.

Charakteristika znečisťujúcich látok a ďalších rizikových faktorov (príloha obsahuje údaje o ich fyzikálno-chemických vlastnostiach (reaktívnosť, prchavosť, rozpustnosť) a toxických vlastnostiach znečisťujúcich látok.

Situačný model lokality je špecifický pre každú lokalitu a všetky dôležité výsledky prieskumných a monitorovacích prác realizovaných v skúmanom území sú spracované do vizuálnej formy (obr. 20 a 21).



Obr. 20: Príklad situačného modelu pre priemyselnú lokalitu (Auxt et al. 2008)



Obr. 21: Príklad jednoduchého situačného modelu znečisteného územia s vyznačením expozičných ciest, druhu expozície a referenčných miest (smernica MŽP SR č. 1/2015-7.)

Z výsledkov prieskumných prác sa do situačného modelu lokality musia abstrahovať nasledovné aspekty:

- a) hydrogeologické vlastnosti prostredia (litologické profily, prítomnosť nepriepustných vrstiev, zvodne, horizontov, šošoviek, puklín a pod., hĺbka hladiny podzemnej vody, rozkvy hladiny podzemnej vody, smery prúdenia podzemnej vody, koeficienty filtrácie),
- b) súčasné a budúce využitie skúmaného územia a definovanie jeho rozsahu (charakter lokality, najmä priemysel, poľnohospodárstvo, sídelné útvary, recipienty, ako sú povrchové toky, jazerá, štrkoviská, chránené územia, mokrade, receptory, ako sú podzemné a povrchové vody, ľudia, biota, ochranné pásma vodárenských zdrojov a vodohospodársky významné územia, grafické zobrazenie skúmaného územia a slovné zdôvodnenie jeho rozsahu),
- c) charakteristika znečistenia územia – vizuálne znázorňuje miesto úniku znečisťujúcich látok, resp. zdroj znečisťujúcich látok, rozsah znečistenia horninového prostredia v pásme prevzdušnenia, rozsah znečistenia horninového prostredia v pásme nasýtenia, rozsah znečistenia podzemných vôd, rozsah znečistenia voľnou fázou (pre uhl'ovodíky ťažšie ako voda aj na dne zvodnenej vrstvy), expozičné cesty k potenciálnym receptorom a recipientom, monitorovacie objekty znečistenia podzemných vôd.

4.2 Hodnotenie environmentálnych rizík

Cieľom hodnotenia environmentálnych rizík je charakterizovať negatívne dôsledky pôsobenia znečistenia na identifikované receptory. Predmetom hodnotenia environmentálnych rizík je:

- a) *hodnotenie vzťahu dávka – účinok na životné prostredie* – vyhodnocujú sa vlastnosti zistených znečisťujúcich látok vo vzťahu k životnému prostrediu, najmä ich perzistentnosť, potenciál pre bioakumuláciu, schopnosť biodegradácie, schopnosť migrácie znečisťujúcich látok
- b) *hodnotenie aktuálnosti environmentálneho rizika* – posudzuje sa či prítomnosť znečistenia v horninovom prostredí v zistených koncentráciách a rozsahu predstavuje riziko pre jednotlivé receptory, posúdiť existenciu rizika šírenia sa znečistenia z pásma prevzdušnenia do pásma nasýtenia a následne rizika šírenia sa podzemnou vodou. Hodnotenia aktuálnosti environmentálneho rizika sa vypracováva pre receptory v biologickej kontaktnej zóne, pre šírenie sa znečistenia podzemnou vodou a pre územia znečistené ukladaním ťažobných odpadov.
- c) *výpočet rizika šírenia sa znečistenia* – cieľom výpočtu rizika šírenia sa znečistenia je zistiť, či daný typ znečistenia horninového prostredia a pôdy alebo podzemnej vody prispieva k znečisteniu podzemnej vody/povrchovej vody v rozsahu predstavujúcom riziko šírenia sa znečistenia, pričom sa hodnotí migrácia znečisťujúcich látok z horninového prostredia a pôdy do podzemnej vody, migrácia podzemnou vodou a migrácia podzemnou vodou vo vzťahu k povrchovej vode
- d) *zhrnutie environmentálneho rizika* – predstavuje komplexné vyhodnotenie environmentálnych rizík pre jednotlivé znečisťujúce látky, expozičné cesty a recipienty a zohľadnenie a zdôvodnenie všetkých neistôt a neurčitostí hodnotenia, ako sú spôsob odberu vzoriek zemín a vôd, informácie o množstve ovzorkovaných objektov a o aktuálnosti spracovaných údajov, type modelovania, laboratórnych testoch a analýzach.

V zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7. sa na účely hodnotenia aktuálnosti rizika šírenia sa znečistenia podzemnou vodou využíva kvantifikácia množstva znečisťujúcich látok, ktoré migrujú v horninovom prostredí k príjemcom rizík, ktorými sú receptory. Hodnotenie aktuálnosti šírenia sa znečistenia podzemnou vodou sa vypracúva pre dominantne znečisťujúce látky, ktoré sa zistili počas prieskumných prác.

Hodnotenie aktuálneho rizika zo znečistených pôd spočíva v určení rozsahu znečistenia, stanovení pomeru skutočných (nameraných) koncentrácií a hodnoty LC (EC)50. Ak sa údaj nestanovil, použije sa príslušná intervenčná hodnota (IT) pre danú znečisťujúcu látku pre dané využitie územia podľa smernice MŽP SR č.1/2015-7. Pri hodnotení aktuálnosti rizika sa potom postupuje podľa jednotných kritérií. Praktická aplikácia metódy pozostáva z dvoch základných krokov:

- a) jednoduchého testu aktuálnosti rizika,
- b) hodnotenia rizika.

Jednoduchý test aktuálnosti environmentálneho rizika pre receptory v biologickej kontaktnej zóne:

Rozhodnutie	Áno	Nie
Je znečisťujúca látka prítomná v biologickej kontaktnej zóne?		

V prípade, že odpoveď v jednoduchom teste je **áno**, je potrebné hodnotenie rizika (príklad hodnotenia aktuálnosti rizika je v tab. 9) pri zohľadnení kritérií uvedených v tab. 10.

Tab. 9: Hodnotenie aktuálnosti rizika v biologickej kontaktnej zóne na modelovej lokalite pre As

typ znečisťujúcej látky As	LC 50 / IT	Nameraná hodnota	Prekročenie limitu (PL)	Znečistená plocha	Využitie územia	Hodnotenie rizika*
	mg.kg ⁻¹ suš	mg.kg ⁻¹ suš	NH/IT	m ²	skupina	ÁNO/NIE
N1	140	378,89	2,71	71 028	2	ÁNO
N2

Vysvetlivky:

- N1, N2, ... – označenie znečistenej plochy
- IT – intervenčné kritérium pre daný spôsob využitia územia podľa prílohy č. 12

Hodnotenie rizika (*):

- Pre prírodné a zvlášť citlivé oblasti platí, že ak je $PL < 10$, za riziko sa považuje znečistenie na ploche $\geq 500 \text{ m}^2$, ak je $PL > 10$, za riziko sa považuje znečistenie na ploche $\geq 50 \text{ m}^2$ (skupina využitia územia č. 1)
- Pre obytné, poľnohospodárske a rekreačné zóny platí, že ak je $PL < 10$, za riziko sa považuje znečistenie na ploche $\geq 5000 \text{ m}^2$, ak je $PL > 10$, za riziko sa považuje znečistenie na ploche $\geq 500 \text{ m}^2$ (skupina využitia územia č. 2)
- Pre priemyselné a nevyužívané areály platí, že ak je $PL < 10$, za riziko sa považuje znečistenie na ploche $\geq 500 000 \text{ m}^2$, ak je $PL > 10$, za riziko sa považuje znečistenie na ploche $\geq 5 000 \text{ m}^2$ (skupina využitia územia č. 3)

Tab. 10: Kritériá hodnotenia aktuálnosti environmentálneho rizika v biologickej kontaktnej zóne podľa využitia územia

Využitie územia		Kontaminovaná plocha, v ktorej sú obsahy kontaminantu $\leq 10 \times LC50$ (IT)	Kontaminovaná plocha, v ktorej sú obsahy kontaminantu $\geq 10 \times LC50$ (IT)
1.	Prírodné a zvlášť citlivé územia (chránené územia prírody, pásma ochrany zdrojov vôd...)	$\geq 500 \text{ m}^2$	$\geq 50 \text{ m}^2$
2.	Poľnohospodárstvo, lesohospodárstvo Domy s bytmi a záhrady Rekreácia, oddychové zóny	$\geq 5\,000 \text{ m}^2$	$\geq 500 \text{ m}^2$
3.	Stavby, priemysel, infraštruktúra Nevyužívané lokality	$\geq 500\,000 \text{ m}^2$	$\geq 5\,000 \text{ m}^2$

Hodnotenie aktuálnosti rizika šírenia znečistenia podzemnou vodou vykonáme *jednoduchým testom*:

	ÁNO	NIE
1. Je na hladine alebo pod hladinou podzemnej vody voľná fáza znečisťujúcej látky?		
2. Prechádza znečisťujúca látka cez horninové prostredie vo vertikálnom smere?		
3. Možno predpokladať šírenie sa znečisťujúcej látky v pásme prevzdušnenia v horizontálnom smere?		
4. Je nad hodnotu indikačného kritéria znečistenia (ID) znečistených viac ako $1\,000 \text{ m}^3$ podzemnej vody alebo je nad hodnotu intervenčného kritéria znečistenia (IT) znečistených viac ako 100 m^3 podzemnej vody?		
5. Je prírastok znečistenia podzemnej vody za 1 rok väčší ako 100 m^3 ?		
Rozhodnutie – je v lokalite riziko šírenia ?	ÁNO/NIE	

V prípade, že budú všetky odpovede „Nie“ nepredpokladá sa žiadne environmentálne riziko. V prípade, že je odpoveď aspoň na jednu z otázok „Áno“ predpokladá sa riziko a sú potrebné výpočty rizika šírenia znečistenia podzemnou vodou.

Analýza rizika územia znečisteného ukladaním ťažobných odpadov sa vykonáva vtedy, keď je potrebné zhodnotiť prítomnosť environmentálnych a zdravotných rizík, vyplývajúcich zo znečistenia územia, najmä pred realizáciou sanácie úložiska ťažobných odpadov. Osobitosti postupu analýzy rizika územia znečisteného ukladaním ťažobných odpadov pozostávajú z modifikovaných testov aktuálnosti environmentálneho rizika a jeho hodnotenia (smernica MŽP SR č.1/2015-7.).

V prípade hodnotenia aktuálnosti rizika pre územia znečistené ukladaním ťažobných odpadov môžeme v odôvodnených prípadoch za plochu znečistenia zemín v prípade odkalísk a odvalov pokladať aj samotnú plochu úložiska ťažobného odpadu, pokiaľ je aktuálne riziko, že kontaminujúca látka sa nachádza v kontaktnej zóne (pásma prevzdušnenia do hĺbky asi 1,5–2,0 m). Mnohé úložiská ťažobného odpadu sa vyznačujú značnou nehomogenitou ťažobného odpadu, a to najmä z hľadiska jeho chemického zloženia, preto sa osobitný dôraz prikladá charakteristike ťažobného odpadu (postupuje sa podľa osobitných predpisov).

Pri posúdení aktuálnosti environmentálneho rizika použijeme *jednoduchý test rizika šírenia znečistenia z úložiska ťažobných odpadov*. Tento test rešpektuje zásady určenia predbežnej rizikovosti úložísk ťažobných odpadov v súlade s postupom navrhnutým osobitnou technickou adaptačnou komisiou Európskej komisie pre implementáciu smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu (Inventory of Closed Waste Facilities Ad-Hoc Group, A Subcommittee of the Technical Adaptation Committee for Directive 2006/21/EC – Hámor et al., 2010 in smernica MŽP SR č. 1/2015-7.).

Jednoduchý test aktuálnosti environmentálneho rizika pre územie znečistené ukladaním ťažobných odpadov – **krok 1:**

Aktuálnosť prítomnosti zdroja		
Kritérium / Rozhodnutie	ÁNO	NIE
1. Vznikol ťažobný odpad pri ťažbe a spracovaní sulfidických rúd alebo obsahuje ťažobný odpad sulfidické minerály v podstatnom množstve?		
2. Vznikol ťažobný odpad pri ťažbe a spracovaní rúd, z ktorých sa získavali kovy Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V, Zn?		
3. Obsahuje ťažobný odpad nebezpečné chemické látky a nebezpečné chemické zmesi, ktoré boli použité pri spracovaní nerastnej suroviny?		
4. Obsahuje ťažobný odpad zvyšky z ťažby a spracovania ropy?		
5. Sú v telese úložiska alebo v jeho okolí viditeľné prejavy acidifikácie (tvorba okrov, povlakov, zrazenín), alebo pozorovateľné zmeny senzorických vlastností vody, či zmeny na vegetačnom pokryve, či iné zmeny indikujúce prítomnosť znečistenia?		

Ak je odpoveď na jednu z otázok 1 až 5 „**Áno**“ – a zároveň ťažobný odpad nebol postupom podľa osobitných predpisov vyhodnotený ako inertný – úložisko ťažobných odpadov ako zdroj znečistenia má potenciál rizikovosti a v posudzovaní aktuálnosti environmentálnych rizík sa pokračuje ďalším blokom otázok, testujúcich prítomnosť receptorov.

Jednoduchý test aktuálnosti environmentálneho rizika pre územie znečistené ukladaním ťažobných odpadov – **krok 2:**

Aktuálnosť prítomnosti receptorov		
Kritérium / Rozhodnutie	ÁNO	NIE
1. Je podložie úložiska budované priepustnými horninami ($k_f > 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$)?		
2. Nachádza sa vo vzdialenosti 50 m od úložiska povrchový tok alebo iný recipient?		
3. Nachádza sa vo vzdialenosti 100 m od úložiska územie chránené podľa osobitných predpisov (napr. chránené územie prírody, ochranné pásmo vodárenského zdroja)?		
4. Nachádza sa vo vzdialenosti 1 km od úložiska obec alebo osídlenie?		

Ak je v jednoduchom teste potvrdená potenciálna rizikovosť úložiska ťažobných odpadov ako zdroja znečistenia a prítomnosť receptorov úložiska, je potrebné zhodnotiť:

1. aktuálnosť rizika šírenia sa znečistenia podzemnou vodou,
2. aktuálnosť rizika zo znečistenia zemín.

V prílohách č. 5 a 6 smernice MŽP SR č. 1/2015-7. sú uvedené detailné postupy pre výpočet ročného prírastku znečistenia podzemnou vodou, pre výpočet rizika šírenia sa znečistenia podzemnou vodou a pre výpočet rizika vo vzťahu ku povrchovým vodám.

Neistoty procesu hodnotenia environmentálnych rizík

Jednotlivé fázy prieskumu EZ a z nich vyplývajúce výsledky a interpretácie, ktoré sa použijú v procese hodnotenia environmentálnych rizík, vnášajú do postupu analýzy rizika viaceré neistoty, ktoré vyplývajú z nasledovných skutočností:

- V zmysle metodiky analýzy rizika je potrebné dbať na princíp predbežnej opatrnosti, pričom sa odporúča pri hodnotení rizík uvažovať s najnepriaznivejšou situáciou. To znamená použiť do výpočtov maximálne expozičné koncentrácie, čím sa má zabezpečiť maximálna ochrana obyvateľstva (populácie) a životného prostredia hodnoteného územia. Na mnohých lokalitách EZ však použitie princípu opatrnosti prináša celkové nadhodnotenie rizík vyplývajúcich zo znečistenia zemín a podzemných vôd, vzhľadom na použitie extrémne vysokých hodnôt rizikových parametrov stanovených pri geologickom prieskume (ktoré sa v hodnotených médiách ŽP ojedinele vyskytujú).
- Neistotu procesu hodnotenia rizík na niektorých lokalitách predstavuje vymedzenie a ohraničenie priestoru EZ, ktoré nie je presne zadefinované.
- Hustota a početnosť realizovaných diel a úkonov pri geologickom prieskume je často limitovaná dostupnosťou a prírodnými pomermi, a súčasne schváleným projektom geologickej úlohy. V súvislosti s predchádzajúcou neistotou nedefinovaného priestoru (často mimoriadne rozsiahleho) možno konštatovať, že početnosť a hustota diel nemusí byť postačujúca pre posúdenie všetkých ohnísk a distribúcie znečistenia v priestore, ako aj vo vertikálnom profile. S uvedenými neistotami súvisí aj neistota vyplývajúca z nadhodnotenej materiálnej bilancie rizikových látok v území EZ.
- Neistoty predstavujú aj výkyvy v sezónnom vzorkovaní podzemných a povrchových vôd (často sú v priebehu prieskumu lokalít zaznamenané významné výkyvy vo viacerých ukazovateľoch kvality vôd). Pre účely výpočtov expozícií sa potom nezriedka používajú viaceré zjednodušenia a predpoklady, ktoré nemusia úplne zodpovedať pomerom na hodnotených lokalitách EZ.

4.3 Hodnotenie zdravotných rizík

Pod hodnotením zdravotných rizík na základe smernice MŽP SR č. 1/2015-7. rozumieme stanovenie miery nebezpečenstva pre zdravie jednotlivcov ako aj populácie v skúmanom území s ohľadom na súčasné a budúce využitie územia. Predmetom hodnotenia zdravotných rizík je hodnotenie vzťahu dávka – účinok na ľudské zdravie, hodnotenie expozície, následne výpočet zdravotných rizík a na záver je to zhrnutie zdravotných rizík.

Hodnotenie vzťahu dávka – účinok na ľudské zdravie hodnotí vlastnosti zistených znečisťujúcich látok vo vzťahu k ľudskému zdraviu, popisuje kvantitatívne vzťahy medzi dávkou a závažnosťou nepriaznivého účinku (poškodenie zdravia, vzniku choroby, v extrémnych prípadoch až smrť) s ohľadom na prahové (nekarcinogénne) a neprahové (karcinogénne) účinky.

Prvým krokom v procese hodnotenia zdravotných rizík je zber a vyhodnotenie dát o možnom poškodení zdravia, ktoré môže byť vyvolané zistenými nebezpečnými faktormi (látkami). Dostupné údaje o vplyve rizikových látok na ľudský organizmus sú prevzaté z rôznych databáz a dokumentov, najmä databáz US EPA, WHO, ATSDR a i., a sú súčasťou sumárnej charakteristiky jednotlivých znečisťujúcich látok (príklady sú uvedené v kapitole 8 tejto publikácie). Orálne (OSF) a inhalačné (IUR) faktory smernice karcinogenity, referenčné dávky (RfD) a koncentrácie (RfC) sú zvyčajne preberané z dostupných informačných zdrojov, napr. Integrovaný informačný systém EPA (*Integrated Risk Information System – IRIS*), v prípade absencie údajov pre niektoré chemické látky (napr. Sb) sa používajú ako sekundárny zdroj iné dostupné databázy alebo predvolené charakteristiky v modelovacích softvéroch (napr. program RISK WorkBench 5.0, ktorého súčasťou je vlastná databáza údajov). V nasledujúcom texte sú stručne vysvetlené dôležité pojmy pre hodnotenie zdravotných rizík:

- RfD (*Reference Dose*) – je odhad (s presnosťou asi jedného alebo viac rádov) každodennej expozície ľudskej populácie (vrátane zvlášť citlivých populačných skupín), ktorá pravdepodobne nepredstavuje žiadne riziko nepriaznivých účinkov. Vyjadruje sa ako hmotnosť danej látky vstrebaná jednotkou telesnej hmotnosti za čas ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{deň}^{-1}$).
- RfC (*Reference Concentration*) – je odhad maximálnej koncentrácie danej látky v ovzduší, ktorá pri inhalačnej expozícii veľmi pravdepodobne nepredstavuje žiadne riziko nepriaznivých účinkov. Vyjadruje sa v mg danej látky na m^3 vzduchu ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Predpokladá sa telesná hmotnosť 70 kg a rýchlosť pľúcnej ventilácie 20 m^3 vzduchu za deň.
- OSF (*Oral Slope Factor*) – faktor smernice vzniku rakoviny pri orálnej expozícii, t. j. odhad rizika vzniku rakoviny pri určitej orálnej expozícii, vyjadruje sa $\text{kg}\cdot\text{deň}\cdot\text{mg}^{-1}$.
- IUR (*Inhalation Unit Risk*) – faktor smernice vzniku rakoviny pri expozícii inhaláciou, t. j. odhad rizika vzniku rakoviny pri určitej inhalačnej dávke, vyjadruje sa v $\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$. Predpokladá sa telesná hmotnosť 70 kg a rýchlosť pľúcnej ventilácie 20 m^3 vzduchu za deň.

Hodnotenie expozície obsahuje – vyhľadanie a vyhodnotenie zdroja, cesty, veľkosti, frekvencie a dĺžky trvania expozície danej populácie vplyvom sledovaného faktora a súčasne odhad veľkosti, povahy a typu exponovanej populácie. Cieľom hodnotenia expozície je stanoviť relevantné expozičné cesty pre príjemcu rizík (inhalačná, dermálna a orálna) a vypočítať expozičné dávky pre jednotlivca a pre populáciu, ktorým môžu byť vystavení.

Expozícia je styk chemického, fyzikálneho alebo biologického činiteľa s vonkajším povrchom organizmu. Kvalitatívne sa vyjadruje ako koncentrácia danej látky v prostredí, ktorá sa stýka s organizmom, integrovaná dĺžkou trvania kontaktu s organizmom. Ide o maximálne množstvo danej látky, ktorú môže cieľový organizmus rôznymi spôsobmi prijať. Potenciálne expozičné cesty sú vždy identifikované pre konkrétnu lokalitu, v tab. 11 sú uvedené príklady identifikovaných expozičných ciest na lokalite EZ Poproč.

Tab. 11: Príklady identifikovaných expozičných ciest na lokalite EZ Poproč – Petrová dolina

Potenciálna exponovaná skupina	Druh expozície	Expozičné médium	Expozičná cesta	Zdôvodnenie výberu resp. vylúčenie expozičnej cesty
obyvatelia: dospelí a deti	Ingescia znečistenej vody	podzemná voda	používanie podzemnej vody zo studne ako pitnej vody	V území EZ žijú obyvatelia, ktorí používajú vlastné vybudované studne a prichádzajú do priameho kontaktu so znečistenými podzemnými a povrchovými vodami a zeminami.
	Dermálny kontakt	povrchová voda zeminý	práce spojené s pestovaním poľnohospodárskych plodín na území so znečistenou povrchovou vodou a zeminami	
lesní pracovníci	Dermálny kontakt	podzemná/ povrchová voda	kontakt s prostredím v rámci lesného hospodárenia (ťažba dreva)	Hospodársky využívané územie sa nachádza priamo na lokalite EZ Poproč.
		zeminý		
rekreanti: dospelí a deti	Dermálny kontakt	podzemná/ povrchová voda	kontakt so znečistenými zložkami životného prostredia počas voľného pohybu v prírode	Územie je využívané na trávenie voľnočasových aktivít (cykloturistika, turistika).
		zeminý		

Výpočet zdravotných rizík obsahuje vyhodnotenie zdravotných rizík pre jednotlivé znečisťujúce látky, relevantné expozičné cesty, ktoré predstavujú riziko pre ľudské zdravie a príjemcov, resp. skupiny príjemcov. Vedie k určeniu pravdepodobnosti, s akou sledovaný príjemca (jednotlivec alebo populácia) utrpí niektoré z možných poškodení.

Výsledkom kvantitatívneho vyjadrenia expozície je denný príjem rizikovej látky, t. j. expozičná dávka v mg vztiahnutá na deň trvania expozície a na kg telesnej hmotnosti človeka ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{deň}^{-1}$). Pre prahové účinky (nekarcinogénne riziko) sa chronický denný príjem (CDI) spriemerovaný po celú dobu expozície nazýva **priemerná denná dávka (ADD)**. Pre bezprahové účinky (karcinogénne riziko) sa úroveň expozície prepočítava na celkovú predpokladanú dĺžku života exponovanej osoby. Táto celoživotná dávka spriemerovaná na jeden deň sa nazýva **celoživotná priemerná denná dávka (LADD)**. Základná schéma kvantitatívneho vyjadrenia expozičného scenára je nasledujúca:

$$\text{ADD alebo LADD } (\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{deň}^{-1}) = C \times CR \times EF \times ED / BW \times AT$$

kde:

- C expozičná koncentrácia, t. j. koncentrácia látky prenikajúca do organizmu. Väčšinou je to koncentrácia látky v médiu, prípadne vnútorná dávka [$\text{mg}\cdot(\text{jednotka hmotnosti alebo objemu})^{-1}$]
- CR miera podielu (napr. ingescie, inhalácie, ...) v závislosti od typu expozičnej cesty [$(\text{jednotka hmotnosti alebo objemu}) \cdot \text{deň}^{-1}$]
- EF frekvencia expozície ($0 - 365 \text{ deň}\cdot\text{rok}^{-1}$)
- ED doba trvania expozície (roky)
- BW priemerná telesná hmotnosť (kg) podľa US EPA dospelý 70 kg, dieťa 20 kg
- AT doba priemerovania (doba po ktorú je expozičná koncentrácia C považovaná za konštantnú), t. j. časový úsek, počas ktorého je počítaná priemerná expozícia (deň)

V prípade prahových účinkov (výpočet ADD) je expozícia rovnaká ako celková doba expozície, t. j. $ED = 365 \text{ deň}\cdot\text{rok}^{-1}$; v prípade bezprahových účinkov (výpočet LADD) je to 70 rokov dĺžky života, t. j. $70 \text{ rokov} \times 365 \text{ deň}\cdot\text{rok}^{-1}$.

Kvantifikácia rizika pre nekarcinogénne (prahové) účinky

Nekarcinogénne riziko sa odhaduje porovnaním vypočítaných ADD (LADD) s referenčnými hodnotami (RfD, TDI). Kvantitatívnym vyjadrením je bezrozmerný kvocient nebezpečenstva HQ (*Hazard Quotient*). Platí:

$$HQ = \text{príjem látky pre danú expozičnú cestu (t. j. ADD alebo LADD)} / \text{RfD}$$

V prípade, že HQ prekročí hodnotu 1 znamená to, že existuje riziko nekarcinogénneho toxického účinku. Platí:

- $HQ < 1$ žiadne významné riziko nekarcinogénnych účinkov by nemalo existovať,
- $HQ \geq 1$ bolo zistené potenciálne riziko, je vhodné zahájiť nápravné opatrenia (nie je však možné výslovne prehlásiť, pri ktorom pomere potenciálne riziko prechádza v skutočné),
- $HQ > 10$ tieto hodnoty už vypovedajú o havarijnej situácii, sanácia by mala byť zahájená čo najskôr.

Ak existuje expozícia viacerým chemickým látkam s podobnými účinkami uvádzame tzv. Index nebezpečenstva (*Hazard index – HI*) ako súčet jednotlivých HQ.

Kvantifikácia rizika pre karcinogénne (bezprahové) účinky

Kvantitatívnym vyjadrením rizika karcinogénnych účinkov je celoživotný vzostup pravdepodobnosti počtu nádorových ochorení nad všeobecný priemer v populácii pre jednotlivca (CVRK), alebo pre populáciu (CVRP). CVRK teda charakterizuje celoživotné riziko vzniku rakoviny pre jednotlivca. Všeobecne platí:

$$\text{CVRK} = \text{SF (CSF alebo OSF alebo IUR)} \times \text{LADD}$$

Ide o numerické vyjadrenie hornej hranice odhadu rizika vzniku rakoviny za celú dobu trvania života pre každého exponovaného jedinca. Dĺžka života je štandardne uvažovaná 70 rokov. CVRP charakterizuje celoživotné riziko populácie, t. j. počet prípadov potenciálne zvýšeného rizika vzniku rakoviny v populácii, čiže vzostup prípadov rakoviny behom 70 rokov.

$$\text{CVRP} = \text{CVRK} \times \text{veľkosť populácie}$$

Štandardne je pre kvantifikáciu rizika karcinogénnych účinkov používaný vzťah:

$$\text{CVRK} = 1 - e^{-(\text{OSF alebo IUR}) \times \text{LADD}}$$

Pravdepodobnosť vzniku nádorového ochorenia 10^{-5} pre populáciu a 10^{-4} pre jednotlivca (podľa rôznych krajín), sa označuje za spoločensky prijateľnú úroveň.

Prípustné riziko zatiaľ u nás nebolo stanovené. V SR sa postupuje analogicky podľa odporúčaní Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO), kde sa riziko jedného prípadu nádorového ochorenia na 1 milión obyvateľov považuje za akceptovateľné. Teda platí:

- $\text{CVRK} \geq 10^{-4}$ bola prekročená spoločensky prijateľná celoživotná miera vzniku rakoviny pre jednotlivca, t. j. je pravdepodobné, že viac ako jeden človek z 10 000 ľudí ochorie nádorovým ochorením
- $\text{CVRP} \geq 10^{-6}$ bola prekročená spoločensky prijateľná celoživotná miera vzniku rakoviny pre populáciu, t. j. je pravdepodobné, že viac ako jeden človek z milióna ľudí ochorie nádorovým ochorením.

Zhrnutie zdravotných rizík predstavuje konečný krok v procese hodnotenia zdravotného rizika. Obsahuje zhrnutie dát získaných v predchádzajúcich krokoch hodnotenia zdravotného rizika, zohľadnenie a zdôvodnenie neistôt a neurčitostí hodnotenia, ako sú spôsoby odberu vzoriek zemín a vôd, informácie o množstve o vzorkovaných objektoch a o aktuálnosti spracovaných údajov, typ modelovania, laboratórnych testov a analýz a iné.

Neistoty procesu hodnotenia zdravotných rizík

Sumarizácia výpočtov zdravotných rizík a interpretácia výsledkov vyžaduje popísať aj mieru neistôt, podobne ako pri environmentálnych rizikách, ktoré prináša tento spôsob modelových výpočtov. Neistoty môžu súvisieť s nasledovnými skutočnosťami:

- V prípade, že sú vo výpočtoch zdravotných rizík použité priemerné koncentrácie kontaminantov v podzemnej vode a zeminách, ktoré prekročili IT hodnoty (a teda nebol uplatnený princíp opatrnosti), existuje neistota v podobe potenciálneho podhodnotenia zdravotných rizík.
- Súčasne s tým súvisí aj neistota vyplývajúca z použitia priemerných koncentrácií kontaminantov v hodnotených médiách ŽP, ktoré sú zaťažené neistotou viazanou na prieskumné práce (nahodnotenú hodnotu).
- Do výpočtov zdravotných a environmentálnych rizík nevstupujú niektoré znečisťujúce látky a parametre, ktoré na špecifických lokalitách môžu mať kauzálny vzťah ku zvýšenej incidencii na určité typy ochorení a predstavujú tak potenciálne zdravotné riziká (napr. vysoké obsahy Fe, SO₄²⁻ v oblastiach opustených ložísk a ťažobných odpadov).
- Neistoty vyplývajú aj z absencie kompletných informácií pre rôzne rizikové látky v dostupných databázových zdrojoch a výpočtových modeloch a iné.

4.4 Závery analýzy rizika

Záverom rizikovej analýzy znečisteného územia je záväzné vyjadrenie o skúmanom území, v ktorom sa uvedie, či skúmané územie predstavuje zdravotné a environmentálne riziko, či predstavuje len zdravotné alebo len environmentálne riziko alebo či nepredstavuje ani zdravotné, ani environmentálne riziko. Súčasťou záveru je aj zdôvodnenie neistôt prezentovaných výsledkov, t. j. zhrnutie skutočností, ktoré nemohli byť zahrnuté do záverov a prečo. Ak sa rizikovou analýzou potvrdí prítomnosť rizika, je potrebné vykonať sanáciu znečisteného územia (smernica MŽP SR č. 1/2015-7.).

5. MONITORING ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

Monitoring zohráva v rámci hodnotenia environmentálnych záŤaží dôležitú úlohu, a to najmä z hľadiska hodnotenia časového vývoja vplyvu EZ na životné prostredie. Postupy a metódy monitorovania je však možné uplatniť pri riešení EZ v rôznych etapách hodnotenia, od začiatkov orientačného prieskumu až po obdobie vyriešenia problému EZ (t. j. v čase po realizácii sanácie). V závislosti na stupni preskúmanosti lokality EZ je tak pri aplikácii monitoringu na lokalite nutné nastaviť rozsah doplnkových prác tak, aby sa získali všetky informácie potrebné pre návrh a realizáciu programu monitorovania, čo však môže byť ekonomicky a časovo náročné. Výhodou pri nastavovaní programu monitorovania je preto už existujúca dostatočná informačná báza o lokalite, vyplývajúca z predchádzajúcich prieskumných alebo výskumných prác. Vzhľadom k možnosti realizácie monitoringu EZ aj na lokalitách s nižšou mierou preskúmanosti budú preto v tejto časti venovanej monitoringu EZ stručne spomenuté aj niektoré metódy a postupy prieskumu a výskumu, ktoré sú chápané len ako doplnkové.

5.1 Základné definície a termíny používané pri monitorovaní environmentálnych záŤaží

Monitoring environmentálnej záŤaže je systematické priestorové a hodnotové sledovanie určených charakteristík zložiek životného prostredia na lokalite ovplyvnenej environmentálnou záŤažou, pričom dôležité je najmä časové hľadisko. Znamená to, že hlavným účelom monitoringu EZ je systematické sledovanie časových zmien skúmaného ukazovateľa, najmä koncentrácie znečisťujúcej látky. Základným rysom monitoringu EZ je opakované meranie alebo vzorkovanie a vyhodnocovanie vzoriek odoberaných v presne definovaných odberových miestach, ktoré tvoria monitorovaciu sieť. Získané údaje a informácie musia byť reprezentatívne a časovo a priestorovo porovnateľné.

Monitorovacia sieť EZ – predstavuje priestorovo a typovo definovaný súbor monitorovacích objektov, ktoré sú pravidelne sledované (vzorkované, merané) za účelom hodnotenia EZ.

Monitorovací objekt EZ – je objekt rôzneho typu a charakteru, prostredníctvom ktorého je možné opakovane sledovať ukazovateľ charakterizujúci zložku ŽP (vodu, sediment, pôdny vzduch, zeminu, atď.) dôležitú pre hodnotenie EZ. Sem možno zaradiť napr. monitorovacie objekty pre podzemné vody (najmä monitorovacie vrty), povrchové vody (napr. merný profil na toku), pôdny vzduch (pôdna atmogeochemická sonda), riečny sediment (odberné miesto), zrážky (zrážkomerná stanica), atď.

Program monitorovania EZ – dokument charakterizujúci rozsah a spôsob realizácie monitorovacích aktivít. Obsahuje predovšetkým určenie monitorovaných zložiek ŽP, zoznam monitorovaných objektov, rozsah monitorovaných ukazovateľov, frekvenciu a dĺžku monitorovania, ako aj harmonogram hodnotenia výsledkov monitorovania.

Frekvencia monitorovania – početnosť opakovaní merania/vzorkovania sledovaného javu/ukazovateľa za určitý čas. Zvyčajne sa udáva počet opakovaní za rok, pričom najčastejšie sa EZ monitorujú štyrikrát ročne. Táto frekvencia však môže výrazne kolísť v závislosti na účele monitorovania a dynamike sledovaného ukazovateľa.

Monitorovaný ukazovateľ – údaj reprezentujúci určitú charakteristiku, príp. stav monitorovanej zložky životného prostredia. V monitoringu EZ je to napríklad koncentrácia monitorovanej látky v sledovanej zložke ŽP, úroveň hladiny podzemnej vody, prietok povrchovej vody, atď.

Ciele monitoringu environmentálnych zát'aží

Vo všeobecnosti je cieľom monitorovania sledovanie, zaznamenávanie a vyhodnocovanie najmä časového vývoja určitého javu, či procesu. Špecifickým cieľom monitoringu environmentálnych zát'aží je v určitom časovom horizonte zistiť/potvrdiť:

- či došlo, alebo dochádza k úniku a následnému šíreniu sa znečisťujúcich látok v jednotlivých zložkách ŽP,
- trendy vývoja obsahu znečisťujúcich látok v monitorovaných zložkách ŽP, a to prostredníctvom monitorovacích objektov v rôznych etapách riešenia EZ (prieskum, sanácia, atď.),
- účinnosť a efekt nápravných opatrení (posanačná kontrola),
- doplňujúce údaje o rozsahu znečistenia a iných, najmä časovo premenlivých parametroch potrebných pre vyhodnotenie rizika plynúceho z pôsobenia EZ na ŽP a zdravie ľudí.

5.2 Vzťah monitorovania environmentálnych zát'aží k iným aktivitám vykonávaným na lokalite

Monitorovacie práce sa na lokalite EZ môžu vykonávať samostatne ako hlavná aktivita, alebo môžu tvoriť súčasť prieskumu alebo sanácie. V prípade, ak tvoria súčasť prieskumu, dopĺňajú výsledky potrebné pre hodnotenie vplyvu EZ, pričom ich hlavnou úlohou je získať informácie najmä o dynamike procesov prebiehajúcich na lokalite. V prípade prebiehajúcej sanácie je hlavnou úlohou monitorovania získať informácie o vplyve a účinku realizovaných sanačných opatrení na sanovanú lokalitu. Informácie z monitoringu slúžia na optimalizáciu a riadenie sanačných opatrení. V prípade vykonávania monitorovania spolu s prieskumom alebo sanáciou je možné získať informácie potrebné na návrh a realizáciu programu monitorovania z uvedených činností, čo zjednodušuje finančnú a časovú náročnosť prác. Hlavným cieľom monitorovania EZ vykonávaného ako samostatná aktivita je zisťovať aktuálny stav a trendy zmien sledovaných ukazovateľov na lokalite. V tomto prípade je potrebné získať informácie potrebné na návrh a realizáciu programu monitorovania štúdiom archívnych údajov alebo realizáciou doplnkových prác prieskumného charakteru.

Environmentálne zát'aže veľmi často ovplyvňujú stav a kvalitu povrchových a podzemných vôd. Voda totiž predstavuje hlavné transportné médium, prostredníctvom ktorého sa znečistenie šíri. Monitorovanie environmentálnych zát'aží je preto možné v podmienkach Slovenska považovať aj za účelový doplňujúci monitoring k základnému a operačnému monitoringu, ktorý je zabezpečovaný SHMÚ v rámci štátnej monitorovacej siete a ktorý je vyžadovaný Rámcovou smernicou o vode pre vyhodnotenie chemického stavu útvarov podzemných vôd a vodných útvarov. Činnosti v rámci monitorovacích prác EZ sa v závislosti od stavu preskúmanosti zameriavajú najmä na zostavenie situačných modelov, návrh programu monitorovania, realizáciu monitoringu (odbery vzoriek, terénne merania a analytické spracovanie) a vyhodnocovanie výsledkov monitoringu. Výsledky monitorovania environmentálnych zát'aží umožňujú relevantným subjektom flexibilné prijatie opatrení na minimalizáciu rizík a škôd, prípadne nastaviť ciele a rozsah podrobného či doplňujúceho prieskumu EZ, navrhnúť preventívne alebo nápravné opatrenia (likvidácia zdroja znečistenia, sanácia podzemných vôd a zemín, zabránenie šírenia sa znečistenia), atď.

Monitorovanie EZ tak tvorí dôležitú, synergickú súčasť ostatných aktivít vykonávaných na lokalite environmentálnej záťaže a v jej okolí v záujme zabezpečenia primeranej kvality životného prostredia.

5.3 Typy monitoringu environmentálnych záťaží

Z hľadiska časovej súslednosti realizácie monitoringu s inými etapami riešenia environmentálnych záťaží (prieskum, sanácia) možno monitoring environmentálnych záťaží rozdeliť na:

- monitoring vykonávaný samostatne, nezávisle od iných aktivít na lokalite EZ,
- monitoring vykonávaný v spojitosti s prieskumnými prácami (prípadne medzi rôznymi etapami prieskumu),
- monitoring vykonávaný počas realizácie sanácie – tzv. sanačný monitoring,
- monitoring vykonávaný po realizácii sanácie – tzv. posanačný monitoring,
- monitoring vykonávaný v rámci monitorovanej prirodzenej atenuácie.

Jednotlivé typy monitoringu environmentálnych záťaží majú svoje špecifiká, ktoré sa týkajú ich cieľa alebo použitých metód a postupov. V skratke sú uvedené v ďalších častiach textu.

Samostatne vykonávaný monitoring

Samostatne realizovaný monitoring sa využíva ako jedna z metód získavania informácií o lokalite s environmentálnou záťažou. Na základe výsledkov monitorovania sa potom môže určiť ďalší postup riešenia EZ. Pre potreby návrhu programu monitorovania je však potrebné aplikovať aj niektoré doplnkové podporné geologické prieskumné metódy (vybrané geofyzikálne práce, budovanie objektov, atmogeochemia, diaľkový prieskum zeme – DPZ, skrúningový plošný odber vzoriek, atď.). Návrh monitorovacieho systému vychádza najmä z podmienok horninového prostredia a vlastností znečisťujúcej látky. Najčastejšie sú monitorované v čase dynamické médiá, ako je napríklad prírodná voda (podzemná alebo povrchová); v závislosti od podmienok na lokalite sa však môžu monitorovať aj ďalšie médiá, ako sú pôdy, sedimenty, pôdny vzduch, atď.

Rozmiestnenie monitorovacích objektov závisí od lokálnej geologickej stavby, hydrogeologických a geochemických vlastností horninového prostredia, typu kontaminantu a procesov prebiehajúcich v prostredí. Počet monitorovacích objektov vychádza najmä z rozsahu pôvodného znečistenia a navrhuje sa tak, aby bol pre dané znečistenie reprezentatívny. V jednoduchších prípadoch sa navrhuje jeden monitorovací objekt pre sledovanie lokálnych pozad'ových hodnôt, dva až tri monitorovacie objekty v zdroji znečistenia, resp. v oblasti potenciálne ohrozenej jeho transportom. Pri samostatne vykonávanom monitoringu je rozsah monitorovania a doplnkových prác zvyčajne väčší v jeho počiatočných fázach, kedy o lokalite nie je dostatok informácií.

Monitoring vykonávaný v spojitosti s prieskumnými prácami

Postupy monitorovania v tomto prípade slúžia ako pomocná metóda na získavanie informácií o ukazovateľoch s premenlivým charakterom. Monitorovacie práce tak napomáhajú získavať informácie o časových zmenách sledovaných ukazovateľov, ktoré sú dôležité na splnenie cieľov prieskumu. Príkladom takéhoto typu ukazovateľov je

zmena hladiny podzemnej vody, zmena (napr. sezónna) koncentrácie vybraných ukazovateľov, množstvo zrážok, teplota vody, prietok vody, atď. Technické riešenie monitorovacieho systému závisí od cieľov prieskumu. Informácie potrebné na vytvorenie programu monitorovania sa získavajú z výsledkov prieskumu a rozsah a frekvencia monitorovania sa prispôsobujú cieľom a požiadavkám prieskumu.

Sanačný monitoring

Monitoring vybraných ukazovateľov, ktorý sa vykonáva počas sanácie, sa nazýva sanačným monitoringom. Rozsah a spôsob sanačného monitoringu vychádza z aplikovanej sanačnej metódy a vlastností prostredia. Sanačný monitoring má význam najmä pri sanačných metódach in situ. Cieľom sanačného monitoringu je sledovať ukazovatele vplyvajúce na optimálnu aplikáciu sanačnej metódy a overovať účinnosť sanácie. Výsledky sanačného monitoringu by mali poskytovať dostatočné informácie o vplyve a účinku sanačnej metódy na sanované prostredie, a to tak, aby bolo možné operatívne usmerňovať a upravovať podmienky sanácie vzhľadom na optimalizáciu a zvýšenie efektívnosti sanácie. Tomu sa prispôsobuje aj monitorované médium, monitorovacia sieť (rozmiestnenie a zabudovanie objektov) a rozsah a početnosť sledovaných ukazovateľov. Využitie výsledkov dobre nastaveného sanačného monitoringu umožňuje zvýšenie účinnosti sanácie a môže znížiť celkové náklady na sanáciu.

Posanačný monitoring

Posanačný monitoring je navrhovaný po aplikácii a ukončení sanačného zásahu na lokalite. Cieľom posanačného monitoringu je sledovanie, kontrola a overenie výsledkov sanácie v dlhšom časovom období. Prostredníctvom posanačného monitoringu sa preukazuje dlhodobé dosiahnutie stanovených sanačných limitov. Posanačné monitorovanie je vyžadované prakticky pre všetky typy sanácií znečistených území. Dlhodobé monitorovanie má špecifický význam najmä pri sanovaných znečistených územiach, kde podmienky prostredia, resp. typ kontaminantu oprávňujú predpokladať, že môže dochádzať k efektu opätovného zvyšovania koncentrácií znečisťujúcej látky vo vode (prostredí) vplyvom uvoľňovania z pevnej fázy (ang. tzv. rebounding).

Návrh programu posanačného monitorovania vychádza z výsledkov sanácie, čo znamená, že sú vyberané monitorovacie objekty reprezentatívne pre lokálne prírodné podmienky, typ kontaminantu a typ sanácie. Monitorované sú ukazovatele patriace medzi hlavné znečisťujúce látky, potenciálne nebezpečné degradačné produkty a prípadne rizikové pomocné látky využívané pri sanácii. Frekvencia monitorovania je zvyčajne vyššia ako v bežnom monitoringu (viac ako 4-krát ročne). Odporúčaná minimálna doba monitorovania je dva roky. V rámci hodnotenia sú využívané schválené sanačné limity pre konkrétne referenčné miesta či monitorovacie objekty.

Monitorovaná prirodzená atenuácia

Metódy monitorovania environmentálnych záťaží tvoria významnú časť aktivít vykonávaných pri „pasívnej“ sanačnej metóde „monitorovaná prirodzená atenuácia“. Pri monitorovanej prirodzenej atenuácii sa využívajú prirodzené (bez aktívneho zákroku človeka) chemické, fyzikálne a biologické procesy prebiehajúce v horninovom prostredí na znižovanie množstva, objemu a koncentrácie znečisťujúcich látok alebo na ich premenu na menej nebezpečné a menej toxické látky (napr. AFCEE 1999a; 1999b;

Krupka a Martin 2001; Gilmore et al. 2006). Procesy prirodzenej atenuácie môžu pozostávať z biodegradácie, disperzie, riedenia, sorpcie, prchania, rádioaktívneho rozpadu, chemickej alebo biologickej stabilizácie, hydrolýzy, dehydrohalogenácie, odparovania a transformácie alebo rozkladu znečisťujúcej látky (US EPA 1999). Pri eliminácii znečisťujúcich látok majú vo väčšine prípadov najväčší význam prirodzené metabolické procesy prebiehajúce v mikrobiálnych a rastlinných bunkách. Tieto metabolické procesy sa najčastejšie využívajú na odstraňovanie organických kontaminantov. Monitorovaná prirodzená atenuácia bola úspešne aplikovaná pri kontaminácii zvodneného prostredia rôznymi druhmi ropných uhl'ovodíkov, chlórovaných uhl'ovodíkov, MTBE, výbušnín, prchavých organických látok, ako aj anorganických látok, akými sú dusíkaté látky, kovy (Hg, As, Se), rádionuklidy a iné.

Hlavným cieľom monitorovania v rámci prirodzenej atenuácie je kontrolovať pohyb znečisťujúcej látky v prostredí, ako aj sledovať súčasný priebeh a hodnotiť budúci vývoj procesu prirodzeného degradácie znečistenia.

Návrh monitorovacej siete, frekvencia pozorovaní, postupy vzorkovania a náplň monitoringu sa určujú na základe konkrétnych podmienok na danej lokalite (napr. Dale 2005; Gilmore et al. 2006; Larsen et al. 2008). Reprezentatívny monitoring by mal preukázať očakávaný priebeh prirodzených atenuačných procesov na lokalite. Všeobecné požiadavky monitorovania prirodzených atenuačných procesov sú dokumentované v celom rade publikácií. Spomedzi nich možno spomenúť napríklad (Frankovská et al. 2010; Dale 2005):

- náčrt plošného a vertikálneho dosahu znečistenia podzemnej vody, resp. popis dynamiky správania kontaminačného mraku v čase a zmeny rozsahu znečistenia, zistenie opätovného uvoľňovania alebo remobilizácie kontaminantov do prostredia (tzv. rebounding),
- zostavenie detailného hydrogeologického modelu lokality, získanie údajov o hydraulickej konduktivite, hydraulickom gradiente a získanie historických údajov o vývoji hladiny podzemnej vody,
- popis zmien koncentrácie indikátorových parametrov v čase (napr. odhalenie zmien v prostredí, ktoré by mohli znižovať účinnosť prirodzenej atenuácie),
- stanovenie distribúcie, priebehu a rýchlosti oxidačno-redukčných procesov,
- identifikácia (ak je možné) všetkých predpokladaných prebiehajúcich degradačných a transformačných procesov a odhad biodegradačnej rýchlosti jednotlivých znečisťujúcich látok,
- identifikácia potenciálne toxických alebo mobilnejších produktov transformácie znečisťujúcich látok (napr. vinylchlorid),
- hodnotenie kapacity zvodneného prostredia na degradáciu príslušných kontaminantov a ich množstvo (tok),
- porovnanie rýchlosti transportu znečisťujúcej látky s biodegradačnou rýchlosťou s cieľom zistiť, či potenciálne ohrozené skupiny (receptory) nebudú postihnuté kontamináciou (monitoring možného vplyvu na človeka a životné prostredie),

Monitoring v rámci tejto sanačnej metódy môže byť značne finančne a časovo náročný. Zároveň si vyžaduje využitie doplnkových prieskumných metód, vrátane laboratórnych testov a využitia postupov modelovania vývoja znečistenia (predpovedné modely). Komplexnejší popis je nad rámec tejto publikácie a tvorí obsah špecifických dokumentov venovaných sanačným metódam (napr. Frankovská et al. 2010).

5.4 Monitorované médiá v rámci environmentálnych záťaží a ich špecifiká

V rámci monitorovacích prác je možné sledovať prakticky všetky relevantné geologické médiá. V praxi sa však najčastejšie monitorujú dynamickejšie, časovo premenlivé médiá, ako sú podzemné vody, povrchové vody, pôdna voda, priesakové kvapaliny, pôdny vzduch. Okrem uvedených je však možné sledovať aj iné doplnkové médiá, ako sú napr. riečne a dnové sedimenty, pôda, prašný spád, zrážky, atď.

Prírodné vody (najmä podzemná a povrchová voda) patria medzi najčastejšie monitorované médiá. Dôvodom je najmä to, že patria medzi hlavné transportné médiá znečistenia spôsobeného environmentálnou záťažou. Ďalším dôvodom je možnosť pomerne rýchlej zmeny vlastností, ako aj to, že v ich prostredí prebieha väčšina degradačných procesov. V prípade **podzemnej vody** sa najčastejšie sleduje koncentrácia znečisťujúcich a doplnkových látok, bežné terénne merania (pH, teplota vody, obsah rozpusteného kyslíka, merná elektrická vodivosť, príp. Eh), ako aj režim hladín podzemných vôd. Podzemné vody sa zvyčajne monitorujú prostredníctvom monitorovacích vrtov. V **povrchových vodách** sa, okrem znečisťujúcich a doplnkových látok a terénnych meraní, sleduje najmä prietok. V povrchových vodách je špecificky dôležité sledovanie obsahu rozpusteného kyslíka, prípadne nutrientov vplývajúcich na eutrofizáciu vôd a vplyv znečistenia na biotu. **Zrážky** sa v prípade monitorovania EZ sledujú najmä z hľadiska hodnotenia hydrogeologickej bilancie. V praxi sú zvyčajne využívané klimatické údaje sledované v rámci štátnej monitorovacej siete SHMÚ.

Priesakové kvapaliny sa tvoria najmä pri environmentálnych záťažach typu starých neriadených skládok. Ich monitorovanie je možné realizovať v miestach systému drenáže skládky. Pri neriadených skládkach drenážny systém často neexistuje, alebo je nefunkčný, a tak je potrebné postupovať inak. Pri skládkach na svahoch je možné využiť napr. prirodzené miesta výveru tvoriacich sa priesakov. V iných prípadoch sa používajú špeciálne zabudované vrty (alebo sondy), ktoré majú aktívnu filtračnú časť v zóne akumulácie priesakových kvapalín (to platí ak je spodná časť skládky aspoň čiastočne utesnená). Výsledky priesakov je možné využiť na identifikáciu hlavných znečisťujúcich látok, ako aj na určenie podmienok potrebných pre stanovenie procesov prebiehajúcich v zdroji znečistenia.

Chemické zloženie a kvalita **pôdnej vody** (vody v pásme prevzdušnenia) sa monitoruje len v špecifických prípadoch, kedy je potrebné charakterizovať napríklad procesy prestupu látok v pôdnom profile. V tomto prípade je tak možné identifikovať uvoľňovanie látok z pôdneho profilu a obohacovanie prestupujúcich zrážkových vôd o látky z pôdneho profilu. Na monitorovanie pôdnej vody sa využívajú rôzne druhy lyzimetrov. Frekvencia a rozsah je závislá na cieľoch monitorovania a závisí aj od klimatických podmienok (prestup dostatočného množstva zrážok cez pôdny profil).

V prípade sedimentov sa monitorujú najmä **aktívne riečne sedimenty** v úsekoch povrchových tokov potenciálne ovplyvnených environmentálnou záťažou. Zvyčajne sa sleduje chemické zloženie a kvalita riečného sedimentu na toku v profile nad a pod ovplyvneným úsekom. Frekvencia monitorovania je zvyčajne nižšia ako pri povrchových vodách (jeden až dvakrát ročne). Okrem aktívnych riečnych sedimentov sa môžu monitorovať chemické zloženie a kvalita dnových sedimentov vodných nádrží, tu je však frekvencia monitorovania zvyčajne ešte nižšia (raz za niekoľko rokov).

Monitorovanie zloženia **pôdneho vzduchu** sa pri environmentálnych záťažiach využíva najmä v prípade starých skládok, alebo v prípade kontaminácie horninového prostredia organickými látkami obsahujúcimi prchavé zložky. V prípade skládok sa sledujú najmä hlavné skládkové plyny (metán, oxid uhličitý, kyslík, sírovodík a vodík). Pri organickom znečistení horninového prostredia sú monitorované prchavé zložky znečistenia, napr. látky skupiny BTEX, VOC, atď. Pôdny vzduch sa monitoruje pomocou vŕtaných alebo zatĺkaných atmochemických sond s využitím špeciálnych terénnych meracích prístrojov (skôr orientačný skrínigový charakter merania), alebo sa odoberajú vzorky do špeciálnych sorpčných trubičiek a analýza je realizovaná v laboratóriu.

Prašný spád je špecificky významné sledovať na tých environmentálnych záťažiach, kde je významnou expozičnou cestou prenos znečistenia prostredníctvom prachu odnášaného vetrom. Príkladom sú suché haldy s obsahom znečisťujúcich látok. Frekvencia monitorovania sa upravuje na základe poveternostných podmienok.

Pôdy sú v rámci environmentálnych záťaží monitorované menej často, najmä vzhľadom na nižšiu dynamickosť zmeny ich chemického zloženia či znečistenia. Skôr sa sledujú v rámci doplnkových prieskumných prác. Frekvencia monitorovania chemického zloženia a kvality pôd je preto nižšia (raz za niekoľko rokov). Vyššia frekvencia je odôvodniteľná napr. v prípade aplikácie in-situ sanačných metód, kde môže dochádzať k rýchlejšej zmene vlastností v sanovanom prostredí.

5.5 Rozdelenie typov environmentálnych záťaží vo vzťahu k monitorovaniu

Návrh a realizácia monitorovania environmentálnych záťaží závisí, okrem iného, aj od typu environmentálnej záťaže na lokalite. Mení sa najmä počet a typ monitorovacích objektov, ich rozmiestnenie, rozsah a frekvencia monitorovaných ukazovateľov. K environmentálnym záťažiam patria rozmanité typy prostredí a znečistení. Medzi najbežnejšie možno zaradiť:

- ⇒ **Staré neriadené skládky odpadov** – sú pomerne časté typy EZ, na ktorých sa realizuje monitoring v rôznych etapách ich riešenia. V prípade skládok je dôležité pri návrhu monitorovania zistiť informácie o uloženom type odpadu. V prípade komunálneho a stavebného odpadu sú obvyklými znečisťujúcimi látkami, ktoré sa monitorujú, ukazovatele odrážajúce obsah organických látok (pôvodom z odpadového organického materiálu) a produkty ich rozkladu, ako napríklad TOC, NH_4^+ , ChSK, atď. Tieto sú doprevádzané zníženým obsahom rozpusteného kyslíka a nízkym redox potenciálom. Okrem uvedených ukazovateľov sú často zvýšené obsahy mernej elektrickej vodivosti, chloridov, bóru, sodíka, draslíka, menej často síranov, fosforečnanov a zo stopových prvkov občas chrómu, olova, zinku a arzenu. Na skládkach s priemyselným odpadom (prípadne zmiešaným typom odpadu) musia byť monitorované ukazovatele doplnené v závislosti od chemického zloženia uloženého odpadu (doplnené najmä o skupinové a špecifické organické ukazovatele alebo ďalšie stopové prvky).
- ⇒ **Priemyselné areály** – sú ďalším často zastúpeným typom EZ. Pri priemyselných areáloch je pre návrh monitorovania veľmi dôležitý dostatočný stupeň preskúmanosti lokality. Na základe výsledkov prieskumu sa nastavuje rozmiestnenie monitorovacích objektov, rozsah a frekvencia monitorovaných ukazovateľov. Dôvodom je veľká rozmanitosť typov znečistenia a možnosť viacerých zdrojov znečistenia na lokalite, často s rozdielnym charakterom

- znečistenia. Najčastejšie sú monitorované ukazovatele NEL_{GC} (prípadne $NEL_{Lič}$, NEL_{UV}), BTEX, chlórované uhl'ovodíky, PAU, fenoly, kyanidy, doplnené o PAU, PCB, Cr, Cd, Hg, As, atď.
- ⇒ **Banské lokality** – sú špecifickým typom environmentálnych záŤaží. Ich výskyt na Slovensku súvisí s bohatou banskou činnosťou v minulosti. Patria sem najmä odkaliská, haldy, štôlne, atď. Najčastejšie monitorovaným ukazovateľom sú potenciálne toxické prvky ako napr. As, Sb, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Hg. Prejavovať sa môžu aj zníženým pH (sulfidické zvetrávanie) a tvorbou železitých okrov vo vytekajúcich vodách (ktorých zloženie a množstvo je taktiež možné monitorovať).
 - ⇒ **Dopravné areály** – tvoria najmä železničné depá a stanice. V ich okolí sa môže prejavovať najmä znečistenie spôsobené únikmi pohonných látok a iných pomocných látok využívaných v doprave, najmä ropného charakteru. Monitorujú sa preto prevažne obsahy ropných produktov v horninovom prostredí a podzemných vodách. Medzi monitorované látky patria ropné produkty sledované prostredníctvom ukazovateľov NEL_{GC} (prípadne $NEL_{Lič}$, NEL_{UV}), okrem toho sa môže monitorovať mikrobiálne osídlenie prostredia relevantné pre degradáciu ropných látok a iné dôležité vlastnosti prostredia (rozpustený O_2 , Eh, pH, teplota vody, živiny, atď.).
 - ⇒ **Pol'nohospodárske areály** – v rámci nich sa najčastejšie prejavuje znečistenie podzemných a povrchových vôd odpadovými produktmi živočíšnej výroby. Znečistenie je zvyčajne monitorované prostredníctvom ukazovateľov foriem dusíka (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , N_{org} , N_{total}) a fosforu (P_{celk} , PO_4^{3-}), TOC, ChSK, obsahu rozpusteného kyslíka a redox potenciálu.
 - ⇒ **Pesticídne sklady** – sa vyznačujú potenciálom znečistenia najmä horninového prostredia a podzemných vôd pri nesprávnom skladovaní pesticídov. V rámci monitorovania je preto potrebné monitorovať najmä ich prípadný únik prostredníctvom analýz príslušných pesticídov a prípadne ich degradačných produktov.

5.6 Postup návrhu a realizácie monitoringu environmentálnych záŤaží

Geologické práce realizované v rámci monitorovania environmentálnych záŤaží sa zameriavajú predovšetkým na charakterizovanie horninového prostredia vrátane sledovania procesov prebiehajúcich v oblasti environmentálnej záŤaže, sledovanie charakteru a vlastností znečisťujúcich látok, , ako aj získavanie informácií o charaktere samotnej záŤaže.

Charakter a vlastnosti horninového prostredia sa zvyčajne sledujú na základe petrografického popisu horninového materiálu, hydrogeologických vlastností (rozloženie izolátorov a kolektorov, úroveň hladiny podzemnej vody a jej kolísanie, smer a rýchlosť prúdenia podzemnej vody, hydraulické charakteristiky kolektorov a izolátorov, poznanie hydraulických okrajových podmienok, zrážkovo-odtokové pomery), inžinierskogeologických vlastností (napr. uľahnutosť/hutnosť, zrnitostné zloženie, konzistenčné medze zemín a sedimentov, priepustnosť), geochemických vlastností vrátane izotopového zloženia (chemické zloženie horninového prostredia, vôd, dnových – riečnych sedimentov, pôd, príp. zloženie pôdneho vzduchu, atď.). V geologickom prostredí je dôležité sledovať vlastnosti horninového prostredia vplývajúce na mobilitu znečistenia – sorpčné a ionovymenné vlastnosti, hodnota pH, redoxné podmienky, obsah a vlastnosti organických látok, obsah a vlastnosti ílových

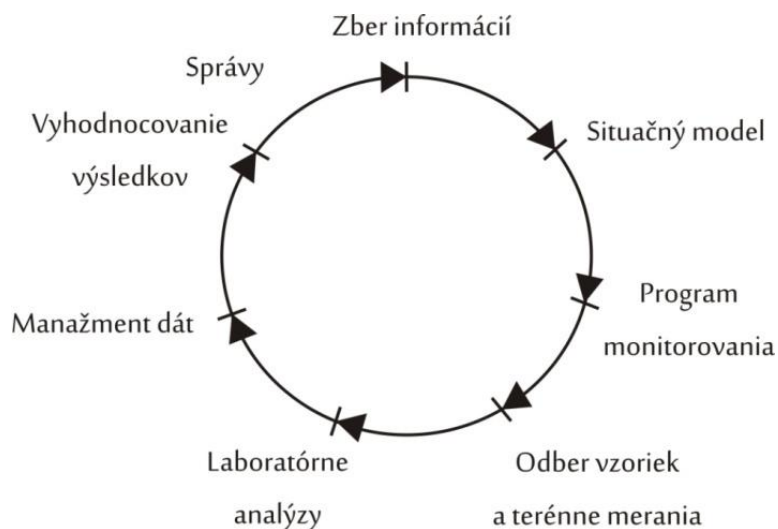
minerálov. Dôležité z pohľadu znečistenia bude tiež poznanie relevantných požadovných hodnôt znečisťujúcich látok v danom prostredí.

Z pohľadu charakterizovania vlastností znečisťujúcich látok a procesov prebiehajúcich v prostredí je dôležitá kvalitatívna analýza, priestorová distribúcia a množstvo znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia a pásme nasýtenia (preukázanie koncentrácie vyššej ako zvolené kritériá, resp. limitné hodnoty, kvantifikácia množstva znečisťujúcej látky v prostredí); vlastnosti znečisťujúcich látok vplyvajúce na ich transport, mobilitu, resp. degradačné vlastnosti (sorpčné vlastnosti, biodegradačné vlastnosti, polčas rozpadu, forma výskytu, tvorba komplexov, stabilita vzhľadom na pH a Eh podmienky, rozpustnosť, prchavosť, perzistencia, merná hmotnosť, rozdeľovacie koeficienty atď.); vlastnosti znečisťujúcich látok vplyvajúce na ich nebezpečnosť vzhľadom na receptor a príjemcu rizika zo znečistenia (ekotoxicita a toxicita, karcinogenita, bioprístupnosť, bioakumulácia, vznik toxických reakčných alebo degradačných produktov atď.).

Z pohľadu charakterizovania environmentálnych záťaží je dôležité poznanie histórie činnosti spôsobujúcej znečistenie, formy výskytu znečistenia v súčasnosti a fyzikálno-chemických vlastností prostredia a materiálu spôsobujúceho znečistenie (napr. analýza haldového materiálu, analýza výluhov zo skládky atď.).

Postup monitorovania environmentálnych záťaží charakterizuje **5 hlavných etáp**:

- zabezpečenie informácií o EZ potrebných pre návrh monitorovania,
- zostavenie situačných modelov a ich aktualizácia,
- zostavenie programu monitorovania a jeho aktualizácia,
- realizácia programu monitorovania – odbery vzoriek, terénne merania a laboratórne práce,
- vyhodnocovanie výsledkov monitorovania.



Obr. 22: Postup monitorovania environmentálnych záťaží vo vzťahu k Rámcovej smernici o vode (upravené podľa Spoločnej implementačnej stratégie pre Rámcovú smernicu o vodách, Pokynu č. 17 na zabránenie alebo obmedzenie priamych a nepriamych vstupov v kontexte dcérskej smernice o podzemných vodách 2006/118/EC a Pokynu č. 15 o monitorovaní podzemných vôd)

Metodické postupy monitorovania environmentálnych záťaží sú v súlade s právnymi predpismi EÚ, predovšetkým so Smernicou 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva, a Smernicou 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006, o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. Štandardná schéma postupu monitorovania environmentálnych záťaží uvedená na obr. 22 je upravená podľa dokumentu Spoločnej implementačnej stratégie pre Rámcovú smernicu o vodách, Pokynu č. 17 na zabránenie alebo obmedzenie priamych a nepriamych vstupov v kontexte dcérskej smernice o podzemných vodách 2006/118/EC a Pokynu č. 15 o monitorovaní podzemných vôd.

5.7 Zabezpečenie informácií o environmentálnych záťažiach potrebných pre návrh monitorovania

Návrh a realizáciu monitorovania predchádza **spracovanie dostupných archívnych informácií a dokumentov** vedúce k zhromaždeniu, triedeniu a interpretácii geologických a iných relevantných informácií. V kontexte monitorovania EZ je informácie možné čerpať predovšetkým z nasledovných zdrojov:

- informačný systém environmentálnych záťaží, súčasťou ktorého je Register environmentálnych záťaží (www.sazp.sk),
- oddelenie Geofondu a informačných systémov ŠGÚDŠ (www.geology.sk),
- oddelenie geologickej preskúmanosti ŠGÚDŠ,
- obvodné úrady životného prostredia,
- Slovenská inšpekcia životného prostredia,
- archívy priemyselných spoločností.

Informačný systém environmentálnych záťaží (IS EZ) zabezpečuje zhromažďovanie údajov a poskytovanie informácií o environmentálnych záťažiach a je súčasťou informačného systému verejnej správy. Register EZ pozostáva z časti A obsahujúcej evidenciu pravdepodobných environmentálnych záťaží, časti B obsahujúcej evidenciu environmentálnych záťaží a časti C obsahujúcej evidenciu sanovaných a rekultivovaných lokalít. Miera a kvalita poskytnutých informácií z Registra EZ závisí od stupňa preskúmanosti lokality. Z lokalít, kde prebiehali v minulosti intenzívne prieskumné, výskumné, príp. monitorovacie práce, je možné z Registra EZ získať vo forme záverečných správ, grafických a mapových podkladov znečistenia, databáz chemických analýz a iných, veľmi dôležité a cenné informácie pre zostavenie monitorovacieho programu danej lokality. Na druhej strane je aj v súčasnosti ešte pomerne veľa lokalít, kde získanie informácií vhodných pre návrh monitorovania danej EZ je veľmi limitované.

Oddelenie Geofondu a informačných systémov ŠGÚDŠ okrem iného zhromažďuje, uchováva, eviduje, spracováva a sprístupňuje záujemcom správy o výsledkoch geologických prác, rôzne diplomové, kandidátske, doktorské, posudkové práce geologického zamerania a spracováva a aktualizuje dokumentáciu o geologickom mapovaní, resp. hydrogeologickej, geochemickej a inej preskúmanosti územia Slovenskej republiky. Oddelenie v súčasnosti uchováva viac ako 90 000 archívnych dokumentov. Súčasťou oddelenia geologickej preskúmanosti ŠGÚDŠ sú, okrem iného, registre geologických, hydrogeologických a inžinierskogeologických vrtov, register skládok odpadov, register starých banských diel a register starých environmentálnych

zát'azí. V rámci uvedených registrov je možné získať veľké množstvo dôležitých informácií pre návrhy monitorovacích systémov EZ. Napríklad register starých environmentálnych zát'azí zahŕňa informácie o skládkach odpadov, priemyselných, vojenských a poľnohospodárskych areáloch, zariadeniach nakladania s pohonnými hmotami a iné. Register starých banských diel obsahuje záznamy o haldách, odkaliskách, šachtách, štôľňach, pingách a pingových ťahoch a iné záznamy.

Okresné úrady životného prostredia (OÚŽP) prostredníctvom odborov starostlivosti o životné prostredie vykonávajú na úseku odborných činností štátnu správu starostlivosti o životné prostredie a zabezpečujú úlohy vyplývajúce orgánu miestnej štátnej správy pre tvorbu a ochranu životného prostredia. OÚŽP sa v rámci svojej agendy venujú okrem iného riešením problémov spojených s vodným a odpadovým hospodárstvom, ochranou kvality a množstva vôd aj environmentálnymi zát'azami. Na OÚŽP je preto možné získať množstvo užitočných informácií a údajov o prieskumných aj monitorovacích prácach realizovaných v oblastiach environmentálnych zát'azí, priemyselných areálov, skládok odpadov atď.

Slovenská inšpekcia životného prostredia (SIŽP) je odborný kontrolný orgán, ktorý vykonáva štátny dozor a ukladá pokuty vo veciach starostlivosti o životné prostredie a vykonáva miestnu štátnu správu na úseku integrovanej prevencie a kontroly znečisťovania životného prostredia. Oblasti pôsobenia SIŽP v súčasnosti sú: integrovaná prevencia a kontrola znečisťovania životného prostredia, odpadové hospodárstvo, ochrana vôd, ochrana ovzdušia, ochrana prírody a krajiny, biologická bezpečnosť. SIŽP dozerá na dodržiavanie všeobecne záväzných právnych predpisov, ukladá kontrolovaným subjektom pokuty, príp. opatrenia na nápravu a ich kontrolu, vydáva integrované povolenia, rieši sťažnosti, petície, oznámenia a podnety občanov, organizácií, iných orgánov štátnej správy a miestnej samosprávy. Vzhľadom na pôsobnosť SIŽP je preto zrejmé, že v jej archívoch je možné získať cenné informácie aj o situácii v oblastiach environmentálnych zát'azí.

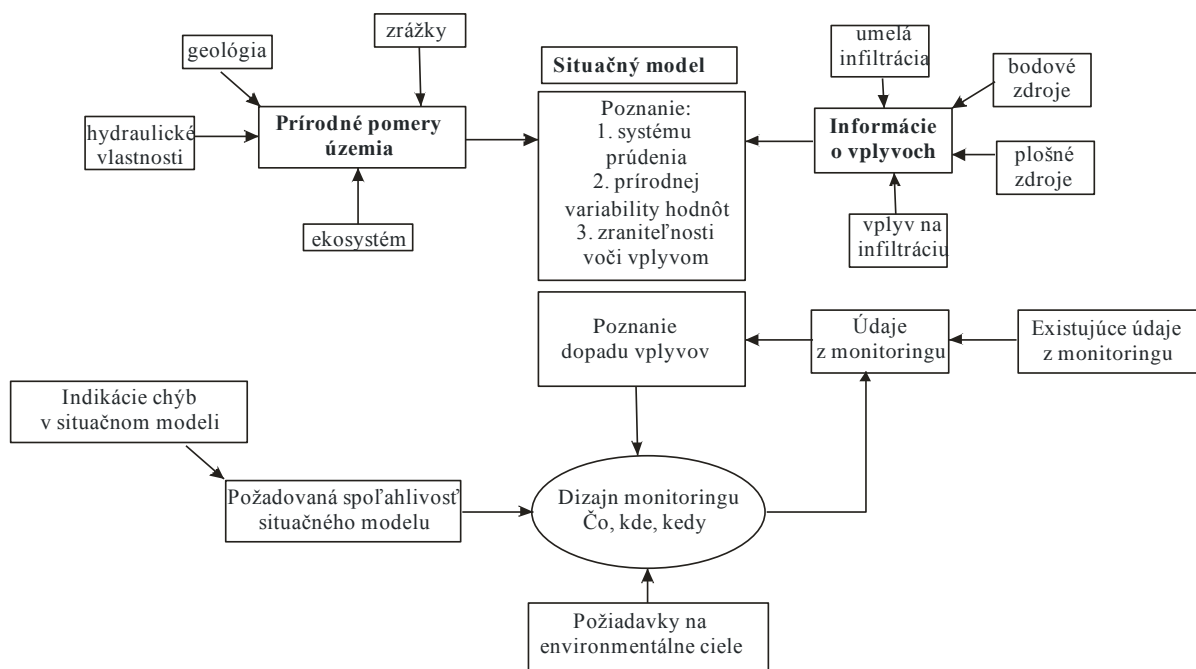
Archívy priemyselných spoločností tvoria tiež bázu údajov, ktorá môže napomáhať zostavovaniu programov monitorovania príslušných lokalít, realizácii monitorovacích prác ako aj interpretácii výsledkov.

5.8 Zostavenie situačných modelov

Pre úspešné a efektívne zostavenie návrhu a programu monitorovania je potrebné získať dostatok informácií o EZ a predmetnej lokalite. Špecificky je to potrebné, ak sa monitoring vykonáva samostatne (bez súbežne prebiehajúcich prieskumných, príp. sanačných prác). Získané informácie sa transformujú do tzv. situačného modelu lokality.

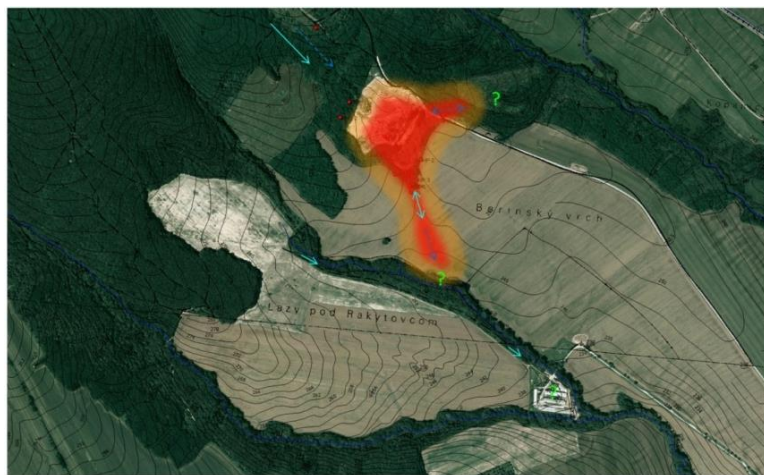
Situačný model je schematické znázornenie alebo popis prírodných a sekundárne indukovaných vlastností prostredia, fyzikálnych a chemických procesov prebiehajúcich v záujmovej oblasti a potenciálnych rizík z toho vyplývajúcich. Vývoj situačných modelov, resp. popis prúdenia podzemnej vody a transportných procesov pôsobiacich na území miesta realizácie monitoringu predstavuje dôležitú fázu prípravy na monitorovanie. Situačný model musí identifikovať kľúčové faktory (vlastnosti prostredia, fyzikálne a chemické procesy) ovplyvňujúce prúdenie podzemnej vody a pohyb kontaminácie, riziká vyplývajúce zo znečistenia a odhadnúť trendy vývoja situácie na lokalite.

Kvalita situačného modelu sa zvyšuje opakovaným testovaním a aktualizáciou na základe výsledkov monitorovania. Súčasťou situačného modelu je popis neistôt správania sa systému (akým spôsobom sa neistoty budú podieľať na definovaní hodnôt parametrov a procesov, ktoré ovplyvnia pohyb znečisťujúcich látok v prostredí). Situačný model je základom pre zostavenie programov monitorovania. Vzťah medzi situačným modelom (poznáním systému) a návrhom monitoringu je uvedený na obr. 23.

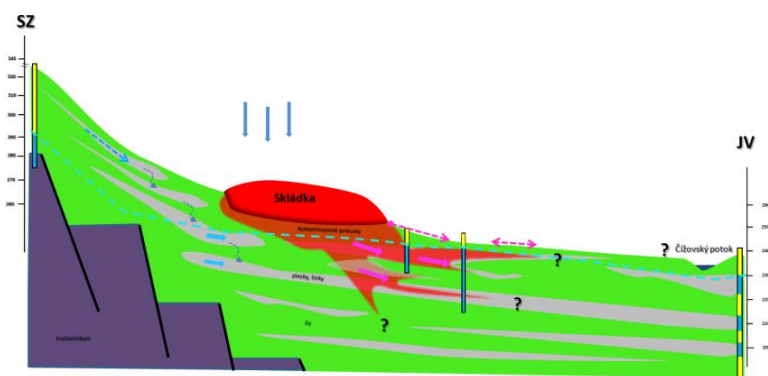


Obr. 23: Vzťah medzi situačným modelom (poznáním systému) a návrhom monitoringu (zdroj: Common implementation strategy for the Water Framework Directive 2000/60/EC, Guidance Document No. 7 Monitoring under the Water Framework Directive)

Vývoj situačného modelu je pri monitoringu EZ **cyklický proces**. Situačný model by mal byť priebežne aktualizovaný na základe nových údajov, resp. lepšieho chápania systému. Je dôležité, aby sa na jednej strane zabránilo prílišnému zjednodušeniu modelu s nedostatočnou reprezentatívnosťou simulovaných procesov, ako aj príliš detailnému schematickému znázorneniu systému ústiacemu do príliš komplikovaných modelov, ktoré nebudú užitočným nástrojom pri riešení jednoduchších problémov. Je dôležité poznamenať, že všetky situačné modely sú nedokonalé predovšetkým v dôsledku neúplnosti informácií, zjednodušení pri zostavovaní situačného modelu, nepresných informácií (napr. terénne testy sa líšia od laboratórnych pozorovaní) alebo nedostatočného chápania prebiehajúcich procesov. Príklady grafického spracovania situačného modelu pri monitoringu EZ sú uvedené na obr. 24 a 25.



Obr. 24: Znáznornenie aktuálnej situácie šírenia sa znečistenia na lokalite a jej predpokladaného vývoja



Obr. 25: Situačný model pre lokalitu Bojná (kvartér a neogén sú nerozlíšené)

Osnova a príklady situačného modelu environmentálnej záťaž

Základné informácie o obsahu situačného modelu využívaného pri návrhu a realizácii monitorovania sú uvedené v ďalších častiach tejto kapitoly. Detailné informácie o zostavení situačného modelu sú uvedené v časti venovanej prieskumu a analýze rizika. Situačný model je možné rozdeliť na grafickú a popisnú – textovú časť. V oboch častiach je v primeranej forme a rozsahu potrebné uviesť informácie o:

Referenčnej oblasti: „nad“ zdrojom znečistenia, ktorá nie je ovplyvnená danou EZ.

Referenčnú oblasť je potrebné vymedziť a charakterizovať pre všetky monitorované médiá (môže byť pre jednotlivé médiá rozdielna). V rámci referenčnej oblasti je potrebné navrhnuť jednotlivé reprezentatívne referenčné monitorovacie objekty (1 až dva objekty podľa rozsahu EZ) pre hlavné monitorované médiá, ktoré sa dajú využiť pri monitoringu EZ. Pri výbere monitorovacích miest je potrebné zohľadniť potenciálny vplyv iných zdrojov znečistenia.

Zdroji znečistenia/znečisťovania: zdroj znečistenia je zdroj, ktorý spôsobil znečistenie ŽP, pričom jeho doba pôsobenia je už ukončená. Zdroj znečisťovania je aktívny zdroj, ktorý trvalo uvoľňuje znečistenie do ŽP. Pre charakteristiku zdroja znečistenia/znečisťovania je potrebné uviesť relevantné informácie o jeho plošnom rozsahu, histórii a type činnosti vykonávanej na lokalite, charaktere znečistenia a prípadných nápravných opatreniach realizovaných v minulosti. V zdrojovej oblasti (ak je možné) je vhodné umiestniť aspoň jeden monitorovací objekt.

Transporte znečistenia, expozičných cestách: expozičná cesta je dráha, ktorú prejde znečisťujúca látka od zdroja znečistenia k cieľovému (konečnému) recipientu/receptoru. V tejto časti situačného modelu je potrebné uviesť informácie o kľúčových vlastnostiach a procesoch vplývajúcich na šírenie sa znečistenia. Sú to

napríklad vlastnosti: geologické (geologická stavba lokality), hydrogeologické (charakteristika zvodnencov, smer prúdenia vody, obeh podzemnej vody, režimové zmeny, atď.), hydrologické (riečna sieť, hydraulický vplyv, režim, atď.), geochemické (chemické zloženie prírodnej vody a horninového prostredia, vlastnosti prostredia vplývajúce na transport znečistenia, vlastnosti kontaminantu), pedologické pomery územia (charakter a kvalita pôdy), atď. Na účely monitorovania je potrebná správna identifikácia typov a rozmiestnenia monitorovacích objektov tak, aby boli reprezentatívne pre stanovené transportné a expozičné cesty. Ich počet závisí od rozsahu a charakteru znečistenia (minimálne dva pozdĺž transportnej cesty).

Receptoroch/recipientoch znečistenia: Receptorom znečistenia môžu byť abiotické a biotické zložky životného prostredia vrátane človeka, ktoré môžu byť znečistením ohrozené. Recipientom znečistenia je vodný útvar, do ktorého znečistenie preniká. V rámci prípravy na monitorovanie je potrebné identifikovať a charakterizovať najbližšie a najzraniteľnejšie receptory a recipienty v okolí EZ, ktoré sú alebo môžu byť EZ znečistené. Zhodnotenie receptorov treba urobiť aj vzhľadom k reálnemu, príp. potenciálnemu využitiu lokality. Stručne je preto dôležité popísať tiež účel, históriu a možnosti využívania objektu (receptora/recipientu), resp. územia v súčasnosti a v budúcnosti. Dizajn monitorovania sa prispôsobí získaným informáciám tak, aby bolo možné vyhodnotiť prípadné ohrozenie aktuálneho alebo reálneho budúceho využívania lokality.

5.9 Zostavenie programu monitorovania environmentálnych záťaží

Environmentálne záťaže predstavujú riziko znečisťovania podzemných vôd, pôdy a horninového prostredia. Pri zostavovaní programu monitorovania je potrebné riešiť nasledovné otázky: **kde, čo, kedy a ako často monitorovať**. Návrh programu monitorovania vychádza z cieľov monitoringu, požadovanej presnosti a spoľahlivosti výsledkov monitoringu a typu a variability sledovaných parametrov. Vzhľadom na komplexnosť problematiky environmentálnych záťaží a špecifikám vlastností prostredia jednotlivých lokalít, sa odporúča program monitorovania zostavovať zvlášť pre každú záujmovú lokalitu. Návrhu programu monitorovania predchádza zostavenie situačného modelu lokality. V kontexte rámcovej smernice o vodách sa monitoring EZ v praxi **zameriava predovšetkým na podzemné, príp. povrchové vody**, a preto je im v ďalšom texte venovaná väčšia pozornosť.

Hlavné zásady návrhu monitorovania environmentálnych záťaží sú nasledovné:

- musí vychádzať z predpokladaných miest úniku znečisťujúcich látok do podzemnej, príp. povrchovej vody,
- musí zohľadniť smer prúdenia podzemnej vody, resp. smer toku povrchovej vody,
- minimálne 1 objekt je potrebný na zistenie požadovaných vlastností prostredia,
- frekvencia pozorovaní a hustota monitorovacej siete musia brať do úvahy správanie sa znečisťujúcich látok v prostredí (napr. doba zdržania, migračné vlastnosti, vznik degradačných produktov atď.),
- monitorované ukazovatele by mali byť indikatívne pre daný typ znečisťujúcej látky a pre prípadný návrh sanačných opatrení (meranie indikačných parametrov akými sú Eh, pH, teplota, merná elektrická vodivosť, môže znížiť rozsah a intenzitu monitorovania),
- metódy odberu vzoriek, uchovávanie vzoriek a metódy analytického spracovania budú závisieť od povahy vstupu a očakávaných koncentrácií znečisťujúcich látok,

- zabudovanie monitorovacích vrtov a hĺbka monitorovania by mali zohľadniť vlastnosti prostredia, typ zdroja znečistenia a charakter vstupu znečisťujúcich látok do podlažia (sezónne kolísanie hladiny vody, identifikácia možných migračných a preferenčných ciest, rozpustnosť/nerozpustnosť vo vode, voľná fáza – NAPL a pod.), pričom musí byť vykonaná priestorová analýza zvodnených vrstiev (vzťah prvého zvodneného horizontu k izolátorom a ďalším zvodnencom),
- počet monitorovacích miest, frekvencia a rozsah pozorovaní musí vychádzať zo vzťahu k očakávanej úrovni získanej informácie potrebnej pre vyhodnotenie monitoringu.

Program monitorovania sa štandardne rozdeľuje na zostavenie monitorovacej siete (výsledkom je zoznam/označenie monitorovacích miest na základe koncepcie a cieľov monitorovania) a program monitorovacích prác (rozsah sledovaných údajov a početnosť ich sledovania, rozpis a frekvencia sledovaných parametrov, spôsob odovzdávania a uchovávanía výsledkov monitorovania, určenie zodpovednosti za realizáciu presne stanovených častí programu monitorovania, určenie zodpovednosti za zabezpečenie systému kvality monitorovania).

Zostavenie monitorovacej siete

Monitorovanie environmentálnych záťaží je doplňujúcim monitoringom k základnému a prevádzkovému monitoringu, ktorý zabezpečuje v rámci štátnej monitorovacej siete SHMÚ. Cieľom monitorovania environmentálnych záťaží je zistiť:

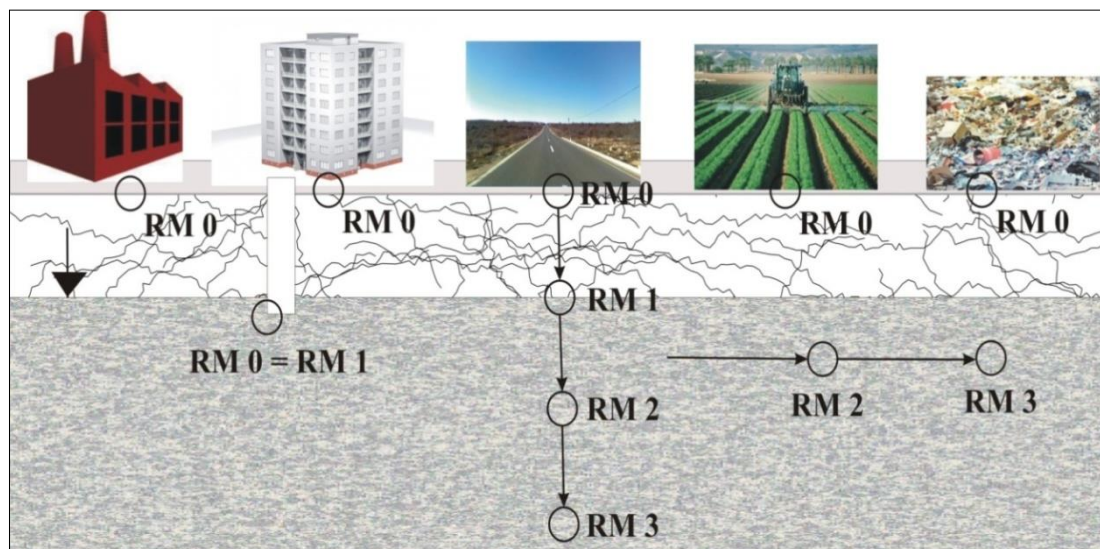
- či dochádza k úniku znečisťujúcich látok do podzemnej, príp. povrchovej vody,
- aký je plošný rozsah a hĺbkový dosah prieniku znečisťujúcich látok do podzemnej vody, príp. rozsah znečistenia v povrchovej vode,
- trendy obsahu znečisťujúcich látok v podzemných, príp. povrchových vodách,
- vývoj znečistenia pre hodnotenie efektívnosti preventívnych alebo sanačných opatrení prijatých na zabránenie vstupu znečisťujúcich látok do podzemnej, príp. povrchovej vody, alebo redukciu či elimináciu znečistenia.

Zostavenie monitorovacej siete vo vzťahu kvstupom znečisťujúcich látok do prostredia vychádza z konceptu tzv. **referenčných miest (RM)**, ktoré by mali poskytovať informácie o možnej kontaminácii od miesta úniku znečisťujúcich látok do prostredia po predpokladané receptory/recipienty (napr. vodárenský zdroj, povrchový tok a pod.). Koncept referenčných miest je znázornený na obr. 26.

RM 0 je situované v spodnej časti zdroja znečistenia v pásme prevzdušenia (rovnako pre bodové aj difúzne zdroje znečistenia). Ide o miesto únikov znečisťujúcej látky do životného prostredia, a teda cieľom je zistiť, či došlo k úniku znečisťujúcich látok do horninového prostredia, o aké látky sa jedná a odhadnúť riziko ich prestupu do podzemných vôd. V súlade so smernicou MŽP SR č. 1/2015-7. sa pre takto určené referenčné miesto stanovuje kritérium kvality horninového prostredia a pôdy spravidla na úrovni IT hodnoty pre daný kontaminant.

RM 1 je situované na úrovni hladiny podzemnej vody. V mieste sa zisťuje, či znečisťujúce látky prenikajú do podzemnej vody (pásma nasýtenia). V RM 1 je zisťovaná koncentrácia látok v podzemnej vode, zatiaľ čo v mieste RM 0 sú sledované vlastnosti zdroja znečistenia. V súlade so smernicou MŽP SR č. 1/2015-7. sa pre takto určené referenčné miesto stanovuje kritérium kvality podzemnej vody spravidla na úrovni IT hodnoty pre daný kontaminant.

RM 2 je situované v smere hydraulického gradientu od vstupu znečistenia do podzemnej vody. V zmysle Prílohy č. 6 k smernici MŽP SR č. 1/2015- 7. je určené podľa zásady „ak sa do vzdialenosti 100 m od zdroja v smere šírenia sa znečistenia nenachádza žiaden receptor znečistenia, referenčné miesto sa určuje v tejto vzdialenosti“. Pre takto určené referenčné miesto sa kritérium kvality podzemnej vody spravidla stanovuje na úrovni IT hodnoty pre daný kontaminant.



Obr. 26: Koncept určovania referenčných miest

RM 3 je miesto využívané na monitorovanie dopadu znečistenia v mieste receptora/recipientu. V zmysle Prílohy č. 6 k smernici MŽP SR č. 1/2015-7. môže byť určené napríklad vzhľadom na existenciu chráneného územia podľa § 5 ods.1 písm. c) zákona č. 364/2004 Z. z. (ochranné pásmo vodárenského zdroja). Pre takto určené referenčné miesto sa kritérium kvality podzemnej vody spravidla stanovuje na úrovni medznej hodnoty (MH) pre danú znečisťujúcu látku podľa vyhlášky MŽP SR č. 636/2004 Z. z., alebo podľa nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 496/2010, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z. V prípade ohrozenia iného druhu chráneného územia sa kritérium kvality podzemnej vody určuje podľa predpisov príslušných pre daný typ ochrany. RM 3 môže byť tiež určené na brehu povrchového toku. Kritérium kvality podzemnej vody musí byť také, aby podzemná voda prestupujúca do povrchového recipientu nespôsobovala neprípustné zhoršenie kvality povrchovej vody (podľa nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd).

Počet a umiestnenie monitorovacích miest ako aj konštrukčné prevedenie monitorovacích vrtov je potrebné určovať špecificky pre každú lokalitu. Zohľadňuje sa:

- veľkosť zdroja kontaminácie,
- typ a distribúcia kontaminantu (napr. NAPL, ...),
- komplexnosť hydrogeologického režimu a prúdenia podzemnej vody,
- náklady na dlhodobý monitoring,
- prístup – vrátane existujúcich budov a služieb, vlastníckych vzťahov a bezpečnosti zariadenia monitorovacej siete,
- citlivosť receptora v riziku,
- požiadavky orgánov štátnej správy.

Pri environmentálnych záťažach väčšieho rozsahu je dôležitým faktorom priestorová hustota bodových zdrojov znečistenia, vplyvom ktorej dochádza k prekryvaniu jednotlivých zdrojov znečistenia. Zdroje znečistenia v takýchto prípadoch vytvárajú veľmi heterogénnu množinu čo do zloženia znečisťujúcich látok, ich množstva, spôsobu skladovania a nakladania, technických opatrení, prírodných podmienok a podobne.

Minimálne jedno monitorovacie miesto musí byť situované proti smeru prúdenia podzemnej vody od zdroja kontaminácie (tzv. **požadové podmienky**). Najmenej dva monitorovacie miesta by mali byť situované buď na okraji kontaminačného mraku alebo v kontaminačnom mraku a najmenej jedno monitorovacie miesto situované priamo v smere prúdenia medzi zdrojom kontaminácie a identifikovaným receptorom/recipientom. Monitoring musí byť tiež realizovaný v mieste receptora/recipientu.

Miesta odberu vzoriek na jednotlivých lokalitách environmentálnych záťaží by mali zahŕňať také územie, aby boli získané spoľahlivé informácie o samotnom znečistení, o požadových hodnotách príslušných ukazovateľov (hodnoty nad zdrojom znečistenia proti smeru prúdenia podzemnej vody) a o možnom vplyve environmentálnej záťaže na receptor/recipient. Z pohľadu pravidelného monitorovania environmentálnych záťaží sú vybrané ukazovatele stanovované zvyčajne v podzemnej, príp. povrchovej vode. Účelovo a s menšou frekvenciou môžu byť na vybraných lokalitách sledované aj pevné materiály (pôdy, zeminy, riečne a dnové sedimenty). Pre každú monitorovanú lokalitu je potrebné vypracovať zoznam odberových miest vzoriek, ktorý tvorí základnú osnovu monitoringu každej lokality.

V prípade **plošne rozsiahlych kontaminovaných oblastí**, ako sú napríklad veľké priemyselné areály (parky), veľké výrobné podniky, je možné pri návrhu monitoringu pristúpiť k členeniu lokality na menšie podcelky, ktoré môžu byť riešené individuálne.

Špecifický prístup pri monitorovaní environmentálnych záťaží je potrebný pre **veľké sídelné útvary (mestá)**. Zastavané mestské územie je zložitou štruktúrou, ktorá musí zohľadňovať často veľa antagonistických záujmov, požiadaviek, nárokov a vplyvov. Typickým rysom mestských lokalít je vysoká koncentrácia a heterogenita antropogénnych vplyvov, ktoré sú sprevádzané zmenami vo vodnej bilancii ako aj zmenami okrajových podmienok zvodneného horizontu. Ide predovšetkým o:

- výraznú redukciu infiltrujúcich zrážok,
- únik vôd z rozvodných systémov (vodovody a kanalizácie),
- drenážnu funkciu objektov zasahujúcich pod hladinu podzemných vôd,
- nepravidelné odbery podzemných vôd rozličnými subjektami,
- ovplyvňovanie smeru a rýchlosti prúdenia podzemnej vody.

K výrazným zmenám dochádza aj v prípade kvality týchto vôd, nakoľko je tu sústredený veľký počet potenciálnych, či aktívnych znečisťovateľov. Niektoré znečisťujúce látky môžu pochádzať z rozličných typov znečisťovania, ako napríklad v prípade komunálnych odpadových vôd, ktoré môžu pochádzať z kanalizačných systémov ako aj z netesných septikových nádob. Špecifickým problémom takýchto oblastí sú staré priemyselné areály, kde je v súčasnosti nová zástavba. Tieto znečistenia nemusia byť zjavné, ale majú veľký vplyv na kvalitu podzemných vôd. Typickou charakteristikou podzemných vôd urbanizovaných území je aj plošné zhoršenie ich kvality v dôsledku únikov splaškových vôd, transportu znečistenia z povrchu, používania chemických látok pri údržbe komunikácií.

Program monitorovacích prác

V rámci monitorovacích prác sú na vybraných monitorovacích miestach v určených intervaloch priamo v teréne stanovené vybrané kvantitatívne a kvalitatívne ukazovatele a odoberané vzorky pre laboratórne analýzy. Pri realizácii monitoringu environmentálnych záťaží je väčšina prác sústredená na sledovanie kvality podzemných, príp. povrchových vôd. Ako už bolo uvedené, s menšou frekvenciou sú účelovo sledované pevné materiály (pôdy, zeminy, riečne a dnové sedimenty).

Voda

Základný **súbor ukazovateľov stanovovaných v teréne** obsahuje merania pH, teploty vody, teploty vzduchu, mernej elektrickej vodivosti (štandardne pri 25°C), koncentrácií rozpusteného kyslíka, percentuálneho nasýtenia kyslíkom, hladiny podzemnej vody (vo vrtoch a studniach), príp. oxidačno-redukčného potenciálu k vodíkovej elektróde (Eh).

V rámci vypracovania programu monitorovacích prác je dôležitý **výber ukazovateľov**, ktoré budú v prostredí sledované. Výber závisí od skúmaného média, geochemického prostredia a od predpokladaného typu znečistenia, resp. činnosti, ktorá dané znečistenie spôsobila. Výber ukazovateľov pre účely monitorovania environmentálnych záťaží by mal byť prispôsobený predovšetkým požiadavkám Rámцovej smernice o vodách (Smernica 2000/60/ES) a Smernice 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality, a preto je pri monitoringu pozornosť, okrem stanovení základných fyzikálno-chemických ukazovateľov (tab. 12), venovaná špecifickým znečisťujúcim látkam, ktoré sú pre účely návrhu monitorovania rozdelené na prioritné látky a ďalšie znečisťujúce látky uvedené v Smernici 2008/105/ES a látky zo zoznamu 59 relevantných látok podľa schváleného „Programu znižovania znečistenia vôd škodlivými látkami a obzvlášť škodlivými látkami“, ktoré nepatria súčasne aj medzi prioritné látky (sú medzi nimi polárne pesticídy, PAU, prchavé aromatické uhľovodíky, brómované difenylétery, prchavé alifatické uhľovodíky, C₁₀-C₃₀ chlóralkány, organochlórované pesticídy, ftaláty). V praxi sa pri výbere ukazovateľov pre analytické spracovanie ukázalo ako výhodné postupovať **princípom postupného znižovania počtu sledovaných ukazovateľov a počtu odberných miest a tiež princípom striedania základného a rozšíreného analytického stanovenia**. Kým vybrané základné stanovenia sú realizované štandardne vo všetkých odoberaných vzorkách, rozšírené stanovenia sú navrhované účelovo a závisia od získaných informácií o konkrétnych znečisťujúcich látkach danej environmentálnej záťaže a ich vplyvov na životné prostredie oblasti.

Tab. 12: Základné fyzikálno-chemické ukazovatele stanovované pri monitorovaní EZ

Charakteristika ukazovateľov (skupina)	Meraný ukazovateľ
Základné fyzikálno-chemické ukazovatele	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn, Fe _{celk.} , Fe ²⁺ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SiO ₂ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , CHSK _{Mn} (CHSK _{Cr})
Stopové prvky	As, Cd, Pb, Hg, Al, Cr, Cu, Ni, Zn, Sb, Se, B

Frekvencia terénnych pozorovaní a laboratórnych meraní by mala byť v súlade s požiadavkami RSV (Smernica 2000/60/ES) a Smernice 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. V praxi ide o zložitú problematiku. V prípade podzemných vôd sa odporúča, aby štandardná frekvencia

monitorovania vybraných ukazovateľov bola 4-krát za rok. Menej významné objekty pozorovacej siete je možné sledovať s polročnou frekvenciou, príp. 1-krát za rok. Frekvencia vzorkovania vôd môže byť tiež redukovaná, napr. ak sú merania výrazne nižšie ako kvalitatívne ciele, alebo ak sa nepreukáže alebo nepredpokladá žiadny výrazný trend, resp. výrazné zmeny chemického zloženia v čase. Na druhej strane, v prípade potreby (napr. výrazná variabilita koncentrácií chemických ukazovateľov), môže riešiteľ navrhnúť aj častejšie pozorovania v dvojmesačných, príp. mesačných intervaloch.

Zložitosť problematiky stanovenia reprezentatívnej frekvencie monitorovania ilustruje napr. nemecký návod na určenie frekvencie monitorovania vo vzťahu k vlastnostiam zvodneného prostredia uvedený v tab. 13. Frekvencia pozorovaní v prostredí s rýchlou odozvou na zmeny v hydrogeologickom systéme (náhla zmena chemického zloženia podzemných vôd, rýchly prienik kontaminácie) bude častejšia ako v prostredí s ochranným pokryvom alebo v prostredí hlbších hydrogeologických štruktúr. V krasovom prostredí bez ochranného pokryvu sa prakticky vo všetkých prípadoch odporúča mesačné pozorovanie vybraných ukazovateľov.

Tab. 13: Nemecký návod na určenie frekvencie monitorovania vo vzťahu k vlastnostiam zvodneného prostredia (Common implementation strategy for the Water Framework Directive 2000/60/EC, Guidance Document No. 7 Monitoring under the Water Framework Directive)

Scenár	Frekvencia monitorovania					
	Mesačne	Štvrťročne	Polročne	Ročne	Každé dva roky	Každých päť rokov
Plytká zvodeň (hlbka HPV \leq 3m), voľná hladina, medzizrnová priepustnosť	x	X	X	x		
Hlboká zvodeň (hlbka HPV \geq 10m), voľná hladina, medzizrnová priepustnosť				x	X	X
Plytká zvodeň (hlbka HPV \leq 3m), voľná hladina, puklinová priepustnosť	x	X	X	x		
Hlboká zvodeň (hlbka HPV \geq 10m), voľná hladina, puklinová priepustnosť		x	X	X		
Krasové prostredie (bez ochranného pokryvu)	X	X	X			
Krasové prostredie (s ochranným pokryvom)	x	X	X	x		
Podzemná voda s napätou hladinou (s nepriepustným pokryvom $<$ 2m)				X	X	x
Podzemná voda s napätou hladinou (s nepriepustným pokryvom $>$ 2m)				x	X	X

Pozn.: veľké X indikuje väčšiu pravdepodobnosť, malé x indikuje frekvenciu závislú od lokálnych podmienok

Riečne a dnové sedimenty

Základným kritériom pre **výber ukazovateľov monitorovaných v riečnych a dnových sedimentoch** je ich preferenčný výskyt v pevnej fáze alebo vode. Čím sú látky hydrofóbnejšie (menej rozpustné vo vode), tým sú viac adsorbované na pevných časticich sedimentov. Pre organické látky sa hydrofóbnosť posudzuje prostredníctvom rozdeľovacieho koeficientu oktanol-voda (K_{ow}). Látky s $\log K_{ow} > 5$ by mali byť preferenčne stanovované v sedimente, zatiaľ čo látky s $\log K_{ow} < 3$ preferenčne vo vode. Pre látky s $\log K_{ow}$ medzi 3 a 5 ich stanovenie v sedimente nie je nevyhnutné a závisí od stupňa kontaminácie.

Podľa Smernice 2008/105/EC o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky, o zmene a doplnení a následnom zrušení smerníc Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a o zmene a doplnení smernice Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES je potrebné zabezpečiť sledovanie koncentrácií tých prioritných látok uvedených v časti A prílohy I, ktoré majú tendenciu akumulovať sa v sedimente a/alebo biote, pričom osobitnú pozornosť je potrebné venovať látkam: antracén, brómovaný difenyléter, kadmium a jeho zlúčeniny, C₁₀-C₁₃ chlóralkány, bis(2-etylhexyl)-ftalát (DEHP), fluorantén, hexachlórbenzén, hexachlórbutadién, hexachlórčyklohexán, olovo a jeho zlúčeniny, ortuť a jej zlúčeniny, pentachlórbenzén, polyaromatické uhl'ovodíky a zlúčeniny tributylcínu. Monitorovacia matica stanovenia prioritných a vybraných znečisťujúcich látok vo vode a sedimente v zmysle Smernice 2008/105/EC (matica pre členské štáty nie je povinná) je zhrnutá v tab. 14. Pre kovy, vzhľadom k ich variabilite, podobné rozdelenie nie je vhodné.

Frekvencia vzorkovania sedimentov závisí od lokálnych podmienok a mala by zohľadňovať očakávanú variabilitu obsahov vybraných ukazovateľov, ale aj rýchlosť sedimentácie a celkovú hydrologickú situáciu (napr. povodňové udalosti, nízke stavy, vysoké stavy na vodnom toku/nádrži). Čím očakávame väčšie zmeny zloženia sedimentov, tým by mala byť frekvencia vzorkovania väčšia. V praxi sa preferuje odber vzoriek za stabilných klimatických podmienok a za nízkych vodných stavov. Frekvencia monitorovania vo vode sa líši od frekvencie monitorovania v sedimente. V zmysle spoločnej implementačnej stratégie RSV (Technical Report 2010-041, Guidance document No. 25 on chemical monitoring of sediment and biota) sa pre sedimenty štandardne odporúča frekvencia sledovania raz za rok. Ak sa v rámci monitorovania zistia výrazne nižšie koncentrácie, ako sú kvalitatívne ciele, alebo ak sa nepreukáže alebo nepredpokladá žiadny výrazný trend obsahov znečisťujúcich látok v čase, frekvencia vzorkovania sedimentov môže byť redukovaná.

Pôdy/zeminy

Predmetom vzorkovania týchto materiálov sú povrchové horizonty pôd a zeminy odobraté z prírodných krajinných celkov, intravilánov – najmä priemyselných komplexov a zdrojových oblastí environmentálnych záťaží:

- poľnohospodárska orná pôda – kultizemný orničný horizont, 0–20 cm;
- trvalé trávne porasty, lesné lúky, lesokroviny s mestské parky – humusový horizont, 0–10 cm;
- lesné pôdy – humusový horizont, 0–5 cm alebo 0–10 cm;
- priemyselné komplexy – tu je vzorkovanie pôd a zemín limitované plochou zastavania zdrojovej oblasti: budovy, cesty chodníky, parkoviská, cesty; vzorkujeme humusový horizont, ktorý môže byť 0–5 cm alebo 0–10 cm;
- zdrojové oblasti (haldy, odpadové jamy, skládky a podobne) – humusový horizont, 0–5 cm alebo 0–10 cm (vzorkuje sa podľa charakteru a vrstevnatosti akumulovaného prírodno-technogénneho alebo technogénneho materiálu).

Z vrtov sú vzorky zvyčajne odoberané podľa pôdnych horizontov a z hlbších častí vrtu podľa charakteru a vrstevnatosti prírodného, prírodno-technogénneho alebo technogénneho materiálu. V pásme prevzdušnenia sa vzorky odoberajú hlavne z častí geochemických bariér (napr. zóna oglejenia), na ktoré sa sorbujú kontaminanty monitorovacej lokality. V kopaných pôdnych sondách sa vzorky odoberajú od spodnej časti smerom k povrchu a podľa pôdnych horizontov a ich prechodov a tiež jednotlivých vrstiev pôdnych substrátov.

Tab. 14: Monitorovacia matica stanovenia prioritných a vybraných znečisťujúcich látok vo vode a sedimente v zmysle Smernice 2008/105/EC (P=preferované, O=voliteľné, N=neodporúča sa)

Prioritná látka	BCF	log K _{ow}	Voda	Sediment/SPM
Alachlór	50	3,0	P	O
Antracén	162 - 1440	4,5	O	O
Atrazín	7,7 - 12	2,5	P	N
Benzén	13	2,1	P	N
Brómovaný difenyléter	14350 - 1363000	6,6	N	P
Kadmium a jeho zlúčeniny	N/A	N/A	N/A	N/A
C ₁₀₋₁₃ Chlóralkány	1173 - 40900	4,4 - 8,7	N	P
Chlórfevínfos	27 - 460	3,8	O	O
Chlórpyrifos	1374	4,9	O	O
1,2-dichlóretán	2 - <10	1,5	P	N
Dichlómetán	6,4 - 40	1,3	P	N
Bis(2-etylhexyl)-ftalát (DEHP)	737 - 2700	7,5	N	O
Diurón	2	2,7	P	N
Endosulfán	10 - 11583	3,8	O	O
Fluorantén	1700 - 10000	5,2	N	P
Hexachlórbenzén	2040 - 230000	5,7	N	P
Hexachlórbutadién	1,4 - 29000	4,9	O	O
Hexachlórcyklohexán	220 - 1300	3,7 - 4,1	O	O
Izoproturón	2,6 - 3,6	2,5	P	N
Olovo a jeho zlúčeniny	N/A	N/A	N/A	N/A
Ortuť a jej zlúčeniny	N/A	N/A	N	O
Naftalén	2,3 - 1158	3,3	O	O
Nikel a jeho zlúčeniny	N/A	N/A	N/A	N/A
Nonylfenol	1280 - 3000	5,5	P	P
Oktylfenol	471-6000	5,3	P	P
Pentachlórbenzén	1100-260000	5,2	N	P
Pentachlórfenol	34 - 3820	5,0	O	O
Polyaromatické uhl'ovodíky	9 - 22000	5,8 - 6,7	N	P
Simazín	1	2,2	P	N
Zlúčeniny tributylcínu	500 - 52000	3,1 - 4,4	O	O
Trichlórbenzény	120 - 3200	4,0 - 4,5	O	O
Trichlómetán	1,4 - 13	2,0	P	N
Trifluralín	2360 - 5674	5,3	N	P
DDT (vrátane DDE, DDD)		6,0 - 6,9	N	P
Aldrín		6,0	N	P
Endrín		5,6	N	P
Izodrín		6,7	N	P
Dieldrín		6,2	N	P
Tetrachlóretén		3,4	O	O
Tetrachlómetán		2,8	P	N
Trichlóretén		2,4	P	N

Pozn.: Hodnoty log K_{ow} sú prevzaté z Chemical Monitoring Guidance n. 19, hodnoty BCF sú prevzaté z listov prioritných látok publikovaných v CIRCA forum

Vzorkovanie pôd/zemín je riadené osobitnými metodickými pokynmi (Čurlík a Šurina 1998) a v súlade s ISO normami, napr. ISO 10381 – Soil sampling. Pri vzorkovaní pôd/zemín sa vychádza z plánu – schémy vzorkovania zostaveného na základe cieľa vzorkovania a charakteru kontaminantov, ktoré chceme vzorkovaním zistiť/overiť (US EPA 2002, Mason 1992, De Zorzi et al. 2005). Výber miesta vzorkovania (schéma vzorkovania) by mal akceptovať aj členenie okolia skúmanej lokality na referenčnú, zdrojovú a indikačnú oblasť, pričom šírenie kontaminantov – kontaminačný mrak je determinované georeliéfom, zložením a hrúbkou kvartérnych sedimentov vrátane pôd a najmä prúdením povrchových a podzemných vôd. Výber vzorkovacích miest je možné urobiť na základe typu kontaminantov, typu a rozlohy environmentálnej záťaže, typu krajiny (lesná, poľnohospodárska, sídelno-industriálna), geomorfológie, geológie (najmä genetický typ a hrúbka kvartérnych sedimentov) a hydrogeologických pomerov.

Zisťovanie prejavov kontaminácie v pásme prevzdušnenia a pôdach je ovplyvnené najmä typom kontaminantu, jeho koncentráciou v geologickom prostredí, pH/Eh parametrami prostredia, hydrologickými podmienkami a chemickým zložením vody. Organické kontaminanty vo vodách migrujú na dlhšiu vzdialenosť ako anorganické, ktoré majú tendenciu akumulovať sa na geochemických bariérach (výparné, oxidačno-redukčné, humusové horizonty – povrchové/pochované) v relatívnej blízkosti od zdroja. Sorpciu/desorpciu, rozpúšťanie/precipitáciu a komplexáciu anorganických a organických kontaminantov v pôdach a zeminách pásma prevzdušnenia ovplyvňujú najmä tieto parametre geologického prostredia: obsah organickej hmoty (typ humusu, obsah humínových a fulvokyselín), obsah oxidov a oxyhydroxidov železa a mangánu (oglejenie), obsah a typ ílových minerálov, zrnitosť – najmä obsah ílovej frakcie – merný povrch, kationová výmenná kapacita (CEC), pufračný systém v pôdach a zeminách – karbonátový systém (pH 8,6 – 6,2), silikátový systém bez karbonátov (pH > 5), systém výmeny bázičných katiónov (pH 5,0 – 4,2), hliníkový systém (pH 4,2 – 3,8), systém hliníka a železa (pH 3,8 – 3,2), systém železa (pH < 3,2). Na základe uvedených procesov a parametrov je potrebné na vzorkovanie vybrať také pôdy a zeminy, ktoré už makroskopicky javia zvýšený obsah organickej hmoty, oglejenia a obsahu ílovej frakcie a karbonátov.

Geomorfológia monitorovacej lokality tak isto vplýva na prúdenie povrchových a podzemných vôd, a tým aj migráciu kontaminantov zo zdrojovej oblasti, ktorá sa môže nachádzať: na vrchole, na svahu, v nive rieky alebo na rovine. Geomorfológia vplýva aj na tvar a veľkosť referenčnej, zdrojovej a indikačnej oblasti. Z tohto dôvodu je vhodné, resp. potrebné umiestniť odberové miesta v referenčnej, zdrojovej a indikačnej oblasti do línie v smere prúdenia podzemných a povrchových vôd a migrácie kontaminantov.

Vplyv krajiny na výber miesta vzorkovania sa prejavuje najmä v sídelno-industriálnej krajine, pretože v tomto type sme limitovaní hustotou zastavania a inými objektívnymi podmienkami, napr. povolením vstupu na pozemok a podobne. V poľnohospodárskej a lesnej krajine takmer neexistuje objektívna prekážka na optimálny výber miesta vzorkovania, okrem prípadov, keď zdrojová oblasť (skládka, halda a pod.) je v priamom alebo veľmi blízkom kontakte s väčším vodným tokom a kontaminanty zo zdrojovej oblasti priamo migrujú do vodného toku.

Geologické a pôdne parametre referenčnej, zdrojovej a indikačnej oblasti by mali byť takmer identické (rovnaký genetický typ kvartérnych sedimentov a rovnaký pôdny typ), aby sme porovnávali pôdy a zeminy približne s rovnakými biogeochemickými procesmi. Ak je zdrojová oblasť na svahovinách a indikačná na fluviaálnych sedimentoch, tak by

mali byť vyčlenené dve referenčné oblasti: jedna vo svahu nad skládkou a druhá v nive nad skládkou, aby bol možné zistiť vplyv týchto oblastí na indikačnú oblasť.

Odbery vzoriek pôd/zemín sa realizujú s frekvenciou nie častejšie ako 1-krát za 2 roky, pokiaľ situácia na danej lokalite nevyžaduje častejšie merania.

5.10 Realizácia programu monitorovania environmentálnych záťaží

Ďalšou etapou v rámci uplatnenia postupov monitorovania po návrhu programu monitorovania je jeho realizácia. Realizácia programu monitorovania je podmienená existenciou monitorovacej siete. To znamená, že prvotným predpokladom realizácie monitorovania je vybudovanie/navrhnutie monitorovacích objektov tvoriacich monitorovaciu sieť. Následne sa aplikuje pravidelný a opakovaný odber vzoriek a realizácia terénnych meraní, analytických prác a ich priebežné vyhodnocovanie.

Vybudovanie monitorovacích objektov

Monitorovacie objekty sú rôznych typov, slúžiacich na monitoring rôznorodých monitorovacích médií. Medzi monitorované objekty možno zaradiť napríklad kopané široko priemerové studne, šachtice, pramene, profily na povrchových tokoch, pôdne sondy, lyzimetre, zrážkomerné zariadenia, automatické merné a vzorkovacie objekty, atď. Medzi najčastejšie monitorované médiá v rámci environmentálnych záťaží však patrí podzemná voda. Monitoring podzemných vôd sa realizuje predovšetkým prostredníctvom monitorovacích vrtov.

Monitorovacie vrty sú definitívne zabudované (vystrojované) tak, aby boli vhodné na hydrogeologické a hydrogeochemické sledovanie vývoja kvantitatívnych a kvalitatívnych parametrov podzemnej vody v oblasti environmentálnej záťaže. Zabudovanie musí umožňovať meranie hladiny podzemnej vody, resp. odbery vzoriek v jednej, príp. viacerých hĺbkových úrovniach. Úprava počtu a umiestnenia filtrov by mala byť operatívne riešená na základe zistených skutočností v priebehu vrtných prác (podľa aktuálnych technických, geologických a hydrogeologických podmienok). V prípade viacerých hĺbkových úrovní je potrebné zabrániť vertikálnej komunikácii vody z jednotlivých hĺbkových úrovní. Celkové prevedenie vrtov musí zabezpečovať funkčnosť testovaného filtra/hĺbkovej úrovne z hľadiska ich využitia na monitorovacie účely.

Na definitívne vystrojenie (zabudovanie) monitorovacích vrtov sa zvyčajne používajú. v relevantných častiach na to určené plné (neperforované), resp. perforované (v aktívnych častiach vrtného výstroja) HDPE/PVC v špecifických prípadoch nerezové zárubnice. Materiál zárubníc musí byť vhodný na daný účel vrtu, to znamená, že musí dať záruku neovplyvňovania kvality vody. Spájanie zárubníc je potrebné realizovať tak, aby vnútorná stena zárubnice bola spojená a hladká, bez vyčnievajúcich častí, ktoré by mohli spôsobovať ťažkosti pri pohybe zariadení vo vnútri vrtu. Spojenie zárubníc musí byť dostatočne pevné a tesné, odporúčané je závitové spojenie. Spodnú časť neperforovanej zárubnice tvorí kalník o dĺžke cca 1 – 2 m, ktorý je ukončený pevným plným uzáverom. Vnútorný priemer zárubníc musí byť dostatočne široký vzhľadom k priemeru zariadení používaných vo vrte(najmä čerpadiel). Pre monitorovanie sa odporúča vnútorný priemer aspoň 80 mm. Je však možné využiť aj úzkopriemerové piezometre, kde je však obmedzené použitie štandardných čerpadiel s väčším priemerom a hrozí väčšia pravdepodobnosť zanášania či upchatia. Priemer vrtania je vždy väčší ako priemer zárubnice o dvojnásobok uvažovanej hrúbky obsypu.

V prípade perforovaných zárubníc sa štandardne používajú štrbinové filtre, s veľkosťou, rozmiestnením a percentuálnym podielom štrbín určených podľa charakteru horninového prostredia a použitého obsypového materiálu. Perforovaná zárubnica musí mať čo najmenší vtokový odpor, pri zachovaní ochranej funkcie pred vnikaním nežiadúceho materiálu do vnútorného priestoru vrtu (napr. pieskovanie).

V oblasti filtra je potrebné použiť vhodný obsyp z inertného nezávadného obsypového materiálu, ktorý negatívne neovplyvňuje kvalitatívne vlastnosti vzorkovanej podzemnej vody a výrazne neredukuje priepustnosť aktívnej časti vrtu. Hrúbka a rozloženie obsypu je dostatočné na plnenie jeho funkcie.

V časti vrtného profilu, kde nie je inštalovaná aktívna filtračná časť, je priestor medzi stenou vrtu a definitívnou plnou zárubnicou vyplnený ílovitým (resp. ílovito-cementovým) tesnením, ktoré má najmä funkciu zabránenia prenikaniu povrchových vôd do priestoru vrtu (vyplnenie priestoru medzi povrchom a vrchným okrajom filtračnej časti), ďalej miešania podzemných vôd jednotlivých zvodní, príp. hĺbkových úrovní prostredníctvom preferenčného prúdenia v priestore medzi stenou vrtu a plnou zárubnicou (vyplnenie uvedeného priestoru medzi jednotlivými filtračnými úsekmi). Inštalácia tesnenia zabezpečuje hydraulické odizolovanie relevantných častí (zvodní, hĺbkových úrovní) vrtu.

Okolo každého vrtu je zvyčajne vybudovaná betónová platňa, príp. aj osadená ocelová výtyčka s označením vrtu. Na ochranu zárubnice slúži vonkajšia HDPE/ocelová masívna zárubnica (chránička), štandardne umiestnená v intervale cca +0,8 (nad terénom) až -1,0 m (pod úrovňou terénu). Chránička by mala byť ukončená uzáverom, ktorý má funkciu ochrany vnútorného priestoru vrtu pred klimatickými vplyvmi a prípadnému

neoprávnenému vniknutiu do vrtu. V prípade potreby je možné zabudovať monitorovací vrt na úrovni terénu, ale vždy tak, aby bola zachovaná ochrana vrtu a zabezpečenie proti prenikaniu vody z povrchu do vrtu. Ukážka zabudovania vrtu na úrovni terénu je zobrazená na obr. 27.



Obr. 27: Ukážka zabudovania monitorovacieho vrtu na úrovni terénu a odberu vzorky vody

Po odvrtní a zabudovaní vrtu sa vykonáva prečisťovanie vrtu spôsobom zabezpečujúcim funkčnosť a reprezentatívnosť monitorovacieho vrtu. Po prečistení vrtu je vhodné realizovať overovaciu krátkodobú hydrogeologickú čerpaciu a stúpaciu skúšku, ktorou sa overí funkčnosť vrtu a orientačne stanovia hydraulické parametre horninového prostredia v okolí aktívnej časti vrtu. Viac detailov o budovaní monitorovacích vrtov je možné získať z odbornej literatúry, napr. Striggow (2013), US EPA (1991) a iné.

Monitorovanie prietoku na povrchových tokoch sa realizuje predovšetkým prostredníctvom merných prepádov. Merný prepád sa konštruuje tak, že sa vytvoria podmienky pre definovateľné prúdenie povrchovej vody. Na mernom prepade sa pomocou automatických snímačov sleduje výška hladiny povrchovej vody a tá sa pomocou nakalibrovanej krivky prevádza na množstvo pretekajúcej vody. Technické typy a spôsob konštrukcie merných prepádov je nad rámec tejto publikácie a je uvedený v špecializovaných publikáciách, prípadne normách (napr. STN ISO 4360: 2010). Ak nie je potrebné monitorovať prietok na povrchovom toku, tak odberné miesto kvalitatívnych vzoriek povrchových vôd nie je nutné technicky zvlášť upravovať.

V prípade **monitorovania kvality riečnych sedimentov** je vhodné spojiť monitorovacie miesto povrchovej vody a riečného sedimentu. Pre odber riečnych sedimentov nie je nutné vytvárať špeciálny umelý odberný objekt, stačí využiť lokálne priaznivé podmienky pre usadzovanie sedimentu. Vo výnimočných prípadoch je možné umelo vytvoriť podmienky pre usadenie riečného sedimentu.

Špeciálne monitorovacie objekty je potrebné vytvárať aj v prípade **monitorovania podzemnej vody v nenasýtenej zóne** (pôdneho roztoku, kapilárnej vody, presakujúcej zrážkovej vody, atď.). Na tieto účely je vhodné zriadiť lyzimetrické zariadenie, ktoré je schopné zachytávať aj presakujúce kvapaliny v nenasýtenej zóne. Existuje viacero konštrukčných typov lyzimetrov, napr. podtlakové alebo gravitačné lyzimetre. Výber vhodného typu lyzimetra závisí od podmienok na lokalite, sledovaného kontaminantu a cieľov monitorovania EZ.

Medzi umelo vytvárané monitorovacie objekty EZ možno zaradiť aj **zrážkomerné zariadenia**. Tieto sa však budujú v ojedinelých špecifických prípadoch, nakoľko je zvyčajne postačujúce využiť informácie o množstve zrážok z najbližšej stanice siete SHMÚ. Medzi špeciálne prípady, kedy je vhodné vybudovať zrážkomerné zariadenie vhodné aj na odber kvalitatívnej vzorky, je napríklad expozícia lokality kontaminantom prostredníctvom tzv. mokrého spádu.

Odber vzoriek a analytické práce

Metódy vzorkovania, merania základných ukazovateľov a laboratórnych analýz použitých pri realizácii programov monitorovania vychádzajú z presne definovaných postupov. Tieto majú charakter technických noriem (napr. STN, STN EN, STN ISO, STN ISO EN, ON) alebo interných pracovných postupov. Kvalita odberov vzoriek je zabezpečená splnením požiadaviek akreditácie podľa STN EN ISO/IEC 17025, resp. v niektorých prípadoch splnením požiadaviek STN ISO 9001.

Systém zabezpečenia kvality pri monitorovaní tvorí systém vnútornej kontroly kvality v laboratóriách, ktoré vykonávajú vlastné vzorkovania a analýzy. Vonkajší kontrolný systém je externou kontrolou realizovanou v rámci SNAS, štátnej metrológie a dozoru, nadriadených ministerstiev a štátnych orgánov a pravidelnej účasti na domácich a zahraničných medzilaboratórnych porovnávacích skúškach. Kľúčovou časťou monitorovacieho programu a informačnej hodnoty produkovaných výsledkov je však odber reprezentatívnej vzorky.

Terénne merania a odbery vzoriek pri monitorovaní musia spĺňať podobné kritériá ako pri prieskume, a tak sú v tejto kapitole spomenuté len najdôležitejšie zásady a postupy.

Odbery vzoriek a terénne merania

Pri monitorovaní EZ je potrebné brať do úvahy časovú a priestorovú premenlivosť znečistenia – zmeny závisia od stability hydrogeologických a geochemických podmienok, od reakcií znečisťujúcej látky s okolitým prostredím, od dynamiky procesov, ktoré v ňom nastávajú a ďalších faktorov (napr. klimatických). Terénne merania a odbery vzoriek na fyzikálno-chemické a izotopové analýzy, príp. iné stanovenia tvoria podstatnú časť monitorovacích prác s cieľom získať kvalitatívne a kvantitatívne údaje o charaktere a priestorovom rozsahu znečistenia a o jeho vývoji v čase.

Dôležitým predpokladom získania reprezentatívnych výsledkov je správny odber vzoriek, ktorý sa riadi odbornými postupmi, metodikami, resp. normami (napr. pre vody STN EN ISO 5667 – časti 1 až 17).

Medzi najdôležitejšie patria:

- STN EN ISO 5667-1: 2007 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1: Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek.
- STN EN ISO 5667-3: 2005 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 3: Pokyny na konzerváciu vzoriek vody a manipuláciu s nimi.
- STN ISO 5667-4: 1999 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 4: Pokyny na odber vzoriek z vodných nádrží.
- STN ISO 5667-6: 2007 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 6: Pokyny na odber vzoriek z riek a potokov.
- STN ISO 5667-11: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 11: Pokyny na odber vzoriek podzemných vôd (04.1999).
- STN ISO 5667-12: 2001 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 12: Pokyny na odber vzoriek dnových sedimentov.
- STN ISO 5667-14: 2000 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 14: Pokyny na zabezpečenie kvality pri odbere environmentálnych vzoriek vody a manipulácii s nimi.
- STN ISO 5667-15: 2002 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 15: Pokyny na konzerváciu vzoriek kalov a sedimentov a manipuláciu s nimi.

Pri odbere vzorky v rámci monitorovania sa odporúča vykonať **stanovenie vybraných menej stabilných ukazovateľov priamo v teréne**. Pri odbere vzorky podzemnej vody to sú najmä teplota vody, teplota vzduchu, hodnota pH, merná elektrická vodivosť, obsah rozpusteného kyslíka, hodnota Eh, hladina vody vo vrte, príp. iné ukazovatele. Na priame merania v teréne sa štandardne využívajú prenosné terénne prístroje (na obr. 28 je multimeter od firmy WTW), ktorých výhodou je možnosť realizácie veľkého množstva meraní v skúmanom prostredí a možnosť zvyčajne presnejšej identifikácie priestorových vzťahov (napr. ohraničenie kontaminačného mraku a pod.). Dôležitým pri meraní vybraných hodnôt v teréne je správna metodika. Odporúča sa meranie terénnych ukazovateľov realizovať buď priamo vo vrte, alebo na povrchu, ale bez prístupu vzduchu, napr. pomocou prietokovej cely. Príklad čerpania vzorky zo štandardného monitorovacieho vrtu a merania terénnych ukazovateľov pomocou prietokovej cely je znázornený na obr. 29.



Obr. 28: Prenosný multimeter na terénne meranie hodnôt pH, Eh, teploty, obsahu rozpusteného kyslíka a mernej elektrickej vodivosti



Obr. 29: Odber vzorky a meranie ukazovateľov pomocou multimetra a prietokovej cely

Hladina podzemnej vody je dôležitým údajom pre správnu interpretáciu výsledkov monitorovania. Preto sa odporúča merať hladinu pri každom odbere vzorky. Hladiny sa merajú hladinomerom (s akustickým, či optickým signálom). Príklad hladinomeru, ktorý zároveň meria aj teplotu vody a vodivosť, je uvedený na obr. 30. Silným nástrojom pri monitoringu je kontinuálne pozorovanie hladín podzemnej vody, mernej elektrickej vodivosti, teploty vody, atmosférického tlaku a pod. pomocou automatických zariadení, ktoré merajú tieto hodnoty vo vopred nastavených intervaloch. Na obr. 31 je zobrazený automatický hladinomer, ktorý zaznamenáva údaje o hladine (na základe o zmene tlaku) a teplote podzemnej vody v pravidelných nastavených intervaloch. Hladinomer pozostáva z vlastného meracieho zariadenia (ktoré sa umiestňuje do vrtu na lanku), ktoré je na obrázku zasunuté v USB čítačke údajov.



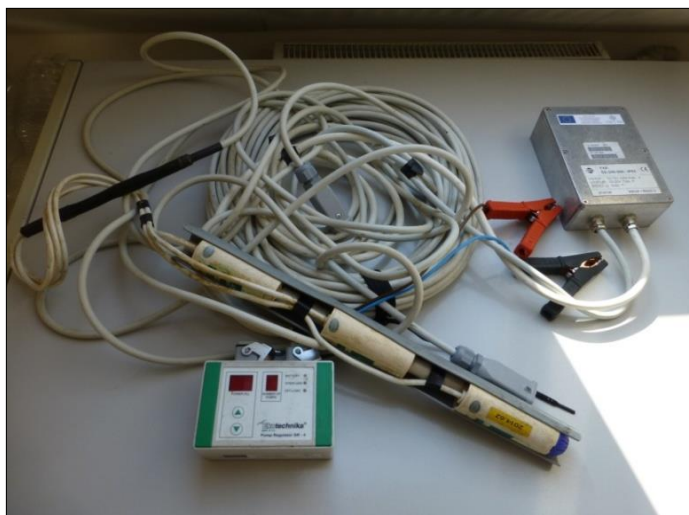
Obr. 30: Hladinomer s možnosťou merania teploty a mernej elektrickej vodivosti podzemnej vody



Obr. 31: Automatické zariadenie na meranie hladiny a teploty podzemnej vody

Reprezentatívny odber vzorky predstavuje jeden z najvýznamnejších krokov pri získavaní správnych výsledkov monitorovania. V rámci monitorovania EZ sa najčastejšie využíva odber tzv. bodovej vzorky, čiže odber vzorky, pri ktorom sa vzorka odoberá v určitom okamihu a na konkrétnom mieste, pričom jeho voľba by mala reprezentovať vzorkovanú oblasť ako celok. Menej často sa využívajú iné postupy, ako napríklad zlievaná (kumulatívna, zmesná) vzorka, využitie pasívneho vzorkovača, atď. Vzorky sa z monitorovacích vrtov odoberajú najmä pomocou čerpadiel (ponorných alebo sacích), výnimočne pomocou odberáka (bailera). Pred vzorkovaním je dôležité vykonať meranie hladiny podzemnej vody a prečistenie vrtu. Vrt sa prečisťuje do ustálenia sledovaných terénnych ukazovateľov. Podľa niektorých literárnych zdrojov sa odporúča odčerpať objem vody rovný trojnásobku objemu vrtu. Podstatné je však zamedziť vplyvu stagnujúcej vody vo vrte, ktorej vlastnosti sa môžu líšiť od prirodzených podmienok vo zvodnenci. Prietok vody pri prečisťovaní a vzorkovaní sa musí nastaviť podľa hydraulických podmienok vo zvodnenci a zabudovania vrtu. Vo všeobecnosti sa odporúčajú skôr nižšie výdatnosti. Na vzorkovanie sa používajú najmä menšie čerpadlá rôznej konštrukcie. Výhodou je regulovateľnosť výdatnosti čerpania, čo umožní nastavenie prietoku pri vzorkovaní tak, aby nedochádzalo k narušeniu prirodzeného režimu vo vrte a vrt sa dostatočne prečistil. Praktické sú najmä štandardné odstredivé elektrické 12V čerpadlá úzkeho priemeru s reguláciou prietoku (príklad je na obr. 32). Materiál čerpadla a ostatného príslušenstva nesmie významne negatívne ovplyvňovať kvalitu odobratej vzorky, a preto je potrebné starostlivo zvážiť typ použitého čerpadla a materiál, z ktorého je vyrobený vrátane materiálu hadíc a iného pomocného materiálu.

Mnohé ukazovatele stanovované vo vode (napr. stopové prvky, obsah rozpusteného O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , organické látky atď.) si vyžadujú špecifický prístup k vzorkovaniu, ktorý je potrebné vždy konzultovať s laboratóriom realizujúcim analytické práce, aby nedošlo k nežiaducej zmene pri odbere a transporte vzoriek do laboratória. Vzorky je potrebné zreteľne označiť a spísať protokol o ich odbere, ktorý obsahuje všetky náležitosti a podmienky odberu. Vzorky sú doručované do laboratória bezodkladne podľa požiadaviek laboratória, príp. sú stabilizované, aby nenastali nežiaduce zmeny v chemickom zložení. O odberoch vzoriek podzemných vôd existuje množstvo literatúry spomedzi ktorej je možné uviesť napr. práce Nielsen a Nielsen (2006), Li a Migliaccio (2010).




Obr. 32: Príklad jednoduchého elektrického 12V vzorkovacieho čerpadla s reguláciou prietoku


Odber vzoriek sedimentov sa riadi normou STN ISO 5667-12: 2001 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 12: Pokyny na odber vzoriek dnových sedimentov a STN ISO 5667-15 : 2002 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 15: Pokyny na konzerváciu vzoriek kalov a sedimentov a manipuláciu s nimi. Vodný útvar ako receptor by sa mal vzorkovať v smere prúdenia od zdroja kontaminácie alebo pod sútokom tokov v mieste, kde

predpokladáme kompletne zmiešanie. Odoberať by sa mala jemná frakcia sedimentov (sedimenty by mali obsahovať aspoň 5 % jemnej frakcie < 63 μm). Pri monitoring sedimentov je všeobecne potrebné sústrediť sa na vrchnú vrstvu sedimentu, ktorá indikuje aktuálny ukladací materiál a aktuálny stav znečistenia. Okrem toho, horné vrstvy sedimentu formujú prostredie bentických organizmov a ochranu ekosystémov, ktorá je hlavným cieľom Rámcovej smernice o vodách. Horné vrstvy sú zväčša obmedzené v rozsahu 5 – 10 cm.

Protokol o terénnych meraniach a odbere vzorky

Odbery vzoriek a terénne merania sa zaznamenávajú v protokoloch o odbere vzoriek (vody, zeminy/pôdy/sedimentu). Tieto protokoly sa vopred pripravujú a obsahujú všetky potrebné informácie dôležité pre správnu identifikáciu vzorky a podmienok pri terénnom meraní a odbere vzorky. Príklady protokolov sú uvedené na obr. 33.

 SGUDS Geoanalytické laboratória Spišská Nová Ves		PROTOKOL O ODBERE VZORKY VODY		Č. dokumentu: 320.25.7.4 Dátum vydania: 9.2005 Dátum revízie: 9.9.10																
Plán odberu Objednávateľ: Názov úlohy: _____ Číslo úlohy: _____ Názov lokality: _____ Označenie zdroja: _____ číslo lok. _____ označ. vzorky _____ Koordinátor lokality: _____ Pôv. označ. zdroja: _____ Požadovaný druh rozboru: _____ Plánovaný dátum odberu: _____ Postup odberu: PN 18.4 Odbery všetkých typov vôd																				
Odber vzorky Dátum odberu: _____ Dátum dodania do laboratória: _____ hod: _____ hod: _____ Vzorku odobral: _____ odovzdal: _____ podpis: _____ prevzal: _____ podpis: _____ Údaje zistené pri odbere: _____																				
Teplota vody: _____ °C Teplota vzduchu: _____ °C pH: _____ Konduktivita: _____ mS/m Vzhľad vzorky (farba, zákal, pach, sediment): _____ Iné údaje: _____																				
Vzorka konzervovaná v teréne: (nehodiace sa škrtnite)																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Konzer. činidlo</th> <th>HNO₃</th> <th>H₂SO₄</th> <th>NaOH</th> <th>K₂Cr₂O₇+HClHNO₃</th> <th>CaCO₃</th> <th>octan zinočnatý + octan sodný</th> <th>octan sodný + kyselina octová</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Stanovenie</td> <td>stopové prvky</td> <td>CHSKMn</td> <td>CN,FNI</td> <td>Hg</td> <td>agr. CO₂ p. Heyera</td> <td>H₂S + S²⁻</td> <td>Fe²⁺</td> </tr> </tbody> </table>	Konzer. činidlo	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	K ₂ Cr ₂ O ₇ +HClHNO ₃	CaCO ₃	octan zinočnatý + octan sodný	octan sodný + kyselina octová	Stanovenie	stopové prvky	CHSKMn	CN,FNI	Hg	agr. CO ₂ p. Heyera	H ₂ S + S ²⁻	Fe ²⁺				
Konzer. činidlo	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	K ₂ Cr ₂ O ₇ +HClHNO ₃	CaCO ₃	octan zinočnatý + octan sodný	octan sodný + kyselina octová													
Stanovenie	stopové prvky	CHSKMn	CN,FNI	Hg	agr. CO ₂ p. Heyera	H ₂ S + S ²⁻	Fe ²⁺													
Laboratórne číslo vzorky: _____		číslo zákazky: _____																		

 SGUDS Geoanalytické laboratória Spišská Nová Ves		PROTOKOL O ODBERE VZORKY SEDIMENTU		Č. dokumentu: 320.25.7.1 Dátum vydania: 9.2005 Dátum revízie: 1.7.2013
Plán odberu Názov úlohy: _____ Číslo úlohy: _____ Lokalita a najbližšie sídlo: _____ Vodný tok: _____ Označenie vzorky: _____ Mapový list: _____ Spôsob odberu vzorky (lokalizácia odberového miesta v rámci vodného toku): _____ Pomôcky na odber: _____ Požadované stanovenia: _____ Odberové miesta vyznačil: _____ Vzorku odobral: _____ Postup odberu: IP 18.2 Odber vzoriek - sedimenty				
Odber vzorky Dátum odberu: _____ Dátum dodania do laboratória: _____ Čas odberu: _____ Prevzal: _____ Teplota vody: _____ °C Teplota vzduchu: _____ °C Farba riečného sedimentu: _____ Hrúbka sedimentu: _____ Výška nadložného stĺpca vody nad sedimentom: _____ Prítomnosť makrofauny a flóry: _____ Pozorované znečistenie toku/okolia: _____ Charakteristika horninového prostredia: _____ Poznámky: _____				
Laboratórne číslo vzorky: _____		číslo zákazky: _____		

Obr. 33: Príklad „Protokolu o odbere vzorky vody“ a „Protokolu o odbere vzorky sedimentu“

Atmogeochemické merania

V oblastiach s predpokladaným výskytom plynov alebo prchavých organických látok je vhodné realizovať atmogeochemický monitoring. Ide o súbor meraní, ktorého cieľom je stanoviť, či sa v priestore environmentálnej záťaže tvorí skládkový plyn alebo sú prítomné prchavé organické látky. Hustota premeriavaných bodov sa prispôbuje očakávanej veľkosti zdroja plynných látok. Kvalita merania sa verifikuje opakovanými meraniami na vybraných profiloch. Ide o súbor meraní, ktoré sledujú podpovrchové (zvyčajne v hĺbke 0,6 m pod terénom) úniky plynu. Hodnoty jednotlivých zložiek plynu sú merané v objemových % alebo ppm. Na začiatku a konci merania sú merané atmosférický tlak (mbar), teplota vzduchu (°C) a v každej vyhlúbenej sonde teplota (°C).

Merania sa realizujú štandardným prenosným analyzátorom plynov in situ, alebo pomocou záchytných zariadení (napr. sorpčné trubičky) ktoré sa neskôr analyzujú v laboratórnych podmienkach. Bližšie informácie o meraní pôdneho vzduchu v rámci EZ je možné získať napr. v prácach Wise et al. (2000), Riser-Roberts (1998), Sara (2003) ai.

Fyzikálno-chemické analýzy vôd

Laboratórne analýzy vzoriek odobratých v rámci monitorovania environmentálnych záťaží sa odporúča realizovať v akreditovaných laboratóriách, ktoré sú schopné vykonávať kompletný servis analytických prác pre potreby geologického výskumu, prieskumu a monitoringu EZ. Výhodou je akreditácia pre oblasť výkonu skúšok geologických materiálov, sedimentov, kalov, odpadov, rastlinných materiálov, všetkých typov vôd a vodných výluhov.

Laboratórne analýzy vzoriek vôd sú jednou z najdôležitejších súčastí monitorovania vplyvu environmentálnych záťaží na prírodné prostredie. Analýzy sa robia cielene, pričom sa sledujú vopred vybrané ukazovatele určené v rámci programu monitorovania. Výber analytickej metódy pre stanovenie monitorovaného ukazovateľa musí vychádzať z požadovanej presnosti, správnosti, citlivosti a limitu kvantifikácie pre podmienky monitorovanej lokality. Najmä limit kvantifikácie (označované aj ako medza stanovenia) musí byť dostatočne nízky v porovnaní s očakávanými významnými hodnotami ukazovateľa. Toto môže byť problém najmä pre niektoré stopové a organické látky, kde už veľmi nízke koncentrácie môžu byť významné z hľadiska interpretácie výsledkov. Pre oblasť kvality analýzy pri monitorovaní vôd platia rôzne predpisy, medzi ktorými je možné spomenúť napríklad nariadenie vlády SR č. 201/2011 Z. z., ktorým sa ustanovujú technické špecifikácie pre chemickú analýzu a monitorovanie stavu vôd a ktoré aproximuje Smernicu 2009/90/ES, ktorou sa v súlade so smernicou Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES ustanovujú technické špecifikácie pre chemickú analýzu a sledovanie stavu vôd.

Fyzikálno-chemické analýzy pevných materiálov (horniny/zeminy/pôdy/sedimenty)

Laboratórne analýzy pevných materiálov sú v oblasti monitorovania EZ menej časté ako analýzy vôd, a to najmä z dôvodu menšej dynamiky časových zmien ich vlastností. Niektoré typy pevných látok sa však pri EZ pravidelne monitorujú. Sú to najmä vzorky sedimentov odobratých z povrchových vodných tokov a nádrží. V monitoringu EZ sa využívajú aj odbery vzoriek iných pevných materiálov, ale zvyčajne s nižšou frekvenciou monitorovania. Fyzikálno-chemické analýzy pevných materiálov sa robia cielene, pričom sa sledujú vopred vybrané ukazovatele stanovené v rámci programu monitorovania. Chemické zloženie, resp. obsah znečisťujúcich látok v pevných materiáloch tvorí hlavnú časť realizovaných analýz pevných materiálov pri monitorovaní EZ. Okrem toho sa laboratórne analýzy zvyčajne zameriavajú aj na stanovenie tých fyzikálno-chemických ukazovateľov, ktoré vplývajú na migráciu, transformáciu a akumuláciu kontaminantov: zrnitosť zemín a pôd (obsah skeletu, piesku, prachu a ílu), celkový obsah anorganického uhlíka – zväčša karbonátov (TIC), celkový obsah organického uhlíka – humusu (TOC), stanovenie kationovej sorpčnej kapacity pôd a sedimentov, stanovenie obsahu kationov a aniónov v sorpčnom komplexe, stanovenie celkových, oxalátových dithioničitánových obsahov hliníka, železa a mangánu. Z pevných hornín môže byť účelovo vhodné urobiť kompletnú silikátovú analýzu a analýzu stopových prvkov.

Doplňkové metódy vzorkovania

Okrem štandardného bodového odberu vzoriek vôd sa môžu pri monitorovaní EZ využiť menej časté spôsoby odberu, ako napríklad zlievané (kumulatívne, zmesné) vzorkovanie alebo pasívne vzorkovanie. **Kumulatívne vzorkovanie** sa môže využiť v prípade očakávanej vysokej miery časovej alebo priestorovej heterogenity, pričom prioritnou je informácia o priemernej hodnote monitorovaného ukazovateľa. Využíva sa napríklad pri vzorkovaní riečnych sedimentov alebo pôd, ale v niektorých prípadoch aj vo vodách.

Pod pojmom **pasívne vzorkovanie** rozumieme techniku založenú na voľnom prestupe analyzovanej látky z vodného prostredia do prijímajúcej fázy pasívneho vzorkovača ako výsledok rozdielov chemického potenciálu analytu medzi oboma fázami. Predstavuje rýchlu, efektívnu a jednoduchú metódu na monitorovanie širokého spektra organických aj anorganických kontaminantov vo vodnom prostredí. Jej výhoda spočíva v znížení nákladov, vo vysokej citlivosti a v poskytnutí informácie o časovo váženej koncentrácii. V porovnaní s bodovými odbermi nedochádza k zmenám zloženia vzorky (napr. hodnota pH, teplota, obsah O₂) počas transportu. Kontaminanty sa pri pasívnom vzorkovaní zachytia a viažu do vhodného média obsiahnutého vo vzorkovači. Popri nesporných výhodách je potrebné spomenúť aj limitácie týchto postupov (Lobpreis et al. 2009):

- nie sú vhodné ako systémy skorého varovania, ale predovšetkým na dlhodobjší monitoring,
- technológia je stále vo vývoji,
- monitorovanie pasívnymi vzorkovačmi vyžaduje rozsiahly systém kalibračných dát a problematickým zostáva aj porovnanie s výsledkami získanými konvenčným spôsobom,
- špecifickým problémom je znečistenie povrchu vzorkovačov mikroflórou (tzv. bioznečistenie),
- riziko odcudzenia počas expozície.

V súčasnosti sa vo svete využívajú rôzne pasívne vzorkovače, napríklad: chemcatcher, semipermeabilné membránové zariadenie, polárne organické chemické integračné vzorkovače, vzorkovače s membránou uzavretým sorpčným poťahom, pasívny difúzny vak a iné. Bližšie informácie o pasívnych vzorkovačoch je možné získať v početných prácach – Lobpreis et al. (2009), Stackelberg et al. (2004), Gorecki a Namiesnik (2002), Zhao et al. (2006), Huckins et al. (1993), Mayer et al. (2003), Ouyang et al. (2007) a iné.

Aplikovanie analýzy environmentálnych izotopov pri monitorovaní EZ

Pod environmentálnymi izotopmi sa v súčasnej vedeckej praxi rozumejú stabilné izotopy ľahkých prvkov, a to najmä izotopy vodíka, kyslíka, uhlíka, dusíka a síry, a nestabilné izotopy niektorých prvkov, v našich podmienkach hlavne trícia (³H) a ¹⁴C. Poznatky o aktivite posledne menovaných umožňujú odhadovať dobu zdržania podzemnej vody, a tak aj charakterizovať jej režim, významnú časť obehu, popísať cesty obehu a pôvod vody.

Stabilné izotopy sa v prírode delia v dôsledku miernych rozdielov v hmotnosti a následne vo fyzikálno-chemických vlastnostiach jednotlivých nuklidov pri zachovaní ich základných elementárnych charakteristík. Tento proces sa nazýva frakcionácia. Poznatky o izotopovom zložení prinášajú originálne poznatky a spolu s poznatkami hydrogeochémie, hydrogeológie a celého súboru geologických vied predstavujú nezastupiteľný nástroj pri charakteristike znečistenia, jeho identifikácii, odhade

rýchlosti a smeru jeho šírenia a posúdení kvalitatívnych a kvantitatívnych zmien počas jeho šírenia, a pomáhajú pri výbere sanačných opatrení a pri overovaní ich účinnosti.

V problematike monitorovania environmentálnych záťaží na Slovensku sa v súčasnosti environmentálne izotopy využívajú pri sledovaní:

- vplyvu znečistenia zo skládok (EZ) viacerých generácií,
- znečistenia zo skládok (EZ) vo forme kontaminovaných priesakov generovaných najmä zrážkami,
- doby zdržania sa zrážkovej vody v telese skládok (EZ), od ktorej môže závisieť miera kontaminácie okolia,
- únikov znečistenia z EZ izolovaných podzemnými tesniacimi stenami (PTS),
- vertikálnej chemickej stratifikácie vody ovplyvnenej kontaminantmi z EZ,
- pôvodu (genézy) vody.

5.11 Vyhodnocovanie výsledkov monitorovania environmentálnych záťaží

Informácie získavané pri monitorovaní environmentálnych záťaží je potrebné priebežne a operatívne hodnotiť, najmä ak je možnosť vzniku havarijných situácií. V každom prípade sa výsledky monitorovania spracovávajú v stanovených pravidelných časových intervaloch. Zvyčajne sú to krátke zápisy alebo hodnotenia za jednotlivé monitorovacie cykly a následne sumarizujúce rozsiahlejšie hodnotenia interpretujúce dlhšie časové obdobie, napr. obdobie jedného roka. Z hľadiska dlhodobého sa výsledky monitorovania revidujú v časovom horizonte viacerých rokov (zvyčajne 3 až 5 rokov), kedy sa hodnotí dlhodobý vývoj na lokalite a navrhujú sa prípadné zmeny v programe monitorovania. Výsledky monitorovania EZ by mali umožniť príslušnému orgánu štátnej správy či inému relevantnému subjektu rozhodnúť, či ide o havarijný stav (s nariadením okamžitých opatrení), rozhodnúť o potrebe podrobného alebo dopĺňujúceho prieskumu lokality vrátane vypracovania rizikovej analýzy, alebo odporučiť zvýšený/rovnaký/znížený rozsah monitorovania lokality.

Priebežné spracovávanie výsledkov monitorovania

Priebežné vyhodnocovanie výsledkov monitorovania sa môže realizovať vo forme kvartálnych, polročných alebo ročných správ. Cieľom priebežného spracovania je najmä operatívne identifikovať a vyhodnotiť náhle zmeny v hodnotách monitorovaných ukazovateľov, negatívne trendy vo vývoji hodnôt monitorovaných ukazovateľov alebo iné aktuálne hrozby v súvislosti s monitorovanou EZ. Náhle zmeny hodnôt alebo významné negatívne trendy sledovaných ukazovateľov reprezentujúcich znečisťujúce látky, môžu znamenať ich únik zo zdroja alebo zmenu podmienok transportu, čo môže ohroziť stav a kvalitu životného prostredia v okolí EZ. Už pri priebežnom spracovávaní je dôležité systematicky kontrolovať, triediť a ukladať získané výsledky a hodnotiť ich vzhľadom na zvolené kritériá (sanačné limity, určené kritériá kvality, atď.).

Na trvalé ukladanie výsledkov monitorovania sa odporúča využívať databázové prostriedky, ktoré zabezpečujú nielen ukladanie dát, ale aj systematické a flexibilné možnosti ich interpretácie. Na priebežné vyhodnocovanie sa môže využívať tabuľkové a grafické znázornenie. V monitorovaní najčastejšie využívaným vyjadrovacím grafickým prostriedkom je graf časového vývoja sledovaných ukazovateľov s prípadným grafickým zobrazením hodnotiacich kritérií.

Databázové a priestorové spracovanie údajov

Monitorovanie environmentálnych záťaží vyžaduje efektívne a rýchle spracovanie dát. Zároveň sa pracuje s veľkým množstvom údajov, a to údajov rôzneho druhu. Ukladanie a správu údajov získaných monitorovaním sa preto odporúča riešiť prostredníctvom databázových aplikácií. Príkladom môžu byť často využívané databázové aplikácie – MS ACCESS, PostgreSQL, ORACLE, a iné. Spracovanie výsledkov monitorovania do digitálnej formy a ich spracovanie v databázových či iných aplikáciách slúži predovšetkým na:

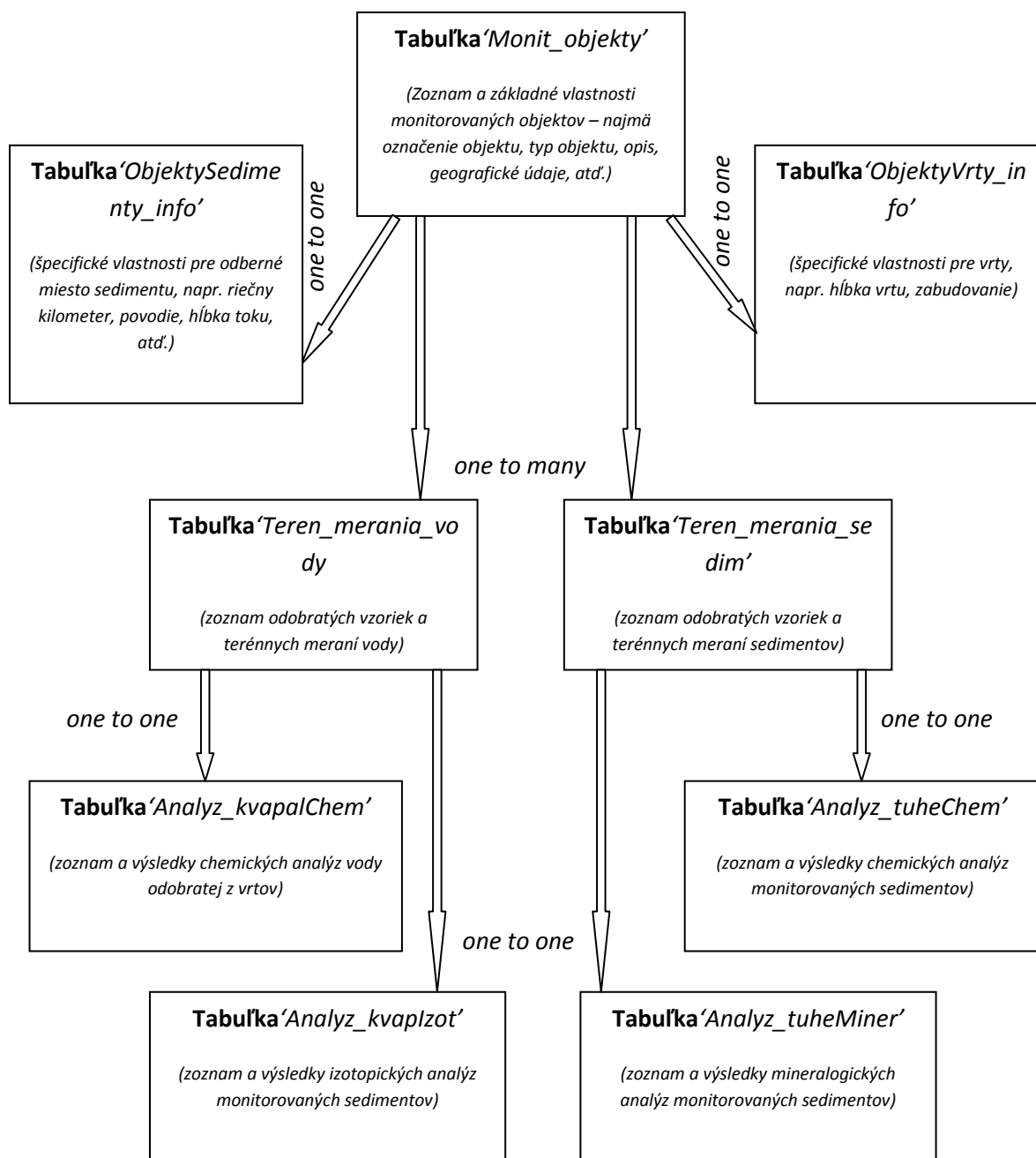
- systematické ukladanie všeobecných informácií rôznych formátov získaných v rámci monitorovania, čiže na ukladanie a archiváciu štandardných súborov (textové súbory, grafické súbory, fotodokumentácia, atď.) do štruktúry prehľadných adresárov,
- spravovanie databázových a GIS formátov údajov v presne definovanej štruktúrovanej forme.

Pri rozsiahlejších programoch monitorovania je výhodou, keď databáza umožňuje vykonávanie nasledovných aktivít:

- sieťové naplňovanie databázy údajov,
- prepojenie pripojených grafických súborov, máp, fotografií (v digitálnom tvare) a iných digitálnych dokumentov so záznamami v databáze,
- prezeranie a editovanie (úpravy a opravy) už vytvorených záznamov, vymazávanie vytvorených záznamov,
- tvorba a prezeranie tlačových zostáv z jednotlivých záznamov,
- tlač jednotlivých tlačových zostáv z vytvorených záznamov,
- tvorba výberov pomocou výberových filtrov,
- základné hodnotenie uložených údajov vzhľadom na zvolené kritériá.

Databáza výsledkov monitorovania EZ štandardne pozostáva z väčšieho množstva databázových tabuliek, do ktorých sa ukladajú informácie o rôznych entitách. Príklad typov tabuliek, ktoré sú súčasťou databázy monitorovania EZ, je uvedený v tab. 10. Vzhľadom na rôznorodosť sledovaných ukazovateľov pri monitorovaní EZ sa ako nevyhnutnosť javí využitie relačných vzťahov medzi viacerými databázovými tabuľkami. Jednotlivé tabuľky databázy vytvárajú medzi sebou relácie (vzťahy), cez ktoré je následne možné spájať uvedené záznamy. Každá databázová tabuľka pozostáva z riadkov (záznamov) a stĺpcov (polí). Zvyčajne sa v riadkoch ukladajú záznamy reprezentujúce napr. terénne merania, odber vzorky, chemickú analýzu, monitorovaný objekt, atď. V stĺpcoch sú organizované údaje najmä pre sledovaný ukazovateľ (napr. koncentrácia látky), prípadne vlastnosť (napr. hĺbka vrtu) alebo iné premenné.

Na obr. 34 je uvedený príklad jednoduchej schémy databázového usporiadania relačných tabuliek pre jednu modelovú monitorovaciu lokalitu. Na modelovej lokalite sa ako monitorovacie médiá sledujú podzemné vody odoberané z vrtov a riečne sedimenty. Zoznam a základné údaje o monitorovaných objektoch sú uvedené v tabuľke „Monit_objekty“, kde je dôležitým najmä označenie objektu (môže byť použité ako základný identifikátor), základná charakteristika (ktorá je rovnaká pre všetky typy monitorovaných objektov) a súradnice objektu. Táto tabuľka je ďalej prepojená (relačný vzťah „one to one“) s tabuľkou špecifických vlastností pre typy monitorovaných objektov, s výrazne rozdielnou charakteristikou – v modelovom prípade vrtu a sedimenty.



Obr. 34: Príklad jednoduchej schémy relačných vzťahov a usporiadania databázových tabuliek pre ukladanie dát z monitoringu EZ

Tab. 15: Príklad typov tabuliek, ktoré tvoria jednoduchý relačný systém databázy monitorovania environmentálnych záťaží

Tabuľka	Stručný popis
Tabuľka 'Monit_objekty'	Obsahuje zoznam všetkých monitorovaných objektov (vrty, studne, pramene, drenáže, povrchové toky pôdne sondy, haldy a i.). Každý z objektov je daný svojim označením, ktoré musí byť jedinečné a nesmie sa opakovať. Tabuľka obsahuje základné informácie o monitorovaných objektoch a obsahuje aj geometriu (t.j. je mapovateľná) s bodovou topológiou, t. j. každý objekt v mape je reprezentovaný bodom určeným svojimi súradnicami
Tabuľka 'ObjektyXX_info'	Obsahuje špecifické informácie o jednotlivých typoch monitorovaných objektov využívaných v rámci monitoringu EZ. Ak je monitorovaných viacero typov objektov (napr. vrty, pramene, pôdne sondy, toky, atď.), tak je pre každý typ zvlášť tabuľka. Tabuľka nie je mapovateľná, neobsahuje geografické entity a geometriu.
Tabuľka 'Teren_merania'	Obsahuje údaje o terénne meraniach a odberoch vzoriek z monitorovaných objektov. V prípade potreby je možné vytvoriť zvlášť tabuľky pre každý typ monitorovaného objektu/monitorovaného média (podzemná voda, sediment, hornina, atď.), keďže pre rôzne druhy monitorovaných objektov sa môžu rôzniť sledované terénne ukazovatele.
Tabuľka 'Analyz_Kvapal'	Obsahuje základné informácie o výsledkoch analýzy vzoriek kvapalín (najmä vôd). V prípade potreby sa môže rozdeliť podľa druhu analýzy, napr. chemickej, izotopovej, mikrobiologickej, atď.
Tabuľka 'Analyz_Tuhe'	Obsahuje základné informácie o výsledkoch analýzy vzoriek vzorkovaných tuhých látok (napr. hornín, zemín, sedimentov, atď.). V prípade potreby sa môže rozdeliť podľa druhu analýzy, napr. chemickej, izotopovej, mineralogickej, atď.

Na tabuľku „Monit_objekty“ sú ďalej prepojené tabuľky obsahujúce záznamy o terénnych meraniach a odberoch vzoriek (v modelovom prípade pre vody a sedimenty). Výsledky analýzy monitorovaného rozsahu ukazovateľov sú obsiahnuté v tabuľkách napojených na záznamy o terénnych odberoch cez jedinečný identifikátor (relačný vzťah „one to one“). V modelovom prípade sa analytické výsledky pre monitorované vody (chemické ukazovatele) ukladajú v tabuľke „Analyz_kvapalChem“ a analytické výsledky pre monitorované sedimenty v tabuľke „Analyz_tuheChem“. V prípade realizácie viacerých druhov špecifických analýz (napr. v modelovom prípade uvedené izotopové a mineralogické analýzy) je možné vytvoriť viacero tabuliek s výsledkami. Ich počet a rozsah treba posúdiť z hľadiska efektívnosti a účelnosti. Uvedený príklad sa môže modifikovať a dopĺňať o ďalšie tabuľky podľa aktuálnej potreby.

Na databázovo spracované údaje z monitorovania nadväzuje aj spracovanie a prezentácia výsledkov pomocou plošného (priestorového) vyjadrenia. Priestorové spracovanie údajov zahŕňa najmä spracovanie a vizualizáciu výsledkov do mapových podkladov, s využitím rôznych interpretačných postupov. Mapové spracovanie a vyjadrenie je potrebné najmä pri priestorovej interpretácii získaných výsledkov, prípadne pri prepájaní na ďalšie informačné vrstvy (charakteristika prírodných podmienok, využitie krajiny, zdroje znečistenia, atď.). Medzi často využívané priestorové interpretačné postupy patrí interpolácia bodových monitorovaných hodnôt (napr. hladín podzemných vôd, či hodnôt znečistenia) do plochy pomocou interpolácie. K najvyužívanejším geoštatistickým interpolačným metódam patria kriging, metóda inverzných vzdialeností a triangulácia. Uvedené interpolačné metódy umožňujú efektívne prepočítať namerané hodnoty skúmaných ukazovateľov z nepravidelnej siete (odberové miesta vzoriek) do pravidelnej siete bodov a vytvoriť tak model priestorovej

distribúcie monitorovaných hodnôt v jednotlivých časových úsekoch. Presnosť a reprezentatívnosť takto získaných údajov výrazne závisí od kvality a množstva vstupných údajov. Pri interpolácii je potrebné okrem nameraných hodnôt monitorovaného ukazovateľa zohľadniť aj doplnkové informácie, napr. geologickú stavbu územia, prúdenie podzemných vôd, geomorfológiu, atď. Priestorovo a databázovo spracované údaje sú dôležitým vstupným údajovým podkladom aj pre numerické modelovanie na monitorovaných lokalitách.

Medzi najčastejšie využívané aplikácie slúžiace na spracovanie a vizualizáciu priestorových údajov získavaných prostredníctvom monitorovania EZ možno zaradiť napr. ArcGIS, MapInfo, QGIS, atď. Užitočným môžu byť špecializované aplikácie na interpolácie a gridové operácie, ako napr. SURFER.

Štatistické metódy

Štatistické spracovanie je jedným zo základných prístupov k spracovaniu a interpretácii získaných údajov. Spomedzi štatistických metód využívaných pri interpretácii výsledkov monitorovania EZ sa môžu okrem základnej popisnej štatistiky v závislosti od množstva a kvality údajov využívať aj metódy korelačnej a regresnej analýzy, mnohorozmernej štatistiky (faktorová analýza, diskriminačná analýza atď.), analýza časových radov atď.

Základná štatistika

Cieľom popisnej štatistiky je vyjadrenie výsledkov pomocou tabuliek, grafického znázornenia a popisných charakteristík. Často využívanou formou prezentácie výsledkov je tzv. tabuľka a histogram rozdelenia početností, ktoré slúžia na rýchlu a názornú prezentáciu štatistických výsledkov. Histogram rozdelenia početností je stĺpcový graf, vhodný na vyjadrenie intervalového rozdelenia početností, zložený zo stĺpcov reprezentujúcich jednotlivé intervaly.

Štatistický súbor sa zvyčajne charakterizuje pomocou číselných hodnôt, ktoré reprezentujú celý súbor. Poskytujú predstavu o celom sledovanom štatistickom súbore vo forme jednej alebo viacerých číselných hodnôt. Tieto číselné hodnoty, tzv. štatistické charakteristiky, môžeme rozdeliť do dvoch základných skupín:

- A) charakteristiky polohy – charakterizujú úroveň hodnôt znaku v štatistickom súbore. Medzi najpoužívanejšie charakteristiky polohy patria priemery (aritmetický, harmonický, geometrický), medián a modus.
- B) charakteristiky variability – charakterizujú mieru rozptýlenia hodnôt znaku. Na meranie variability sa používa variačné rozpätie, priemerná odchýlka, smerodajná odchýlka, rozptyl a ďalšie.

Korelačná a regresná analýza

Korelácia je miera závislosti medzi dvoma alebo viacerými premennými. Korelačný koeficient dosahuje hodnoty od -1 do +1, pričom hodnota -1 reprezentuje najvyššiu negatívnu a +1 najvyššiu pozitívnu koreláciu. Korelačná analýza pri spracovaní výsledkov monitorovania môže slúžiť ako prvý krok analyzovania veľkého množstva dát, ktoré sú obsiahnuté vo väčšom množstve premenných. Výsledkom je vygenerovanie korelačnej matice a preverenie takto objavených, viac či menej očakávaných významných vzťahov medzi premennými.

Regresná analýza sa zaoberá rôznymi typmi závislostí (nie len koreláciou) a odhadom neznámych koeficientov týchto závislostí medzi dvojicami veličín, resp. jednej veličiny od ostatných. Ak sa predpokladá, že medzi dvoma premennými existuje väzba ktorej silu vyjadruje spoločný rozptyl (kovariancia) týchto premenných, je možné pomocou tejto informácie aproximovať jednu premennú pomocou druhej a vytvoriť regresný model (RM), regresnú závislosť premenných. Regresné modely umožňujú lepšie, hlbšie poznanie skúmaných javov v súvislostiach, pomocou vzťahov medzi premennými. Vhodnosť typu regresného modelu sa hodnotí pomocou korelácie, t. j. číselného vyjadrenia tesnosti, pevnosti väzby medzi premennými. Pri skúmaní závislosti sa riešia dve základné úlohy:

- určenie typu regresného modelu sa označuje ako regresná úloha,
- zisťovanie sily vzťahu medzi premennými, korelačná úloha korelačného počtu.

Bližšie sa problematikou korelácie a regresie s využitím vo vodnom hospodárstve zaoberali Helsel a Hirsch (2002).

Analýza časových radov

Dôležitými štatistickými údajmi, pomocou ktorých môžeme skúmať dynamiku javov v čase, sú tzv. časové rady. Majú základný význam pre analýzu príčin, ktoré na tieto javy pôsobili a ovplyvňovali ich chovanie v minulosti, ako aj pre predvídanie ich budúceho vývoja. Časovým radom rozumieme postupnosť vecne a priestorovo porovnateľných pozorovaní (dát) kvantitatívneho ukazovateľa, ktoré sú jednoznačne usporiadané z hľadiska času v smere minulosť – prítomnosť (budúcnosť).

Cieľom analýzy časových radov je väčšinou konštrukcia vhodného modelu. Pokiaľ budeme schopní zostrojiť dobrý model, umožní nám to pochopiť mechanizmus, na základe ktorého vznikajú hodnoty časového radu, a taktiež pochopiť podmienky, ktoré vznik týchto hodnôt ovplyvňujú. To nám umožní tieto podmienky ovplyvňovať a v niektorých prípadoch ovplyvniť aj vývoj časového radu. Ďalším veľmi častým cieľom je konštrukcia predpovedí (prognóz). Analýza sa u metódy analytického vyrovnávania časových radov realizuje v podstate pomocou klasickej regresnej analýzy.

Za najvhodnejší model pre opis dynamiky časového radu budeme považovať tú trendovú funkciu z daného zoznamu funkcií, ktorá vedie k maximálnej hodnote indexu determinácie (index determinácie R^2 udáva, koľko percent rozptylu vysvetľovanej premennej je vysvetlených modelom a koľko zostalo nevysvetlených). Takáto funkcia totiž najlepšie a najpresnejšie vystihuje reálny vývoj skúmaného javu v minulosti a je možné teda predpokladať, že podobným spôsobom bude vystihovať aj skutočnosť, ktorá nastane v budúcnosti. Bližšie je problematike časových radov venovaná rada prác, napr. Arlt (1999), Hančlová a Tvrđý (2006), Helsel a Hirsch (2002) a iné.

Mnohorozmerná štatistika

Hlavné ciele mnohorozmernej štatistiky:

- redukcia mnohorozmernosti,
- vizualizácia údajov, identifikácia odlahlých hodnôt,
- hľadanie štruktúry v údajoch (podobnosť, vzťahy medzi premennými),
- klasifikačné úlohy.

Základnými metódami sú analýza hlavných komponentov, faktorová analýza, diskriminačná analýza, zhluková analýza a iné. Bližšie sa problematikou využitia mnohorozmernej štatistiky vo vodnom hospodárstve zaoberali Helsel a Hirsch (2002).

VYUŽITIE MODELOVANIA PRI MONITOROVANÍ ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

Vhodný interpretačný nástroj pri monitorovaní environmentálnych záťaží predstavuje aj využitie matematického modelovania, a to najmä pri riešení problémov prúdenia podzemnej vody a transportu kontaminantov. V posledných rokoch sa do popredia dostávajú tiež metódy geochemického modelovania. Matematické modely sú v praxi rozdeľované na analytické a numerické modely.

Analytické modely popisujúce prúdenie a migráciu kontaminantov, využívajú čo najpresnejšie riešenie rovníc. Riešenie rovníc prúdenia/transportu predpokladá značné zjednodušenie systému. Analytické modely sa v praxi zvyčajne využívajú v počiatočných štádiách riešenia problému. Medzi hlavné **výhody** analytických modelov patrí (McMahon et al. 2001):

- rýchlosť výpočtu,
- jednoznačná závislosť výsledku od hodnoty jednotlivých parametrov,
- môžu byť použité aj pre relatívne zložité systémy, ak je možné preukázať, že zjednodušenia systému nemajú zásadný vplyv na výsledky modelovania,
- niektoré techniky, akými je napr. analýza Monte-Carlo, sa ľahšie aplikujú v analytických modeloch v porovnaní s numerickými modelmi.

Naopak, medzi hlavné **nevýhody** analytických modelov patrí, že pre väčšinu uvažovaných parametrov vyžadujú hodnoty konštantné v čase a priestore a ich riešenie zvyčajne nie je dostatočné pre zložité systémy, t. j. aplikovateľné sú len pre relatívne jednoduché systémy.

Numerické modely umožňujú simulovať zložitejšie systémy a poskytujú približné riešenie rovníc prúdenia podzemnej vody a transportu kontaminantov. Aj numerické modely vyžadujú zjednodušenia procesov prebiehajúcich v systéme a vhodnosť ich využitia je limitovaná pomerne detailnými poznatkami o systéme a dostatkom reprezentatívnych údajov. Numerické modely sú zvyčajne časovo náročné a ich vývoj je nákladný. V numerických modeloch sú priestor a čas rozdelené na diskrétny intervaly, kde sa pre každú bunku modelu siete definujú hodnoty parametrov, akými sú priepustnosť, pórovitosť, hrúbka zvodnenca, počiatočná koncentrácia kontaminantu atď. Hlavnou výhodou numerických modelov je, že každej bunke je možné priradiť rôzne hodnoty parametra. Geometria modelu je navrhovaná tak, aby sa najviac približovala reálnemu stavu na lokalite. Model sa môže zostaviť aj pre viacvrstvové kolektory. Pri neustálených pomeroch (napr. vývoj koncentrácie kontaminantu v čase) môžu byť tieto simulované pre každý časový krok modelu. Numerické modely sa všeobecne využívajú v prípade, ak (McMahon et al. 2001):

- predchádzajúce štúdie pomocou jednoduchého analytického modelu ukázali, že je potrebný komplexnejší prístup riešenia problému,
- režim podzemných vôd je príliš zložitý, aby mohol byť simulovaný analytickým spôsobom,
- procesy ovplyvňujúce transport kontaminujúcich látok sa nemôžu vyjadriť jednoduchými rovnicami.

V porovnaní s analytickým modelom, numerický model zohľadňuje viac faktorov správania sa systému a poskytuje účinnejší nástroj pre simuláciu a chápanie prúdenia podzemnej vody a transportných procesov znečisťujúcich látok. Nevýhodou je časová náročnosť a náklady spojené s vytvorením a aktualizáciou modelu. Pri numerickom modelovaní sa najskôr simuluje prúdenie podzemnej vody a až následne model transportu kontaminantov.

Pri riešení numerických modelov je najbežnejšie používaným postupom **metóda konečných diferencií** (Wang & Anderson 1982, Zheng & Bennett 1995). Výhodou metódy je relatívna jednoduchosť, nevýhodou je problematická presnosť modelu v zložitých systémoch (ťažké je prispôbiť rozostup mriežky a zlepšovať presnosť modelu). Ďalším bežne používaným postupom je **metóda konečných prvkov**, v rámci ktorej sa priestorová doména rozdelí do siete prvkov, obvykle trojuholníkového alebo štvoruholníkového tvaru. Zmena v modelovom parametri sa cez modelový prvok obvykle aproximuje polynomicou funkciou. Táto technika poskytuje väčšiu flexibilitu v porovnaní s metódou konečných rozdielov (napr. simulovať sa môže aj pomerne komplikované geologické hranice). Model siete je možné ľahko upraviť a zväčšiť presnosť modelu. Modely konečných prvkov sú menej náchylné k numerickej disperzii (Zheng & Bennett 1995).

Voľba vhodného modelu (postupu) závisí od cieľov monitoringu, požadovanej úrovne presnosti, fázy hodnotenia, časovej náročnosti (jednoduché analytické modely je možné zostaviť veľmi rýchlo, zatiaľ čo zostavenie numerických modelov môže vyžadovať aj mesiace alebo roky), nákladov, dostupnosti a kvality údajov, zložitosti systému (komplikovanosť geologickej stavby, prebiehajúce procesy, ustálený alebo neustálený stav, rovnovážne alebo nerovnovážne podmienky). Voľba modelu je subjektívna a závisí od skúseností modelára (Environment Agency 1999). Jednoduchšie modely ustáleného prúdenia sa využívajú k prezentácii relatívne jednoduchého prúdenia podzemnej vody a/alebo transportu znečistenia (t. j. kontaminačný mrak je stabilizovaný a nedochádza k významnej zmene koncentrácií znečisťujúcich látok v čase). Neustálené modely sú vhodné tam, kde monitoring poukazuje na zmenu prúdenia podzemnej vody a/alebo koncentrácií znečisťujúcej látky v čase. Ďalšie faktory uvažované pri výbere modelu sú definícia zdroja znečistenia (zdroj znečistenia je konštantný, impulzný alebo prebieha rozklad znečisťujúcej látky s časom), zložitosť modelu prúdenia, mechanizmus prúdenia a transportu (migrácia znečistenia v medzizrnovom, puklinovom prostredí), homogenita prostredia, transportné procesy vrátane advekcie, disperzie, degradácie (napr. rozklad, kinetické procesy), sorpcie.

Pri vývoji modelu je dôležitá jeho kontrola (**verifikácia**). Ide hlavne o testovanie bilancie prítokovo-odtokových pomerov a testovanie hmotnostnej bilancie rozpustených látok v modeli. Verifikáciou modelu sa určujú chyby vo výpočtoch, dokazuje numerická disperzia alebo nesplnenie konvergenčných kritérií alebo nesprávna voľba okrajových podmienok. V rámci verifikácie modelu sa testuje aj správnosť použitých hodnôt parametrov do modelu a testuje sa presnosť samotného modelu. **Spresňovaním modelu (kalibráciou)** sa rozumie nastavovanie vstupných parametrov modelu tak, aby model produkoval výsledky, ktoré súhlasia s terénnymi meraniami s požadovaným stupňom presnosti. Proces spresňovania modelu je zvyčajne priebežný proces, kde sú parametre modelu neustále upravované na základe aktuálnych a nových údajov. Zároveň sa aktualizuje aj situačný model danej lokality. Modely prúdenia sa zvyčajne testujú voči hladine a smeru prúdenia podzemnej vody, horizontálnemu a vertikálnemu hydraulickému gradientu, zmenám hladiny podzemnej vody a zmenám výdatnosti prameňov v čase, dopĺňaniu alebo drenážnym účinkom povrchového toku. Modely transportu sa môžu testovať voči priestorovým zmenám koncentrácie znečisťujúcich látok vrátane rozsahu kontaminačného mraku, zmenám koncentrácie znečisťujúcich látok v čase, dobe príchodu znečisťujúcej látky napr. k pozorovaciemu objektu. Príklady terénnych pozorovaní využívaných pri spresňovaní modelov sú uvedené v tab. 16.

Tab. 16: Príklady terénnych pozorovaní využívaných pri spresňovaní modelov

Meranie	Terénne pozorovanie	Príklady problémov spojených s modelom, ktoré môžu viesť k chybným výsledkom	Príklady problémov pri terénnych meraniach
Hladina podzemnej vody (HPV)	Záznam HPV vo vrte Kontúry HPV alebo distribučné grafy Horizontálny hydraulický gradient Vertikálny hydraulický gradient Zmena HPV Pokles HPV	Počiatkové podmienky Okrajové podmienky Hrubá sieť (raster) modelu Veľký časový krok Parametre modelu Zjednodušenie systému prúdenia, napr. viacvrstvové prúdenie podzemnej vody je simulované v jednej vrstve Pozorovaný vrt nie je v centre modelovej bunky	
Pramene alebo základný odtok	Záznam prietoku Variabilita prietoku Pokles prietoku Prírastky alebo straty vody v toku	Koeficienty interakcie rieka/zvodeň Chyba v meraní hladiny vody alebo dátume merania vo vrte Konštrukcia vrtu (viac ako jeden horizont alebo viacvrstvové pretekánie)	Chyba v meraní prietoku Oddelenie základného odtoku a povrchového odtoku vody
Koncentrácia kontaminantu	Bodové meranie Líniové zobrazenie kontaminácie alebo distribučné grafy Vertikálne profily Zmeny v čase Trvanie kontaminácie a čas prieniku znečistenia k pozorovanému objektu	Počiatkové podmienky Okrajové podmienky Hrubá sieť (raster) modelu Veľký časový krok Zjednodušenie fyzikálno-chemických procesov Numerická presnosť alebo nestabilita	Laboratórne chyby Chybná manipulácia a odbery vzoriek Konštrukcia vrtu (dlhý perforovaný úsek môže byť príčinou miešania podzemnej vody rôznych horizontov)

Súčasťou modelovania je **analýza citlivosti** modelu s cieľom zistiť parametre s najväčším vplyvom na výsledky modelu, porovnať výsledky analýzy s pozorovanými podmienkami (napr. súlad so situačným modelom), zistiť potrebu získania ďalších údajov na definovanie parametrov.

Pri **definovaní hodnôt parametrov** vstupujúcich do modelu sa používa:

- najlepší odhad alebo najpravdepodobnejšie hodnoty (nevýhoda – neberie sa do úvahy prirodzená variabilita hodnôt v systéme, zanedbanie preferenčných ciest),
- najhoršie hodnoty parametrov (konzervatívny prístup),
- pravdepodobnostná analýza (využitie funkcie rozdelenia pravdepodobnosti na opis očakávaných zmien alebo neistoty parametra) (Environment Agency 2001a).

Ďalšie, detailnejšie informácie o využití metód matematického modelovania, je možné získať z mnohých literárnych zdrojov, napr. Zheng a Bennett (1995), NRA (1995b), IGWMC (1991), van der Heijde (1993), Anderson a Woessner (1992), Spitz a Moreno (1996) a Bear a Verruijt (1987), ASTM (1994 a 1994b).

Tab. 17: Prehľad potreby a zložitosti získavania údajov z lokality (McMahon et al. 2001)

Parameter	Údaje z lokality nevyhnutné	Údaje z lokality užitočné	Poznámky k zložitosti získavania údajov a relatívne náklady na ich získavanie
Hĺbka kolektora/ geológia (1)	x		Údaje sú pomerne ľahko získateľné, ich kvalita, spoľahlivosť a náklady budú závisieť od použitej prieskumnej metódy na lokalite.
Hydraulická vodivosť (2)	x		Údaje sú pomerne ľahko získateľné, ich kvalita, spoľahlivosť a náklady budú závisieť od použitej prieskumnej metódy. Čerpacie skúšky zvyčajne poskytujú údaje najvyššej kvality, ale môžu byť nákladné, napr. ak ide o čerpanie kontam. vody.
Hydraulický gradient a smer prúdenia (2)	x		Údaje sú pomerne ľahko získateľné, ich kvalita, spoľahlivosť a náklady budú závisieť od počtu, konštrukčnej hĺbky a priemeru vrtov.
Hladina podzemnej vody (rozsah sezónneho kolísania HPV) (2)		x	Údaje sú pomerne ľahko získateľné, ich kvalita, spoľahlivosť a náklady budú závisieť od počtu, konštrukčnej hĺbky a priemeru vrtov.
Pórovitosť (1)		x	Medzizrnovú pórovitosť je možné merať pomerne ľahko a lacno.
Transportná pórovitosť (1)		x	Ťažko merateľný parameter – vyžaduje sa realizácia stopovacích skúšok.
Objemová hmotnosť (1)		x	Relatívne lacno a ľahko merateľný parameter.
Disperzivita (1)		x	Meranie je náročné a nákladné, vyžaduje sa dlhodobé sledovanie.
Rozdeľovací koeficient (K _d) (1)	x (pre anorganické látky, kovy)	x	Údaje sú pomerne ľahko a lacno dostupné, ich kvalita, spoľahlivosť a náklady závisia od použitej metódy.
CEC (1)	x (nie pre organické látky)		Relatívne lacno a ľahko merateľný parameter.
Vlhkosť pásma prevzdušnenia (1)	x		Relatívne lacno a ľahko merateľný parameter.
Podiel organického uhlíka (pre organické látky) (1)	x (pre organické látky)		Relatívne lacno a ľahko merateľný parameter.
Infiltrácia	x		Meteorologické údaje je možné získať.
Degradácia	x (nie pre kovy)		Meranie je náročné a nákladné, vyžaduje sa dlhodobé sledovanie.
Koncentrácia kontaminantu a ohraničenie kontaminácie (2)	x		Náklady závisia od náročnosti analytického spracovania a počtu vzoriek.
Biochemické prostredie (2)	x		Lacno a ľahko merateľné (rozpustený kyslík, pH, redox, teplota).

(1) Vyžaduje sa vzorkovanie pôdy (zeminy) z vrtov/ prieskumných sond

(2) Vyžaduje zabudovanie monitorovacích vrtov

Kvalita a spoľahlivosť výsledkov modelovania závisí od **kvality a reprezentatívnosti údajov** použitých na vypracovanie situačného modelu a vývoja a spresňovania matematického modelu. Prehľad potreby a zložitosti získavania údajov na lokalite je uvedený v tab. 17.

V rámci modelovania je nevyhnutné aj využitie informácií z literatúry (niektoré užitočné odkazy na údaje sú uvedené v tab. 18). Vhodnosť využitia informácií z literatúry je však potrebné konzultovať, príp. overiť pre danú situáciu (konkrétne geologické, hydrogeologické a geochemické vlastnosti prostredia). V prípade, ak má prevzatá hodnota parametra z literatúry veľký vplyv na výsledky modelu, lepšie je získať hodnotu takéhoto parametra priamo meraním v podmienkach lokality (McMahon et al. 2001).

Tab. 18: Možnosť získania informácií z literatúry – odkazy (podľa McMahon et al. 2001)

Parameter	Referencie
Fyzikálno-chemické vlastnosti kontaminantov (rozpusťnosť, Henryho konštanta, K_{oc})	napr. Howard et al (1991), Montgomery (1996), Howard & Meylan (1997), databázy a model help files (napr. ConSim)
Hydraulická vodivosť	BGS/Environment Agency (2000a)
Hydraulický gradient	BGS Hydrogeologické mapy, piezometrické mapy
Hĺbka kolektora/ geológia	BGS Geologické mapy a memoáre, BGS/Environment Agency (2000a), BGS databáza vrtov
Hladina podzemnej vody (rozsah sezónneho kolísania)	Environment Agency monitorovacia sieť podzemnej vody, EA databáza vrtov
Pórovitosť	BGS/Environment Agency (2000a)
Objemová hmotnosť	Soil mechanics and geotechnical textbooks
Disperzivita	Zheng & Bennett (1995), Xu & Eckstein (1995)
Rozdeľovací koeficient (K_d)	US EPA (1996), Environment Agency (2000b), databázy modelov
Rýchlosť degradácie	Environment Agency (2001c), Wiedemeier (1999), Howard et al (1991).
CEC	Environment Agency (2000b a 2001b)
Podiel organického uhlíka	BGS (1991), Steventon-Barnes (2000)
Infiltrácia	SHMÚ dáta, Environment Agency zrážkové údaje

Súčasťou procesu modelovania je aj **analýza neistôt**, ktorá skúma účinky neistôt v hodnotách vstupných parametrov na výsledky modelu. Môže sa realizovať (Agentúra pre životné prostredie, 2001b):

- Spustením modelu použitím najlepšieho odhadu (best estimate), najhoršieho prípadu (worst case), resp. optimistických hodnôt vstupných parametrov. Cieľom je získať informácie o rozsahu výsledkov modelu. Na definovanie najhoršieho, resp. optimistického scenáru sa často používajú minimálne a maximálne pozorované hodnoty parametrov.
- Využitím pravdepodobnostného modelu, kde sú rozsah a distribúcia hodnôt parametrov popísané pravdepodobnostnou funkciou a výsledky modelu rozdelením pravdepodobnosti. Súčasťou analýzy by mala byť aj analýza citlivosti.

Geochemické modelovanie

Jednou z progresívnych metód geochemického spracovania údajov je geochemické modelovanie. Geochemické modely predstavujú významný interpretačný nástroj pri riešení otázok genézy vôd, štúdia transportu a migrácie znečisťujúcich látok v prostredí. V prvej fáze realizácie geochemického modelovania je dôležitá dobrá definícia cieľov modelovania a analýza ich uskutočniteľnosti, resp. zhodnotenie možných limitácií modelu z pohľadu poznatkov o prírodných pomeroch študovanej oblasti, resp. z pohľadu množstva a reprezentatívnosti vstupných údajov (tieto náležitosti sú zvyčajne súčasťou situačného modelu, kde sú definované všetky podstatné geochemické procesy a faktory vplývajúce na riešený problém). Geochemické modelovanie sa realizuje prostredníctvom geochemických modulov, ktoré sú súčasťou hydrogeologických modelov alebo samostatných geochemických modelov. V praxi sa pri riešení problematiky environmentálnych záťaží napríklad často využíva voľne dostupný program PHREEQC (Parkhurst a Appelo 1999). V súčasnej dobe je bežným užívateľom k dispozícii celý rad geochemických modelovacích programov, využitelných pri riešení problémov v oblasti geochemie vodného prostredia, environmentálnej geochemie, problematiky environmentálnych záťaží. V praxi k často používaným patria okrem PHREEQC aj EQ3/EQ6 (Wolery 1992), The Geochemist's Workbench (Bethke 1994, 1996), MINTEQUA2 (Allison 1991), SOILCHEM (Sposito a Coves 1995) a iné.

Proces geochemického modelovania je možné rozdeliť na dve skupiny:

- *priame geochemické modelovanie* (tzv. forward modeling) – z hypoteticky určených geochemických reakcií a procesov sa simuluje finálne zloženie podzemnej vody;
- *inverzné modelovanie* (tzv. inverse modeling) – zo známeho zloženia podzemnej vody sa simulujú chemické reakcie a procesy, ktoré potenciálne podmieňujú zloženie vody pozdĺž skutočnej alebo hypotetickej prúdnice v zvodnenom systéme.

V rámci geochemického modelovania sa v závislosti od získaných údajov riešia predovšetkým nasledovné geochemické problémy:

- simulovanie špeciácií látok, výpočet indexu saturácie a rozpustnosti minerálov v definovaných hydrogeochemických podmienkach,
- definovanie a simulácia postupne prebiehajúcich hydrogeochemických reakcií (tzv. batch-reactions) – snahou simulácie je dosiahnutie rovnováhy všetkých zastúpených zložiek,
- simulácia interakcií na fázových rozhraniach (ionovýmenná rovnováha, sorpčné javy),
- modelovanie geochemických zmien vplyvom teploty, pH a Eh podmienok,
- simulácia miešania vôd a ireverzibilných reakcií,
- simulácia biodegradácie, príp. rádioaktívneho rozpadu.

5.12 Závěrečné sumarizujúce spracovanie výsledkov monitoringu

V pravidelných intervaloch (spravidla ročných, príp. viacročných) sa výsledky monitorovania sumarizujú a hodnotia. Najmä po dlhšom časovom intervale je potrebné dôkladné vyhodnotenie výsledkov monitorovania a úprava programu monitorovania alebo navrhnutie ukončenia monitorovania. Obsah a vypracovanie záverečnej správy z monitorovania sa riadi príslušnou legislatívou (najmä zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach v znení neskorších predpisov a vyhlášky MŽP SR č. 51/2008 Z. z. v znení neskorších predpisov), ako aj cieľmi realizovaného monitoringu.

Cieľom záverečného spracovania výsledkov monitorovania environmentálnych záťaží sú zvyčajne najmä:

- spracovanie časového vývoja a trendov znečistenia, prípadne rozsahu znečistenia (plošný, hĺbkový) a množstva znečisťujúcej látky v horninovom prostredí a v podzemnej vode,
- charakterizácia koncentrácie znečisťujúcich látok v oblasti environmentálnej záťaže, v smere prúdenia podzemnej vody a vo vybraných receptoroch,
- spracovanie pozad'ových obsahov vybraných ukazovateľov v danej lokalite,
- zhodnotenie miery ohrozenia receptorov, ktoré sú v dosahu šírenia znečistenia a posúdenie potreby realizácie detailnejšieho prieskumu, vypracovania analýzy rizika, príp. sanácie v nadväznosti na výsledky zistené monitorovaním.

Závěrečná správa z monitorovania EZ by mala obsahovať najmä:

- úvod – umiestnenie lokality, situačný plán – regionálny a detailný, lokálne a regionálne pomery, väzba zdroj – cesta – receptor, účel správy, údaje o geologickej úlohe,
- konkrétne ciele monitorovania EZ,
- štúdium archívnych informácií – podkladové údaje o lokalite, historické dáta a mapy, predchádzajúce prieskumy, obhliadka lokality, využitie lokality,
- údaje o metodike realizovaných monitorovacích a súvisiacich prác – detaily o spôsobe, počte a miestach odberu vzoriek, použité metódy merania terénnych ukazovateľov, analytické metódy a medze stanovenia a iné dôležité metodické údaje (napríklad informácie o zabezpečení kvality údajov),
- situačný model lokality – mechanizmy prúdenia a transportu podzemných vôd, väzby zdroj – cesta – cieľ; ak je to možné, situačný model by mal byť prezentovaný graficky a všetky údaje by mali byť jasne označené a komentované,
- vyhodnotenie výsledkov monitorovania EZ a podporných metód; primárne údaje by mali byť uvedené v prílohách k záverečnej správe a kľúčové údaje zahrnuté v tabuľkách,
- návrh na optimalizáciu programu monitorovania alebo jeho ukončenie (vrátane odôvodnenia),
- záver – sumárne záverečné zhodnotenie výsledkov a zdôvodnenie odporúčaní/ rozhodnutí.

Súčasťou záverečného spracovania by mali byť aj konkrétne hodnoty monitorovaných ukazovateľov, ktoré sa odporúča zbierať a archivovať vo forme databázového, resp. informačného systému.

5.13 Limitácie monitorovania environmentálnych zát'aží

Optimálna realizácia monitoringu EZ je často spojená s viacerými **rizikami a limitáciami**. Významným rizikom je často nedostatok a kvalita vstupných informácií o lokalite, ktoré sú nevyhnutne potrebné pre návrh optimálneho programu monitorovania. V tomto prípade je potrebné doplniť údaje pomocou doplnkových prieskumných metód, čo však vyžaduje viac času na prípravu a spustenie samotného monitoringu.

Ďalšou limitáciou je využitie lokality a vlastnícke vzťahy na lokalite. Často nie je možné z odborného hľadiska optimálne situovať monitorovacie objekty, lebo to neumožňuje využitie lokality. Na vybudovanie monitorovacích objektov a odber vzoriek je potrebný aj súhlas vlastníka či užívateľa lokality, čo tiež môže v mnohých prípadoch predstavovať ťažko riešiteľný problém.

Problém, najmä pri realizácii monitorovacích objektov, predstavuje aj prístupnosť lokality potrebnou technikou. Limitáciou, najmä dlhodobého monitorovania, je aj životnosť monitorovacích objektov či ich poškodzovanie prírodnými alebo inými činiteľmi (napr. vandalizmus). V prípade nutnosti zmeny monitorovacieho objektu alebo jeho podstatnej úpravy môže dôjsť aj k zmene podmienok na lokalite s následným problémom vo vzájomnej porovnateľnosti získaných výsledkov.

6. SANAČNÉ OPATRENIA NA ODSTRÁNENIE RIZIKA ZNEČISTENÉHO ÚZEMIA (ŠTANDARDNÉ A INOVAČNÉ REMEDIAČNÉ TECHNOLOGIE)

Vysoký počet neregistrovaných skládok odpadov rôzneho druhu, odkalísk a rôznych starých environmentálnych záťaží v súčasnosti v značnej miere negatívne ovplyvňuje kvalitu životného prostredia. Zatiaženie životného prostredia toxickými látkami (anorganického alebo organického charakteru), unikajúcimi z takýchto bodových zdrojov znečistenia, je možné a potrebné eliminovať použitím vhodných sanačných (remediačných) metód. V súčasnosti existujú mnohé metódy a spôsoby zabezpečenia skládok, odkalísk a environmentálnych záťaží, ktoré vedú k minimalizácii negatívnych dopadov na zložky životného prostredia. Sanačné metódy môžeme rozdeliť podľa znečisteného média na:

- metódy sanácie horninového prostredia a pevných materiálov,
- metódy sanácie vôd,
- metódy sanácie pôdneho vzduchu a plynov.

Metódy sanácie horninového prostredia a vôd sa ďalej rozdeľujú na metódy realizované in situ (priamo v znečistenom území, na mieste kontaminácie) a ex situ (znečistené médium je premiestňované a ďalej ošetrované mimo miesta vzniku znečistenia, t. j. odstráneniu alebo imobilizácii znečistenia predchádza vyťaženie znečistených materiálov alebo čerpanie podzemnej vody na miesto spracovania). In situ a ex situ sanačné metódy pre vody a horninové prostredie, ako aj metódy sanácie pôdneho vzduchu a plynov, môžeme ďalej rozdeliť na biologické, fyzikálne a chemické metódy. Samozrejme, v praxi sa často využíva aj kombinácia rôznych sanačných metód (tzv. integrované sanačné technológie). Ako samostatnú sanačnú technológiu môžeme vyčleniť prirodzenú atenuáciu. Takisto samostatnú skupinu sanačných technológií predstavujú rôzne inovačné technológie a nanotechnológie.

6.1 Prehľad sanačných metód pre rôzne skupiny znečisťujúcich látok

Prehľad sanačných metód uskutočniteľných pre odstraňovanie znečistenia prostredia rôznymi znečisťujúcimi látkami bol spracovaný a upravený podľa sumarizujúcich informácií prezentovaných v Remediation Technologies Screening Matrix (FRTR 2008).

Znečisťujúce látky sú rozdelené do nasledujúcich skupín:

- ⇒ prchavé organické látky nehalogénované (okrem palív a BTEX),
- ⇒ prchavé organické látky halogénované,
- ⇒ poloprchavé organické látky nehalogénované (okrem palív a výbušnín),
- ⇒ poloprchavé organické látky halogénované (okrem palív a výbušnín),
- ⇒ palivá a BTEX,
- ⇒ anorganické látky,
- ⇒ rádionuklidy,
- ⇒ výbušniny.

Prchavé organické látky nehalogénované (okrem palív a BTEX)

K prchavým nehalogénovaným organickým látkam patria acetón, etylacetát, cyklohexanón, metanol, etanol, akroleín, etyléter, styrén, vinylacetát a ďalšie. Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – vákuová extrakcia, termická desorpcia, spaľovanie, bioextrakcia (bioventing),
- pre vodu – striping, adsorbcia,
- pre pôdny vzduch a plyny – adsorbcia, fotokatalytická oxidácia, termálna oxidácia.

Prchavé organické látky halogénované

K prchavým halogénovaným organickým látkam patria: 1,1,1,2-tetrachlórétán, bromoform, chloroform, 1,1,2-trichlórétán, chlórdibrómmetán, hexachlórétán, 1,1-dichlórétán, tetrachlórmetán, 1,1-dichlóretylén, trichlóretylén, tetrachlóretylén, vinylchlorid, neoprén, perchlóretylén, dichlórmetán, fluorotrichlórmetán (freón 11) a ďalšie. Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – vákuová extrakcia, termická desorpcia,
- spaľovanie, bioextrakcia (bioventing),
- pre vodu – striping, adsorbcia,
- pre pôdny vzduch a plyny – adsorbcia, fotokatalytická oxidácia, termálna oxidácia.

Poloprchavé organické látky nehalogénované (okrem palív a výbušnín)

K poloprchavým nehalogénovaným organickým látkam patria benzidín, benzo(a)antracén, fluorén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-cd)pyrén, 2,3-fenylene-pyrén, benzo(b)fluorantén, izoforón, 2,4,-dinitrofenol, benzo(k)fluorantén, malation, naftalén, chryzén, paration, fenantrén, dimetylftalát, fenylnaftalén, acenaftén, pyrén, acenaftylén, antracén, etión a ďalšie. Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – biosanácia, spaľovanie, ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche,
- pre vodu – ex situ adsorbcia a UV oxidácia.

Poloprchavé organické látky halogénované (okrem palív a výbušnín)

K poloprchavým halogénovaným organickým látkam patria: 1,2,4-trichlórbenzén, hexachlórbenzén, hexachlórbutadién, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, bis2,4,6-trichlórfenol, pentachlórbenzén, 2,4-dichlórfenol, chlórdan, pentachlórfenol (PCP), 2-chlórnaftalén, chlórbenzén, polychlórované bifenyly (PCB), tetrachlórfenol, hexachlórbenzén, pesticídy (aldrín, 4,4'-DDT, etylparation, BHC-alfa, BHC-beta, BHC-delta, BHC-gama, dieldrín, heptachlór, heptachlóreoxid, endosulfán I a II, malation, chlórdan, endrín, paration, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE) a ďalšie. Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – biosanácia (biodegradácia), dehalogenácia, spaľovanie, ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche),
- pre vodu – ex situ adsorbpcia a UV oxidácia.

Palivá a BTEX

K palivám a BTEX patria: 1,2,3,4-tetrametylbenzén, 2benzo(k)fluorantén, n-dekán, 2-metylnaftalén, chryzén, n-dodekán, 1,2,4-trimetylbenzén, kreozoly, 1,3,5-trimetylbenzén, 3,3,5-trimetylheptán, cyklohexán, cyklopentán, dibenzo(a,h)antracén, etylbenzén, fluorén, o,p,m-xylény, ideno(1,2,3-c,d)pyrén, fenantrén, izobután, fenol, izopentán, propán, acenaftén, metylcyklohexán, antracén, pyrén, benzo(a)antracén, metylnaftalén, pyridín, benzén, toluén, benzo(a)pyrén, benzo(b)fluorantén, naftalén, benzo(g,h,i)perylén, vinylbenzén a ďalšie. Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – in situ alebo ex situ biodegradácia (vákuová bioextrakcia – bioventing, bioreaktory, preorávanie – landfarming, kompostovanie, bioslurping), spaľovanie, vákuová extrakcia, ex situ nízkoteplotná termická desorpcia,
- pre vodu – striping, adsorbpcia, aerácia, bioslurping.

Anorganické látky

K anorganickým látkam patria: kovy (najmä As, Ba, Be, Cd, Co, Cr_{celk.}, Cr⁶⁺, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, Sn, V, B) a iné (kyanidy, F, Br, NO₃⁻, Cl⁻). Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – solidifikácia a stabilizácia, ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche, chemická extrakcia,
- pre vodu – zrážanie, flokulácia, sedimentácia, filtrácia, ionovýmena.

Rádionuklidy

K rádionuklidom patria: ³H, ¹⁴C, ⁶⁰Co, ⁸⁵Kr, ^{89,90}Sr, ⁹⁹Mo, ⁹⁹Tc, ^{103,106}Ru, ¹¹⁰Ag, ^{129,131}I, ¹³²Te, ^{134,137}Cs, ¹⁴⁰Ba, ¹⁴⁴Ce, ^{152,154,155}Eu, ²¹⁰Po, ²²²Rn, ^{224,226}Ra, ^{228,230,232}Th, ^{234,235,238}U, ²³⁷Ne, ^{238,239,241}Pu, ²⁴¹Am, ^{242,244}Cm. Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – fyzikálno-mechanická separácia, chemická redukcia a imobilizácia, solidifikácia a stabilizácia, vitrifikácia, ošetrovanie pevných materiálov po vyťažení na dekontaminačnej ploche,
- pre vodu – zrážanie, flokulácia, sedimentácia, filtrácia, ionovýmena.

Výbušniny

K výbušnínám patria: TNT (2,4,6-trinitrotoluén), TNB (trinitrobenzény), DNB (dinitrobenzény), 2,4-DNT (2,4-dinitrotoluén), nitroglycerín, nitrocelulóza, nitroaromáty a ďalšie. Podľa FRTR (2008) sa k najbežnejšie používaným sanačným postupom realizovaným pri dekontaminácii prostredia znečisteného týmito látkami zaraďujú:

- pre horninové prostredie a pevné materiály – biosanácia (biodegradácia), spaľovanie, otvorené spaľovanie a detonácia, obrábanie (landfarming), kompostovanie, fyto-sanácia, vymývanie a premývanie pôdy,
- pre vodu – adsorbcia, UV oxidácia.

6.2 Atlas sanačných metód

Na Slovensku je od roku 2010 voľne prístupný pre širokú verejnosť **Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží** autorov Jana Frankovská, Jozef Kordík, Igor Slaninka, Lubomír Jurkovič, Vladimír Greif, Peter Šottník, Ivan Dananaj, Slavomír Mikita, Katarína Dercová a Vlasta Jánová. Projekt Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží vznikol na podnet Ministerstva životného prostredia SR, sekcie geológie a prírodných zdrojov, ktoré sa podieľalo na tvorbe výzvy v Operačnom programe Životné prostredie. Publikácia Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží (Frankovská et al. 2010) bola súčasťou projektu spolufinancovaného z Kohézneho fondu Európskej únie.

Cieľom publikácie bolo spracovanie súčasných poznatkov o sanačných metódach využívaných pre sanáciu znečistených území a vytvorenie súhrnnej a prehľadnej publikácie, ktorá by slúžila ako prvotná pomôcka pri riešení problematiky sanácií znečistených území. Sanačné metódy a postupy uvedené v publikácii sú rozdelené podľa druhu znečisteného média, miesta aplikácie sanačnej metódy, resp. princípu a mechanizmu pôsobenia sanačnej metódy. Uvedený je aj prehľad sanačných metód z aspektu ich využiteľnosti na sanáciu určitých skupín znečisťujúcich látok, požadovanej spoľahlivosti a účinnosti sanácie, ekonomických vstupov (orientačného odhadu nákladov na sanáciu) a ďalších hľadísk.

Publikácia je voľne dostupná na stránkach Ministerstva životného prostredia SR (www.minzp.sk), Slovenskej agentúry životného prostredia (www.sazp.sk) a Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra (www.geology.sk).

V tejto publikácii sa preto budeme zaoberať iba vybranou skupinou sanačných metód, ktoré môžeme začleniť medzi **inovačné sanačné technológie**.

6.3 Inovačné sanačné technológie

Pri sanácii podzemných a povrchových kontaminovaných vôd môžeme sanačné technológie rozdeliť na dve skupiny podľa spôsobu účinnosti: na **aktívne a pasívne sanačné technológie**.

Aktívne sanačné metódy sú založené na princípe stáleho dodávania vstupov do systému, ktoré sú potrebné pre úspešné fungovanie technológie. Naopak, *pasívne sanačné metódy* sú založené na vybudovaní systému, ktorý je schopný určitý čas (kým nepríde k vyčerpaniu jeho kapacity, napr. sorpčnej) pracovať bez vonkajšieho dodávania vstupov a vyžaduje iba servisnú starostlivosť (čistenie prívodových a odvodových drenáží, a pod.) a monitoring.

Používanie *pasívnych systémov* na čistenie odpadových vôd sa v súčasnosti ukazuje ako veľmi výhodné, pretože nepožadujú nepretržité chemické vstupy a uprednostňujú

prírodný výber chemických a biologických procesov vedúcich k úprave kontaminovaných vôd. Pasívne systémy môžu byť využité ako rôzne reakčné steny alebo in situ reaktory. Vychádza sa pritom z výskumov pri banských systémoch. Pri čistení kyslých banských vôd bolo overené, že vody pohybujúce sa v zónach, ktoré sú nasýtené vodou a sú ovplyvnené geologickým podložím, sú anaeróbne, skoro neutrálne a majú relatívne konštantnú ročnú teplotu. Podmienkou však je, aby kontaminant – rozpustené látky boli dostatočne reaktívne a reakcie musia prebehnúť počas tečenia kontaminovanej vody cez stenu. Druhou podmienkou je, aby aj materiál poréznej steny bol dostatočne reaktívny, aby redukcia prebehla v čase limitovanom rýchlosťou pretekania kontaminovanej vody. Okrem toho reakčná stena (zóna) musí byť dostatočne stabilná a mala by mať dostatočnú kapacitu, aby jej životnosť bola ekonomicky porovnateľná s inými systémami úpravy vôd. In situ reaktory nepredstavujú úplne bezodpadovú technológiu. Podľa konštrukcie močiarov/stien je potrebné likvidovať vznikajúcu kontaminovanú biomasu alebo výplň (napríklad spaľovaním, premývaním, dekontamináciou, a i.).

6.3.1 Stabilizácia a fixácia kontaminantov

V prípade riešenia problematiky environmentálnych záťaží je veľmi aktuálna inovačná sanačná metóda – stabilizácia. Keďže v prípade EZ ide často o materiály s vysokou mierou kontaminácie rizikovými prvkami a látkami, ktoré predstavujú potenciálne zdravotné a environmentálne riziká, je dôležité izolovať resp. znížiť ich negatívne vplyvy v čo najväčšej možnej miere. Jedným z možných riešení sú stabilizácia a fixácia, ktoré predstavujú procesy chemického viazania nebezpečných látok prítomných v kontaminovaných materiáloch do stabilnej, málo rozpustnej formy použitím stabilizačného činidla. Takýmto spôsobom fixované kontaminujúce zložky predstavujú nízke alebo žiadne riziko pre okolité prostredie. Použitie solidifikácie a fixácie má široké uplatnenie v prípade kontaminovaných pôd, kalových lagún a sedimentov s obsahom nebezpečných látok. Aplikovanie daných metód je možné pre široké spektrum kontaminantov (ťažké kovy, rozpustné zlúčeniny, uhľovodíky, organokovové zlúčeniny a mnohé ďalšie). K ďalším výhodám použitia stabilizácie a fixácie patrí zníženie rizika prenosu ekologickej záťaže z jedného miesta na druhé, rýchlosť sanácie a primárne nízke náklady bez veľkých investičných požiadaviek (Kumpiene et al. 2008; Masiar 2009; Lee et al. 2011; Komárek et al. 2013; FRTR 2014). Biostabilizácia a bioimobilizácia sa využívajú na elimináciu škodlivých vlastností polutantov, ktoré sú biologicky ťažko rozložiteľné alebo nerozložiteľné (kovy). V sanovanom materiáli sa vytvoria podmienky pre biologickú tvorbu látok, ktoré viažu molekuly polutantov, a tým znižujú ich biodostupnosť, škodlivosť a mobilitu. Ďalšou možnosťou je zmena molekúl kontaminantu biologickou cestou na nerozpustné, čím sa zníži ich mobilita a škodlivosť (Matějů ed. 2006). V prípade sanácie odpadov z ťažobného priemyslu môže byť metóda použitá pri odstraňovaní vplyvov spôsobených ťažkými kovmi, rádionuklidmi, prípadne výbušnami.

6.3.2 Využitie oxyhydroxidov Fe

Využitie oxyhydroxidov Fe ako sorbentov prednostne ťažkých kovov (nie iných druhov kontaminantov, najmä organických zlúčenín) patrí v súčasnosti k najprogressívnejším typom remediačných technológií. Fe-nanočastice (oxyhydroxidy Fe) predstavujú novú generáciu environmentálnych čistiacich technológií, ktoré môžu poskytnúť finančne

výhodné riešenie pre najvýraznejšie problémy spojené so znečistením životného prostredia. Oxyhydroxidy Fe majú schopnosť zachytávať ťažké kovy, a tým ich dostať z mobilnej formy do nemobilnej minerálnej formy.

Nano-materiály/častice kovového Fe alebo oxidy Fe (ferity – magnetit, hematit, goethit) predstavujú novú generáciu remediačných materiálov, ktoré môžu zabezpečiť pomerne lacné riešenie aj zložitých antropogénnych znečistení. Veľký merný povrch a povrchová aktivita zabezpečuje enormnú flexibilitu pre ich aplikácie v systémoch čistenia podzemných vôd a pôd (Zang 2003, EPA 2003). Veľký špecifický povrch Fe zlúčenín a ich chemická povrchová reaktivnosť podmieňuje schopnosť špecificky sorbovať rôzne rozpustné látky (ťažké kovy, polokovy, oxo-anióny, napr. fosfáty). Železo sa vyzráža vo forme okrov, ktoré majú environmentálny význam, pretože majú prirodzenú tendenciu viazať na seba kontamináciu z roztokov. Prirodzená tendencia ťažkých kovov prechádzať cez vyzrážanie, sorpciu a spoluvyzrážavanie do okrov môže byť využitá pri čistení odpadových vôd v komerčných úpravných systémoch. Cesta vedúca k formovaniu týchto minerálov je silne ovplyvnená biologickými a chemickými parametrami (Fennessy a Mitsch 1989; Hedin et al. 1994).

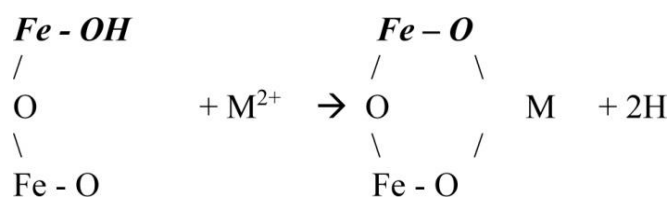
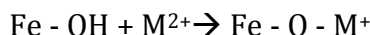
Mimoriadne alebo všestranné remediačné schopnosti nanočastíc sú založené na dvoch základných faktoroch: 1) extrémne malá veľkosť častíc, obvykle v rozsahu od 1 – 100 nm (čo je pre porovnanie menšia veľkosť ako má typická baktéria) a 2) nanočastice môžu byť efektívne transportované tečením povrchovej a podzemnej vody. V dôsledku toho nanočasticové kalové vody môžu byť napríklad injektované pod tlakom alebo gravitačnedo kontaminovaného rezervoáru, ktorý je potrebné dekontaminovať alebo vylepšiť jeho samočistiace vlastnosti (Zhang 2003). Nanočastice zotrávajú v suspenzii celú dobu potrebnú na prechod cez remediačnú zónu, čo zvyšuje ich flexibilitu v in situ aj ex-situ technológiách. Môžu byť použité v kalových reaktoroch na čistenie kontaminovanej pôdy, sedimentov a pevných odpadov. Druhou možnosťou je ich aplikácia na povrch iného pevného nosiča (aktívneho uhlia, zeolitov), čo zlepšuje efektívnosť dekontaminácie vôd, odpadov alebo plynov.

Okrové precipitáty boli zvyčajne z mineralogického hľadiska opisované ako amorfné hydroxidy Fe. Bolo to spôsobené tým, že oxidácia a hydrolýza Fe vedie k vyzrážavaniu extrémne malých častíc (≤ 10 nm). Väčšina okrov je mineralogickým komplexom, ktorý na svoju identifikáciu vyžaduje kombináciu selektívnych chemických extrakčných metód a technických postupov. Najčastejšími minerálmi vyskytujúcimi sa v okrových precipitátoch sú goethit [α -FeOOH], ferrihydrit [$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], schwertmannit [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$], jarozit [$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$]. Minerálna fáza goethit sa vyskytuje v celom rozpätí hodnôt pH prostredia, ale dominantným komponentom je, len ak hodnota pH je nad 6. Ferrihydrit sa formuje na prechode od kyslých do alkalických podmienok, čo je potvrdzuje mnohé štúdie banských vôd. Naopak jarozit sa vyskytuje a zostáva stabilným iba vo veľmi silných acídnych podmienkach ($\text{pH} < 3$). Najčastejšie vyskytujúcim sa minerálom okrov je schwertmannit, ktorý sa nachádzal vo väčšine študovaných vzoriek, ale najvhodnejšia hodnota pH prostredia pre jeho formovanie je od 3 do 4.

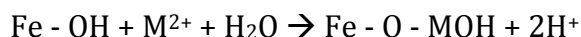
Ďalším dôležitým faktorom pri formovaní okrov je obsah síranov vo vodách. Výsledkom experimentov bolo zistenie, že najvhodnejší obsah síranov pre kryštalizovanie jarozitu je nad 3000 $\mu\text{m/L}$. Pre formovanie schwertmannitu je najvhodnejšie rozpätie koncentrácie síranov medzi 1000 – 3000 $\mu\text{m/L}$. Pre formovanie goethitu či ďalších hydroxidov Fe (napr. lepidokrokit) nie je SO_4 štruktúrnym komponentom. Prítomnosť síranov v podmienkach, v ktorých sa vyskytuje ferrihydrit, vedie k jeho rapidnej transformácii na goethit (Bigham et al. 1992, Auerswald et al. 1998).

Ťažké kovy sú absorbované goethitom v poradí $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Mn}$, pre hematit platí zmenené poradie v pozícii Cu a Pb. Najdôležitejším faktorom, ktorý určuje mieru adsorpcie je hodnota pH prostredia. Strmý vzrast adsorpcie možno pozorovať v rámci úzkeho rozsahu hodnôt pH prostredia, ktorý je špecifický pre daný kov. Hodnota pH maximálneho vzrastu adsorpcie je lineárne závislá od prvej hydrolyzačnej konštanty kovu $K_1 = (\text{MOH}^+)/(\text{M}^{2+}) \cdot (\text{OH}^-)$, čo poukazuje na skutočnosť, že hydrolyzovaná zlúčenina (MOH^+) je prednostne absorbovaná v porovnaní s nehydrolyzovanou (M^{2+}).

Štruktúra povrchového komplexu medzi funkčnými skupinami Fe oxidov a ťažkými kovmi nie je úplne známa. Na základe miery uvoľnenia jedného alebo dvoch protónov sa predpokladá, že reakciami sa môžu tvoriť mono- (1) alebo binukleárne (2) komplexy:



Ak hodnota pH systému vzrastie, MOH^+ hydroxo-zlúčeniny sa budú absorbovať častejšie ako M^{2+} :



Silná závislosť absorpcie ťažkých kovov od hodnôt pH je veľmi dôležitá pre mobilitu toxických prvkov v pôdnom pokryve, a tak aj pre znečistenie podzemných vôd. Táto skutočnosť je osobitne závažná v spojitosti s acidifikáciou pôd v priemyselných oblastiach. Vplyv rôznych aniónov na adsorpciu ťažkých kovov sa vysvetľuje tvorbou iónových párov, napr. MCl^+ .

Čas a teplota sú ďalšie dva faktory, ktoré ovplyvňujú adsorpciu ťažkých kovov na Fe-hydroxidy. Lineárna závislosť medzi adsorpciou Ni, Zn a Cd goethitom a druhou mocninou času indikuje, že pri adsorpcii sa uplatňuje difúzny proces. Difúzia môže byť riadiacim faktorom rýchlosti, keď sa kov dostáva do mikropórov kryštálu. Tento proces sa urýchľuje so vzrastajúcou teplotou, čo vysvetľuje, prečo adsorpcia kovov vzrastá v rozpätí od 5 do 35 °C. Migrácia do mikropórov môže byť vysvetlením, prečo v niektorých prípadoch významné množstvo absorbovaného ťažkého kovu môže byť len veľmi ťažko re-extrahované, hlavne pri použití silných kyselín (Dixon a Weed 1989).

Vzhľadom na minimálnu veľkosť častíc, tvoria sa suspenzie alebo koloidné fázy, ktoré pomaly sedimentujú na dno nádrží alebo sú transportované tokom. Tento princíp umožňuje čistenie toxických kyslých ako aj alkalických vôd v in-situ technológiách (neutralizačných, oxidačno-redukčných), ale aj zníženie koncentrácií prvkov v prírodných a užitkových vodách.

6.3.3 Elementárne železo

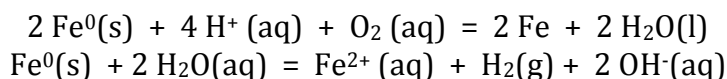
Okrem Fe-nanomateriálov prirodzene vznikajúcich vyžrážaním železitých okrov sa v súčasnosti využívajú čistiace technológie založené na využití vznikajúcich oxyhydroxidov reakciou kontaminovaných vôd v priepustných bariérach obsahujúcich **elementárne (zero valent iron, Fe^0) železo**. Pri týchto metódach sa využívajú rôzne tvarové a veľkostné formy Fe^0 – od práškovej formy, cez guľôčky až po úlomky (chipsy)



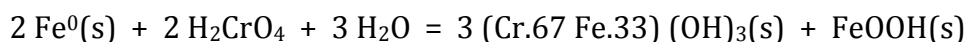
(obr. 35). Táto veľkostná a tvarová variabilita súvisí s nutnou podmienkou, ktorú je treba splniť pri konštruovaní priepustných bariér – bariéra musí mať rovnakú priepustnosť ako okolité prostredie, aby nedochádzalo k zmenám rýchlosti prúdenia kontaminovaných médií.

Obr. 35: Formy elementárneho Fe používané pri reaktívnych bariérach

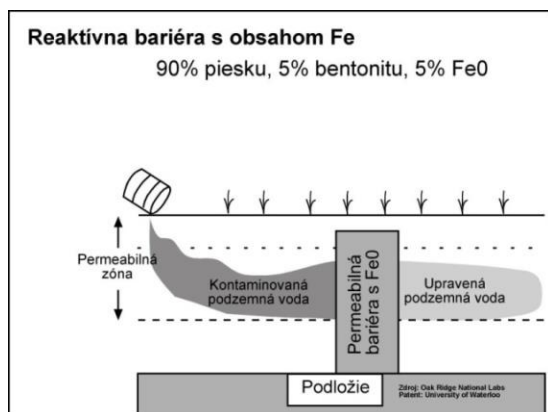
Fe⁰ sa v pôde pôsobením kyslíka a vody mení na hydroxidy Fe (hlavne goethit), ktoré na svoj povrch sorbujú kovy kontaminujúce pôdy:



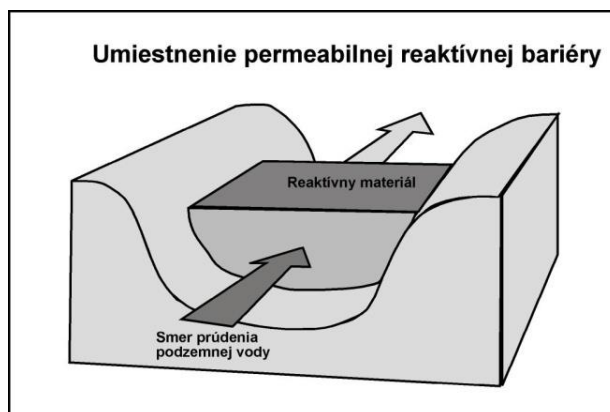
Okrem priamej sorpcie kovov, chemické reakcie prebiehajúce v pôdach pri použití Fe⁰ vedú k redukcii niektorých nebezpečných foriem kovov (napr. Cr^{VI-}) na formy bežne sa vyskytujúce v prírodnom prostredí (Cr^{III-}) (Ponder et al. 2000):



Súčasný stav využitia oxyhydroxidov Fe ako sorbentov ťažkých kovov (ale nie iných druhov kontaminantov, obzvlášť organických zlúčenín) patrí v súčasnosti k jedným z najprogressívnejších typov remediačných technológií (obr. 36 a 37). Fe-nanočastice (oxyhydroxidy Fe) predstavujú novú generáciu environmentálnych čistiacich technológií, ktoré môžu poskytnúť finančne výhodné riešenie pre najvýraznejšie problémy spojené so znečistením životného prostredia. Fe-nanočastice majú veľký merný povrch a veľkú povrchovú reaktivitu. Rovnako dôležité je, že poskytujú enormnú flexibilitu v in situ aplikáciách (Zhang 2003, Klimko et al. 2014).



Obr. 36: Príklad priepustnej bariéry tvorenej elementárnym Fe.



Obr. 37: Príklad reaktívnej bariéry obsahujúcej reaktívny materiál

PRÍKLAD VYUŽITIA ELEMENTÁRNEHO FE NA ČISTENIE KONTAMINOVANÝCH VÔD AS A SB NA LOKALITE ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE POPROČ

Opustené Sb ložisko Poproč predstavuje významnú environmentálnu záťaž (EZ) v zmysle dokumentu MŽP SR a SAŽP „Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010 – 2015)“. Jedným z najvýznamnejších zdrojov kontaminácie lokality Poproč je banská voda vytekajúca zo štôlne Agnes, ktorá obsahuje niekoľkonásobne zvýšené hodnoty Sb a As oproti legislatívnym predpisom (nariadenie vlády SR č. 269/2010) ako aj zvýšené hodnoty Pb, Zn, Cu, Co. Ďalšími zdrojmi kontaminácie tejto EZ sú početné haldy a odkaliská, ktoré nie sú v teréne sanované alebo izolované. Štúdiu využitia elementárneho Fe pri pasívnom čistení kontaminovaných banských vôd, uvádzanú v nasledovnom texte ako príklad, realizuje Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta v rámci projektu APVV-0344-11 „Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb ložisku“ (zodpovedný riešiteľ Peter Šottník) s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja MŠ SR.

Pri čistení banskej vody zo štôlne Agnes bolo použité nulavalentné železo vo forme železných špon (odpad pri spracovávaní železa a ocele) ako náplň reakčnej bariéry (nádrž č. 1). Železné špony (cca 150 kg) boli očistené od odpadu a nečistôt a následne boli asi 16 hodín uložené v umelohmotných sudoch v roztoku HCl, aby sa špony aktivovali. Po procese aktivácie boli špony dôkladne prepláchnuté vodou. Umelohmotný kontajner o objeme 1 m³ bol umiestnený do portálu štôlne Agnes (obr. 38) a cca do jednej polovice objemu bol naplnený aktivovanými železnými šponami (obr. 39). Banská voda zo štôlne je privádzaná do kontajnera cez PVC rúru s priemerom 5 cm. Z dôvodu predĺženia kontaktu medzi vodou a sorpčným materiálom cez nádrž neprechádza celý výtok z bane Agnes (~390 l/min), ale iba jeho časť (cca 5 l/min – podľa podmienok zdroja). Výtok z nádrže je nastavený na 5 l/min. Druhá umelohmotná nádrž (nádrž č. 2) bola umiestnená taktiež v portáli štôlne Agnes. Je naplnená vodou, ktorá priteká priamo zo štôlne Agnes a slúži na sedimentáciu Fe okrov z banskej vody, ktoré na seba potenciálne viažu Sb a As. Prítok a výtok zo sedimentačnej nádrže je podobný ako pri nádrži č.1. V takomto usporiadaní nádrže fungovali do apríla 2014.

Pravidelne raz za 2 – 3 týždne boli odoberané vzorky vôd vytekajúcej zo štôlne, z oboch nádrží ako aj z potoka Olšava nad a pod miestom, kde sa kontaminovaná voda z Agnes vlieva do potoka. Vzorky vôd boli analyzované v akreditovaných laboratóriách spoločnosti EL spol. s r.o. Spišská Nová Ves. Vo vzorkách vôd boli stanovené základné fyzikálno-chemické parametre ako hodnota pH, Eh, teplota, merná elektrická vodivosť, hodnoty vybraných chemických parametrov (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, As, Sb, Cd, Cu, Zn, Pb, chloridy, fosforečnany, hydrogénuhličitan, uhličitan, sírany, fluoridy).

Obsahy antimónu aj arzénu vo výtoku zo štôlne Agnes počas roka veľmi významne kolíšu (tab. 19). Najvyššie hodnoty boli namerané 15. 8. 2013, teda v suchom letnom období, keď vysoké obsahy kontaminujúcich prvkov neboli nariadené zrážkovou vodou, a pri poslednom meraní 23. 10. 2014, kedy vplyvom veľkých nárazových zrážok prišlo zrejme k vyplaveniu veľkého objemu banských vôd zo štôlne Agnes. Najvyššia nameraná hodnota antimónu bola 406 µg.l⁻¹ a arzénu až 2053 µg.l⁻¹ v banskej vode. Limitná hodnota pre antimón v povrchových vodách nie je v nariadení vlády SR 269/2010 Z. z. definovaná, pre arzén je limit 30 µg.l⁻¹. Po prechode vody reakčnou bariérou naplnenou železnými šponami obsahy kontaminantov rapídne klesli pri každom odbere vzoriek (Šottník et al. 2014).

Tab. 19: Koncentrácie As a Sb na vstupe (voda zo štôlne Agnes) a výstupe (výtok z nádrže so šponami) z pilotného čistiaceho systému.

µg/l	As		Sb		
	vstup	výstup	vstup	výstup	
17.5.2013	13	1	49	11	Pôvodné usporiadanie pasívnej Fe-bariéry
4.6.2013	132	17	275	16	
21.6.2013	15	8	78	11	
3.7.2013	36	32	78	13	
15.8.2013	1620	376	406	55	
20.9.2013	170	5	75	14	
28.10.2013	155	5	55	4	
22.11.2013	1497	378	368	29	
20.2.20104	167	1	228	25	
31.3.2014	57	6	266	80	
25.9.2014	140	40	71	28	Nové zoradenie pasívnych bariér – sedimenttačná + Fe-bariéra
23.10.2014	2053	15	369	9	
18.11.2014	1118	29	240	92	
12.2.2015	17	1	244	1	
30.3.2015	13	2	48	1	
9.7.2015	56	15	69	21	



Obr. 38: Pasívny systém čistenia banských vôd umiestnený v portáli štôlne Agnes



Obr. 39: Náplň reakčnej bariéry – odpadové Fe špony – po 4 mesiacoch fungovania pasívneho čistiaceho systému

Priemerná účinnosť odstraňovania antimónu počas sledovaného obdobia dosiahla 84 %, efektívnosť odstraňovania arzénu výraznejšie kolísala, ale dosiahla priemerne 78 %. Hodnoty pH, elektrickej mernej vodivosti a obsahu síranov sa výraznejšie nemenili,

zatiaľ čo zaujímavé je správanie sa zinku, ktorý sa v druhej polovici sledovaného obdobia začal z vody odstraňovať s priemernou efektivitou 49 %. Limitná hodnota zinku pre povrchové vody je stanovená na $100 \mu\text{g.l}^{-1}$, pričom všetky stanovené hodnoty Zn ju niekoľkonásobne prekračujú.

Sedimentačná nádrž dosiahla lepšie priemerné výsledky pre arzén (87 %) ako pre antimón (66 %), aj keď po problémoch s umiestnením a prevádzkou nádrže z nej neboli odoberané vzorky v takom časovom harmonograme ako z nádrže č. 1 s Fe-šponami (Šottník et al. 2014, Sekula et al. 2015).

Po roku fungovania nádrže so šponami prišlo k výraznej kolmatácii špôn, ich rozkladu vplyvom korózie a celkovému zanášanju nádrže vysedimentovanými oxyhydroxidmi železa. Tieto fakty spôsobovali výrazné zníženie priepustnosti materiálu v nádrži. Z tohto dôvodu bola v septembri 2014 náplň sedimentačnej nádrže vybraná a do nádrže bola umiestnená nová náplň pozostávajúca zo 180 kg aktivovaných odpadových Fe špôn. Sedimentačná nádrž a nádrž so šponami boli zoradené do sústavy za sebou. Voda teda priteká najprv do sedimentačnej nádrže a voda po sedimentácii následne prúdi do nádrže so šponami. V súčasnosti sú kontinuálne monitorované obe nádrže v intervale cca 3 týždne a stanovované sú identické parametre ako v predchádzajúcom období.

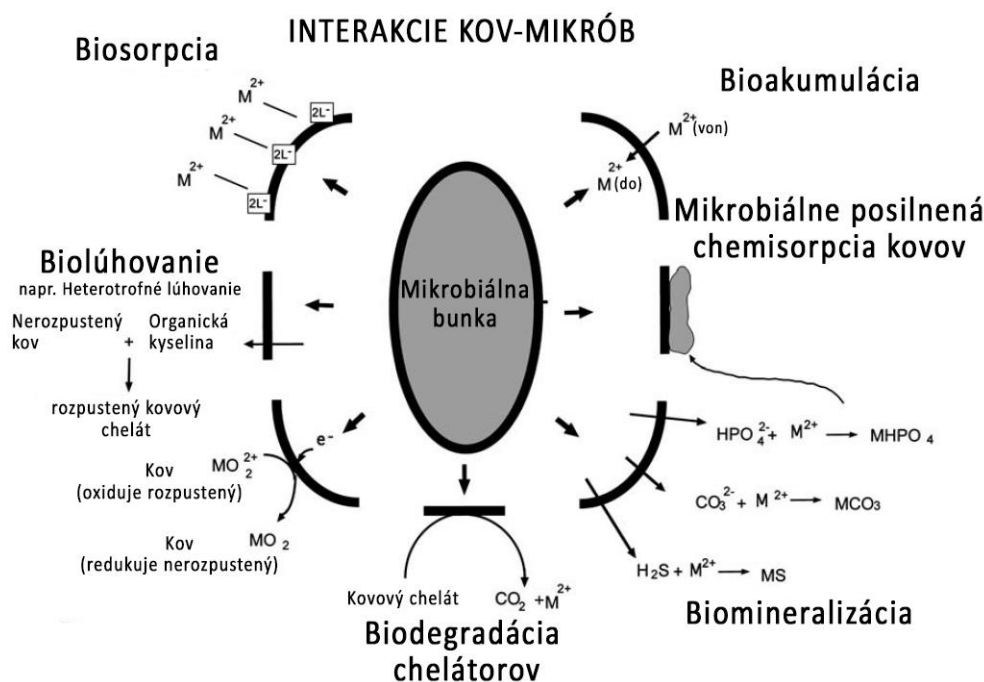
Posledné merania uvádzané v tab. 19 (od septembra 2014) ukazujú hodnoty vody, ktorá vyteká z celého systému po prechode oboma nádržami. Môžeme pozorovať, že účinnosť takéhoto usporiadania pilotného systému je vysoká, hoci vstupné koncentrácie, hlavne arzénu, boli pri poslednom meraní extrémne vysoké.

Úspešnosť odstraňovania kontaminantov z banskej vody prostredníctvom pasívneho remediačného postupu bola aj po 1 roku dostatočne vysoká. Železné špony ako reakčný materiál v geochemickej bariére sa začali postupne rozpadávať a korodovať, čo by mohlo mať za následok limitovanie použitia technológie, preto bolo potrebné železnú náplň vymeniť a použité špony uložiť na skládku nebezpečných odpadov vzhľadom na nasorbované toxické prvky na povrchu železných špôn. V pokračovaní prác na lokalite EZ Poproč boli jednotlivé kontajnery zoradené v pozícii za sebou tak, aby výtok zo štôlne Agnes najskôr prechádzal sedimentačnou nádržou a následne potom tiekol do reakčnej bariéry (kontajner s nulavalentným železom). Prvé výsledky po úprave pilotného systému vykazujú veľmi dobré výsledky (pokračovanie tab. 19), avšak bude potrebné pokračovať v monitorovaní a sledovaní najmä vplyvu sezónnych zmien koncentrácií vybraných prvkov vo vode zo štôlne Agnes.

6.3.4 Mikrobiálny potenciál pre bioremediáciu prostredia znečisteného kovmi

Prokaryotické mikroorganizmy koexistovali s kovmi od počiatku vzniku života. Mikroorganizmy silne ovplyvňujú osud toxických kovov a polokovov prostredníctvom veľkého počtu mechanizmov. Tieto mechanizmy sú neoddeliteľnou súčasťou prirodzených biogeochemických cyklov kovov a ostatných prvkov a ponúkajú potenciál na využitie pri dekontaminácii pevných a kvapalných odpadov (Lovley 2002; Valls a de Lorenzo 2002). Schopnosť mikroorganizmov meniť špeciácie kovov vyplýva z ich schopnosti ovplyvniť mobilizačné alebo imobilizačné procesy. Pokiaľ ide o environmentálne biotechnológie, solubilizácia môže uľahčiť odstraňovanie kovov z pevných matríc, ako sú pôdy, sedimenty, hlušiny a priemyselný odpad. Imobilizačné procesy umožňujú kovom transformovať sa do nerozpustných inertných foriem a taktiež môžu byť používané na odstránenie kovov z vodného roztoku, a tým obmedziť ich šírenie a hrozbu pre životné prostredie a ľudské zdravie (Kosolapov 2004).

Flexibilita zvládnuť rad fyzikálno-chemických parametrov v odpadových vodách, schopnosť odstrániť iba požadované kovy a nižšie náklady sú jedným z množstva výhod biologických remediačných metód (Malik 2004).



Obr. 40: Interakcie medzi kovom (M) a mikróbom ovplyvňujúce bioremediáciu (upravené podľa Tabak et al. 2005).

Mikroorganizmy sa podieľajú významnou mierou na osude ťažkých kovov vo vodných i pôdných ekosystémoch (obr. 40). Pri týchto interakciách dokážu bunky mikroorganizmov využívať širokú škálu mechanizmov pre sorpciu a akumuláciu kovov, ako napr. aktívny transport, oxidačno-redukčné reakcie a konverziu zlúčenín na prchavé alebo menej toxické formy ťažkých kovov (Dercová et al. 2005).

Biosorpcia a bioakumulácia kovov

Biosorpcia a bioakumulácia kovov mikroorganizmami nie je ničím novým. Príroda používa tieto fascinujúce a zložité interakcie niekoľko tisíc rokov, zatiaľ čo vedci sa snažia porozumieť týmto procesom iba päť až šesť desaťročí (Eccles 1995). Biosorpcia je proces, ktorými sú kovy sorbované a/alebo komplexované živou alebo mŕtvou biomasou (Volesky a Holan 1995). Kovy môžu byť taktiež vyvráňané v bakteriálnych výlučkoch (Appanna et al. 1996). Je to dôležitý prírodný proces koncentrácie kovov v pôdach a kontaminácie zvodnených vrstiev (McLean et al. 1996). Hoci anorganické zložky ako oxidy Fe^{3+} a íly sú najčastejšie považované ako základné zložky pôdy, ktoré zadržiavajú ťažké kovy, niektoré druhy mikrobiálnej biomasy v skutočnosti majú väčšiu kapacitu pre adsorpciu ťažkých kovov (Berthelin et al. 1995). Stimuláciou rastu pôvodných mikroorganizmov so schopnosťou biosorpcie kovov môže byť užitočná stratégia pri imobilizácii kovov v pôde a predchádzaní kontaminácie podzemných vôd (Valentine et al. 1996). Okrem toho, je možné využitie bariéry mikroorganizmov s biosorpcími schopnosťami v prostredí za účelom odstránenia kovov z podzemnej vody pretekajúcej cez biobariéry. Biosorpcia bola hodnotená v prvom rade ako stratégia pre odstraňovanie kovov z odpadových vôd. Predbežné výpočty ukazujú, že biosorpcia môže

ekonomicky konkurovať iónovej výmene alebo chemickému zrážaniu určenému na čistenie odpadových vôd (Eccles 1995).

Biosorpčia zahŕňa fyzikálno-chemické mechanizmy, ktorými sú formy kovov, rádionuklidy a pod. odstraňované z vodného roztoku mikrobiálnou biomasou alebo jej produktami (Žemberyová et al. 2009). Inými slovami, je to viazanie kovov na povrch buniek. Biosorpčné technológie boli rozšírené na skoro každý druh biologického materiálu a dokonca aj na odstránenie niektorých organických látok (Gadd 2000).

Bioakumulácia je zadržanie a koncentrácia látky organizmom. Tieto kovy sú prepravované z vonkajšej strany mikrobiálnej bunky cez bunkovú membránu a do cytoplazmy bunky (Ramasamy et al. 2007).

Precipitácia

Precipitácia je metóda, ktorá je založená na princípe, že rozpustené alebo suspendované znečisťujúce látky v roztoku sú odstránené vo forme pevnej zrazeniny, ktorá potom môže byť prefiltrovaná, odstredená alebo inak oddelená od kvapalnej časti. Takáto zrazenina dokáže zachytiť ióny a častice z odpadových vôd počas jej vzniku a usádzania. Precipitácia je podporovaná pomocou zrážacieho činidla, ktoré spôsobuje, že menšie rozptýlené častice sa zhromažďujú do väčších agregátov (EPA 2000). Zjednodušene povedané, precipitácia je proces produkcie pevných látok v roztoku (Ayres et al. 1994).

Precipitácia kovov v prvom rade závisí od dvoch faktorov: koncentrácie kovu a pH hodnoty vody. Ťažké kovy sú obvykle prítomné v odpadových vodách v zriedenom množstve (1 – 100 mg/l) a v neutrálnych alebo kyslých pH hodnotách (< 7,0) (Ayres et al. 1994). Keďže všetky kovy vykazujú podobné vlastnosti, bude zrejme, že hodnota pH je kľúčový faktor pri odstraňovaní kovov z odpadových vôd. Len čo sa kovy precipitujú a tvoria pevné látky, môžu sa potom ľahko odstrániť, a voda, ktorá má nízku koncentráciu kovov sa môže vypustiť (Ayres et al. 1994).

Biokryštalizácia a biomineralizácia

Biomineralizácia je proces, v ktorom mikróby sprostredkujú biochemické reakcie pri formovaní novej minerálnej asociácie na pevných matriciach (EPA 2003) a tiež pri ktorom mikroorganizmy katalyzujú a sprostredkujú anorganické reakcie (EPA 2000). Táto metóda sa vzťahuje na procesy, ktorými organizmy tvoria minerály. Avšak, schopnosť mnohých organizmov tvoriť minerály sa odlišuje od abiotického procesu mineralizácie (Weiner a Dove 2003).

Biomineralizácia je opísaná ako povrchový proces súvisiaci s bunkovými stenami mikroorganizmov, kde dochádza k remineralizácii. Rozpustené kovy lúhované z nevyužitých rudných hald a hald hlušín predstavujú dlhodobý problém životného prostredia. Biologické procesy sú jedinou technológiou, ktorá dokázala *in-situ* remineralizáciu a imobilizáciu vylúhovateľných kovov. Rozpustené kovy môžu byť v pôdach imobilizované v dôsledku prírodných alebo umelých biomineralizačných reakcií. Mikrobiálne systémy môžu byť navrhnuté tak, aby tvorili biominerály, ktoré môžu zlúčiť a imobilizovať kontaminanty (EPA 1996). Procesy biomineralizácie sú súčasťou prirodzeného cyklu, v ktorom sa minerály neustále formujú, transformujú a degradujú. *In-situ* biomineralizácia prostredníctvom mikroorganizmov zahŕňa akceleráciu biologických reakcií v pevných substrátoch, pričom počas biomineralizácie ťažkých kovov z banských odpadov mikroorganizmy iniciujú sériu komplexných reakcií. Mechanizmy odstraňovania kovov sú ovplyvňované biologicky katalyzovanými remineralizačnými reakciami (EPA ORD 2000).

Mikroorganizmy tvoria pri biomineralizácii biominerály, čo sú geologicky stabilné zlúčeniny, ktoré chemicky viažu kontaminanty a môžu byť navrhnuté tak, aby boli selektívne pre špecifický kontaminant. Metóda biomineralizácie môže tieto biominerály tiež využiť na potenciálne aplikovanie na podpovrchovú úpravu mobilných kovov tvorbou *in-situ* biominerálnych bariér. Táto bariéra je vytvorená vstrekaním živinových a bakteriálnych roztokov do zvodnených vrstiev prostredníctvom série injekčných vrtov. Biominerálna bariéra funguje ako reaktívna zóna pre konkrétne kovové kontaminanty. Kovy sú stabilizované a začlenené do výsledného biominerálneho produktu (EPA ORD 2000).

Biolúhovanie

Všeobecne možno popísať biolúhovanie ako proces rozpúšťania kovov z ich minerálneho zdroja určitými prirodzene sa vyskytujúcimi mikroorganizmami alebo ako použitie mikroorganizmov na transformáciu prvkov tak, že prvky môžu byť extrahované z materiálu pri kontakte s vodou (Atlas a Bartha 1997). Mikrobiálne metódy lúhovania sú stále častejšie uplatňované pri získavaní kovov z chudobných rúd a koncentrátov, ktoré nemôžu byť ekonomicky ďalej spracované bežnými spôsobmi. Rovnako, ako u mnohých biotechnologických procesoch, aj táto metóda sa používala už v prehistorických časoch Grékmi a Rimanmi na extrahovanie medi z banských vôd pred viac ako 2000 rokmi. Avšak to, že sú baktérie zodpovedné za obohacovanie vôd kovmi z rudných ložísk a baní, je známe iba približne 50 rokov (Colmer a Hinkle 1947). Tento proces sa v prírode vyskytuje všade tam, kde je možné nájsť vhodné podmienky pre rast všadeprítomných biolúhovacích mikroorganizmov (Bosecker 1997).

Rôzne skupiny natívnych mikroorganizmov, ako sú baktérie a huby, môžu urýchliť tvorbu kyseliny a zvýšiť vylúhovateľnosť drahých kovov na komerčne atraktívnejšiu koncentráciu, a tým zvyšujú hodnotu banských hlušín (Mulligan a Galvez-Cloutier 2003). U huby *Aspergillus niger* bolo zistené, že produkuje organické kyseliny (napr. citrónová, šťaveľová alebo glukónová), ktoré môžu slúžiť ako lúhovacie činidlá na rozpúšťanie kovov napr. z popolčeka (Bosshard et al. 1996). Biolúhovanie pomocou húb je založené na nasledujúcich mechanizmoch: rozpúšťanie matrice, komplexácia kovov vylučovanými organickými kyselinami alebo aminokyselinami, redukcia trojmocného železa, ktorá je sprostredkovaná kyselinou šťaveľovou, a bioakumulácia kovov mycéliom organizmu (Mulligan a Galvez-Cloutier 2003).

V súčasnej dobe je biolúhovanie proces založený takmer výlučne na aktivite *Thiobacillus ferrooxidans*, *T. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, ktoré prevádzajú ťažko rozpustné sulfidy kovov prostredníctvom biochemických oxidačných reakcií do síranov kovov rozpustných vo vode. V zásade môžu byť kovy uvoľnené zo sulfidových minerálov priamym a nepriamym bakteriálnym lúhovaním (Silverman a Ehrlich 1964 in Bosecker 1997). V priamom bakteriálnom lúhovaní je fyzický kontakt medzi bakteriálnymi bunkami a povrchom minerálneho sulfidu a oxidácia síranu prebieha cez niekoľko enzymatických krokov. V nepriamom biolúhovaní baktérie produkujú lixiviant, ktorý chemicky oxiduje sulfid. Biolúhovanie je teda založené na interakcii biologických a chemických oxidačných procesov (Bosecker 1997).

Biovolatilizácia

Volatilizácia je proces, ktorý zahŕňa zmenu fázy (Plimmer 1976). Tento proces je priamo spojený s hustotou pár (Thomas 1982), je teda vysoko závislý od obsahu vlhkosti pôdy (Pedersen a Curtis 1991). Veľký vplyv na väčšinu biologických procesov, vrátane vyparovania, má teplota (Verdell 2008). Dôležitým faktorom je tiež hodnota pH

životného prostredia. Väčšina štúdií ukázala, že proces volatilizácie je najúčinnnejší v kyslom prostredí, približne pri pH ~5,0 (Baker 1983 in Verdell 2008). Ak je rýchlosť odstraňovania znečistenia volatilizáciou dostatočne rýchla, biologické procesy môžu mať malý podiel na celkovom odstránení, ktoré je pozorované. Ak je miera odstraňovania volatilizáciou dostatočne pomalá, biologické procesy môžu významnou mierou prispieť k celkovému procesu (Kang 1993).

Inými slovami, volatilizácia je kombinovaný účinok vyparovania a difúzie. Kvapalná fáza sa chemicky mení do plynnej fázy odparovaním a plynná fáza sa chemicky pohybuje do atmosféry difúziou (Kang 1993).

Biostimulácia

Biostimulácia je založená na zvýšení aktivity pôvodných baktérií poskytnutím živín, kyslíka, surfaktantov, prípadne vody do kontaminovanej pôdy (Coulon a Delille 2003) alebo modifikovaním životných podmienok (napr. teplota, pH, redoxný potenciál). Predpokladá sa, že autochtónne baktérie sú najlepšie prispôsobené prostrediu daného územia (Rahman et al. 2003). Biostimulácia však nie vždy dobre funguje kvôli nedostatku pôvodných organizmov s degradačnými vlastnosťami alebo veľmi vysokej koncentrácii kontaminantov (Ueno et al. 2007). Hlavným cieľom tejto techniky je poskytnúť biostimuláciu bakteriálnym komunitám v priaznivom životnom prostredí, v ktorom môžu účinne degradovať kontaminanty (Mohan et al. 2006; Ueno et al. 2007). Niektoré nedávne bioinžinierske techniky sa môžu považovať za moderné biostimulačné prístupy (Semrany et al. 2012):

- a) Pridanie biosurfaktantov, ktoré robia znečisťujúce látky viac bioprístupnými. To by malo pomôcť autochtónnym mikroorganizmom v proliferácii umožnením spotreby znečisťujúcich látok prostredníctvom emulgácie do homogénnej fázy (Ju et al. 2011; Lee et al. 2011; Singh 2008 in Semrany et al. 2012).
- b) Pridanie biokompatibilných hydrofóbných rozpúšťadiel mierni toxicitu niektorých koncentrovaných polutantov. Tie sú udržiavané na sub-inhibičnej úrovni vo vodnej fáze podľa distribučného koeficientu medzi dvoma fázami a mikróby sa množia spotrebovaním malého množstva znečisťujúcich látok obsiahnutých vo vodnej fáze (Zilouei et al. 2008).

Bioaugmentácia

Bioaugmentácia je definovaná ako pridanie baktérií, živín a iných rastových faktorov posilňujúcich biodiverzitu a účinnosť degradácie znečistenia v odpadových vodách alebo iných systémoch (Joubert 2012). V závislosti od cieľov bioaugmentačnej stratégie, augmentované mikroorganizmy môžu byť pridané, aby spolupracovali s autochtónnymi organizmami, alebo ich nahradili, takže prežitie buniek je rozhodujúce pre úspech. V niektorých iných prípadoch sú pridané veľké množstvá biomasy pre okamžitú reakciu ako biokatalyzátory predtým, ako sa stratí účinnosť v dôsledku nevhodných okolitých podmienok (da Silva et al. 2010). Bioaugmentácia slúži predovšetkým na prekonanie problému nedostatku mikróbov nesúcich vhodný katabolický potenciál mineralizácie cieľových kontaminantov (Kalogerakis 2006).

Bioaugmentácia je ekvivalentná zvýšeniu metabolickej schopnosti mikrobiálnej flóry prítomnej v pôde. Takéto zvýšenie je v skutočnosti výsledok rozšírenia genetickej kapacity prítomnej na mieste. V tomto ohľade bioaugmentácia zodpovedá nárastu genofondu, a tým, genetickej diverzity miesta. V zásade táto genetická diverzita sa môže zvýšiť augmentáciou mikrobiálnej diverzity (Dejonghe et al. 2001). Bioaugmentácia je považovaná za úspešnú, ak sa zvýši rýchlosť a percento odstránenia znečisťujúcich látok

a augmentované druhy neprevýšia pôvodnú populáciu (Kalogerakis 2006). Podľa Semrany et al. (2012) sa môže bioaugmentácia realizovať tromi spôsobmi:

- a) Autochtónna bioaugmentácia: použitý mikroorganizmus je izolovaný z kontaminovanej pôdy alebo vody a v obohatenej kultúre je znovu zavedený do pôvodného prostredia. Všeobecne platí, že tento prístup sa používa ak je nedostatočná biodegradácia pripisovaná nízkej koncentrácii v biomase a/alebo vysokej koncentrácii toxických znečisťujúcich látok.
- b) Alochtónna bioaugmentácia alebo bioobohatenie: pridaný mikroorganizmus pochádza z iného prostredia (Alvarez et al. 2011). Vzhľadom na mnohé faktory má alochtónna bioaugmentácia menšiu pravdepodobnosť na úspech (Mrozik a Piotrowska-Seget 2010).
- c) Ďalšou možnosťou je génová bioaugmentácia, ktorej cieľom je pridanie inokulanta na prevedenie remediačných génov do pôvodných mikroorganizmov (Gentry et al. 2004).

Geneticky modifikované organizmy (GMO)

Genetické inžinierstvo je moderná technológia, ktorá umožňuje vytvoriť organizmy schopné degradovať špecifické kontaminanty (Wasilkowski et al. 2012). V minulosti sa predpokladalo, že tolerancia ku kovu je komplexná súhra veľkého počtu génov, ale súčasné štúdie ukazujú, že tolerancia ku kovu je regulovaná niekoľkými génmi alebo niekedy aj jedným. Vnesením génov zodpovedných za hyperakumuláciu a detoxikáciu kovov a ich zvýšená expresia v nehyperakumulujúcich druhoch by mohli byť cestou k zvýšeniu účinnosti fytoextrakcie (Fišer et al. 2014).

Kontaminanty zo životného prostredia možno odstraňovať radou techník, začínajúc fyzikálno-chemickými metódami, končiac biologickými metódami. Snaha o efektívne, lacné, biologické a pre životné prostredie nedeštruktívne riešenie viedlo k príprave veľkého množstva geneticky modifikovaných rastlín. Tieto potom môžu slúžiť na aplikáciu v oblasti fytoremediácií. Do rastlín sa za účelom zlepšenia ich fytoremediačných vlastností vnášajú bakteriálne, kvasinkové a cicavčie gény, alebo sa zvyšuje expresia už prítomných rastlinných génov (Nováková et al. 2014). Z baktérií je, z pohľadu genetickej modifikácie, zaujímavý rod *Pseudomonas*. Baktérie tohto rodu sú obyvateľmi mnohých prostredí a sú známe svojou účinnou degradáciou širokého spektra toxických kovov (Wasilkowski et al. 2012).

Klasické genetické štúdie boli vedené tak, aby vyriešili problém genetických základov tolerance a/alebo akumulácie, ako aj genómových a proteomických prístupov na identifikáciu génov. Pre tento prístup boli tradične používané rastliny *Arabidopsis halleri* a *Thlaspi caerulescens*, dva hyperakumulátory, ktoré môžu byť krížené s nehyperakumuláčnymi ekotypmi alebo kongenérmi pre štúdium špecifík segregácie. Geneticko-ekologické pozorovania preukázali, že tolerancia na jeden ťažký kov je vlastnosť, ktorá je nezávislá od akumulácie toho istého kovu, a taktiež, že tolerancia je riadená niekoľkými významnými génmi (Marmioli et al. 2006). Spojenie tradičnej mikrobiológie, biochémie, ekológie a genetického inžinierstva ponúka sľubné riešenie in-situ bioremediácie. Avšak genetická modifikácia si stále vyžaduje ešte veľa práce na laboratórnej úrovni (Wasilkowski et al. 2012).

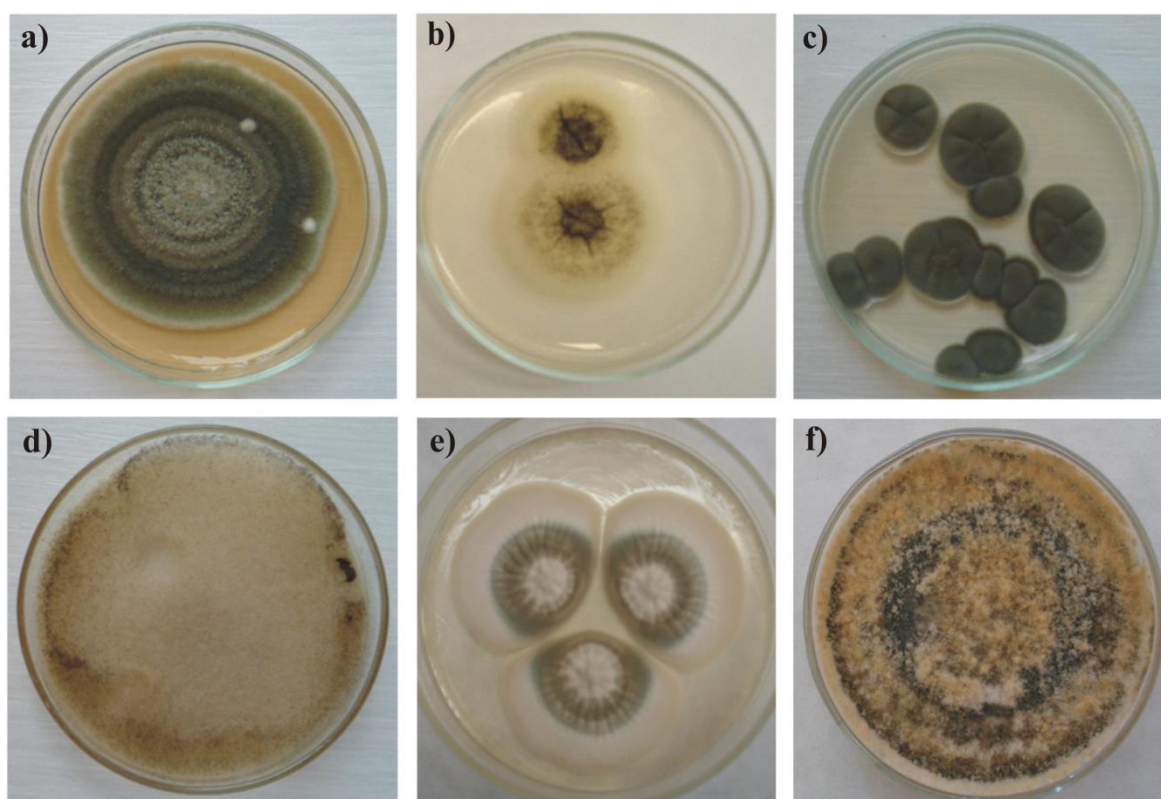
ZHODNOTENIE BIOREMEDIACNÉHO POTENCIÁLU VYBRANÝCH PÔDNYCH MIKROORGANIZMOV PRI ODSTRAŇOVANÍ AS Z KONTAMINOVANÝCH PÔD NA LOKALITE ZEMIANске KOSTOLANY.

Zemianske Kostol'any predstavujú územie, ktoré je negatívne postihnuté priemyselnou činnosťou, a to konkrétne elektrárenským popolom, ktorý v sebe obsahuje vysoké koncentrácie arzénu ($< 1500 \text{ mg.kg}^{-1}$), prípadne iné potenciálne toxické prvky (napr. Hg, Zn, Cu, Pb). K rozsiahlej kontaminácii pôd v alúviu rieky Nitra došlo po havárii úložiska elektrárenského popola v roku 1965, kedy došlo k pretrhnutiu hrádze pôvodného odkaliska. To malo za následok uniknutie zhruba 3 miliónov m^3 odkaliskového materiálu, ktoré znečistilo približne 20 km^2 prevažne poľnohospodárskej pôdy (Jurkovič et al. 2011; Veselská et al. 2013). Terénne a experimentálne štúdium využiteľnosti inovačných sanačných metód pri dekontaminácii znečistených pôdnych substrátov na danej lokalite je predmetom vedeckého grantu VEGA 1/0321/14 „Geochemické podmienky aplikácie autochtónnych druhov mikroorganizmov v remedičných procesoch biolúhovania kontaminovaných pôd arzénom (pilotná lokalita Zemianske Kostol'any)“ (zodpovedný riešiteľ L. Jurkovič, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta). Realizáciou biolúhovacích experimentov sa sledovala účinnosť extrahovania As z pôdno-popolových substrátov prostredníctvom biostimulácie a bioaugmentácie vybranými druhmi mikroorganizmov s predpokladanými vlastnosťami urýchlenia odstraňovania arzénu z kontaminovaných pôd. Biolúhovacie experimenty sa realizujú na vzorkách pôdno-popolových substrátov z predmetného územia, v ktorých sa celkový obsah As pohyboval v intervale od 93 do 634 mg.kg^{-1} (Peťková et al. 2014)

Bioaugmentácia bola realizovaná dvoma spôsobmi. Prvým spôsobom bolo aplikovanie kmeňov, ktoré sa prirodzene vyskytujú v daných vzorkách (*Pseudomonas chlororaphis*, *Pseudomonas putida*, *Aspergillus niger*), keďže inokulácia prispôbených mikrobiálnych populácií izolovaných z kontaminovanej oblasti alebo odpadu je výhodná z hľadiska vyššej odolnosti voči extrémnym podmienkam prostredia a dokonca aj predácii prvokov (Hamer, 1997). Druhým spôsobom bola inokulácia alochtónneho (nepôvodného) druhu (*Rhodococcus* sp. CCM 4446).

Za biostimuláciu možno v realizovaných pokusoch považovať kontrolné výluhy, ktoré sa zakladali ku každému aplikovanému druhu. Tieto kontrolné výluhy obsahovali nesterilný pôdny substrát zaliaty živným médiom a podiel vylúhovaného As sa pripísal pôsobeniu autochtónnej mikroflóry. Biostimulácia skúmaných pôdno-populových vzoriek sa najvýraznejšie prejavila v prípade použitia SAB média na zvýšenie aktivity pôdnej mykoflóry. Vylúhovateľnosť arzénu bola pomerne vysoká, v priemere až 36,69 hm.% As z celkových obsahov. Oproti tomu biostimulácia baktérií bola zanedbateľná (v priemere od 2,57 do 5,64 hm.%) a prídanie živín nemalo výrazný efekt. Účinnosť biolúhovania As zo vzoriek pravdepodobne súvisela s chemickým zložením živných médií. Oproti ostatným použitým živným médiám obsahuje SAB médium najviac dextrózy (D-glukózy) – až 20 g.l^{-1} , zatiaľ čo živné médium B8 (použitie v lúhovaní s kmeňom *Rhodococcus* sp.) obsahuje 10 g.l^{-1} glukózy, živné médium TSM (použitie v lúhovaní s kmeňom *P. chlororaphis*) len $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ dextrózy a živné médium B1 (použitie v lúhovaní s kmeňom *P. putida*) neobsahuje žiadny sacharid. Zefektívnenie procesu biolúhovania prídanim glukózy pre aktivovanie autochtónnych heterotrofných baktérií pozorovali aj Jablonovská et al. (2012). Biolúhovateľnosť ťažkých kovov v médiu bez glukózy prvých 10 dní narastala, ale po vyčerpaní dostupnej organickej hmoty klesol obsah kovov v roztoku. V prípade média s prídanim glukózy bola maximálna extrahovateľnosť ťažkých kovov pozorovaná po 27 dňoch a bola niekoľkonásobne vyššia ako v prípade média bez glukózy.

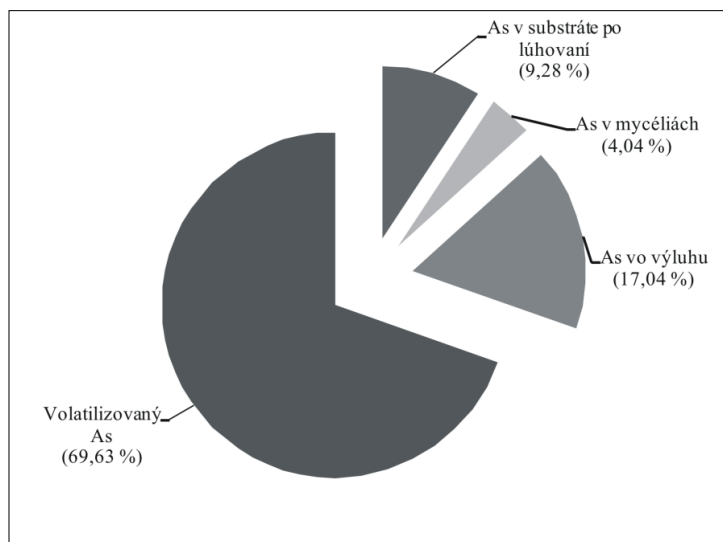
Hockenhuil et al. (1954) uvádzajú glukózu ako vhodný zdroj uhlíka pre zvýšenú produkciu organických kyselín u kmeňa *Penicillium chrysogenum*. Jedným z hlavných dôvodov použitia glukózy je, že predstavuje monosacharid, ktorý je priamo oxidovaný na organické kyseliny (DeFiebre a Knight 1953), zatiaľ čo napr. sacharóza je disacharid, ktorý sa najskôr musí oxidovať na monosacharid a až následne je oxidovaný na organické kyseliny, pričom nie všetky sacharózy sú dôkladne oxidované. Xu a Ting (2004) zistili, že práve koncentrácia sacharózy patrila k dôležitým faktorom, ktoré ovplyvňujú lúhovateľnosť kovov z polietavého popola v pokuse s druhom *Aspergillus niger*. V priebehu rastu huby je totiž sacharóza premenená na fruktózu a glukózu. Konečným produktom je kyselina citrónová alebo glukónová, ktoré sú veľmi dôležité v procese biolúhovania.



Obr. 41: Pohľad na niektoré druhy mikroskopických húb izolovaných z technozeme s vysokým obsahom As z lokality Zemianske Kostolany v Petriho miskách: *Alternaria* sp. (a), *Aspergillus niger* (b), *Cladosporium* sp. (c), *Mucor* sp. (d), *Penicillium* sp. (e) a *Trichoderma* sp. (f) (Peťková 2015)

Z výsledkov biolúhovacích experimentov s vybranými druhmi mikroorganizmov vyplýva, že v prípade baktérií nebolo posilnenie autochtónnej mikroflóry o druhy izolované z daných substrátov až také účinné a výrazné, ako sa očakávalo. Aj napriek stimulácii autochtónneho spoločenstva živnými médiami a augmentáciou pôvodnými druhmi boli účinnosti extrahovaného As v priemere len 5,63 hm. % v prípade aplikovaného druhu *Pseudomonas chlororaphis* a 9,23 hm. % v prípade *Pseudomonas putida*. Pozoruhodný výsledok bol zistený v prípade alochtónneho kmeňa *Rhodococcus* sp. CCM 4446. Napriek tomu, že kmeň bol izolovaný z pôdy kontaminovanej organickými polutantami, priemerný podiel uvoľneného As bol takmer 19 hm. %, kým pôsobenie len samotnej autochtónnej mikroflóry v kontrolných výluhoch extrahovalo v priemere len 5,64 hm. % As.

Zaujímavé výsledky priniesla taktiež bioaugmentácia substrátov mikroskopickou vláknitou hubou *A. niger*, ktorá bola použitá pre lúhovanie ťažkých kovov z kontaminovaných pôd práve kvôli produkcii rôznych kyselín (Ren et al. 2009, Rezza et al. 2001). Lúhovací systém predstavovali substráty s vysokými obsahmi As, ktoré boli biostimulované SAB živným médiom a autochtónna mykoflóra bola posilnená o prirodzene sa vyskytujúci druh *A. niger*. Biolúhovaním sa zo substrátov vplyvom



autochtónnej mykoflóry a naočkovaného *A. niger* uvoľnilo v priemere 17,04 hm. % As z celkového obsahu (obr. 42).

Obr. 42: Priemerný podiel As (hm. %) v jednotlivých zložkách kultivačného systému

To, že aplikovanie druhu *A. niger* zohralo dôležitú úlohu v uvoľnení As z pôdno-populových substrátov, potvrdilo mycélium, ktoré dominantne pozostávalo z biomasy *A. niger* a bioakumulovalo v priemere 4,04 hm.% As z celkového obsahu, a prítomnosť plyných metabolitov s výrazným zápachom, ktoré spôsobili nadvihnutie mycélia počas kultivácie. V prípade kontrolných vzoriek, ktoré boli biostimulované len SAB médiom, nedošlo ani k vytvoreniu mycélia, ani k produkcii zápalu. Výpočtom hmotnostnej bilancie As v jednotlivých zložkách kultivačného systému po aplikovaní *A. niger* boli získané údaje z analyzovaných materiálov (výluhy, myceliá, zvyškový substrát po lúhovaní) prepočítané k celkovému obsahu As, ktorý sa reálne nachádzal v použitej navážke a vo vyprodukovanom myceliu.

Najviac arzénu sa odstránilo prostredníctvom biovolatilizácie – v priemere 69,63 hm. % As z celkového obsahu. Množstvo volatilizovaného arzénu sa vypočítalo ako rozdiel medzi celkovým obsahom arzénu vo vzorke pred kultiváciou a súčtom obsahu arzénu vo vzorke po kultivácii, obsahu As v myceliu a obsahu As v živnom médiu.

Zo získaných výsledkov vyplýva, že účinnosť biolúhovania As v laboratórnych podmienkach bola v prípade baktérií nízka, či už stimuláciou autochtónnej mikroflóry v daných substrátoch alebo augmentáciou pôvodnými druhmi. Spôsobené to mohlo byť nesprávnym výberom reprezentatívnych kmeňov, ale aj vplyvom chemického zloženia živných médií, ktoré neobsahovali dostatočné množstvo živín pre zvýšenie aktivity mikroorganizmov v substrátoch. Relatívne vysoký podiel vylúhovaného As po augmentácii vzoriek alochtónnym druhom *Rhodococcus* sp. dáva predpoklad aplikovania kmeňov, ktoré boli izolované v iných typoch kontaminovaného prostredia, ale vďaka svojej vysokej adaptačnej schopnosti a metabolizmu sa vedeli úspešne introdukovať do prostredia, konkurovať pôvodným druhom v boji o živiny a zvýšiť odstraňovanie arzénu z pôdy. Ďalšou možnosťou využitia pôvodných kmeňov je bioaugmentácia nie samotným jedným druhom, ale vytvorenie konzorcia zloženého z bakteriálnych alebo hubových kmeňov a jeho následná inokulácia do pôd. Výhodou vytvoreného konzorcia je vyššia

odolnosť voči stresu ako v prípade aplikovania jedného kmeňa. V prípade experimentov s inokuláciou druhom *Aspergillus niger* do substrátov výsledky realizovaných pokusov naznačujú, že typ živného média, resp. jeho zloženie výrazne ovplyvňuje aktivitu mikroorganizmov, a tým aj mobilitu As. Použitie SAB média s vyšším obsahom glukózy v porovnaní s ostatnými typmi použitých médií výrazne ovplyvnilo extrahovateľnosť As z daných substrátov a pridaním dostatočného množstva zdroja uhlíka resp. ďalších nutričov je biostimulácia autochtónej mikroflóry v daných substrátoch sľubnou bioremediačnou metódou v dekontaminácii pilotného územia. Dostatok živín resp. uhlíka (napr. glukóza) vedie k zvýšeniu aktivity pôdných mikróbov, ktoré prostredníctvom rôznych reakcií ako napr. volatilizácia úspešne pôsobia v odstraňovaní As. Bioremediačný potenciál biovolatilizácie As rôznymi druhmi mikroskopických húb uvádzajú viacerí autori (Čerňanský et al. 2007; 2009; Urík et al. 2007).

7. PRÍPADOVÉ ŠTÚDIE PRIESKUMU ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

V tejto kapitole sú prezentované výsledky podrobného prieskumu na dvoch lokalitách environmentálnych záťaží, ktoré sa realizovali ako súčasť širšie koncipovanej úlohy „*Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky*“ obstarávannej Ministerstvom životného prostredia SR. Realizácia tejto úlohy nadväzuje na zostavenie Registra environmentálnych záťaží (Paluchová et al. 2008, aktualizovaný priebežne v rámci ISEZ – Informačného systému environmentálnych záťaží, dostupného na Enviroportál: <http://envirozataze.enviroportal.sk/>) a spracovanie Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží 2010 – 2015 (ŠPS EZ), ktorý vláda SR schválila 9. 3. 2010. Cieľom tejto úlohy bolo zabezpečenie prieskumu pravdepodobných environmentálnych záťaží na 31 prioritných lokalitách a prieskumu environmentálnych záťaží na 23 prioritných lokalitách, ktoré predstavujú vysoké riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie jednotlivých krajov SR. Úloha bola rozdelená celkom do 20 častí.

Pre účely tejto publikácie boli ako modelové prípadové štúdie vybrané dve odlišné environmentálne záťažé vo vzťahu k charakteru kontaminácie na predmetných lokalitách a k činnosti, ktorá spôsobila kontamináciu na týchto lokalitách. Prípadové štúdie reprezentujú výsledky prieskumu na lokalite EZ Poproč – Petrova dolina, ktorá je viazaná na znečistenie spôsobené banskou činnosťou a prítomnosťou ťažobných odpadov a na lokalite EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch, ktorá slúži ako trvalé úložisko tekutých a tuhých kalov s obsahom chlórovaných uhlíkovdioxidov.

Geologická úloha „*Prieskum environmentálnej záťaže – Poproč – Petrova dolina*“ bola riešená ako súčasť úlohy „*Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky - časť 16: Prieskum prioritných environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Košického a Prešovského kraja*“, ktorej objednávateľom je MŽP SR. Zhotoviteľom geologických prác boli spoločnosti Centrum environmentálnych služieb spol. s r. o. (skrátene CENVIS s.r.o.), Bratislava a HES-COMGEO spol. s r. o. (Banská Bystrica) ako skupina dodávateľov, na riešení úlohy sa ako subdodávateľ podieľala firma ENVIRONCENTRUM, s.r.o. (Košice) a zodpovedným riešiteľom úlohy bol RNDr. Anton Auxt.

Záverečná správa geologickej úlohy „*Prieskum environmentálnej záťaže – Pukanec – skládka kalov Hampoch*“ bola vypracovaná v rámci úlohy MŽP SR „*Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky*“ pre časť 11: „*Prieskum prioritných environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Nitrianskeho kraja: Pukanec – skládka kalov Hampoch, Bielovce – pesticídny sklad*“. Zhotoviteľom geologických prác bola spoločnosť ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica a zodpovedným riešiteľom úlohy bol RNDr. Pavol Tupý.

Projekty geologickej úlohy boli vypracované v súlade so zákonom č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov a vyhlášky MŽP SR č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení neskorších predpisov. Súčasťou záverečnej správy je v oboch prípadových štúdiách spracovaná analýza rizika znečisteného územia ako samostatná príloha, ktorá je vypracovaná podľa požiadaviek smernice Ministerstva životného prostredia SR č. 1/2015-7. z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.

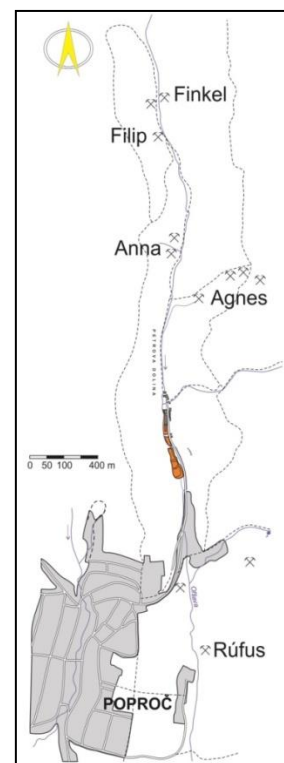
7.1 Prieskum environmentálnej záťaže Poproč – Petrova dolina

Lokalita Poproč, evidovaná ako záťaž KS (012) / Poproč – Petrova dolina – SK/EZ/KS/353, Register B) patrí podľa Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží (2010 – 2015), vydaného MŽP SR, sekcia geológie a prírodných zdrojov, a Slovenskou agentúrou životného prostredia vo februári 2010, k environmentálnym záťažiam odporúčaným MŽP SR na realizáciu podrobného prieskumu, rizikovej analýzy, prípadne sanácie. V predmetnom území sa nachádza aj pravdepodobná environmentálna záťaž evidovaná ako záťaž KS (014) / Poproč – Slovpedál, SK/EZ/KS/355, Register A.

Lokalita Poproč bola v nedávnej minulosti objektom výskumu aj v rámci projektov realizovaných vedeckými pracovníkmi Univerzity Komenského v Bratislave, Prírodovedeckej fakulty (Katedra geochemie, Katedra ložiskovej geológie, Katedra mineralógie a petrológie) v období rokov 2007 – 2013. V súčasnosti je na lokalite realizovaný projekt aplikovaného výskumu APVV zameraný na overenie možnosti čistenia banských vôd kontaminovaných Sb a As použitím odpadového železa (viac v kap. 6.3 tejto publikácie). Projekty realizované pracovníkmi Pri F UK v Bratislave na lokalite Poproč: APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“ (2007 – 2010), VEGA 1/0904/11 „Kontaminácia zložiek životného prostredia vo vybraných oblastiach Slovenska ovplyvnených ťažbou Sb ložísk“ (2010 – 2013).

Predmetné územie sa nachádza v JV časti Spišsko-gemerského rudohoria v oblasti Petrovej doliny v katastri obce Poproč. Opustené Sb ložisko Poproč patrí spolu s ložiskami Betliar, Čučma, Spišská Baňa a Zlatá Idka k významným historicky ťaženým rudným ložiskám južnej časti Slovenského rudohoria, ktoré prevažne sledujú štruktúry tvorené gemerickými granitmi (Rozložník et al. 1987). Ťažba na ložisku Poproč začala v 17. storočí a skončila v roku 1965. Najintenzívnejšia ťažba prebiehala v rokoch 1931 – 1965, kedy sa vyťažilo 10 000 metrických ton antimónu a 80 kg zlata (Kaličiaková et al. 1996). Ložisko Poproč je situované v staropaleozoických metapelitoch a kyslých pyroklastikách, do ktorých neskôr intrudovali permské granity (Grecula et al. 1995). Hlavnými minerálmi hydrotermálnych žíl sú kremeň a antimonit s menej častým pyritom, arzenopyritom, berthieritom, tetraedritom, sfaleritom, zinkenitom a fülöpitom (Klimko et al. 2009).

Predmetné územie (obr. 43) bolo vymedzené od severného okraja obytnej zóny obce Poproč v Petrovej doline, pokračuje cez opustené banské diela v bočnej doline nad štôľňou Agnes a ďalej smeruje k ostatným banským dielam a haldám vo vrchnej časti Petrovej doliny (štôľne Filip, Finkel). Na celom vymedzenom úseku sa nachádzajú banské haldy, odvaly a odkaliská, ktoré sú významným zdrojom kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia, hlavne potenciálne toxickými kovmi – As, Sb, Pb a Zn.



Obr. 43: Schematická mapa územia s vyznačením významných banských diel, štôľní a odkaliska

7.1.1 Prírodné pomery EZ Poproč – Petrova dolina

Prírodné pomery lokality environmentálnej záťaže Poproč – Petrova dolina sú detailne popísané v záverečnej správe z podrobného prieskumu EZ (Auxt et al. 2015), a preto v tejto kapitole budú uvedené len stručné informácie o predmetnej oblasti EZ. Podrobná geologická mapa územia s vyznačením odberových miest je zobrazená na obr. 44.

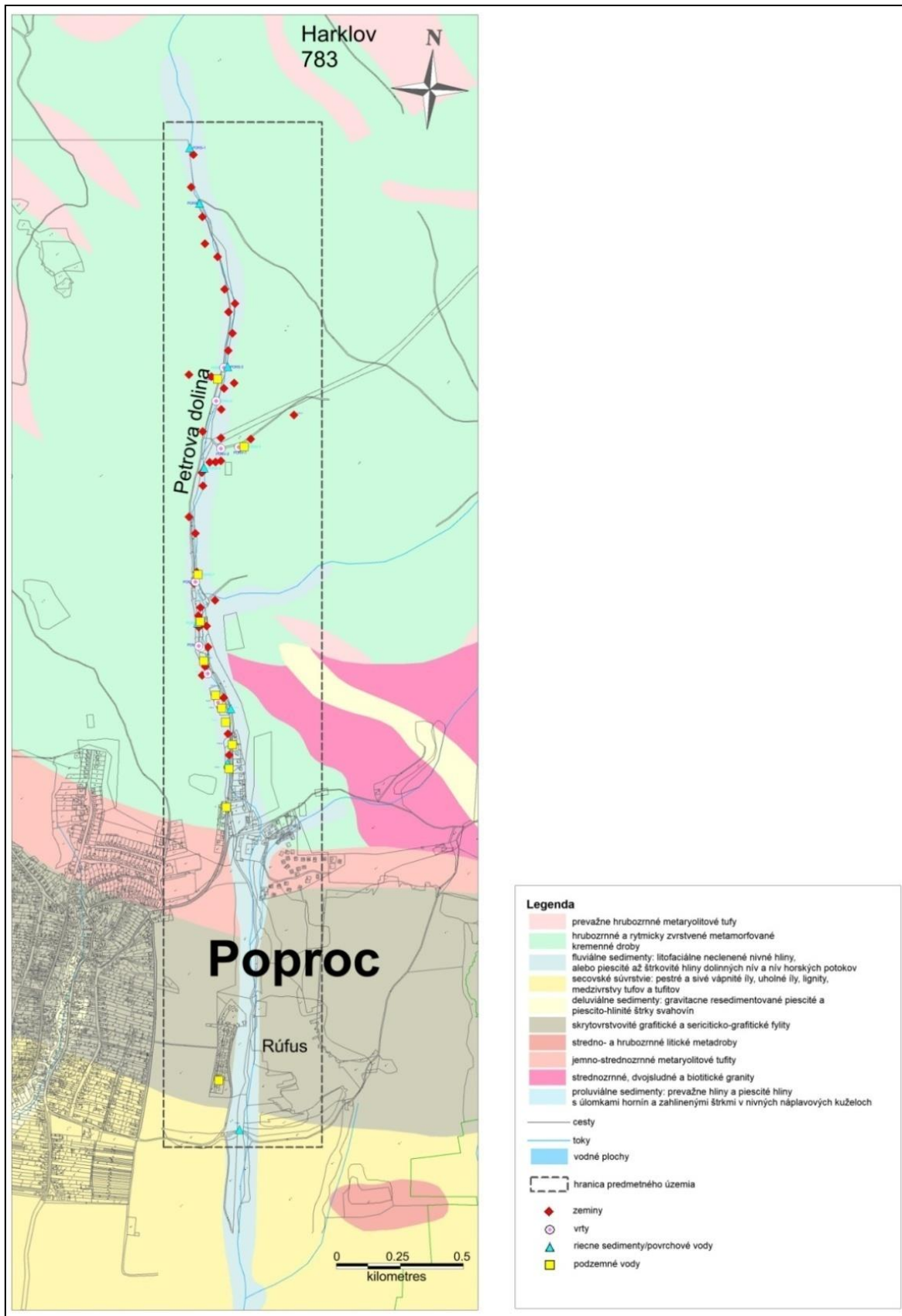
Obec Poproč leží vo Volovských vrchoch, kde sa vyskytujú z pôdnych druhov piesočnato-hlinité pôdy, ktoré v lesných oblastiach sú až hlinité. Základným pôdnym typom v záujmovej oblasti sú podľa Hrnčárovej (2002) kyslé až výrazne kyslé kambizeme. Pôdy typu technozem iniciálna (podľa MKSP SR) charakteristické pre banské haldy Hrnčárová (2002) vo svojej štúdii neuvádza. Na lokalite sa však takéto antrozeme nepochybne nachádzajú.

Stredom obce Poproč tečie Popročský potok. Na konci územia obce Pri lavočke sa spája s potokom Zadný potočok a ten pod názvom Lanz v obci Jasov sa pripája k Olšave, prítoku Bodvy, ktorá tečie z Petrovej doliny. Režim odtoku riek je dažďovo-snehový s najvyššou vodnatosťou v mesiacoch február – apríl a najnižšou v septembri. Podľa hydrogeologickej rajonizácie Slovenska (Šuba et al. 1984) patrí územie obce Poproč do hydrogeologického rajónu Neogén a kvartér Košickej kotliny a Abovskej pahorkatiny v povodí Bodvy (s vodou medzizrnovou), v tesnej blízkosti sa nachádzajú hranice ďalších dvoch hydrogeologických rajónov: paleozoikum Volovských vrchov v povodí Bodvy (s puklinovou podzemnou vodou) a mezozoikum centrálnej a východnej časti Slovenského krasu (krasová a krasovo-puklinová). Hydrogeologické pomery južnej časti Slovenského rudohoria nie sú také zložité ako geologicko-tektonická stavba. Prevalu majú horniny, ktoré z hľadiska schopnosti akumulácie a obehu podzemnej vody možno klasifikovať ako hydrogeologický masív s obehom viazaným na pripovrchovú zónu porušenia a aj na puklinové či zlomové zóny ovplyvnené banskou činnosťou (Méryová et al. 2005).

Z pohľadu hydrogeologickej charakteristiky ložiska Poproč má význam hydrogeologický celok gemerika. Podľa litologických a hydraulických kritérií boli vyčlenené 4 skupiny – 1. granitoidy, 2. metamorfované karbonáty, zlepenca a pieskovce, 3. metamorfované sedimentárne horniny, 4. vulkanogénne horniny (Méryová et al. 2005). Granitoidy sú nepatrne až mierne priepustné, s koeficientom filtrácie $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Nízka prietočnosť a priepustnosť je typická aj pre metamorfované karbonáty, zlepenca, pieskovce a tiež pre metamorfované sedimentárne horniny. Limitované kolektorské vlastnosti má iba pripovrchová zóna porušenia. Prostredie vulkanogénnych hornín je filtračne nehomogénne.

Banské vody predstavujú zvláštnu skupinu podzemných vôd. Banské diela umelo zvýšili priepustnosť horninového prostredia, ale tento efekt je len lokálny. Takmer všetky boli razené v prostredí gelnickej skupiny gemerika, pričom v okolí Popročia je prevaha fylitov. V minulosti boli niektoré z banských diel využívané ako zdroje pitnej vody. Chemické zloženie vôd poukazuje na drenážnu funkciu štôlní a na plytký obeh podzemných vôd. Výnimkou je banská voda zo štôlne Agnes, kde vyššia teplota vody, mineralizácia a tiež typ vody (základný výrazný a nevýrazný Ca-SO₄ typ) poukazujú na hlbší obeh vôd (Bačová et al. 1998).

Podzemné vody je možné charakterizovať ako vody s petrogénnou mineralizáciou z hľadiska genetických typov (Gazda 1974). Hlavnými mineralizačnými procesmi sú hydrolytický rozklad silikátov a oxidácia sulfidov. Dominantné sú potom vody so silikátogénnou asilikáto-sulfidogénnou mineralizáciou. Chemické zloženie podzemných



Obr. 44: Geologická mapa skúmaného územia s lokalizáciou odberových miest. Geologická mapa Slovenska M 1:50 000 [online]. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2013. [cit. 10. 3. 2015]. Dostupné na internete: <http://mapserver.geology.sk/gm50js>

vôd je ovplyvnené aj procesmi, ktoré súvisia s pozostatkami banskej činnosti, ako je vylúhovanie haldového materiálu pri priesaku zrážkových vôd a pod. V južnej časti Slovenského rudohoria sú zastúpené podzemné vody základného výrazného a nevýrazného Ca-HCO₃ a Ca-Mg-HCO₃ typu. Pre hlbšie obehy vôd sú typické podzemné vody základného výrazného a nevýrazného Na-HCO₃, Na-SO₄ až Na-Cl typu (Méryová et al. 2005). Celková mineralizácia vôd plytkého obehu sa pohybuje od 30,89 do 492,16 mg·l⁻¹, najnižšie mineralizované vody sú v granitoch, fylitoch, bridliciach a metamorfovaných pieskovcoch.

7.1.2 Údaje o činnosti, ktorá viedla ku vzniku environmentálnej záťaže

O počiatkoch baníctva Sb rúd v popročskej oblasti nie sú údaje. Usudzuje sa, že ťažiť sa mohlo začať v 2. polovici 18. storočia, ale najmä od roku 1790, keď sa udelili banské oprávnenia na Sb nerasty premonštrátskemu rádu a súkromníkom. Roku 1856 tu pracovalo až 5 ťažiarstiev a jasovské prepošstvo, ktoré vlastnilo aj hutu na spracovanie Sb rúd a neskôr sa stalo majiteľom všetkých banských oprávnení. Roku 1921 sa prevádzka baní po vzniku 1. ČSR zastavila a roku 1926 bane od firmy Odendall prevzali Antimonitové bane a hutné závody v Banskej Bystrici, ktoré prevádzku obnovili. Roku 1940 bol Poproč pripojený k Maďarsku, ťažba však pokračovala, a to aj po oslobodení (Čs. štátne bane). Iba rudy žily Agnes boli v minulosti intenzívne ťažené, hoci v okolí popročského granitu sú ďalšie žily Sb rúd (Filip - Jakub, Lazy, Jozef - Barbora, Ferdinand a Libórius). Ťažobné práce v novodobej histórii začali r. 1938 a úpravňa bola postavená v r. 1939. Po znárodnení prevádzky patrila k Rudným baniam n. p. Banská Bystrica, ktoré dobývali a upravovali rudy až do r. 1965, kedy bola prevádzka zastavená a postupne sa likvidovala. Celkové množstvo vyťaženej a spracovanej rudy za r. 1939 – 1965 bolo cca 259 kt. Výťažnosť flotačnej úpravne za posledné roky prevádzky bola 90,6 – 93,3 % pri kovnatosti koncentrátu 48,35 – 52,49 % Sb a obsahoch Au 3 – 6 g/t (Kaličiaková et al. 1996).

7.1.3 Identifikácia zdroja úniku znečisťujúcich látok

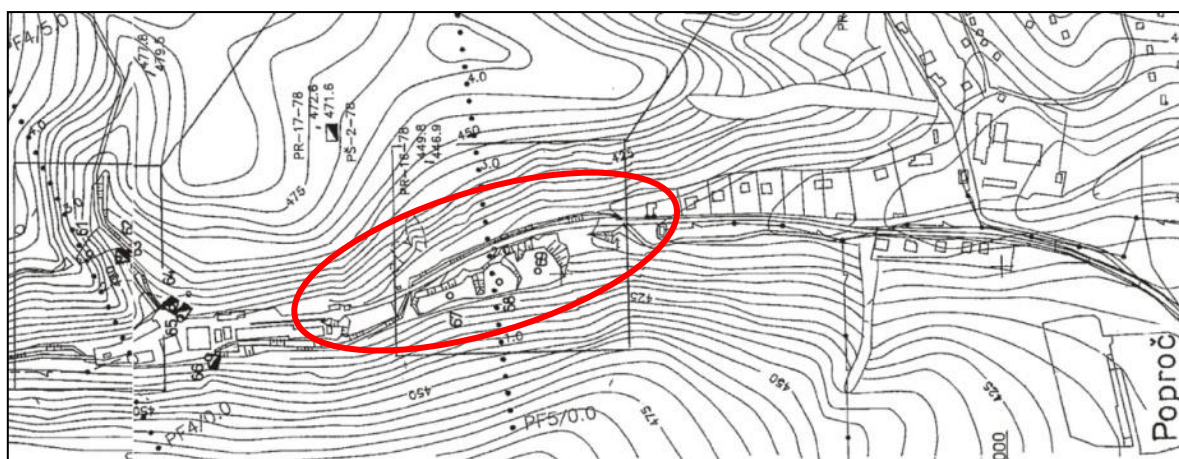
Po banskej činnosti a spracovaní Sb rúd sú v predmetnom území početné haldy, skládky a odkaliská. Podstatná časť týchto hald, deponovaných pred ústiami starých banských diel, sú haldy malého rozsahu, ktorých časť bola použitá na výstavbu banských a lesných ciest ako aj zväžnic, alebo tieto sú vedené po ich povrchu.

Sú to haldy pred banskými dielami: Nižná a Vyšná Anna, Filip - Jakub, Barbora, Finkel, Horná a Dolná Berta, Horná a Dolná Lukáška a Lazy. Haldy pozostávajú väčšinou z jaloviny rôzneho stupňa oxidácie (rôzne typy fylitov, porfýroidy, kremenná žilná výplň). Ruda, hlavne antimonit, je zriedkavá, zrejme v dôsledku ručného triedenia a haldy sú zarastené vegetáciou, hlavne listnatými stromami.

Väčšie haldy a odkaliská sú nasledovné:

1. Halda bane Agnes pred ústím hlavnej štôlne bola najväčšia v Petrovej doline. V dôsledku využívania jej materiálu boli odťažené asi 2/3 pôvodného objemu.
2. Halda pri zásobníkoch rudy pre flotačnú úpravu je situovaná v bočnom údolí na pravej strane doliny.
3. Odkaliská v Petrovej doline vznikli pri spracovaní antimonitovej rudy vo flotačnej úpravni (obr. 45).

Stav hald, skládok a odkalísk po banskej činnosti na Slovensku sumarizovala a vyhodnocovala štúdia Slovensko – inventarizácia tuhých odpadov na haldách a odkaliskách (Fischerová et al. 1986). Podľa výsledkov uvedenej štúdie sa materiál na haldách, skládkach a odkaliskách považoval za prognózne zdroje Sb rúd v množstve 725 kt a kvalite 0,3 – 0,4 % Sb. Štúdia konštatovala a dokumentovala (pasportizáciou) existenciu hald, skládok a odkalísk s predpokladom ich možného využitia ako zdroja kovu, bez zhodnotenia ekonomických a technologických predpokladov využiteľnosti (Kaličiaková et al. 1996).



Obr. 45: Lokalizácia odkaliska v Petrovej doline podľa technickej správy Kaličiakova et al. (1996)

V minulosti sa predpokladalo, že materiál z hald, skládok a odkalísk v oblasti Poproča bude využiteľný ako Sb ruda nízkej kovnatosti pre potenciálneho spracovateľa (Fischerová et al. 1986), ale podľa vtedajšieho stavu využívania Sb rúd a ekonomických kritérií bolo overovanie hald s rudným obsahom do 0,4 % neúčelné, tak sa táto problematika radí medzi úlohy riešiacie životné prostredie.

7.1.4 Údaje o rozsahu a stupni znečistenia životného prostredia

Podrobný prieskum (Chovan et al. 2010, Ženišová et al. 2009) na lokalite potvrdil, že obec Poproč a jej okolie sú výrazne zaťažené bývalou banskou činnosťou. Tento vplyv je spojený s priamym pôsobením bodových zdrojov znečistenia, ktorými sú opustené štôlne, drenážne banské vody, haldy, odkaliská. Prírodné vody na lokalite sú znečistené drenážnymi vodami štôlne Agnes a priesakmi z odkaliska v areáli Rudných baní.

Materiál banských hald pozostáva z jaloviny, z petrografického hľadiska sú na haldách zastúpené rôzne typy fylitov, porfýroidy, kremenná žilná výplň, ruda je zriedkavá. Hlavnými minerálmi haldového materiálu je vždy kremeň a antimónit, ďalšími sú pyrit, arzenopyrit, markazit, pyrotit, tetraedrit, sfalerit, zo sekundárnych minerálov sú to najmä Pb-Zn-Bi sulfosoli (berthierit, zinkenit, jamesonit, chalkostibit) ako aj opísaný nový minerál z kremeňovo-antimónitových žíl na lokalite Poproč – fülöppit (Kaličiaková et al. 1996, Klimko et al. 2009).

Odkaliská na predmetnej lokalite sú tvorené striedajúcimi sa vrstvami piesčitého a ílovitého sedimentu s mocnosťou od niekoľko mm po približne 1 m. Piesčitý sediment prevláda v pripovrchových častiach odkalísk a smerom do hĺbky pribúda množstvo ílovitého materiálu. Svahy popročských odkalísk nie sú hradené ani z jednej strany, a preto sú neustále vystavené vplyvu poveternostných podmienok, a tým aj intenzívnej

oxidácii. V profile odkalísk bolo zistené množstvo sekundárnych produktov oxidácie sulfidov a minimálne množstvo neporušených sulfidických kryštálov. Z primárnych sulfidov sú v odkaliskách zastúpené pyrit (dominantne), arzenopyrit (zriedkavo), antimonit, Sb-Fe sulfosol berthierit, sekundárny hydroxid arzénu skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Najvýznamnejšou skupinou sekundárnych minerálnych fáz v ťažkej frakcii popročských odkalísk sú Sb(Fe) (Sb > Fe) oxidy a oxyhydroxidy a v menšej miere Fe(Sb) (Fe > Sb) oxidy a oxyhydroxidy (Chovan et al. 2010).

Hlavnými znečisťujúcimi látkami vo všetkých sledovaných prírodných zložkách životného prostredia sú arzén a antimóna lokálne aj zvýšené obsahy Pb, Zn a Cu.

Zistené vysoké obsahy As a Sb v prírodných vodách povodia Olšavy vysoko prekračujú prirodzené pozadie As a Sb v neznečistených podzemných vodách. Pre antimón v podzemných vodách je ako prirodzené pozadie považovaná koncentrácia do $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Pitter 1999, Filella et al. 2002), pre podzemné vody Západných Karpát bola stanovená priemerná koncentrácia Sb $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, pričom najvyššie koncentrácie Sb sú viazané na vody kryštalinika z granitoidov so zrudnením s priemernou koncentráciou $351 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a maximom $2\ 350 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Rapant et al. 1996). Za prirodzené pozadie arzénu v podzemných vodách je považovaná koncentrácia $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Pitter, 1999), resp. koncentrácie $< 10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Smedley a Kinniburgh, 2002), prahová koncentrácia útvaru podzemných vôd je pre As $5,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ podľa nariadenia vlády 282/2010 Z. z.. Pre podzemné vody Západných Karpát je typické široké rozmedzie obsahov As (granity so zrudnením $8,5 - 887 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, kryštalické bridlice so zrudnením $0,5 - 820 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Rapant et al. 1996).

Dôležitým zdrojom kontaminácie prírodných vôd sú haldy, odkaliská a skládky v opustených závodoch na spracovanie rúd a v ich okolí. Priesakové vody z odkalísk sú charakteristické extrémnymi koncentraciami kontaminantov. Výtok pod odkaliskom obsahoval $1\ 950 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ As a voda z vrtu pod odkaliskom obsahovala $1\ 000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Sb.

Pôdy a riečne sedimenty na lokalite Poproč vykazujú vysoké celkové obsahy As a Sb (pôdy: $\text{As}_{\text{max}} 1714 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Sb}_{\text{max}} 6786 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, riečne sedimenty: $\text{As}_{\text{max}} 5560 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Sb}_{\text{max}} 1360 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Napriek relatívne nízkym percentuálnym podielom antimónu vo vodorozpustnej frakcii pôd (rozsah $0,5 - 3,06 \%$) a riečnych sedimentov (rozsah $0,08 - 7,15 \%$), sa bodové zdroje môžu podieľať významnou mierou na znečistení prírodných vôd, vzhľadom na vysoké celkové obsahy Sb v sledovaných médiách.

Hodnoty As a Sb v nadzemnej časti vyšších rastlín na lokalite Poproč sú len mierne zvýšené oproti hodnotám obsahov v rastlinách rastúcich na nekontaminovaných lokalitách. Vysoké hodnoty obsahu As ($49,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) boli zaznamenané v listoch púpavy lekárskej (*Taraxacum officinale*) a čistci lesnom (*Stachys sylvatica*), kde celkový obsah As dosahoval až takmer $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Vaculík et al. 2013). Z hľadiska zdravotného rizika pre obyvateľstvo sú alarmujúce fakty, že v minulých rokoch boli použité flotačné kaly a sedimenty z odkaliska na stavebné účely (výsypka pod plynové potrubia v obci), čo spôsobilo kontamináciu vôd v domových studniach, ktoré sa napriek tomu pravdepodobne používajú na závlahy.

7.1.5 Údaje o smere šírenia znečisťujúcich látok

Najväčším zdrojom kontaminácie vôd v okolí ložiska Poproč je banská voda vytekajúca zo štôlne Agnes, pred ktorou bola ešte v roku 2004 asi 2 m vysoká vrstva Fe okrových precipitátov na ploche asi 200 m^2 . Okrové precipitáty sú charakteristické vysokými obsahmi Sb (do $10\ 000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a As (do $56\ 900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Tvorené sú dominantne ferrihydritom, ktorý procesom starnutia prechádza na stabilnejší goethit (Lalinská et al.

2009). Takto vytvorená nádrž bola mechanicky odstránená prebagrovaním a okre boli vyplavené vodou vytekajúcou zo štôlne (Lalinská et al. 2007). V súčasnosti je banská voda zo štôlne čiastočne zvedená žlabom a vteká do potoka Olšava, pred ústím štôlne a pozdĺž vytekajúcej vody sa neustále tvoria okrové nánosy. Okre sú vo forme suspenzií ďalej transportované potokom na veľkú vzdialenosť a sedimentujú v miestach, kde prichádza k zníženiu kinetickej energie vodného toku. Takže možno konštatovať, že okrem transportu kontaminantov v rozpustenej forme dochádza na lokalite (čo do celkového objemu a koncentrácie) k výraznému transportu kontaminantov aj v pevnej fáze, čo sa prejavuje vysokým obsahom potenciálne toxických prvkov v riečnych sedimentoch a pôdach. Celková úroveň kontaminácie riečnych sedimentov a pôd je okrem kontinuálneho prínosu dotovaná aj nárazovo pri splachovaní okrových precipitátov spôsobenom prívalovými zrážkami.

Podľa Geochemického atlasu SR bola stanovená priemerná hodnota koncentrácie Sb v riečnych sedimentoch $3 \pm 50 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Bodiš a Rapant eds. 1999). Lokalita Poproč sa zaraďuje medzi prírodné anomálie koncentrácie Sb, pričom oblasti s takouto koncentráciou Sb predstavujú asi 19 % územia SR. Maximálna hodnota Sb v riečnych sedimentoch bola 1360 mg.kg^{-1} , maximálna hodnota As bola 5560 mg.kg^{-1} a aj interval obsahu As pre všetky odobraté vzorky ($51,9 - 633,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) niekoľkonásobne prekračuje priemerné koncentrácie As v riečnych sedimentoch SR $11 \pm 49 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Bodiš a Rapant eds. 1999).

Stanovené totálne obsahy vybraných polutantov As a Sb v pôdach sú podstatne vyššie ako priemerné obsahy v pôdach Slovenska (priemerný obsah As – $7,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ v A-horizonte, $6,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ v C-horizonte, resp. priemerný obsah Sb – $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ v A-horizonte, $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ v C-horizonte, Čurlík a Šefčík 1999). Zdrojom vysokých obsahov As a Sb v pôdach študovanej oblasti je kombinácia rozptylu znečisťujúcich látok do prostredia z banskej činnosti v popročskom rudnom poli (výtoky z banských diel, zvetrávanie haldového materiálu, mechanický znos rudných minerálov do alúvia) a uvoľňovanie znečisťujúcich látok z deponovaných materiálov na odkaliskách. Fluvizeme v alúviu toku Olšava, ako aj pôdy v okolí starých banských diel predstavujú potenciálny zdroj mobilizovateľných foriem As a Sb, ktoré sa v procesoch zvetrávania a vymývania zrážkovou činnosťou dostávajú do povrchových a podzemných vôd s potenciálom vstupovať do živých organizmov.

7.1.6 Metodický postup realizovaných geologických prác pri prieskume

V zmysle projektu geologických prác boli na lokalite EZ Poproč – Petrova dolina geologické práce rozdelené na dve fázy.

- Fáza I.:**
- vytýčenie geologických objektov,
 - odvrtnutie hydrogeologických (zabudovaných) a nevystrojených vrto, geofyzikálne práce,
 - realizácia príslušnej časti vzorkovacích, analytických prác a terénnych meraní.
- Fáza II.:**
- realizácia kopaných sond a odber vzoriek zemín,
 - hydrodynamická a stopovacia skúška,
 - odber vzoriek podzemných a povrchových vôd, riečnych sedimentov,
 - realizácia príslušnej časti nadväzujúcich vzorkovacích, analytických prác a terénnych meraní zahŕňajúce aj režimové merania,
 - geodetické práce (zameranie geologických objektov).

VRTNÉ PRÁCE

Na základe projektu geologických prác a rekognoskácie terénu (jún 2014) boli na lokalite Poproč – Petrova dolina vytýčené a následne realizované vrtné práce (august 2014) v nasledovnom rozsahu: vystrojené monitorovacie vrty (40 bm – 6 ks) a prieskumné nevystrojené vrty (60 bm – 9 ks). Vrtne práce realizovala spoločnosť Geo, spol. s r.o. (Nitra). Vrty boli vrtané súpravou WIRTH B1 na podvozku Tatra 148 (s použitím štandardných postupov a materiálov – vrtné náradie, vrtné tyče, jadrovky, špirály, vrtné kladivá, pažnice, obr. 46). V prípade vystrojených vrtovej sa vrtalo na jadro, ktoré sa ukladalo do plastových vzorkovníc. Monitorovacie vrty boli po dovrtaní vystrojené betónovou pätkou a chráničkou s plastovým krytom. Nevystrojené vrty sa podobne vrtali na jadro, v prípade vrtovej lokalizovaných do odkaliskových materiálov sa v hlbších úrovniach vrtovej použilo vrtanie rotačné. Vzorky zemín z vrtovej na jednotlivé analýzy sa odoberali bezprostredne po dokumentácii vrtovej plastovým odberákom do PVC vriec.

KOPANÉ SONDY

Na účely definovania rozsahu kontaminácie pôdy a zemín v kontaktnej zóne predmetnej EZ boli na základe projektu geologických prác a rekognoskácie terénu (jún 2014) realizované kopané sondy na vopred vytýčených miestach v celej dĺžke alúvia Olšavy v Petrovej doline. Lokalizácia odberových miest je v prílohe A1, celkovo to bolo 40 kopaných sond v celkovej dĺžke výkopov 85 bm s označením POKS-1 až POKS-40. Sondy sa realizovali v závislosti od lokálnych podmienok profilu odkopom alebo pôdnym vrtákom (haldy flotačného kalu). Hĺbka odberu vzorky závisela od charakteru profilu (väčšinou v rozmedzí 1 – 2 m, max. 2,6 m). Po odkope, resp. návrtve boli vzorky zemín uskladnené v PVC vrieciach.



Obr. 46: Súprava WIRTH B1 pri realizácii vrtovej PONV-5 (areál bývalého banského závodu) a vrtovej PONV-9 v odkalisku v Petrovej doline

TERÉNNE SKÚŠKY A MERANIA

Na zistenie jednotlivých hydrodynamických charakteristík geologického prostredia boli realizované režimové merania, hydrodynamická a stopovacia skúška.

Organoleptické skúšky (farba, zápach, zákal) sa realizovali pri vybraných odberoch podzemných a povrchových vôd ako aj pri zeminách z kovaných sond. Meranie základných parametrov vôd sa realizovalo pri každom odbere povrchových a podzemných vôd. Merania sa vykonali na mieste odberu terénnymi prístrojmi (zn. WTW Multi350i), merané boli základné parametre vody – teplota, hodnota pH, elektrická vodivosť (EC), hodnota Eh, rozpustený O₂.

Terénne režimové skúšky a merania zahrňovali nasledovné merania:

- Meranie hladiny podzemnej vody vo vrtoch – novovybudované monitorovacie vrty (POHG-1 až POHG-6) a vrt POGW-3 (starší vrt) – meranie hladiny realizované 7x.
- Režimové merania parametrov vody v profile (pH, teplota, konduktivita) na miestach hydrometrovacích meraní povrchových tokov prístrojom zn. WTW Multi350i – merania v profile toku (25 miest, opakované merania 2x v celom profile Petrovej doliny až po sútok s Bodvou, na vybraných miestach meranie 5x počas realizácie projektu).
- Hydrometrovanie prietokov povrchových tokov v predmetnej oblasti – potok Olšava a jeho bočné prítoky. Meranie prietokov sa uskutočnilo pomocou hydrometrovacieho zariadenia zn. Valeport, Model 801 (Flat), EM Flow Meter vo vytýčených profiloch v Petrovej doline (potok Olšava) a pred sútokom Olšavy s Bodvou v obci Jasov. Merania sa uskutočnili v dvoch obdobiach: meranie č. 1 (24. 9. 2014) – 20 profilov a meranie č. 2 (22. 10. 2014) – 25 profilov.
- Meranie výdatnosti nádobou (30 meraní) – realizované na 3 vybraných miestach, výtok zo štôlne Anna, výtok zo štôlne Agnes, prítok zo štôlne Agnes do potoka Olšava.

VZORKOVACIE PRÁCE

Na základe projektu geologickej úlohy boli odoberané vzorky z jednotlivých médií životného prostredia. Druh, počet odobratých vzoriek a rozsah príslušných chemických analýz a laboratórnych stanovení sú detailne spracované v správe Auxt et al. (2015).

LABORATÓRNE PRÁCE

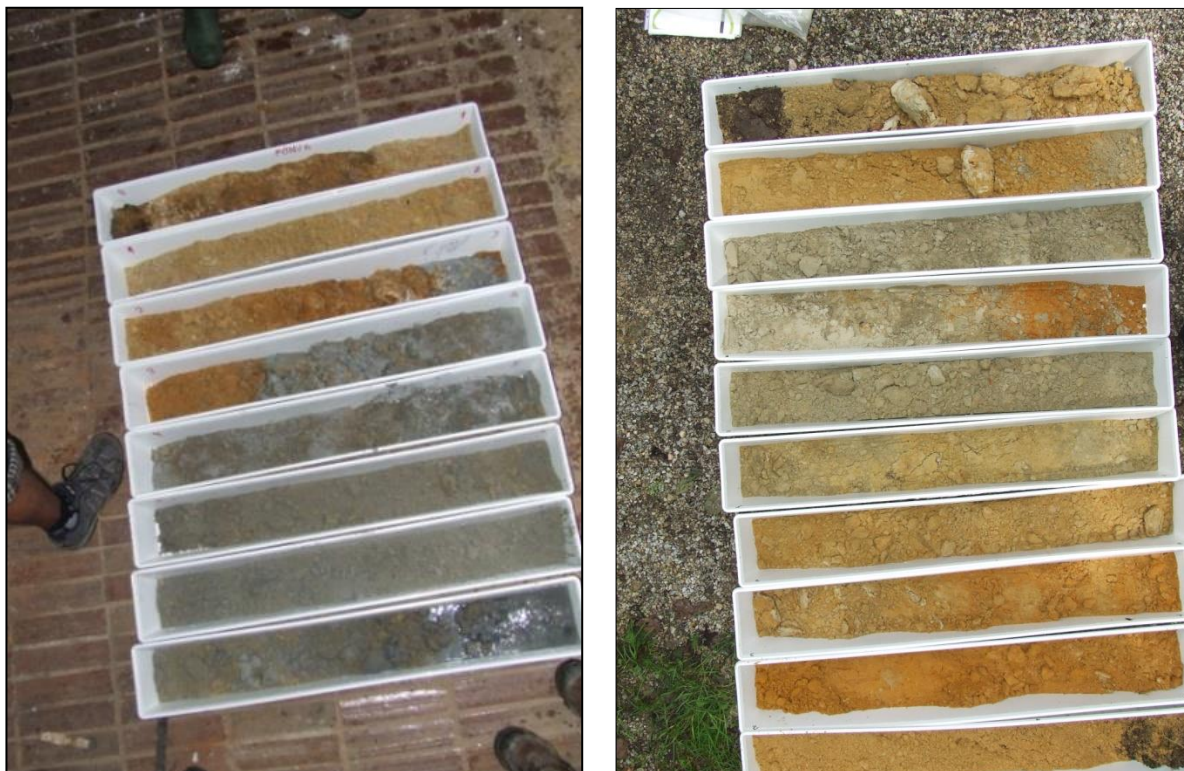
Chemické analýzy na jednotlivých odoberaných vzorkách sa realizovali v akreditovaných laboratóriách EL, spol. s r.o. Spišská Nová Ves (akreditované SNAS, Osvedčenie o súlade so Správnou laboratórnou praxou a v súčasnosti sú akreditované podľa normy ISO/IEC 17025, laboratóriá vyhovujú tejto medzinárodnej norme a analýzy vykonávajú v súlade s normou ISO 9001). Laboratórne stanovenia určujúce fyzikálne a popisné vlastnosti zemín boli realizované v laboratóriách firmy GEO Slovakia, s.r.o. (Košice) na vybraných vzorkách zemín z vrtoch.

ÚDAJE O PREPRAVE A SPÔSOBE NAKLADANIA S ODPADMI

Počas realizácie geologických prác (vrtné jadrá) vznikli odpady zaradené ako „17 05 03 Zemina a kamenivo obsahujúce nebezpečné látky – N“ v celkovom množstve 2 tony. Vrtne jadrá boli po zdokumentovaní, ovzorkovaní a vykonaní chemických analýz na základe kontroly objednávateľa a vystavenia písomného schválenia skartované. S uvedenými odpadmi sa nakladalo v zmysle platných legislatívnych predpisov.

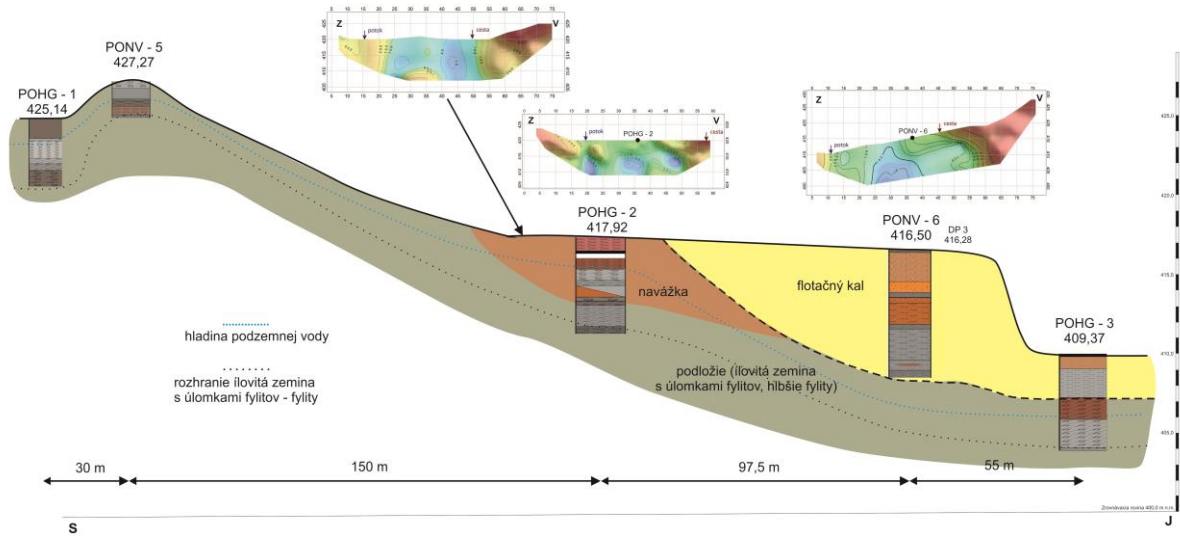
7.1.7 Výsledky riešenia geologickej úlohy prieskumu EZ Poproč

Za hlavné zdroje kontaminácie na lokalite Poproč môžeme na základe predchádzajúcich štúdií, ktoré boli v priebehu riešenia projektu potvrdené, zaradiť výtoky banských vôd zo štôlne Agnes, odkalisko a haldy flotačného kalu. Výtok zo štôlne Anna takisto vykazuje zvýšené obsahy potenciálne toxických prvkov, ale jeho výdatnosť je relatívne nízka, v suchých obdobiach je dokonca nulová. Za doposiaľ nedefinované zdroje kontaminácie možno považovať haldy flotačného kalu umiestnené v alúviu potoka Olšava mimo oficiálneho odkaliska. Jedna významná halda flotačného kalu sa nachádza v areáli bývalého závodu Rudné bane š.p. (Banská Bystrica) a je na nej postavená budova, v ktorej sídlila výroba pedálov (firma Slovpedál v.d., Poproč v likvidácii). Tento priestor spolu s príslušnými budovami je zaradený medzi pravdepodobné EZ podľa „Registra environmentálnych záťaží“. Uvedená halda flotačného kalu bola overená vrtmi PONV-6 a PONV-8 (obr. 47). Táto halda je umiestnená priamo na brehu potoka Olšava a pri vyšších stavoch vody prichádza k jej erózii a odnosu materiálu. Materiál sa následne hromadí v riečnych sedimentoch pod haldou a výrazne prispieva k ich kontaminácii.

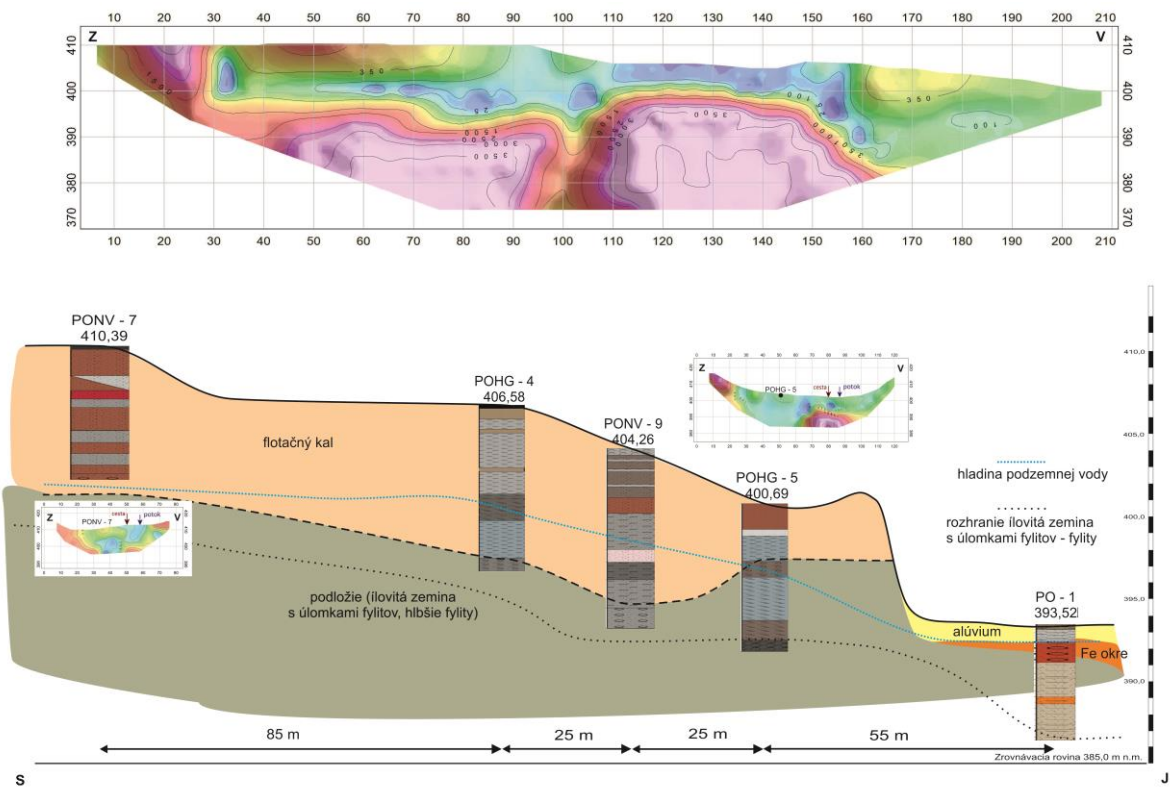


Obr. 47: Hmotná dokumentácia nevystrojeného vrtu PONV-6 (obrázok vľavo) a príslušná hmotná dokumentácia vrtu PONV-8 (obrázok vpravo). Vrty realizované do haldy odkaliskového kalu v alúviu potoka Olšava, na ktorej sú postavené budovy (Slovpedál, v.d.)

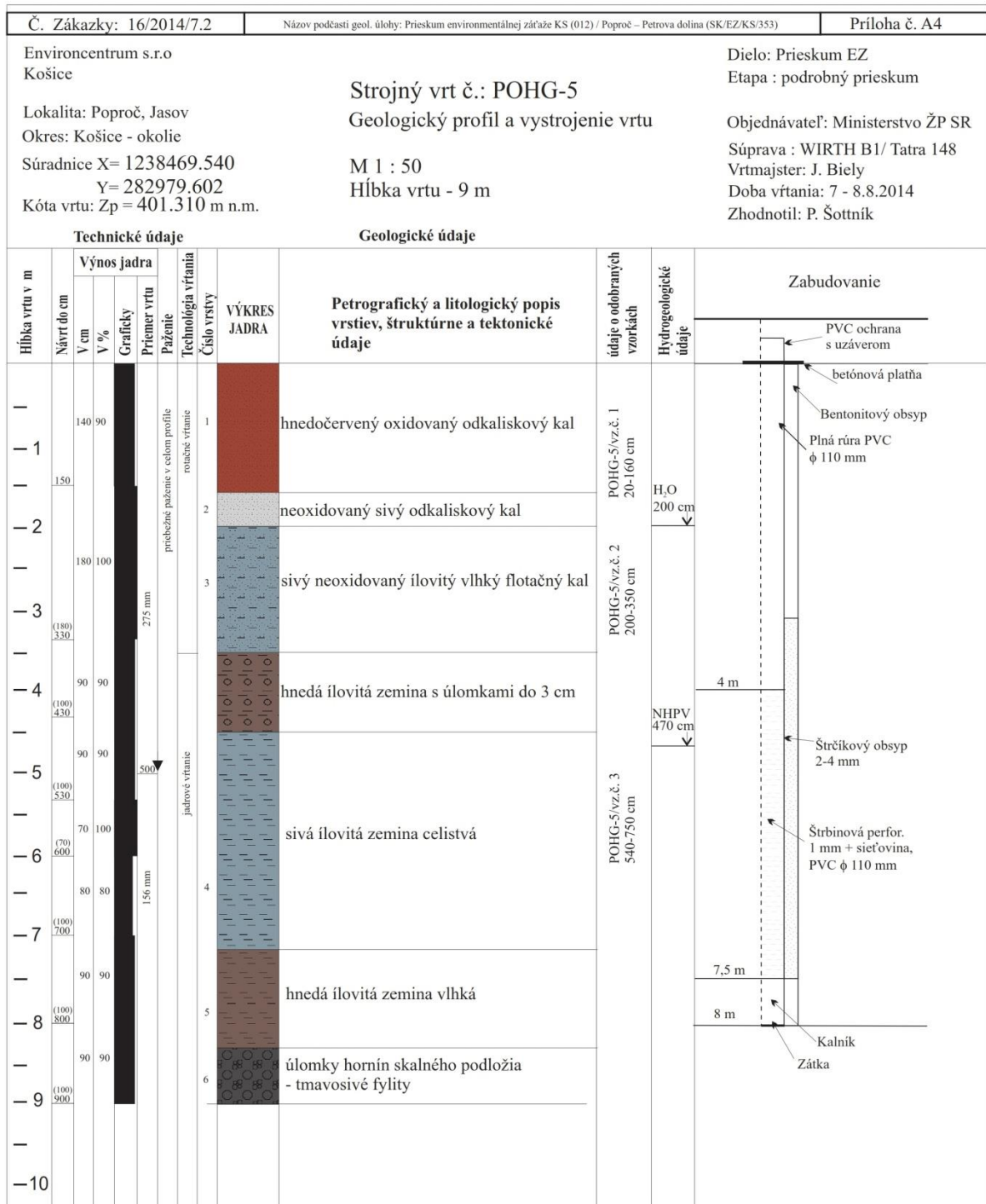
Ďalšia halda sa nachádza medzi areálom bývalého závodu Rudných baní a odkaliskom. Táto halda bola počas prác overená vrtom PONV-7. Táto halda už nie je tak výrazne erodovaná potokom, nakoľko tesne pred ňou potok prechádza na druhú stranu cesty. Schematické geologické rezy na obr. 48 a 49 reprezentujú zjednodušenú obrazovú interpretáciu geofyzikálnych prác v podobe geologických rezov, na obr. 50 je príklad technickej dokumentácie geologického profilu vrtu POHG-5.



Obr. 48: Geologický profil s vrtom PONV-6 v priestore budovy Sloppedálu, v. d.



Obr. 49: Geologický profil s vrtom PONV-7 medzi areálom Rudných baní a odkaliskom



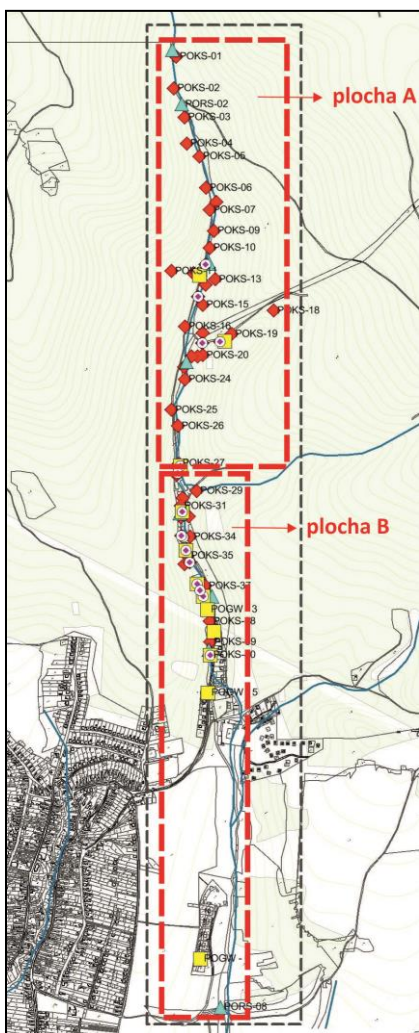
Obr. 50: Príklad dokumentácie vystrojeného monitorovacieho vrtu POHG-5, ktorý bol realizovaný v priestore odkaliska

7.1.8 Aktualizované poznatky o charaktere, rozsahu a šírení znečistenia

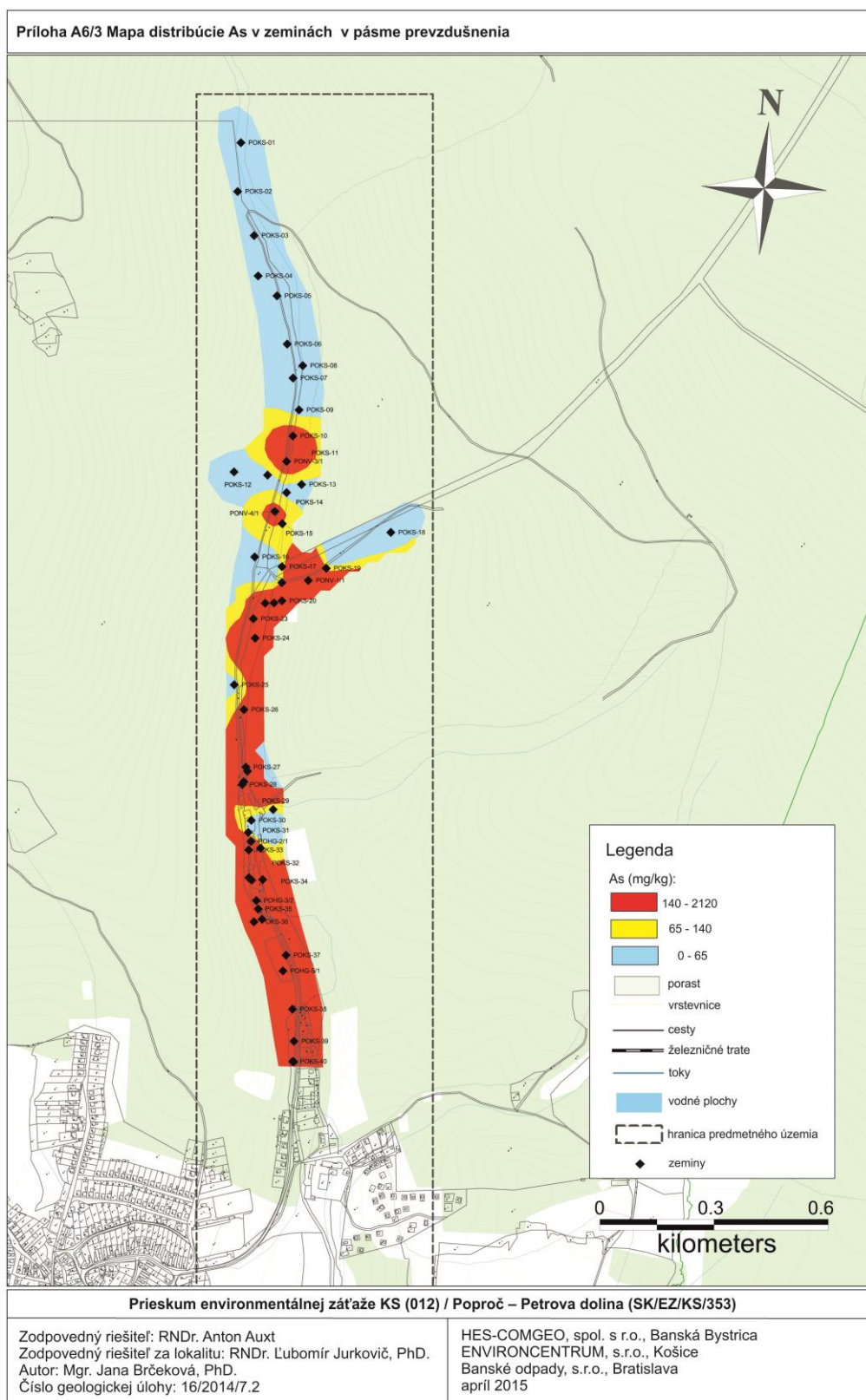
Problematika kontaminácie predmetnej lokality EZ Poproč – Petrova dolina je komplikovaná vzhľadom na charakter a plošný rozsah priestoru opusteného Sb-ložiska v Poproči. Situáciu významne ovplyvňuje deponovanie produktov spracovania ťažených rúd na odkaliskách, ako aj mimo pôvodne vymedzených priestorov a prítomnosť veľkého počtu banských hald a odvalov v severnej (vrchnej) časti územia vrátane viacerých výtokov banských vôd zo štôlní. Výsledky geologickej úlohy prieskumu EZ jednoznačne potvrdzujú charakter znečistenia jednotlivých zložiek životného prostredia na lokalite Poproč – Petrova dolina, ktoré má povahu kontaminácie pôd, zemín a vôd anorganickými látkami, pričom ako dominantné rizikové látky boli určené prvky As, Sb, Pb, ojedinele aj Zn a Cd (bodové zdroje znečistenia).

Rozsah kontaminácie na lokalite EZ bol identifikovaný na základe vyhodnotenia plošnej distribúcie sledovaných prvkov a látok v pôdach, zeminách a vodách, pričom výsledky rozdeľujú Petrovu dolinu na dve plošné územia s vysokými obsahmi As a Sb (menej Pb) v pôdach, zeminách a podzemných vodách (prekračujúcimi ID a IT hodnoty podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7.). Schematické mapy distribúcie najrizikovejších kontaminantov v pôdach a zeminách prekračujúcich ID a IT hodnoty sú na obr. 52 a 53.

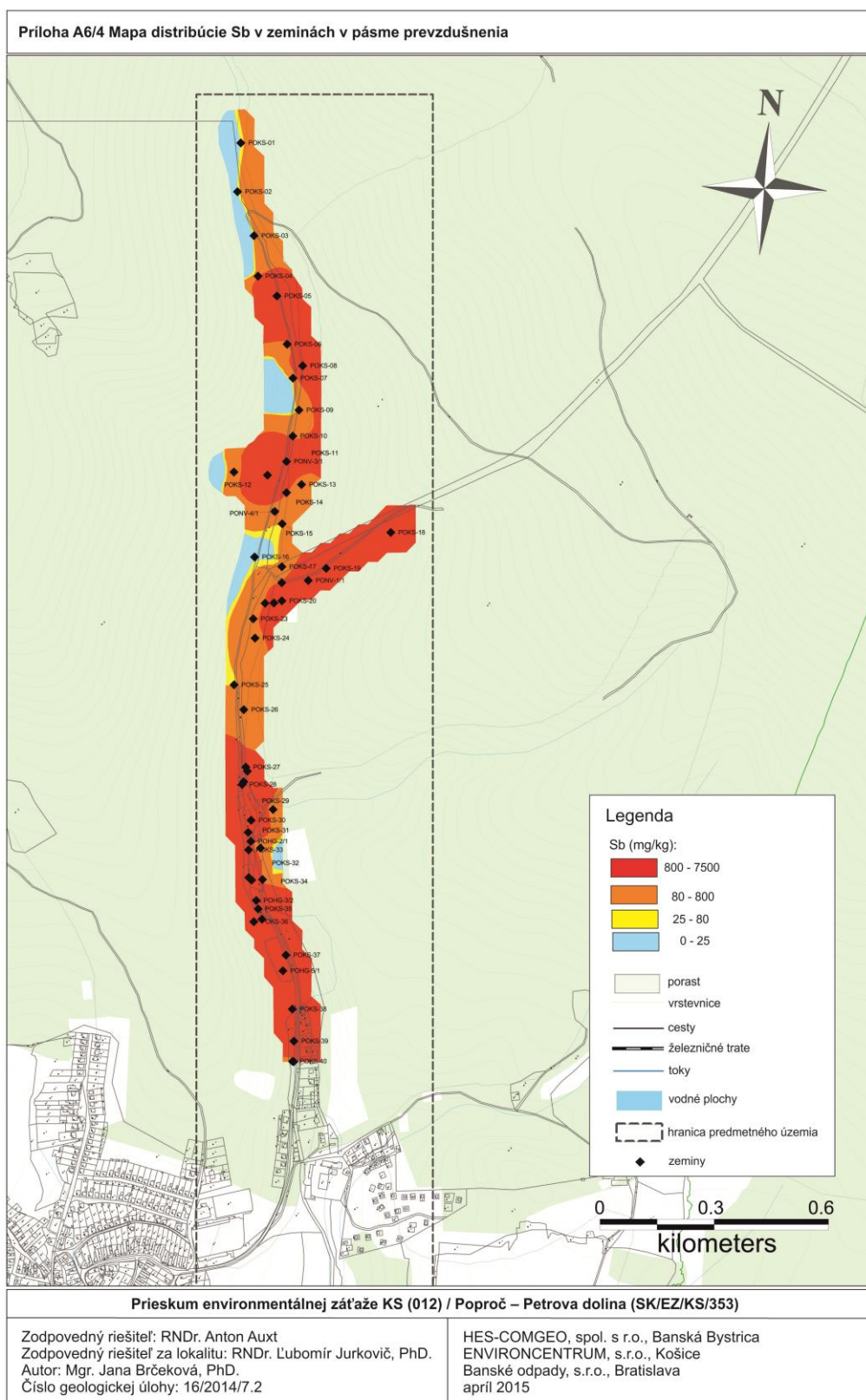
Plocha A „Agnes + haldy“ sa vyskytuje v severnej časti predmetného územia, zahŕňa štôlne Agnes a Anna so svojimi výtokmi banských vôd a veľký počet banských hald (haldové pole Finkel, Filip, Agnes – obr. 51) s variabilným zložením ťažobných odpadov. Tieto sú často uložené v priamom kontakte resp. dosahu drenujúceho potoka Olšava a jeho bočných prítokov, pričom pri zvetrávaní a mechanickom rozplavovaní haldových materiálov sa do povrchových vôd dostávajú znečisťujúce látky. Špecifickým problémom pre EZ Poproč sú banské vody zo štôlne Agnes, ktoré obsahujú zvýšené obsahy Fe vo forme pevných/koloidných fáz (Fe-oxyhydroxidy), ktoré predstavujú transportné médium pre kontaminanty (As, Sb) na veľké vzdialenosti v smere toku Olšavy v závislosti na aktuálnych klimatických podmienkach. Prejavy distribúcie Fe-oxyhydroxidov v alúviu Olšavy sú viditeľné až do obce Poproč a v prípade vysokých stavov vody sú tieto častice distribuované na väčšie vzdialenosti. Ďalším problémom vysokých obsahov Fe v banských vodách je všeobecne známy fakt tvorby a precipitácie Fe-okrov v blízkosti výtokov banských vôd z podzemia. Na rozhraní zmeny oxidačno-redukčných podmienok dochádza ku tvorbe Fe-okrov (obr. 54 a,b – január 2015), ktoré majú tendenciu v sebe akumulovať As a Sb (vzorky pôd/zemín z kopaných sond POKS-20, 21, 22) s obsahmi nad IT hodnoty smernice MŽP SR č.1/2015-7.



Obr. 51: Lokalizácia plôch A a B s rôznou genézou a zdrojmi kontaminácie životného prostredia v oblasti EZ Poproč – Petrova dolina



Obr. 52: Schematická mapa distribúcie arzénu v pôdach a zeminách v pásme prevzdušnenia prekračujúcich ID a IT hodnoty podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7.



Obr. 53: Schematická mapa distribúcie antimónu v pôdach a zeminách v pásme prevzdušnenia prekračujúcich ID a IT hodnoty podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7.



Obr. 54a: Precipitácia Fe okrov s obsahmi As a Sb nad IT hodnoty pod štôľňou Agnes



Obr. 54b: Prítok vody zo štôľne Agnes do potoka Olšava s Fe okrami (október 2014)

Druhú plošne rozsiahlu kontaminovanú plochu možno označiť ako plocha B – „odkalisko + haldy flotačného kalu“ (obr. 19). Ide o priestor opusteného areálu bývalého banského podniku Rudné bane š. p. (Banská Bystrica), kde sa nachádzajú odkalisko a haldy s flotačnými kalmi po spracovaní vyťaženej rudy na ložisku Poproč. V tomto priestore sa vyskytujú tiež obslužné budovy, ktoré boli po ukončení prevádzky bane a spracovania rudy využívané na iné priemyselné aktivity – v jednej z budov bola prevádzka firmy Slovpedal, v.d. (v likvidácii), ktorá je v súčasnosti opustená a lokalita je zaradená podľa registra EZ medzi pravdepodobné záťaž. Pre tento priestor plochy B sú problematické nevhodne uložené flotačné kaly v alúviu potoka Olšava. Podľa technickej dokumentácie (Kaličiaková et al. 1996) je v predmetnom priestore len 1 odkalisko (obr. 45), na ktorom boli realizované terénne úpravy po nelegálnej ťažbe „pieskov“ (správa Lunev 2007). Okrem odkaliska sa na tejto ploche B vyskytujú dve plošne a objemovo významné haldy flotačných kalov s vysokými obsahmi As, Sb, Pb, Zn (profily v správe Potičný 1990), ktoré sa nachádzajú priamo v alúviu potoka Olšava a priamo komunikujú s povrchovými vodami. Vzhľadom na charakter EZ Poproč práve nevhodné nakladanie s odpadmi po ťažbe a spracovaní Sb rúd predstavuje najväčšie ohrozenie zložiek životného prostredia v dolnej časti tejto lokality. Odkaliskové sedimenty a kaly sú deponované voľne v alúviu potoka Olšava (okrem odkaliska) a sú bez akéhokoľvek prekrytia voľne vystavené pôsobeniu zrážok a kolísaniu hladiny povrchových tokov, pričom podobne ako pri haldách dochádza k vyplavovaniu kontaminantov do okolia ako dôsledok mechanického a fyzikálno-chemického zvetrávania pevných fáz v zeminách odkalísk.

Rozsah a charakter znečistenia z aktuálneho prieskumu a výsledkov tejto geologickej úlohy podrobne udávajú mapy distribúcie vybraných kontaminantov na obr. 52 (As) a obr. 53 (Sb) a prehľadne sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách a prislúchajúcich interpretáciách.

ZNEČISTENIE PÔD A ZEMÍN V PÁSME PREVZDUŠNENIA

Za účelom hodnotenia plošnej kontaminácie v oblasti EZ Poproč – Petrova dolina bolo realizovaných 40 kopaných sond (tab. 20) v alúviu potoka Olšava, pričom do celkovej bilancie a hodnotenia rozsahu kontaminácie zemín sú zahrnuté aj zeminy z vrto, ktoré boli odobrané v pásme prevzdušnenia (tab. 21). Výsledky chemických analýz odrážajú charakter kontaminácie viazanej na prítomnosť ťažobných odpadov v alúviu Olšavy, ako

aj prirodzených procesov zvetrávania primárnej mineralizácie v priestore severnej časti Petrovej doliny. Analyzované boli vybrané kovy (Fe, Mn, Al, As, Sb, Zn, Cd, Pb) ako aj parametre $S_{tot.}$, $S_{sulf.}$ a TOC. Zo sledovaných parametrov vo väčšine vzoriek boli prekročené IT hodnoty, tak pre priemyselné zóny ako aj pre obytné zóny (toto sa týka len vzoriek POKS-39 a POKS-40) v prípade As a Sb, v prípade obsahov Pb boli v zeminách kopaných sond prekročené len ID hodnoty. Prekročenie hodnôt IT pre parameter Pb bolo zaznamenané len v 2 vzorkách (POHG-3/2 a PONV-6/1), ktoré reprezentujú odkaliskové sedimenty. V prípade vzorky POHG-3/2 sa jedná o špecifický problém, keďže vrt bol situovaný do priestoru, kde sú neriadene uložené odkaliskové kaly a v minulosti sa tu vyskytovala nelegálna skládka komunálneho odpadu. Na tomto mieste boli pri vrtných prácach identifikované pozostatky autobaterií a iného komunálneho odpadu, ktorý môže byť zdrojom zvýšených obsahov Pb v zeminách na tomto mieste. Čiastočne zvýšené obsahy v zeminách vo vrte POHG-3 boli stanovené aj pre parametre Zn a Cd (neprekračujú ID hodnoty), pričom práve asociácia Pb, Zn a Cd poukazuje na degradáciu starých batérií v komunálnych odpadoch na tomto mieste. Z pohľadu smernice MŽP SR č. 1/2015-7. možno konštatovať, že v predmetnom území sa vyskytujú znečistené zeminy nad úroveň intervenčného limitu v parametroch As a Sb.

Tab. 20: Obsah vybraných kovov ($mg.kg^{-1}$) vo vzorkách pôd a zemín z kopaných sond

		Pb	As	Sb	Zn	Cd
ID		250	65	25	1500	10
IT (priemysel)		800	140	80	5000	30
POKS-01	100-150 cm	10	10,05	10,84	36	< 0,3
POKS-02	100-150 cm	5	9,76	40,98	53	< 0,3
POKS-03	100-150 cm	14	9,18	26,23	55	< 0,3
POKS-04	150 cm	4	7,73	22,69	51	< 0,3
POKS-05	200 cm	306	3,16	8182,00	35	< 0,3
POKS-06	200 cm	16	6,14	32,44	73	< 0,3
POKS-07	0-120 cm	8	7,35	14,62	52	< 0,3
POKS-08	200 cm	118	5,18	2874,00	50	< 0,3
POKS-09	100-150 cm	15	21,36	49,78	85	< 0,3
POKS-10	100-180 cm	16	216,08	577,00	13	< 0,3
POKS-11	160 cm	18	23,20	200,71	62	< 0,3
POKS-12	200 cm	156	12,99	3971,00	16	0,6
POKS-13	120 cm	31	28,16	69,01	36	< 0,3
POKS-14	100-150 cm	60	29,57	853,00	68	< 0,3
POKS-15	150-180 cm	28	139,66	75,99	58	< 0,3
POKS-16	120 cm	8	24,16	21,81	74	< 0,3
POKS-17	50-60 cm	34	56,18	62,40	76	< 0,3
POKS-18	100-120 cm	137	7,29	3649,00	122	1,6
POKS-19	60-100 cm	92	27,69	1734,00	233	2,7
POKS-20	80-150 cm	174	628,86	963,00	296	1,2
POKS-21	100-150 cm	155	6,31	2827,00	70	0,4
POKS-22	80-100 cm	115	368,22	577,00	246	0,9
POKS-23	60-80 cm	198	147,92	615,00	88	0,4
POKS-24	80-100 cm	51	417,15	515,00	341	1,4

POKS-25	50-100 cm	24	19,24	32,41	66	< 0,3
POKS-26	50-150 cm	75	188,43	707,00	120	0,9
POKS-27	70-90 cm	145	215,76	953,00	112	0,4
POKS-28	80-100 cm	46	222,54	860,00	78	0,4
POKS-29	80-100 cm	49	53,98	305,00	86	0,4
POKS-30	90-110 cm	443	37,11	3133,00	226	1,4
POKS-31	120-200 cm	442	32,17	4943,00	128	2,5
POKS-32	60-80 cm	82	145,86	255,00	227	0,5
POKS-33	100-180 cm	177	620,00	1816,00	75	< 0,3
POKS-34	0-200 cm	15	65,85	57,18	35	< 0,3
POKS-35	120-200 cm	503	2120,00	2817,00	15	< 0,3
POKS-36	100-150 cm	36	79,69	93,09	79	0,3
POKS-37	50-200 cm	391	1040,00	3431,00	123	2,3
POKS-38	0-50 cm	273	700,00	2256,00	43	0,4
POKS-39	0-65 cm	267	760,00	2440,00	64	0,7
POKS-40	50-260 cm	56	269,94	251,95	109	0,4

Tab. 21: Obsah vybraných kovov (mg.kg⁻¹) vo vzorkách zemín z vrto v pásme prevzdušnenia

		Pb	As	Sb	Zn	Cd
ID		250	65	25	1500	10
IT (priemysel)		800	140	80	5000	30
POHG-1/1	0-170	360	375,28	1553,00	223	1,8
POHG-2/1	150-270	52	214,09	474,00	207	0,4
POHG-3/2	90-270	957	2040,00	5369,00	942	7,1
POHG-5/1	20-160	388	830,00	2485,00	106	1,1
POHG-6/2	120-320	157	635,67	1317,00	88	< 0,3
PONV-1/1	0-40	158	1330,00	2302,00	459	1,7
PONV-2/1	0-200	59	100,00	877,00	406	0,8
PONV-3/1	100-200	77	297,16	2696,00	39	0,4
PONV-4/1	30-145	107	218,53	250,10	36	< 0,3
PONV-5/1	0-40	247	1380,00	4282,00	403	1,1
PONV-6/1	15-280	831	1390,00	3342,00	139	0,3
PONV-7/1	50-300	331	1060,00	1378,00	47	< 0,3
PONV-8/1	100-300	378	880,00	5188,00	26	< 0,3

ZNEČISTENIE ZEMÍN Z VRTOV (PÁSMO PREVZDUŠNENIA A PÁSMO NASÝTENIA)

V nasledujúcej tab. 22 sú uvedené hodnoty obsahov vybraných parametrov pre zeminy v celom profile jednotlivých realizovaných vrto, ktoré zahŕňajú zónu prevzdušnenia a zónu nasýtenia. Situácia pre zeminy v profiloch pre jednotlivé vrty je obdobná ako v prípade kopaných sond a zemín v pásme prevzdušnenia. Chemické analýzy potvrdzujú zistenia z geologických prác realizovaných v minulosti (Chovan et al. 2010, Klimko et al. 2011) a odrážajú kvalitu deponovaných odkaliskových sedimentov a kalov, ktorá je typická pre lokality EZ v priestoroch opustených Sb ložísk. Dominantnou znečisťujúcou

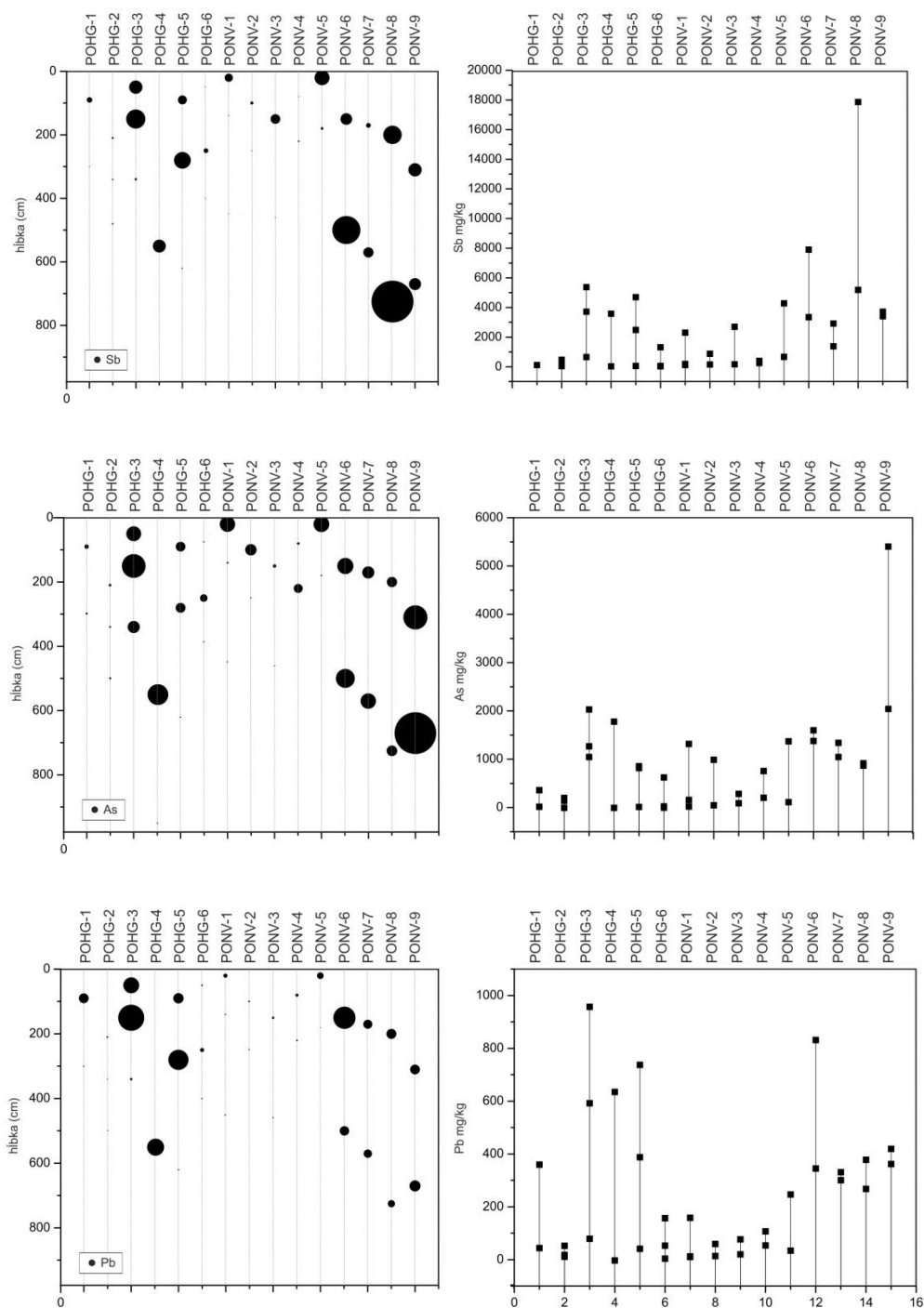
látkou je antimón – vo väčšine vzoriek boli prekročené IT hodnoty, v prípade As boli prekročené IT a ID hodnoty (len 8 vzoriek zemín nedosahovalo ID hodnoty pre As), v prípade obsahov Pb boli v zeminách vrtov prekročené len ID hodnoty, prekročenie IT hodnôt pre parameter Pb je komentované pri hodnotení znečistenia pôd a zemín v pásme prevzdušnenia.

Tab. 22: Obsah vybraných kovov ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) vo vzorkách zemín z monitorovacích a nevystrojených vrtov

		Pb	As	Sb	Zn	Cd
ID		250	65	25	1500	10
IT (priemysel)		800	140	80	5000	30
POHG-1/1	0-170	360	375,28	1553,0	223	1,8
POHG-1/2	170-400	44	33,24	117,0	79	< 0,3
POHG-2/1	150-270	52	214,09	474,0	207	0,4
POHG-2/2	270-420	18	154,80	127,6	92	< 0,3
POHG-2/3	420-530	11	10,34	42,5	64	< 0,3
POHG-3/1	15-90	592	1280,00	3716,0	99	3,5
POHG-3/2	90-270	957	2040,00	5369,0	942	7,1
POHG-3/3	270-410	79	1060,00	656,0	530	0,3
POHG-4/1	500-600	635	1790,00	3580,0	166	2,5
POHG-4/2	900-1000	<3	9,92	25,7	44	< 0,3
POHG-5/1	20-160	388	830,00	2485,0	106	1,1
POHG-5/2	200-350	737	870,00	4701,0	488	6,1
POHG-5/3	540-750	41	27,01	55,9	128	< 0,3
POHG-6/1	0-100	53	38,03	33,1	223	< 0,3
POHG-6/2	120-320	157	635,67	1317,0	88	< 0,3
POHG-6/3	320-480	4	11,94	61,8	43	< 0,3
PONV-1/1	0-40	158	1330,00	2302,0	459	1,7
PONV-1/2	40-245	12	174,05	186,3	155	< 0,3
PONV-1/3	400-500	10	37,29	113,8	91	< 0,3
PONV-2/1	0-200	59	1000,00	877,0	406	0,8
PONV-2/2	200-300	14	61,38	156,6	152	< 0,3
PONV-3/1	100-200	77	297,16	2696,0	39	0,4
PONV-3/2	400-530	20	102,54	165,2	61	< 0,3
PONV-4/1	30-145	107	218,53	250,1	36	< 0,3
PONV-4/2	145-335	54	769,95	404,0	35	< 0,3
PONV-5/1	0-40	247	1380,00	4282,0	403	1,1
PONV-5/2	160-200	34	128,01	673,0	271	2,1
PONV-6/1	15-280	831	1390,00	3342,0	139	0,3
PONV-6/2	330-700	345	1610,00	7899,0	1023	5,8
PONV-7/1	50-300	331	1060,00	1378,0	47	< 0,3
PONV-7/2	450-700	301	1350,00	2917,0	11	< 0,3
PONV-8/1	100-300	378	880,00	5188,0	26	< 0,3
PONV-8/2	650-800	268	930,00	17862,0	84	1,7
PONV-9/1	220-400	362	2050,00	3711,0	120	1,8
PONV-9/2	640-700	419	5400,00	3405,0	70	1

Z tab. 22 vyplýva dôležitá skutočnosť, že zeminy odoberané z vrtov z väčších hĺbok – na úrovni prechodu ku materským horninám (hlavne fylity), majú výrazne odlišné hodnoty sledovaných parametrov, najmä v prípade rizikových prvkov (As, Sb, Pb, Zn). Tieto polohy potom reprezentujú prirodzené pozad'ové koncentrácie (napr. POHG-2/3 420 –

530 cm, POHG-4/2 900 – 1000 cm). Distribúcia hodnôt najrizikovejších kontaminantov (Sb, As, Pb) v profiloch monitorovacích vrtov je graficky znázornená na obr. 55.



Obr. 55: Distribúcia hlavných rizikových prvkov v zeminách v profiloch realizovaných vrtov

Na základe rekognoskácie terénu a organoleptických skúšok boli realizované chemické analýzy pre ukazovatele organického znečistenia pre zeminy vo vybraných vrtov PONV-1, PONV-3, PONV-6, PONV-9 a v monitorovacích vrtov POHG-2 (budovy firmy Slopedál, v.d.) a POHG-6. Výsledky všetkých ukazovateľov (BTEX, C₁₀-C₄₀, PAU, NELiC) boli pod úroveň indikačného limitu podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7, v prevažnej

väčšine stanovení aj pod detekčný limit príslušnej analytickej metódy, s výnimkou vzorky zeminy z vrtu POHG-2 (2,7 – 4,2 m), kde bola stanovená hodnota $NEL_{i\check{c}} = 48 \text{ mg.kg}^{-1}$ suš., ktorá potvrdzuje výsledky organoleptických skúšok na prítomnosť organických látok, s ktorými sa narábalo v prevádzke Slovpedal v.d. (v likvidácii).

Vybrané vzorky materiálu pevných substrátov z vrtných jadier boli použité na stanovenie vylúhovateľnosti vybraných prvkov vo vode. Výsledky získané zo stanovenia koncentrácií vybraných parametrov vo vodných výluhoch z vrto realizovaných na lokalite EZ Poproč (tab. 23) boli porovnané s normami podľa vyhlášky MŽP SR č. 310/2013 z 18. septembra 2013, ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o odpadoch. Po porovnaní s limitnými hodnotami je zrejmé, že z pohľadu vylúhovateľnosti ani jedna vzorka nezodpovedá limitom pre inertný odpad a ani pre nie nebezpečný odpad. Podľa stanovených vysokých obsahov Sb vo vodných výluhoch iba vzorka PONV-1/2 zodpovedá kritériám ukladania odpadu na skládku nebezpečného odpadu. Všetky ostatné vzorky dokonca prekračujú limity pre skládkovanie na skládke nebezpečného odpadu z pohľadu vysokého obsahu antimónu (v prípade vzorky PONV-6/1 aj As) vo vodnom výluhu. V prípade vzorky PONV-6/1 ide o 10-násobné prekročenie limitu pre skládky nebezpečného odpadu pre parameter As a pre Sb až 87-násobné prekročenie kritéria. Limitom pre inertný odpad zodpovedajú koncentrácie Al a síranov vo všetkých vzorkách.

Tab. 23: Stanovené hodnoty parametrov vo vodných výluhoch vzoriek zemín vrto (mg.l⁻¹)

označenie	pH	Al	As	Cd	Pb	Sb	Zn	SO ₄	RL
POHG-1/2	5,5	1,70	0,21	0,002	<0,01	2,07	0,041	29	
POHG-2/2	6,4	0,77	0,43	<0,002	<0,01	0,56	0,011	9	
POHG-5/2	5,4	0,29	0,03	<0,002	0,09	24,00	0,073	63	
POHG-6/2	7,3	0,17	0,64	<0,002	<0,01	0,99	0,027	11	
PONV-1/2	7,0	0,15	0,19	<0,002	<0,01	0,20	0,022	<5	
PONV-6/1	5,4	0,14	24,25	<0,002	0,05	43,50	0,128	7	
PONV-9/1	4,7	0,14	0,13	0,013	<0,01	2,13	1,288	70	190
SKIO	6 – 12	2	0,05	0,004	0,05	0,006	0,4	100	400
SKNNO	5,5 – 13	50	0,2	0,1	1	0,07	5	2000	6000
SKNO	4 – 13,5		2,5	0,5	5	0,5	20	5000	10000

Z pohľadu smernice MŽP SR č. 1/2015-7. možno konštatovať, že v skúmanom území sa vyskytujú znečistené pôdy a zeminy v pásme prevzdušnenia a zeminy v pásme nasýtenia nad úroveň intervenčného limitu v parametroch As a Sb, v prípade parametru Pb nad úroveň indikačného limitu.

ZNEČISTENIE PODZEMNÝCH VÔD

Počas realizácie geologických prác sa vykonalo vzorkovanie vybudovaných hydrogeologických vrto (POHG-1 až 6), staršieho vrtu POGW-3 (pôvodné označenie PO-1, Chovan et al. 2010), výtokov zo štôlni Agnes (POGW-1) a Anna (POGW-2), vybraných domových studní na zastavanom území obce Poproč v tesnej blízkosti odkaliska č. 3 (POGW-4 a POGW-5, a jednej domovej studne (POGW-6), lokalizovanej na južnom konci obce Poproč v smere toku Olšavy pri bani Rúfus. Vzorky boli odobrané v dvoch termínoch: odber č. 1 – 25. 9. 2014 a odber č. 2. – 21. 10. 2014. Kompletne výsledky chemických analýz podzemných vôd sú záverečnej správe Auxt et al. (2015).

Tab. 24: Obsahy vybraných anorganických znečisťujúcich látok vo vzorkách podzemných vôd z geologických objektov (vrty, výtoky zo štôlní)

	Fe (mg/l)		SO ₄ ²⁻ (mg/l)	As (µg/l)		Sb (µg/l)	
	25.9.2014	21.10.2014	25.9.2014	25.9.2014	21.10.2014	25.9.2014	21.10.2014
ID				50		25	
IT				100		50	
POHG-1 gw	12,66	6,42	61,7	195	115	1212	83
POHG-2 gw	24,56	3,98	64,8	228	1458	193	98
POHG-3 gw	48,91	212,77		3	7250	7176	1010
POHG-4 gw	3,44	9,84		63	497	118	369
POHG-5 gw	65,97	24,19	426,5	31	4355	492	355
POHG-6 gw	8,13	6,46	59,4	123	778	260	363
POGW-1	29,21	31,25	192,1	14	2053	71	369
POGW-2	1,34	0,06		<1	2	1056	746
POGW-3	19,61	10,77		125	2173	957	1028

	Zn (µg/l)		Cd (µg/l)		Pb (µg/l)	
	25.9.2014	21.10.2014	25.9.2014	21.10.2014	25.9.2014	21.10.2014
ID	1500		5		100	
IT	5000		20		200	
POHG-1 gw	71	36	<2	<2	70	20
POHG-2 gw	96	14	3	<2	40	<10
POHG-3 gw	2648	12099	10	36	2120	7810
POHG-4 gw	37	86	<2	<2	30	80
POHG-5 gw	1864	1237	107	23	190	50
POHG-6 gw	36	16	<2	<2	<10	<10
POGW-1	815	798	<2	<2	10	<10
POGW-2	<5	<5	<2	<2	<10	<10
POGW-3	190	178	<2	<2	20	<10

Získané výsledky laboratórnych analýz podzemných vôd (tab. 24 a 25) sú v súlade so zisteniami predchádzajúcich geologických prác v oblasti (najmä Chovan et al. 2010, Fláková et al. 2009). Znečistenie podzemných vôd je viazané na podzemné vody vo vrtoch situovaných do priestoru odkalísk (POHG-2 až POHG-5, POGW-3) a v areáli bývalého banského podniku (POHG-1), ale aj vo vrte POHG-6, ktorý je už v zastavanej časti obce Poproč. Významne kontaminované sú aj vody vytekajúce zo štôlní Agnes (POGW-1) a Anna (POGW-2). Podzemné vody zo studní v intraviláne obce Poproč (POGW-4 až POGW-6) nemajú zvýšené koncentrácie sledovaných rizikových parametrov, s výnimkou studne v dome č. 33, kde bola stanovená extrémna hodnota pre parameter Zn (5277 µg.l⁻¹). V tomto prípade sa však jedná pravdepodobne o výsledok procesu obohatenia vody o Zn z korózie vstrojenia a prekrytia studne, ktorá je dlhodobo nevyužívaná a tento obsah Zn bol vylúčený z výpočtov rizík v AR. Výsledky laboratórnych analýz vzoriek podzemných vôd rozdeľujú anorganické kontaminanty v podzemných vodách na dve skupiny:

- ⇒ antimón, arzén,
- ⇒ zinok, kadmium, olovo.

Stanovené koncentrácie rizikových parametrov prekračujú IT hodnoty vo všetkých vzorkách podzemných vôd z vrtoch situovaných v areáli banského závodu a odkalísk, ako aj vo vodách zo štôlní. V prípade parametra As a Sb sa vo viacerých odberoch jedná o viac ako 10-násobné prekročenie intervenčnej úrovne, najmä v podzemných vodách vo vrtoch v odkalisku ($As_{max} = 4355 \mu\text{g.l}^{-1}$ vo vrte POHG-5) a haldách s flotačnými kalmi ($Sb_{max} = 7176 \mu\text{g.l}^{-1}$ vo vrte POHG-3). Špecifický problém pre interpretáciu a celkové hodnotenie situácie predstavujú extrémne zvýšené obsahy Zn a Pb (Cd prekračuje tiež IT hodnotu) vo vodách vrtu POHG-3 (prekračujúce IT úroveň), ktorý je situovaný v halde flotačného kalu, na ktorom bola neriadená skládka odpadu. Situácia už bola komentovaná aj pre zeminy, kde sú zvýšené obsahy Zn, Pb a Cd v tomto vrte.

Podzemná voda je znečistená anorganickými kontaminantami (As, Sb) v celom úseku Petrovej doliny, kde boli odoberané podzemné vody viazané na deponované haldy odkaliskového kalu a samotné odkalisko. Prekročenie IT hodnôt pre As a Sb bolo stanovené aj v podzemnej vode vo vrte POHG-6, ktorý je situovaný už v intraviláne obce oproti domovej zástavbe v alúviu potoka Olšava. Kontaminácia podzemnej vody v tomto vrte je viazaná na povahu kolektora, ktorý v hĺbke 1,2 – 3,2 m obsahuje antropogénne navážky s Fe-okrami a prímiesou odkaliskových kalov, čomu zodpovedajú aj vysoké obsahy As ($635,67 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Sb (1317 mg.kg^{-1}). Hladina podzemnej vody v tomto vrte je ~ 2,5 m, podzemná voda sa tak priamo kontaminuje v tejto časti kolektora.

Smernica MŽP SR č. 1/2015-7. neurčuje IT a ID hodnoty pre Fe a sírany (SO_4^{2-}) v podzemných vodách, pričom pre banské lokality práve parametre Fe a SO_4^{2-} predstavujú dôležité ukazovatele celkovej kontaminácie podzemných vôd. V prípade podzemných vôd v predmetnej lokalite boli rádovo 100- až 1000-násobne prekročené MH pre Fe (0,2 mg/l) a jednorázovo aj MH pre sírany (250 mg/l) podľa prílohy č.1 NV č. 496/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu.

Pozitívne výsledky pre podzemné vody boli stanovené vo vzorkách zo studní. Napriek tomu, že sú lokalizované v tej istej časti alúvia Olšavy ako vrt POHG-6, sledované parametre (tab. 25) neprekračujú ID úroveň podľa smernice č.1/2015-7, s výnimkou studne v dome č. 33 – prekročená IT hodnota pre Zn. Studne sú situované cca 20 m východne od umelo upraveného alúvia s navážkami materiálov rôznej kvality (kontaminovaný vrt POHG-6) a kvalita podzemných vôd v týchto studniach nie je ovplyvnená antropogénnymi navážkami. Stanovené koncentrácie jednotlivých parametrov vo vodách studní (pH, EC, As, Sb, Pb, Zn, Cd, Fe, SO_4^{2-}) boli porovnané s najvyššími medznými hodnotami (NMH) a medznými hodnotami (MH) ukazovateľov kvality pitnej vody podľa prílohy č. 1 nariadenia vlády č. 496/2010 Z. z. . Z tohto porovnania vyplýva, že sú prekročené NMH pre As a Sb (pri každom parametri v jednom prípade) a MH pre ukazovateľ Fe vo všetkých vzorkovaných studniach. V prípade podzemnej vody vo vzorke POGW-6 (domová studňa v blízkosti bane Rúfus) sa jedná dokonca o cca 40-násobné prekročenie MH pre Fe. Obsahy ďalších rizikových parametrov (Cd, Pb) boli pod medzou stanoviteľnosti. Na základe tohto hodnotenia možno konštatovať, že vody v sledovaných studniach nevyhovujú svojou kvalitou požiadavkám pre pitné vody. V prípade porovnania nameraných hodnôt s medznými hodnotami sledovaných parametrov podľa prílohy č. 2, časť B. NV č. 269/2010 Z. z. o povrchových vodách určených na závlahy, tieto vody spĺňajú parametre pre použitie ako závlahové vody.

Tab. 25: Obsahy vybraných anorganických znečisťujúcich látok vo vzorkách podzemných vôd z domových studní

	Fe (mg/l)		As (µg/l)		Sb (µg/l)		Zn (µg/l)	
	25.9.2014	21.10.2014	25.9.2014	21.10.2014	25.9.2014	21.10.2014	25.9.2014	21.10.2014
POGW-4A	0,10	0,71	1	<1	4	2	14	5277
POGW-5	0,07	0,30	4	<1	25	1	< 5	68
POGW-6	0,44	8,78	<1	21	<1	<1	27	33

ZNEČISTENIE POVRCHOVÝCH VÔD

Kvalita povrchových vôd EZ Poproč – Petrová dolina je hodnotená na základe chemických analýz odobratých vzoriek vôd potoka Olšava a toku Bodva (pod a nad sútokom s Olšavou), ktoré sa realizovali v dvoch odberoch: odber č. 1 – 7. 8. 2014 (10 vzoriek), odber č. 2 – 21. 10. 2014 (10 vzoriek). Celkovo sa vzorky povrchových vôd odoberali v profile toku Olšava na 8 miestach a z toku Bodva na 2 miestach.

Rozsah chemických analýz bol stanovený projektom geologickej úlohy a zahŕňal základné ukazovatele kvality povrchovej vody a anorganické látky (As, Sb, Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Cr, Ni, V, Mo, Ba, Fe, Al, Mn, Hg, NH₄⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, CHSK_{Cr}), antropogénne znečisťujúce organické látky (NEL-IR, C₁₀-C₄₀, PAU), stanovenie ekotoxicity a mikrobiálneho osídlenia na vybraných vzorkách. Stanovené obsahy vybraných ukazovateľov sú v tab. 26.

Tab. 26: Obsahy vybraných anorganických znečisťujúcich látok v povrchových vodách

vzorka	As_1	As_2	Sb_1	Sb_2	Zn_1	Zn_2	Cd_1	Cd_2	Fe_1	Fe_2
POPV -1	2	3	< DL	< DL	12	5	< DL	< DL	0,21	0,21
POPV -2	< DL*	2	154	133	16	< DL	< DL	< DL	0,18	0,08
POPV -3	< DL	3	119	199	12	< DL	< DL	< DL	0,15	0,18
POPV -5	17	51	144	275	809	48	3	< DL	22,85	0,58
POPV -4	46	10	313	306	130	55	< DL	< DL	2,76	0,25
POPV -6	23	100	278	369	75	58	< DL	< DL	1,09	0,79
POPV -7	42	93	285	261	51	49	< DL	< DL	0,84	0,58
POPV -8	14	57	201	173	19	18	< DL	< DL	1,41	1,63
POPV -9	2	2	5	5	6	7	< DL	< DL	0,45	0,63
POPV -10	3	3	9	8	13	6	< DL	< DL	0,42	0,66
MH (NV 269/2010)	50 µg.l ⁻¹		25 µg.l ⁻¹		1000 µg.l ⁻¹		5 µg.l ⁻¹		2 mg.l ⁻¹	

* <DL – hodnota pod detekčný limit

POPV -1	potok Olšava, nad haldovým poľom Finkel
POPV -2	potok Olšava, pod haldovým poľom Finkel
POPV -3	potok Olšava, oproti vodojemu a štólne Anna
POPV -4	potok Olšava, pod okrovým poľom pod Agnes
POPV -5	povrchová voda z prítoku zo štólne Agnes, pred sútokom s Olšavou
POPV -6	potok Olšava, cca 10-15 m pod betónovým profilom v smere toku, napravo od budovy "pedálu"
POPV -7	potok Olšava, oproti posledným domom obce pod odkaliskom
POPV -8	potok Olšava, pod baňou Rúfus, cca 10 m nad brodom cez potok
POPV -9	tok Bodva, Jasov, nad sútokom s potokom Olšava, pri mostíku cez Bodvu
POPV -10	tok Bodva, Jasov, cca 300 m pod sútokom s Olšavou, pravá strana reg. koryta, oproti Jasovskej

Vzhľadom na charakter EZ je kvalita povrchových vôd hodnotená na základe porovnania stanovených hodnôt jednotlivých parametrov s medznými hodnotami prílohy č. 2 NV SR č. 269/2010 Z. z., časť B (povrchové vody určené na závlahy). Problémom pri hodnotení

kvality povrchových vôd je absencia MH pre Sb ako najdôležitejšej rizikovej látky v oblasti EZ Poproč vo všetkých prílohách NV SR č. 269/2010, s výnimkou prílohy č. 2, časť A, kde sú určené kvalitatívne ukazovatele (OH, MH) povrchovej vody určenej na odber pre pitnú vodu. Z chemických analýz opakovaných odberov povrchových vôd vyplýva, že v zmysle NV SR č. 269/2010 Z. z. povrchové vody Petrovej doliny možno pokladať za znečistené, keďže prekračujú limitné hodnoty v parametroch As, Sb a Fe.

Súčasná situácia znečistenia povrchových vôd najlepšie dokumentuje hlavné ohniská znečistenia v Petrovej doline, najmä v prípade parametra Sb. Z tab. 26 je zrejmé, že povrchové vody sú kontaminované antimónom v celom profile predmetného územia, pričom významnú dotáciu Sb predstavuje prítok vody zo štôlne Agnes (POPV-4) a potom je markantný nárast koncentrácie Sb a As v oblasti odkaliska a hald flotačného kalu (POPV-6 a POPV-7) ako dôsledok prestupu drenážnych vôd do povrchového toku Olšava. Uvedená skutočnosť identifikuje najdôležitejšie miesta EZ, kde je potrebné vykonať navrhované sanačné opatrenia (štúdia uskutočniteľnosti, príloha F – Auxt et al. 2015), na zamedzenie prestupu As a Sb do povrchových vôd Olšavy.

ZNEČISTENIE RIEČNYCH SEDIMENTOV

Obsahy prvkov v riečnych sedimentoch odobraných počas prieskumu EZ Poproč vykazovali zvýšené obsahy iba v prípade As a Sb (tab. 27). Pri ostatných stanovovaných parametroch neprišlo k prekročeniu ID ani IT hodnôt pre zeminy podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Pri obsahoch As bola prekročená IT hodnota pre priemyselné zóny v 50 % vzoriek. Ide o vzorky odobrané v priestore od miesta vtekania vody zo štôlne Agnes do potoka Olšava (PORS-4) po odber pod baňou Rúfus (PORS-8). Pri obsahu Sb boli prekročené IT hodnoty v 7 vzorkách, v jednej bola prekročená ID hodnota. Prekročenie IT hodnoty bolo zaznamenané už pri vzorkách odobraných pri starých haldách (Finkel, Filip-Jakub) v priestore severne nad štôľňou Agnes (POSR-2) a kontaminácia bolo zaznamenaná až po baňu Rúfus. Môžeme teda konštatovať, že riečne sedimenty sú výrazne kontaminované antimónom vplyvom ťažobných odpadov uložených po stranách potoka Olšava. Dôležitým zdrojom kontaminácie potoka Olšava je výtok zo štôlne Agnes, ktorý prináša do potoka veľké množstvo kontaminantov viazaných na oxyhydroxidy Fe, ktoré následne sedimentujú do riečnych sedimentov. Ďalším významným zdrojom kontaminácie potoka Olšava sú haldy flotačných kalov, ktoré sú neriadene umiestnené v alúviu potoka a sú ním výrazne erodované. Následne prichádza k ukladaniu týchto flotačných kalov do riečnych sedimentov (PORS-5). Ku kontaminácii riečnych sedimentov prispieva aj výtok z drenáže odkaliska, pred ktorým sa tvorí jazierko vyvráždovaných oxyhydroxidov Fe. Pri významnejších zrážkach zrejme prichádza ku splavovaniu týchto okrov do potoka a ich následnej sedimentácii do riečnych sedimentov. Z dôvodu veľmi malej veľkosti častíc oxyhydroxidov Fe prichádza k ich transportu vo forme vodnej suspenzie na väčšie vzdialenosti, čo môžeme dokumentovať tým, že kontaminácia As a Sb bola zaznamenaná až pod baňou Rúfus.

Pri vzorke odobranej z rieky Bodva nad prítokom potoka Olšava prišlo k malému prekročeniu ID hodnoty, čo môže byť spôsobené vplyvom menších opustených ložísk nachádzajúcich sa vyššie po toku Bodvy (napr. Lucia baňa) alebo vplyvom samotného geochemického pozadia v oblasti.

Pri porovnaní stanovených hodnôt pre jednotlivé parametre s limitmi uvedenými v metodickom pokyne MŽP SR č. 549/98-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží prichádza k výrazným prekročeniam limitov takisto iba v prípade As a Sb a prekročenia zodpovedajú identickým vzorkám ako pri porovnaní s IT a ID hodnotami.

Tab. 27: Koncentrácie vybraných prvkov v riečnych sedimentoch potoka Olšava (PORS-1 až PORS-8) a rieky Bodva nad a pod prítokom potoka Olšava (PORS -9 a PORS -10) (hodnoty v mg.kg⁻¹ suš.)

označenie	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb	Fe	Al	Mn
PORS-1		32	11,30	< 0,30	10,3	13	16559	7832	330
PORS-2		45	3,60	< 0,30	1449,3	20	23692	13018	423
PORS-3		42	22,00	< 0,30	362,2	18	25779	11941	420
PORS-4	19	258	355,28	0,58	533,0	31	36180	13373	641
PORS-5		251	303,40	0,70	588,6	92	30672	12788	639
PORS-6		226	346,40	0,60	815,0	81	25618	10487	545
PORS-7	20	290	338,58	0,70	804,3	69	29180	11567	539
PORS-8		193	221,90	0,40	385,0	49	40835	12484	1166
PORS-9		100	3,10	< 0,30	33,3	102	52185	10290	1602
PORS-10		86	25,10	< 0,30	20,6	28	33420	9827	992
ID	500	1500	65	10	25	250			
IT (obytné zóny)	600	2500	70	20	40	300			
IT (priemysel)	1000	5000	140	30	80	800			

Vzorky PORS-4 a PORS-7 boli vybrané ako reprezentatívne vzorky pre realizáciu vodného výluhu a mikrobiálneho rozboru, vzorka PORS-7 bola použitá na stanovenie ekotoxicity.

Výsledky získané zo stanovenia koncentrácií vybraných parametrov vo vodných výluhoch dvoch vzoriek riečnych sedimentov z lokality Poproč boli porovnané s normami podľa vyhlášky č. 310/2013 MŽP SR z 18. septembra 2013, ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o odpadoch.

Vodný výluh preukázal, že v prípade vzoriek PORS-4 a PORS-7 prichádza k prekročeniu limitu pre inertný odpad v prípade As a Zn (len pre PORS-4), čo znamená, že výluhy zodpovedajú hodnotám pre skládkovanie na skládke nie nebezpečného odpadu (tab. 28). V prípade Sb sú prekročené limity pre skládkovanie nie nebezpečného odpadu a materiál by mal byť skládkovaný na skládke nebezpečného odpadu. Z pohľadu vylúhovateľnosti môžeme materiál sedimentov zaradiť medzi nebezpečný odpad.

Tab. 28: Stanovené hodnoty vybraných parametrov vo vodných výluhoch vzoriek riečnych sedimentov

označenie	pH	RL	Al	As	Cd	Pb	Sb	Zn	S (SO ₄)
		mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹
PORS-4		50	0,06	0,068	<0,002	<0,01	0,15	0,43	2,91
PORS-7	6,1	60	0,03	0,156	<0,002	<0,01	0,27	0,30	6,71
SKIO	6 - 12	400	2	0,05	0,004	0,05	0,006	0,40	100
SKNNO	5,5 - 13	6000	50	0,2	0,1	1	0,07	5	2000
SKNO	4 - 13,5	10000		2,5	0,5	5	0,5	20	5000

7.1.9 Zhrnutie výsledkov prieskumu EZ Poproč – Petrova dolina

Výsledky realizovaných geologických prác potvrdili povahu kontaminácie zložiek životného prostredia v predmetnej lokalite, ktorá je viazaná na opustené Sb ložisko Poproč v Petrovej doline. Znečistenie podzemných a povrchových vôd, riečnych sedimentov, ako aj pôd a zemín v pásme prevzdušnenia anorganickými kontaminantmi

je výsledkom dvoch procesov – antropogénnych aktivít viazaných na ťažbu a spracovanie Sb-rúd v Petrovej doline (deponované odkaliskové kaly a sedimenty, banské haldy, výtoky vôd zo štôlní) a prirodzeného zvetrávania materských hornín so zvýšeným obsahom spomínaných prvkov. Prieskum jednoznačne potvrdil prítomnosť environmentálnej záťaže, pričom znečistenie pôd, zemín a podzemných vôd vo viacerých odberových miestach v predmetnom území vysoko prekračuje IT hodnoty podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7. z 28. januára 2015 v ukazovateľoch As, Sb, Pb (v prípade vôd ojedinele aj Zn a Cd).

PRESKÚMANIE PLOŠNÉHO A PRIESTOROVÉHO ROZSAHU A MIERY ZNEČISTENIA

Výsledkom podrobného prieskumu na lokalite EZ Poproč – Petrova dolina je určenie plošného rozsahu kontaminácie, ktoré je stanovené na základe vyhodnotenia realizovaných geologických prác, ktoré zahŕňali vzorkovanie monitorovacích vrtov (vrty POHG), nevystrojených vrtov (vrty PONV), kopaných sond (rada POKS), riečnych sedimentov (rada PORS), podzemných vôd (rada POGW) a povrchových vôd (rada POPV), ako aj pomocných prieskumných metód (geofyzika).

Znečisťujúce (rizikové) látky reprezentujú anorganické kontaminanty typické pre opustené banské oblasti – arzén, antimón, olovo, zinok, kadmium, pričom v prípade EZ Poproč – Petrova dolina ide o opustené Sb-ložisko. Znečisťujúce látky sa vyskytujú v podzemných vodách pásma nasýtenia odkaliska a deponovaných flotačných kalov v alúviu potoka Olšava. Špecifickým problémom tejto lokality je kontaminácia podzemných vôd v severnej časti Petrovej doliny, ktorú reprezentujú vytekajúce banské vody zo štôlní Agnes a Anna, pričom geologickými prácami v tejto časti územia nebolo definované pásmo nasýtenia.

Kontaminácia pôdneho prostredia (pôdy a zeminy) má veľký plošný rozsah a v prípade rizikových látok antimón a arzén sa jedná o celé alúvium potoka Olšava od jeho severnej časti až po obytnú zónu obce Poproč (severný okraj obce, Petrova dolina), kde bola realizovaná kopaná sonda POKS-40.

Ako najrizikovejšie kontaminanty pre predmetnú EZ boli vyhodnotené arzén a antimón. Najvyššia celková stanovená koncentrácia arzénu (As) v zeminách bola stanovená v odkaliskových kaloch v pásme nasýtenia v nevystrojenom vrte PONV-9 (hĺbka 640 – 700 cm) a to 5400 mg.kg^{-1} , pričom táto hodnota predstavuje 38-násobné prekročenie limitu IT (140 mg.kg^{-1}) pre zeminy v priemyselných oblastiach. V prípade antimónu je situácia pre zeminy ešte negatívnejšia, keďže maximálna hodnota stanovená v zeminách pásma nasýtenia v odkalisku bola až $17\,862 \text{ mg.kg}^{-1}$ vo vrte PONV-8 (hĺbka 650 – 800 cm), čo predstavuje 223-násobné prekročenie limitu IT (80 mg.kg^{-1}) pre zeminy v priemyselných oblastiach. Extrémne hodnoty pre As a Sb boli stanovené aj v zeminách v severnej časti predmetného územia, najvyššia hodnota pre Sb stanovená vo vzorke POKS-05 (pod haldovým poľom Finkel) bola 8182 mg.kg^{-1} a predstavuje cca 100-násobné prekročenie IT limitu pre zeminy v priemyselných oblastiach. V prípade Sb možno konštatovať, že ide o celoplošnú kontamináciu celého vymedzeného priestoru predmetného územia (s hodnotami Sb nad IT limit) v alúviu toku Olšava od severnej časti, ktorú reprezentujú kontaminované zeminy okolia opustených banských diel a hald, až po južnú časť územia, ktorú ohraničuje vzorka POKS-40 a vrt POHG-6, a ktorá predstavuje oblasť zaťaženú prítomnosťou odkaliska a neriadeného ukladania flotačných kalov na fluvialne pôdy a aluviálne sedimenty toku Olšava. Distribúcia As v pôdach a zeminách je rozčlenená do dvoch plôch, ktoré sú súčasťou kontaminačného mraku antimónu, ale majú menšiu plochu.

V prípade ďalších rizikových prvkov (Pb, Zn, Cd) nejde o plošne rozsiahle kontaminácie zemín, v prípade Zn a Cd sú to len ojedinelé bodové kontaminované odbery. V prípade Pb ide o relatívne malú plochu kontaminovaných zemín olovom (cca 232 m²) v oblasti odkaliska a hald flotačných kalov, ktorá však nepredstavuje environmentálne riziko, pričom maximálny obsah Pb v zeminách stanovený vo vzorke zeminy z vrty POHG-3 (90–270 cm) bol 957 mg.kg⁻¹, čo predstavuje len mierne prekročenie IT limitu (800 mg.kg⁻¹) pre zeminy v priemyselných oblastiach podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7.

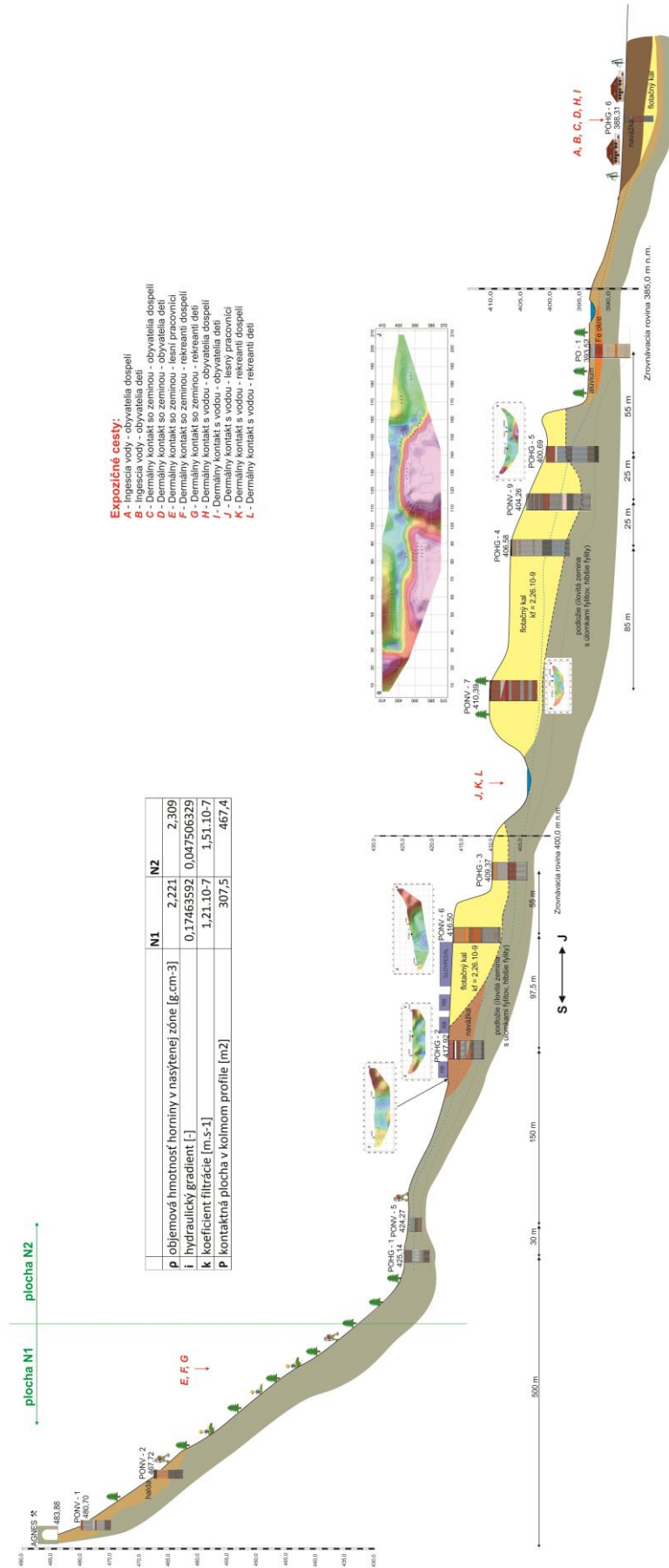
Z pohľadu plošnej distribúcie rizikových kontaminantov v podzemných a povrchových vodách je situácia komplikovaná vzhľadom na prítomnosť banských diel a veľkej miery rozfáranosti územia, kde sa vyskytujú kontaminované vody, ktorých kvalitu reprezentujú výtoky zo štôlní Anna a najmä Agnes (priemerná výdatnosť počas prieskumu ~3,6 l.s⁻¹). V prípade podzemných vôd v banských priestoroch je problematické stanoviť rozsah a objem kontaminovaných podzemných vôd, pričom vo výtokoch zo štôlní boli stanovené vysoké obsahy As (POGW-1 = 2053 µg.l⁻¹, čo predstavuje 20-násobné prekročenie IT limitu (100 µg.l⁻¹) pre podzemné vody), resp. vysoké obsahy Sb (POGW-2 = 1056 µg.l⁻¹, čo predstavuje 21-násobné prekročenie IT limitu (50 µg.l⁻¹) pre Sb v podzemných vodách).

Plošne výraznejšie územie s kontaminovanými podzemnými vodami je v spodnej časti predmetného územia, kde sú podzemné vody v pásme nasýtenia viazané na kolektory flotačných kalov v odkalisku a na haldách, resp. v zvetralinovom horizonte na rozhraní fluviálnych sedimentov a fylitov tvoriace podložie. Najviac kontaminované podzemné vody boli stanovené vo vrte POHG-3, situovanom v neriadene uložených flotačných kaloch mimo odkaliska („parkovisko – skládka odpadov“), kde maximálny obsah As bol 7250 µg.l⁻¹ (72-násobné prekročenie IT limitu (100 µg.l⁻¹) pre podzemné vody), resp. Sb_{max} bolo 7176 µg.l⁻¹ (143-násobné prekročenie IT limitu (50 µg.l⁻¹) pre podzemné vody). Kontaminované podzemné vody boli zaznamenané aj vo vrte POHG-6 (obytná zóna) s hodnotami As a Sb prekračujúcimi IT hodnoty smernice MŽP SR č. 1/2015-7.

IDENTIFIKÁCIA ZDROJOV A OHNÍSK ZNEČISTENIA, IDENTIFIKÁCIA A CHARAKTERISTIKA VŠETKÝCH ZNEČISŤUJÚCICH LÁTOK VRÁTANE ICH KVANTITATÍVNYCH A KVALITATÍVNYCH PARAMETROV

Pri identifikácii primárneho zdroja znečistenia na lokalite EZ Poproč – Petrova dolina je situácia komplikovaná vzhľadom na charakter a plochu predmetného územia. Kontaminácia pôd (zemín v pásme prevzdušnenia severnej časti územia) je výsledkom kombinácie procesov prirodzeného zvetrávania hornín s vyšším podielom minerálnych fáz obsahujúcich rizikové prvky z banskej a úpravárenskej činnosti, ktorá vyprodukovala množstvo ťažobných odpadov s rôznym spôsobom nakladania s odpadmi.

Na základe aktuálneho podrobného prieskumu na lokalite, ako aj viacerých realizovaných prác v oblasti (Chovan et al. 2010), možno definovať zdroje a ohniská znečistenia v oblasti EZ Poproč – Petrova dolina. Výsledky geologického prieskumu reprezentuje situačný model lokality (obr. 56), ktorý popisuje parametre geologického prostredia, expozičné cesty a receptory a potenciálnych prijímateľov znečistenia.



Obr. 56: Situačný model lokality EZ Poproč – Petrová dolina

Primárny zdroj znečistenia v severnej časti územia predstavujú banské haldy a ich rozplavovanie a zvetrávanie, ktoré spôsobujú znečistenia pôd/zemín a povrchových vôd (vzorky POPV-2 a POPV-3), podzemné vody sú kontaminované v procese hydrogeologického obehu cez pásмо prevzdušnenia a nasýtenia až do samotného kolektora podzemných vôd viazaných na podzemné priestory opusteného Sb-ložiska Poproč. Vytekajúce banské vody zo štôlne Agnes (menej zo štôlne Anna, výdatnosť cca $0,1 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$) potom predstavujú sekundárny zdroj znečistenia pre povrchové vody v severnej časti predmetného územia.

V južnej časti územia – od priestoru bývalého banského závodu až po obytnú zónu obce Poproč v Petrovej doline – ako primárny zdroj znečistenia vystupujú flotačné kaly deponované na odkalisku (rekultivované ku r. 2007) a na haldách priamo v alúviu potoka Olšava (pod budovami banského závodu Rudné bane, š.p.), kde dochádza ku kontaminácii podzemných vôd, ich prestupu do fluviálnych sedimentov a následne do povrchových vôd. V prípade tohto významného zdroja kontaminácie predpokladáme najväčší vplyv na kvalitu podzemných a povrchových vôd a pokladáme ho za stále aktívny zdroj znečistenia, podobne ako vytekajúce banské vody zo štôlní. V území sa tiež vyskytujú viaceré sekundárne ohniská znečistenia vo forme navezených flotačných kalov do obytnej zóny, kde boli použité na spevnenie a zarovnanie alúvia Olšavy. V tomto prípade flotačné kaly s vysokými obsahmi As a Sb (vrt POHG-3 a najmä vrt POHG-6) sú v kontakte s podzemnými vodami, ktoré jednoznačne kontaminujú, a tiež dochádza ku difúznej kontaminácii fluviálnych sedimentov a následne aj k prestupu znečisťujúcich látok do povrchových vôd.

ZHODNOTENIE SPÔSOBU ŠÍRENIA ZNEČISTENIA A VÝVOJA ZNEČISTENIA

Vývoj znečistenia predmetnej oblasti EZ Poproč – Petrova dolina je daný historickým vývojom priemyselných aktivít na lokalite, ktoré zahŕňali cca 300-ročnú banskú činnosť a cca 70-ročnú intenzívnu úpravárenskú činnosť. Tieto činnosti spolu s následným útlmom aktivít podniku Rudné bane š.p. určili charakter a rozsah znečistenia v Petrovej doline. Významným spôsobom sa na vývoji znečistenia v lokalite podieľa nevhodné nakladanie s ťažobnými odpadmi (flotačnými kalmi), ktoré sú deponované často v lesnom poraste a v alúviu potoka Olšava. Spôsob šírenia sa znečistenia bol hodnotený štandardnými metódami analýzy rizika podľa smernice MŽP SR č.1/2015-7. (samostatná príloha – Analýza rizika (Auxt et al. 2015)). Výsledok tohto hodnotenia je, že v území je prítomné riziko šírenia sa znečistenia podzemnou vodou, a to pre As a Sb. Dôležitým faktorom pre celkové hodnotenie šírenia znečistenia je absencia hodnotenia mobility kontaminantov v suspenzii (Fe-okre, hydroxyoxidy Fe) v aktuálnych legislatívnych predpisoch. Z viacerých vedeckých štúdií (napr. Lintnerová et al. 2010) však vyplýva, že tento spôsob šírenia môže predstavovať kvantitatívne významný spôsob prenosu znečistenia povrchovými vodami.

Problémom šírenia znečistenia v oblasti je tiež povaha znečisťujúcich látok, ktoré nepodliehajú degradácii a môžu byť v rozpustnej forme transportované povrchovou vodou na veľké vzdialenosti. Znečisťujúce látky (As, Sb, Zn, Pb) majú tendenciu sa vo vhodných geochemických podmienkach viazať na pevné substráty riečnych a dnových sedimentov. Uvedenú skutočnosť podporujú aj chemické analýzy riečnych sedimentov, ktoré majú vysoké obsahy As a Sb v profile potoka Olšava v smere toku až pod areál bane Rúfus.

Celkovo možno konštatovať, že vzhľadom na stanovené parametre geologického prostredia nedochádza ku šíreniu znečistenia podzemnými vodami napriek tomu, že primárne a sekundárne zdroje znečistenia sú stále aktívne. Znečistenie podzemných vôd je viazané na lokálne ohniská znečistenia s výskytom vysoko kontaminovaných flotačných kalov. Šírenie kontaminácie je v tejto oblasti reprezentované najmä prenosom kontaminantov v rozpustenej forme prostredníctvom povrchových vôd, pričom lokálne dochádza ku významnému zvýšeniu obsahov As a Sb v povrchových vodách. Ide o prítok banskej vody zo štôlne Agnes a prestup rizikových látok do recipientu Olšavy v priestore odkaliska a hald flotačného kalu pod budovami bývalého banského závodu. Otáznym je podiel šírenia kontaminácie vo forme vyplavovaných pevných fáz z hald banských odpadov a flotačných kalov.

Hoci banská a úpravárenská činnosť, ktorá vyprodukovala ťažobné odpady ako zdroje znečistenia, už nie je aktívna cca 50 rokov, všetky zdroje a ohniská znečistenia považujeme za stále aktívne zdroje kontaminácie životného prostredia lokality Poproč.

ZHODNOTENIE RIZIKA VYPLÝVAJÚCEHO Z ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE NA LUDSKÉ ZDRAVIE A ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Hodnotenie rizika je súčasťou analýzy rizika, ktorá je samostatnou prílohou záverečnej správy Auxt et al. 2015. Na základe analýzy rizika vypracovanej v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7. pre lokalitu EZ Poproč – Petrova dolina boli vypracované nasledovné závery a odporúčania:

- 1) *na lokalite je prítomné environmentálne riziko znečistenia zemín v kontaktnej (biologickej) zóne arzénom, antimónom a olovom,*
- 2) *na lokalite je prítomné environmentálne riziko zo šírenia sa znečistenia podzemnou vodou arzénom a antimónom,*
- 3) *znečistenie podzemnej vody arzénom a antimónom na lokalite predstavuje riziko pre povrchové vody (podzemné vody prestupujúce do povrchového recipientu),*
- 4) *pre hodnotené územie EZ bolo stanovené ohrozenie zdravia ľudí (obyvateľstva, lesných pracovníkov, rekreantov) – na lokalite je prítomné zdravotné riziko identifikované vo viacerých expozičných scenároch (ingescia vôd zo studní, ingescia pôdy, dlhodobý dermálny kontakt s vodami a zeminami, ingescia zeleniny v prípade používania podzemných vôd na závlahy) a to riziko karcinogénnych aj nekarcinogénnych účinkov pre jednotlivca aj populáciu,*
- 5) *na elimináciu prítomných environmentálnych a zdravotných rizík sa odporúča realizovať sanácia environmentálnej záťaže a potrebné opatrenia na zamedzenie vplyvu EZ na obyvateľstvo a zhoršovanie kvality životného prostredia.*

VYBUDOVANIE MONITOROVACEJ SIETE KVALITY PODZEMNÝCH VÔD NA LOKALITE A NÁVRH MONITORINGU

Na základe projektu geologickej úlohy a v súlade s výsledkami rekognoskácie terénu a geologickými prácami bolo na lokalite vybudovaných 6 monitorovacích vrtov s celkovou hĺbkou 40 m s označením POHG-1 až POHG-6. Vrty boli lokalizované tak, aby boli použiteľné aj pri nasledujúcom monitoringu EZ a obsiahli najdôležitejšie ohniská znečistenia v lokalite. Na monitorovanie podzemných vôd bude použiteľný vrt POHG-1, ktorý predstavuje „vstupujúce“ podzemné vody do areálu Rudných baní, š. p., a vrt

POHG-6 situovaný v alúviu Olšavy pred obytnými domami obce Poproč (obr. 57). Za účelom doplnenia systému monitorovacích objektov je možné využiť funkčné domové studne v smere toku Olšavy (POGW-4, POGW-6). Okrem pravidelného monitorovania podzemnej vody je nevyhnutné sledovať kvalitu vytekajúcich banských vôd a kvalitu povrchovej vody v potoku Olšava na vybraných profiloch. Kvalitu odberu vzoriek podzemnej a povrchovej vody sa odporúča vykonávať v rozsahu potvrdených znečisťujúcich látok (TDS, As, Sb, Pb, Zn, Fe_{celk}, SO₄²⁻) a štandardných terénnych ukazovateľov (pH, ORP, konduktivita, teplotu, obsah O₂, hĺbka hladiny podzemnej vody), pri povrchovom toku a výtokoch zo štôlní aj prietok.



Pre monitoring podzemných vôd bol spracovaný návrh – odbery 3-4× ročne v HG vrtoch POHG-1 a POHG-6, 2× domová studňa a výtoky zo štôlní Agnes a Anna. Súčasne realizovať v identickom čase aj odbery povrchových vôd na 4 miestach potoka Olšava (POPV-1 – pozad'ové koncentrácie, POPV-3, POPV-7, POPV-8 – pod baňou Rúfus).

Obr. 57: Hydrogeologický vrt POHG-6, potenciálny vrt pre monitoring podzemných vôd

ŠTÚDIA USKUTOČNITEĽNOSTI SANÁCIE ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE

Štúdia uskutočniteľnosti je prílohou záverečnej správy Auxt et al. (2015). Predstavuje sumarizáciu vhodných remediačných postupov použiteľných v predmetnej lokalite pri odstraňovaní zdrojov kontaminácie a pri eliminácii šírenia kontaminantov v smere toku Olšavy do obce Poproč a popis variantných riešení inovatívnych remediačných prístupov, používaných najmä pri experimentálnych postupoch odstraňovania kontaminácie.

V rámci Štúdie uskutočniteľnosti boli spracované sanačné technológie – zrážanie, flokulácia a koagulácia, sedimentácia, ionovýmena, umelé mokrade, použitie nanočastíc železa pri sanáciách environmentálnych záťaží, použitie nulavalentného železa pri sanáciách environmentálnych záťaží. Na základe získaných poznatkov boli z multikriteriálneho hodnotenia vyradené sanačné metódy zrážanie, flokulácia a koagulácia.

Na základe multikriteriálneho hodnotenia bola ako možné riešenie situácie na lokalite Poproč zvolená ako najvhodnejšia kombinácia sedimentačnej nádrže umiestnenej pred štôľňou Agnes a dočistenia vody z nádrže sorpciou na odpadové Fe⁰ špony.

Zároveň bol realizovaný aj výber metódy sanácie odkaliska. Na základe získaných poznatkov sa odporúča variant využitia GCL tesniacich prvkov (bentonitové rohože). Nízka hrúbka vrstvy, minimálne logistické nároky na prepravu, jednoduché kladenie ako aj dostatočná tesniaca funkcia je vhodným argumentom pre ich využitie na danej lokalite.

7.2 Prieskum environmentálnej záťaže Pukanec – skládka kalov Hampoch

Prieskum predmetnej environmentálnej záťaže Pukanec – skládka kalov Hampoch (SK/EZ/LV/441) je súčasťou širšie koncipovanej úlohy „Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, obstarávanej Ministerstvom životného prostredia SR. Predmetom podrobného geologického prieskumu na danej lokalite je kontaminované územie, nachádzajúce sa v blízkosti skládky v smere prúdenia podzemných vôd, pozdĺž Ciel'ového potoka po štátnu cestu a aj za ňou.

Výsledky prieskumu tejto environmentálnej záťaže sú detailne rozpracované v záverečnej správe geologickej úlohy „Prieskum environmentálnej záťaže Pukanec – skládka kalov Hampoch (SK/EZ/LV/441)“ autorov: P. Tupý, J. Schwarz, R. Hovorič, A. Lichý (ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica, Tupý et al. 2014).

Skládka Pukanec – Hampoch slúži ako trvalé úložisko tekutých a tuhých kalov z prevádzky v bývalom štátnom podniku UNA Pukanec a následne EXUNACO, a.s. Ukladané kaly obsahovali aj chlórované uhl'ovodíky, ktoré sa používali na odmasťovanie kovových častí pri výrobe nábytku. Vznik environmentálnej záťaže je dokumentovaný v roku 1983. Skládka bola preskúmaná Geologickým prieskumom, š. p., Spišská Nová Ves (1993), resp. sp. AGROSTAV IPO, a. s., (1994) a následne sanovaná sp. HES – COMGEO, s.r.o., Banská Bystrica v rokoch 1996 – 1998. Následné monitorovanie potvrdilo pretrvávajúce znečistenie podzemných vôd chlórovanými uhl'ovodíkmi. Úloha geologického prieskumu bola zameraná na podrobný prieskum kontaminačného mraku chlórovaných uhl'ovodíkov v údolí Ciel'ového potoka, keďže samotná skládka bola medzičasom (v r. 1998) rekultivovaná a nie je ďalej aktívna ako zdroj znečistenia. Skládka kalov v lokalite Pukanec – Hampoch je situovaná približne 500 m severne od okraja obce Pukanec, v údolí Ciel'ového potoka. Na obr. 58 je vymedzenie skúmaného



územia EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch.

Skládka kalov sa nachádza v opustenom povrchovom lome (obr. 59). Veľkosť plochy úložiska je približne 20 x 30 m s hrúbkou uloženín nepresahujúcou 1,5 m. Výška lomovej steny je od 4 do 10 m. Dno skládky je asi 7 m nad eróznou bázou. Skládka bola rekultivovaná v r. 1998 a pokladá sa za neaktívny zdroj znečistenia.

Obr. 58: Hranice skúmaného územia EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch



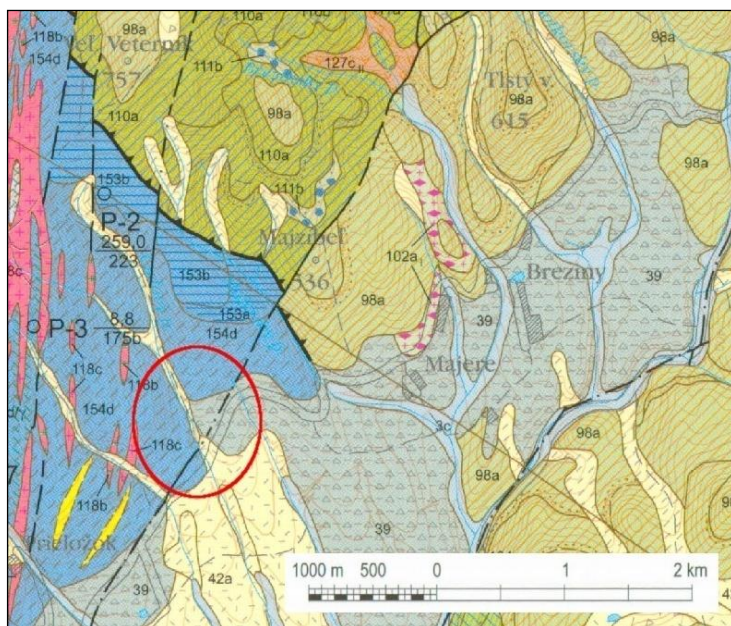
Obr. 59: Súčasný stav skládky kalov Pukanec – Hampoch (Foto: R. Hovorič, 2014)

7.2.1 Prírodné pomery – EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch

Lokalita predmetnej EZ sa nachádza na území pokrytom lesnou vegetáciou (resp. nelesnou drevinovou vegetáciou v aluviálnej nive Ciel'ového potoka). Za štátnou cestou III. triedy Levice – Banská Štiavnica (III/51024) je poľnohospodársky využívaná pôda. Podľa Hraška et al. (1993, <http://www.podnemapy.sk>) sa na dotknutom území dominantne nachádzajú kambizeme podzolové (kultizemné podzolové a kambizeme modálne (kultizemné) kyslé zo stredne ťažkých až ľahších skeletnatých zvetralín nekarbonátových hornín. Za cestou poľnohospodársky využívané pôdy, vyvinuté na kvartérnych sedimentoch, tvoria luvizeme pseudoglejové (kultizemné pseudoglejové). Čurlík & Šály (in Atlas krajiny, 2002) pôdu tejto oblasti charakterizujú podľa zrnitosti ako piesčito-hlinitú.

Podložie a bezprostredné okolie skládky kalov je budované neovulkanickým komplexom Štiavnických vrchov veku stredný bádén (stratovulkanický plášť a periférna vulkanická zóna štiavnického stratovulkánu – Konečný et al. 1998). Vulkanický efúziálny komplex, tvorený propylitizovanými andezitmi, je prenikaný intrúziami andezitového porfýru (resp. kremito-monzodioritový až kremnenno-dioritový porfýr – typ Tatiar podľa Konečný et al. 1998).

Kameňolom Hampoch, v ktorom je skládka kalov, je založený v telese andezitového porfýru. Propylitizované andezity efúziálneho komplexu sú v podloží kvartérnych sedimentov v údolí Ciel'ového potoka, kde je prítomné antropogénne znečistenie (červená elipsa na obr. 60). Vrtné práce do hĺbky 10 m zachytili okrem kvartérnych sedimentov eluviálny plášť podložných propylitizovaných andezitov. Kvartérny pokryv reprezentujú hlavne fluviálne sedimenty (v údolí Ciel'ového potoka), deluviálne hliny s úlomkami vulkanických hornín a smerom do kotliny deluviálno-proluviálne sedimenty z vulkanických hornín, s overenou hrúbkou nad 10 m.



Obr. 60: Geologická mapa skúmaného územia s výberom z legendy (zdroj: Konečný et al. 1998: Geologická mapa regiónu Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca)

Vysvetlivky (výber, krátené):

Kvartér

39 – deluviálno-proluviálne súvrstvie hlín a sutín (z vulkanických hornín) – pleistocénna séria

42a – deluviálne sedimenty – polygenetické: svahové hliny

Terciér

153a,b – komplex sklovitých leukokratiných pyroxenických andezitov (stredný bádén)

154d – efúzívny komplex propylitizovaných andezitov (stredný bádén)

118b – intruzívny komplex Tatiar (andezitový porfýr typ Tatiar)

Hydrologické a hydrogeologické pomery na lokalite

Skládka Hampoch sa nachádza asi 30 m od aluviálnej nivy povrchového toku Ciel'ový potok. Výškový rozdiel dna povrchového lomu a eróznej bázy Ciel'ového potoka je približne 7 m. Ciel'ový potok sa JV od obce Pukanec, asi 3 km vzdušnou čiarou od skládky kalov Hampoch, vlieva do závlahovej nádrže, ktorú miestni obyvatelia využívajú aj na rybolov. Následne sa nad obcou Bátorce vlieva do toku Sikenica (4-23-05-028), ktorý je ľavostranným prítokom Hrona. Údaje o prietokoch Ciel'ového potoka sú uvedené o. i. v správe Auxt (1998), ktorý na toku pre potreby sanácie skládky zriadil 2 vodomerné stanice (PUK-1, PUK-2) v dvoch profiloch, a to nad skládkou v úrovni asi 395 m n. m. a pod skládkou v cca 370 m n. m. V rámci realizovanej úlohy sme merný objekt PUK-1 zrekonštruovali a namiesto zničeného merného objektu PUK-2 postavili nový. Označenie nových merných objektov je PMO-1 (= PUK-1) a PMO-2.

Lokalita a jej širšie okolie z hľadiska hydrogeologickej rajonizácie Slovenska leží v hydrogeologickom rajóne V 088 – Neovulkanity severných svahov Štiavnických vrchov a Javorie (Šuba 1981). Podľa členenia Kullman et al. (2005) patrí do hydrogeologického rajónu SK200220FP – Útvar puklinových a medzizrnných podzemných vôd severnej časti Stredoslovenských neovulkanitov.

V skúmanom území nie sú zdroje vody na zásobovanie obyvateľstva, v jeho susedstve je však významný vodný zdroj HG-2 v osade Majer nachádzajúci sa V od skúmaného územia. Tento vodný zdroj zásobuje obec Pukanec pitnou vodou.

Mrak znečistenia, ktorý bol predmetom prieskumných prác, sa nachádza vo zvodnených fluviálnych sedimentoch Ciel'ového potoka a v ich podloží. Fluviálne sedimenty sú hrubé 2 až 6 m a tvoria ich silne zahľinené štrky, zle triedené, s jemnozrnnými polohami charakteru piesčitých ílov, z hľadiska priepustnosti nehomogénne. Podložím fluviálnych sedimentov v hornej časti údolia Ciel'ového potoka je elúvium andezitových vulkanitov a vulkanoklastík, pričom zvodnená poloha pokračuje aj do podložia. V tejto časti zvodne má podzemná voda mierne napätú až voľnú hladinu v hĺbke 1 až 2,5 m pod terénom.

Južne od prieskumnej sondy PZV-2 nastupujú v podloží fluviálnych sedimentov proluviálno-deluviálne sedimenty – silne zahľinené, zle triedené s opracovanými aj neopracovanými úlomkami andezitov, v rôznom stupni zvetrania. Nástup prolúvií je náhly, zrejme aj tektonický, čo spôsobuje aj výraznejšie zmeny vo zvodni, napr. nárast napätosti hladiny podzemnej vody (na ZP-2 je výtlačná výška medzi narazenou a ustálenou hladinou podzemnej vody vyše 3 m). V smere spádnice, kde sú fluviálne sedimenty nahradené v celej hrúbke proluviálno-deluviálnymi, sa napätosť znova znižuje, na vrtoch ZP-5 a ZP-6 je už hladina narazená a ustálená takmer na jednej úrovni.

Hladina podzemnej vody v proluviálno-deluviálnych sedimentoch v okolí záhrady a štátnej cesty klesá na 2,8 až 3,3 m p. t., na výpočty analýzy rizika sa používa generalizovaný koeficient filtrácie $k_f = 7,5 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Vzťah povrchového toku a podzemnej vody je v území tiež zložitý. Podľa doterajších zistení (napr. Viest 1994), potvrdených neskoršími prácami a modelom prúdenia podzemnej vody (Tupý et al. 2014) v časti územia pod skládkou kalov Hampoch zhruba po vrt ZP-2 dotujú podzemné vody povrchový tok. Za touto hranicou je to naopak, povrchový tok dotuje podzemné vody. Fyzikálno-chemický rozbor podzemných vôd (Viest 1994) dokumentuje dominantný typ vôd v skúmanej oblasti ako Ca-HCO₃ typ, M = 200 – 400 mg/l.

7.2.2 Doterajšia geologická preskúmanosť vo vzťahu ku kontaminácii lokality

Prvá evidovaná zmienka o znečistení životného prostredia na lokalite Pukanec – Hampoch je v práci Kubu (1990), ktorá opisuje technické vyhotovenie a aktuálny stav telesa skládky a Ciel'ového potoka z inžinierskogeologického, hydrogeologického a hydrogeochemického hľadiska. Na základe zistení v posudku sa konštatuje, že technické vyhotovenie skládky je nedostatočné, skládka má divoký charakter. Autor neodporúča skládku naďalej využívať na pôvodný účel a navrhuje ju sanovať. Návrh sanácie zahŕňa vysušenie a izoláciu povrchu skládky na zamedzenie infiltrácie vlhkosti do telesa skládky a následne do horninového prostredia.

Neboli potvrdené očakávané zvýšené koncentrácie Zn a Fe v Ciel'ovom potoku, ale bolo zaznamenané znečistenie chlórovanými uhl'ovodíkmi (trichlóretylén do 16,94 mg/l; tetrachlóretylén do 66,0 mg/l a trichlórmetylén do 21,02 mg/l). Stav podzemných vôd a horninového prostredia nebol dokumentovaný.

V záverečnej správe Viest (1993) je zdokumentovaný podrobný hydrogeologický prieskum skládky Hampoch a jej blízkeho okolia. Tromi hydrogeologickými vrtmi (VHM-1, VHM-2 a VHM-3) boli dokumentované hydrogeologické pomery. Koeficient filtrácie vypočítaný z čerpacej a stúpajúcej skúšky je $n \cdot 10^{-7}$ m/s až $n \cdot 10^{-6}$ m/s. Pri hodnotení znečistenia podľa metodického pokynu MŽP SR (v tom čase č. 130/92, neskôr 1617/97-min.) dosiahli hodnoty kategórie C (sanačný zásah) obsahy Zn (4,53 mg/l) vo vrte VHM-

3, etylbenzénu (104 µg/l) vo vrte VHM-1 a chlórovaných uhl'ovodíkov (2 800 – 42 000 µg/l) vo všetkých troch vrtoch – konkrétne 1,1,2 trichlóretén (900 – 7 700 µg/l); 1,1,2,2, tetrachlóretén (1 400 – 32 600 µg/l); 1,2 dichlóretén (475 – 1 445 µg/l). Koncentrácie nepolárnych extrahovateľných látok (NEL) dosiahli hodnoty 0,2 – 2,6 mg/l. Súčasťou prieskumných prác boli geofyzikálne merania (symetrické odporové profilovanie – SOP a magnetometria), ktoré dokumentovali prítomnosť poruchových zón v neovulkanickom komplexe, umožňujúcich prúdenie kontaminovaných podzemných vôd od skládky k potoku.

V roku 1994 Geologický prieskum Spišská Nová Ves vypracoval projekt sanácie skládky kalov (Čunderlík 1994). Navrhnutý spôsob sanácie bolo utesnenie povrchu skládky kalov pred priesakom zrážkových vôd. Na projekt bol vypracovaný posudok sp. INGeo Žilina (Záthurecký 1994). Prekrytie skládky sa realizovalo v r. 1995. V r. 1994 bol spracovaný aj projekt monitorovania kvality podzemných vôd znečistených chlórovanými uhl'ovodíkmi (Auxt 1994), s monitorovaním sa však začalo až v roku 1996 (Šuchová 1997). V roku 1996 sa začala pripravovať sanácia územia znečisteného chlórovanými uhl'ovodíkmi. Projekt bol vypracovaný v r. 1994, s prácami sa však začalo až na jar v roku 1996 a sanácia bola ukončená v r. 1997. Záverečná správa zo sanácie bola v r. 1998 doplnená aj o analýzu rizika (Auxt 1998).

Monitorovacie práce v roku 1996 – 1997 boli zamerané na sledovanie vývoja a plošného rozšírenia znečistenia podzemných a povrchových vôd pod skládkou v smere prirodzeného prúdenia podzemných vôd. Monitorované ukazovatele boli:

- chlórované uhl'ovodíky (PCE, TCE, DCE),
- prchavé aromatické uhl'ovodíky (BTEX),
- nepolárne extrahovateľné látky (NEL-IČ, NEL-UV),
- vybrané kovy (Cd, Cu, Hg, Mo, Zn),
- vybrané anorganické ukazovatele (NH₄, F).

Zistené koncentrácie sa porovnávali s vtedy platnými limitmi. Okrem chlórovaných uhl'ovodíkov ostatné ukazovatele neprekročili limitné hodnoty, preto sa v nasledovných tabuľkách sústreďujeme len na chlórované uhl'ovodíky (Auxt 1998).

Na dvoch čiastkových plochách kontaminačného mraku s najvyššími koncentraciami chlórovaných uhl'ovodíkov boli vybudované 2 sanačné čerpacie vrty (VHM-A a VHM-B) do hĺbky 11 m p. t. Voda čerpaná z týchto vrtov bola čistená odvetrávaním na stripovacích kolónach. Stripovacia kolóna pozostávala z 2 aerátorov a pieskového filtra medzi nimi. Prevzdušnená voda bola odvedená do usadzovacej nádrže a odtiaľ gravitačne do Ciel'ového potoka. Celkové množstvo takto prečistenej vody bolo 0,6 l/s, t. j. asi 52 m³ za deň. Celkom bolo prečistených 11 000 m³ vody (údaj z r. 1997). Limit pre vypúšťanie bol stanovený na 0,3 mg/l chlórovaných uhl'ovodíkov, čo sa na základe kontrolných analýz podarilo dosiahnuť.

Dosah hydraulického zníženia v okolí čerpacích vrtov vzhľadom na nízku priepustnosť kolektora ($n \cdot 10^{-5}$ m/s) bol limitovaný, preto sa nepodarilo vyčistiť územie v celom rozsahu. Autor v záverečnej správe navrhuje rozšíriť oblasť sanačného čerpania aj na okolie vrtov VHM-6 a VHM-7, kde pretrvávali obsahy chlórovaných uhl'ovodíkov nad vtedy platný C-limit (100 µg/l chlórované uhl'ovodíky celkom).

Limity A, B, C podľa metodického pokynu MŽP SR č. 130/92, resp. 1617/97-min. boli nahradené limitnými hodnotami ID (indikačný limit) a IT (intervenčný limit) podľa metodického pokynu MŽP SR č. 1/2012-7. Vzťah limitných hodnôt A, B, C a limitov ID a IT pre obsah chlórovaných uhl'ovodíkov v podzemných vodách je v tab. 29.

Tab. 29: Porovnanie limitných hodnôt pre vybrané organické polutanty EZ Pukanec

	Limitné hodnoty podľa metodického pokynu 1617/97-min.			Limitné hodnoty podľa metodického pokynu 1/2012-7	
	A	B	C	ID	IT
1,1 dichlóretén (µg/l)	0,01	0,5	2	10	20
1,2 dichlóretén(µg/l)	0,001	10	50	25	50
trichlóretén(µg/l)	0,01	30	100	25	50
tetrachlóretén(µg/l)	0,01	10	50	10	20
alifatické ClUspolu (µg/l)	1	20	100	-	-

Sanácia znečisteného územia sa zamerala na polohu fluviaálnych sedimentov hrúbky 4 – 7 m v nive potoka, kam znečistenie prestúpilo z podložia skládky kalov. Autor záverečnej správy konštatuje, že čerpaním došlo k migrácii znečistenia smerom k sanačným vrtom, čo sa prejavilo nárastom koncentrácií chlórovaných uhl'ovodíkov (ClÚ) v prvej fáze čerpania. Počas 7 mesiacov, kedy prebiehala sanácia, postupne koncentrácie ClÚ klesli, ale stále sa držali nad vtedy platným limitom C.

Výsledky posanačného monitorovania ukázali, že asi 1,5 roka po ukončení sanácie sa koncentrácie chlórovaných uhl'ovodíkov vrátili na pôvodnú úroveň. V území sa zrejme nachádza sekundárny zdroj chlórovaných uhl'ovodíkov, ktorý nebol zasiahnutý sanáciou a z ktorého sa stále uvoľňujú chlórované uhl'ovodíky (Auxt 1997).

Pozornosť bola venovaná aj kvalite povrchového toku a obsahu chlórovaných uhl'ovodíkov v súvislosti s predpokladaným prestupom znečistenie z podzemnej vody do povrchového toku (Ciel'ový potok). Koncentrácie nad vtedy platný limit obsahu chlórovaných uhl'ovodíkov v povrchovej vode (nariadenie vlády SR č. 242/1993 Z. z., kde limit pre EOCl = 10 µg/l) boli prekročené len v období pred začatím sanačných prác (február 1996). Počas sanácie ani potom už prekročenie limitu pre obsah chlórovaných uhl'ovodíkov (stanovovaných ako extrahovateľný organicky viazaný chlór – EOCl) nebol zistený. V záveroch záverečnej správy sa navrhuje pokračovanie sanačných prác, tento návrh však nebol realizovaný (Auxt 1997).

7.2.3 Metodický postup geologických prác pri prieskume EZ

V súlade so schváleným projektom geologickej úlohy (Tupý et al. 2014) sa na lokalite predmetnej EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch realizovali práce geologického prieskumu, ktoré pozostávali:

- overovacie vzorkovanie starších vrtov,
- režimové merania starších vrtov,
- atmogeochemické merania,
- geofyzikálne merania,
- vrtné práce,
- terénne skúšky a merania (režimové merania, meranie základných parametrov vody a organoleptické skúšky),
- laboratórne práce.

Vzorkovanie a režimové merania starších vrtov

V súlade s projektom bolo v apríli 2014 ovzorkovaných 5 vybraných starších vrtov, a to VHM-1, VHM-7, VHM-10, VHM-13 a VHM-B. Vierohodnosť výsledkov monitorovania starších vrtov je však limitovaná. Žiaden z nich nemal kryt, čo znamená, že voda v nich

bola znečistená napadaným organickým materiálom, dno vrtu bolo zvyčajne zahádzané, takže vzorky nemohli byť odobraté zo spodnej časti vodného stĺpca, čo pri vzorkovaní na chlórované uhl'ovodíky je dôležité. Vykonali sa režimové merania (hladina podzemnej vody), ktoré sa opakovali pri každej návšteve. Celkom sa vykonalo 7 kôl režimových meraní starších vrtov.

Atmogeochemické merania

V rámci atmogeochemických meraní sa zisťovala prítomnosť prchavých znečisťujúcich látok v pôdnom vzduchu. Vzorky pôdneho vzduchu boli odoberané z plytkých vzorkovacích sond v nenasýtenej zóne, ktoré boli ručne hĺbené pomocou poľnej súpravy Dräger Soil Gas Sampling Kit do hĺbky 0,5 m. Z otvorov sa pomocou podtlakovej pumpy Accuro odobralo príslušné množstvo pôdneho vzduchu na detekciu prítomnosti vybraných plynov v detekčnej trubici. Príslušné koncentrácie boli odčítané priamo v teréne v jednotkách ppm a následne prepočítané na jednotky $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Atmogeochemické merania sa vykonali na 80 bodoch, rozmiestnených v sieti pokrývajúcej celé skúmané územia (príloha A2, Tupý et al. 2014)), pričom na všetkých bodoch bol obsah stanovený PCE a na každom druhom okrem PCE aj TCE, VC a benzínové alifatické uhl'ovodíky (C_nH_n).

V rámci atmogeochemického prieskumu sa zabudovali aj 2 plynometrické sondy na odber pôdneho vzduchu a jeho laboratórnu analýzu obsahu znečisťujúcich prchavých látok (plynová chromatografia na sorbente). Sondy boli vyhl'bené do hĺbky 1 m s dnom v zóne prevzdušenia a zabudované PE rúrkou (\varnothing 32 mm) tak, aby sa z nich dal načerpať vzduch.

Odber vzorky pôdneho vzduchu urobili odborne spôsobilí pracovníci laboratórneho strediska EUROFINS BEL/NOVAMANN, s. r. o., Nové Zámky (A. Hvalová) krátkym začerpaním (15 min.) odberovou súpravou AirCheck2000 v spojení s odberovými trubičkami s aktívnym uhlím typu Anasorb® CSC fy. SKC na zachytenie prchavých organických látok v júli 2014.

Rozsah laboratórnych stanovení bol zameraný na aromatické uhl'ovodíky (BTEX – benzén, toluén, etylbenzén, xylény) a chlórované alifatické uhl'ovodíky (tetrachlórétén, trichlórétén, dichlórétén, vinylchlorid).

Geofyzikálne merania

Geofyzikálne merania realizovala v subdodávke v máji 2014 sp. BHF Environmental, spol. s r. o., Bratislava pod vedením RNDr. Juliána Fila. Boli vytýčené 3 geofyzikálne profily PF1, PF2 a PF3 s celkovou dĺžkou 662 m. Na daných profiloch bola aplikovaná geoelektrická metóda ERT (elektrickej rezistivitnej tomografie, resp. MES – multiparametrické elektrické sondovanie, „multikábel“) s hĺbkovým dosahom do 30 m.

Terénne merania sa uskutočnili pomocou multielektródového kábla so 48 elektródami. Bolo použité Schlumbergerove usporiadanie elektród, so vzdialenosťou elektród 3 m. Meraním boli získané hodnoty zdanlivého merného odporu ρ_z . Tie boli programom RES2DINV prepočítané do hĺbkových rezov rozšírenia merných odporov v horninovom prostredí, tzv. inverzný odporový model.

Ako doplnujúca geofyzikálna metóda boli vykonané merania DEMP (dipólové elektromagnetické profilovanie) pomocou aparatúry CMD-Explorer. Táto aparatúra umožňuje bezkontaktné, prakticky kontinuálne meranie pre 3 efektívne hĺbkové dosahy (2,2 m, 4,2 m a 6,7 m) súčasne. Pre danú lokalitu bol zvolený merací interval 1 sekunda. Každé meranie bolo zaznamenané spolu s polohou meracieho bodu pomocou GPS

prijímača. Preto nebolo potrebné vytyčovať trasy/profily. Merané veličiny boli zdanlivá merná vodivosť, resp. zdanlivý merný odpor, a *in-phase* zložka, ktorá je úmerná magnetickej susceptibilite horninového prostredia. Z nameraných hodnôt boli zostrojené mapy zdanlivých merných odporov a mapy *in-phase* zložky, ktorá je úmerná magnetickej susceptibilite horninového prostredia, pre všetky 3 hĺbkové dosahy.

Merania MES a DEMP boli doplnené meraním elektrickej vodivosti kontaktným snímačom, umiestneným na sútyčí sondovacej súpravy Geoprobe, zatláčaným do podlažia. Celkom bolo realizovaných 10 geofyzikálnych sond (S-1 až S-10) do hĺbky 1,1 m až 8,2 m. Použitie kontinuálneho merania elektrickej vodivosti (a recipročne elektrického odporu) je limitované možnosťami *direct push* technológie zatlačania sútyčia sondovacej súpravy, ktoré neprenikne skalnými horninami, ani väčšími skalnými blokmi v sedimentoch. Namerané údaje môžu zahŕňať nehomogenity geologického prostredia a výrazné odporové diskontinuity, čo môžu byť litologické hranice, hladina podzemnej vody a podobne. Údaje z geofyzikálnych sond boli použité pri syntézach – konštrukcii geofyzikálno-geologických rezov a modele prúdenia podzemnej vody a podobne.

Geofyzikálne sondy so sondovacím zariadením Geoprobe a potrebným príslušenstvom (snímacia sonda SC400, prevodník Geoprobe FC4000 a kabeláž) realizovala spoločnosť ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica svojimi odbornými pracovníkmi.

Vrtné práce

Na lokalite EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch sa realizovali:

- a) prieskumné nevystrojené vrty (sondy Geoprobe),
- b) vystrojené monitorovacie vrty.

Prieskumné nevystrojené vrty (sondy Geoprobe) sa robili sondovacou súpravou Geoprobe 66DT, čo je samohybná sondovacia súprava na pásovom podvozku (obr. 61). Sondovacia súprava Geoprobe umožňuje odobrať vzorky zemín a podzemnej vody z presne hĺbkovo určeného intervalu metódou zatlačania „*direct push*“. Po zavibrovaní SP vzorkovača do požadovanej hĺbky sa pomocou špeciálneho manipulačného zariadenia otvorí perforovaný plášť vzorkovacieho zariadenia. Podzemná voda prúdiaca do telesa vzorkovača z okolitého horninového prostredia sa odčerpá pomocou peristaltickej pumpy Solinst. Po čerpaní cez výtlačnú PE hadičku sa odoberie vzorka vody do príslušných vzorkovníc. Podobne sa vzorkujú aj zeminy, pričom súprava vytiahne vzorku z presne stanoveného hĺbkového intervalu v plastovej trubici. Vzorkuje sa úsek dĺžky 1 m.

V súlade s projektom geologickej úlohy boli realizované:

- 3 dvojúrovňové sondy na odber podzemnej vody (PZV-1, PZV-2, PZV-3),
- 3 sondy na odber zemín v rovnakých odberných bodoch.



Obr. 61: Súprava Geoprobe 66DT pri odbere vzoriek v Pukanci (foto: R. Hovorič, 2014)

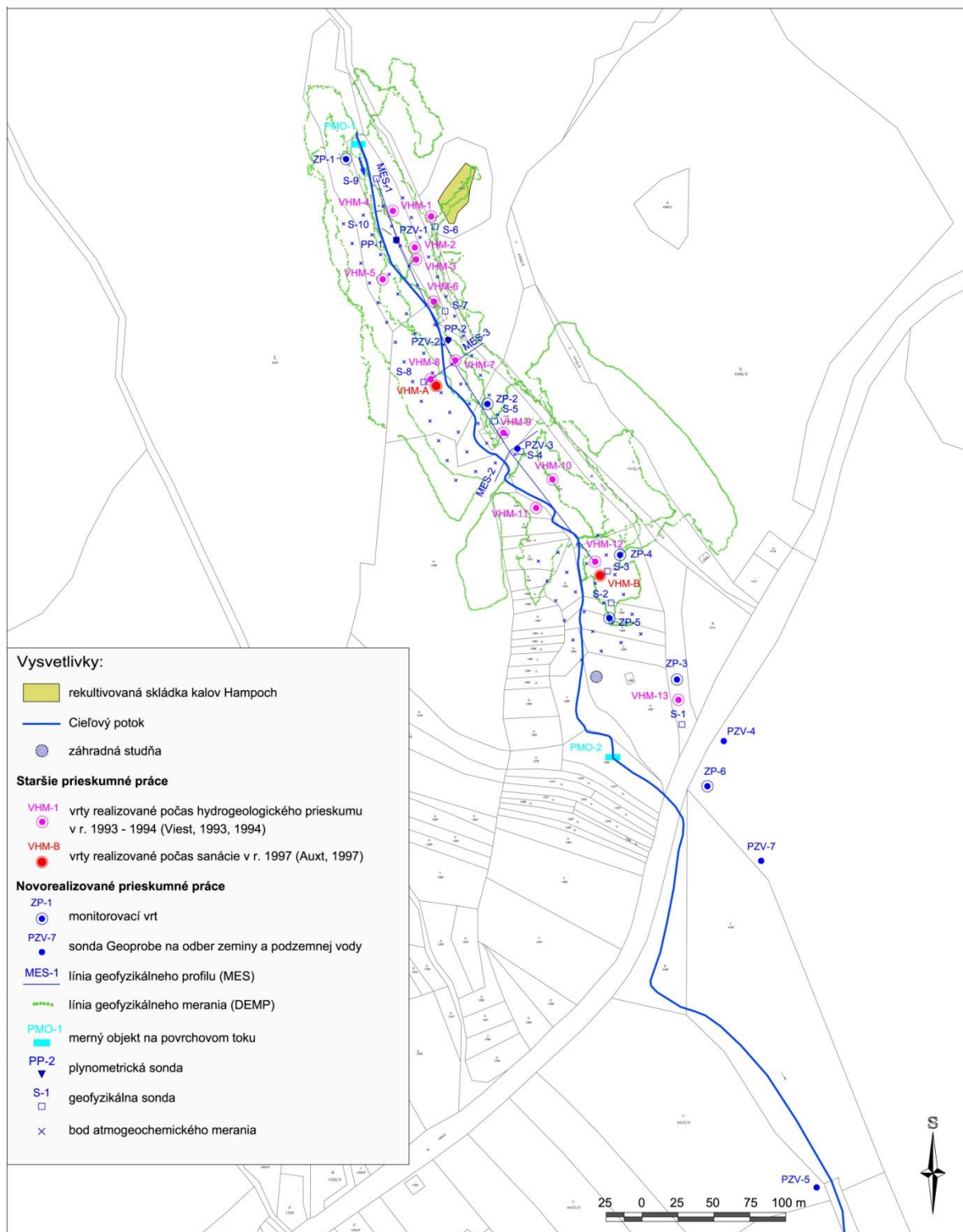
Ďalej sa realizovalo 6 monitorovacích vrty hĺbky 10 m, zabudovaných pre dlhodobé monitorovanie kvality podzemnej vody. Vrty boli vŕtané súpravou Fraste MITO-40, čo je hydraulicky ovládaný vrtný stroj s výplachovým čerpadlom na pásovom podvozku (obr. 62).



Obr. 62: Vrtná súprava Fraste MITO-40 na vrte ZP-6 (foto: J. Schwarz, 2014)

Vŕtalo sa na jadro, ktoré sa ukladalo do drevených vzorkovníc. Vrty boli po dovŕtaní opatrené betónovou pätkou, chráničkou s krytom a značkovacou tabuľkou. Vrtné práce vykonali pracovníci sp. ENVIGEO a. s., divízia ENVITEC, vrtná osádka na vrtnej súprave Fraste MITO-40 pod vedením vrtmajstra A. Oravca.

Na obr. 63 je zobrazená prehľadná mapa realizovaných technických prác a odberov vzoriek z zmysle geologického projektu na predmetnej lokalite EZ – Pukanec



Obr. 63: Schematická mapa odberových miest jednotlivých médií životného prostredia na lokalite EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch (autor J. Schwarz, 2014)

Terénne skúšky a merania

Na zistenie hydrodynamických charakteristík geologického prostredia sa vykonali hydrodynamické skúšky a stopovacie skúšky.

Terénne režimové merania pozostávali z meraní:

- hladiny podzemnej vody starších vrtov (VHM1 až VHM-13, VHM-A, VHM-B) – teda tých, ktorých stav to umožňoval – pozri kapitolu 3.1.1,
- hladiny podzemnej vody v 6 novovybudovaných monitorovacích vrtoch (ZP-1 až ZP-6),
- prietokov povrchového toku – Ciel'ového potoka na dvoch merných objektoch.

Celkom sa vykonalo 7 kôl režimových meraní starších vrtov (35 meraní) a 7 kôl režimových meraní nových vrtov (35 meraní). Na účely meraní prietoku povrchového toku boli vybudované 2 merné objekty – PMO-1 a PMO-2. PMO-1 bol vybudovaný v hornej časti údolia, nad vrtom ZP-1 tak, aby zachytával povrchovú vodu v toku pre vstupom na územie znečistené antropogénnou činnosťou. Išlo o kompletnú rekonštrukciu staršieho objektu s rovnakým účelom, ktorý tu okolo roku 1996 vybudovala v rámci prieskumných a sanačných prác sp. HES-COMGEO. Konštrukčne bol zvolený tzv. Thomsonov prepád, kde uhol prepádového výrezu je presne 90°. PMO-2 bol vybudovaný pod miestom predpokladaného ohraničenia kontaminačného mraku, pri záhrade súkromného vlastníka a blízko štátnej cesty III. triedy Levice – Banská Štiavnica.

Pri každom odbere povrchových a podzemných vôd boli terénnymi prístrojmi (WTW, Hanna) merané základné parametre vody (teplota, pH, Eh, el. vodivosť, pri monitorovacích vrtoch aj obsah kyslíka). Pri každom odbere vody a zeminy sa vykonali organoleptické skúšky (farba, zákal, zápach...) a ich výsledky boli zaznamenané.

Laboratórne práce

Laboratórne skúšky v rozsahu podľa tabuliek v kapitole 3.1.4 zabezpečilo certifikované laboratórne stredisko EUROFINS BEL/NOVAMANN, s. r. o., Skúšobné laboratórium GEL Turčianske Teplice (akreditované SNAS, č. osvedčenia S-106).

7.2.4 Výsledky riešenia geologickej úlohy prieskumu EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch**Litológia, geologická stavba, hydrogeologické charakteristiky**

Geologické prostredie, v ktorom bolo overené znečistenie, sú predovšetkým kvartérne uloženiny. Andezitové vulkanity (propylitizované pyroxenické andezity periférnej zóny štiavnického stratovulkánu veku str. bádén), ktoré sa na niektorých miestach objavujú na svahoch údolia Ciel'ového potoka, tvoria podložie kvartérnych uloženín. Pritom kontakt aluviálnej nivy a svahov údolia je na väčšine skúmaného územia zreteľný, čo je zrejme spôsobené tektonickým vymedzením údolia.

Samotný lom Hampoch je založený v intruzívnom telese – andezitovom porfýre (intruzívny komplex Tatiar), ktoré intrudovalo do komplexu andezitových hornín vo vrchnom bádene až spodnom sarmate. Intrúzie boli sprevádzané hydrotermálnou aktivitou, ktorá zapríčinila propylitizáciu andezitov a aj zrudnenie v širšom okolí Pukanca. Intrúzia andezitových porfýrov bola zachytená starším vrtom VHM-3 aj na dne údolia Ciel'ového potoka a okrajovo sa prejavila aj v geofyzikálnych rezoch (PF-1). Samotné propylitizované andezity technickými dielami (všetky do 10 m p. t.) na dne

údolia zachytené priamo neboli, zachytený bol iba ich eluviálny plášť, tvorený zahlinenými rozvetranými andezitmi s piesčitým rozpadom (sivej, hnedosivej farby so slabým fialovým odtieňom – vo vrtoch ZP-1 a ZP-2).

Pod samotným kameňolomom sú z kvartérnych sedimentov vyvinuté fluviálne štrky hrúbky 4 – 6 m, smerom do svahov prechádzajú tieto do deluviálnych kamenitých hĺn. Štrky sú silno zahlinené, slabo triedené s obsahom andezitových okruhliakov, slabo opracovaných, v rôznych stupňoch zvetrania. V okolí vrtov ZP-4 a ZP-5 podiel okruhliakov sa znižuje a fluviálne sedimenty nadobúdajú charakter piesčitých ílov (viac o granulometrii na vzorkách z vrtu ZP-5 – v prílohe D2.2 správy Tupý et al. 2014).

Asi 150 m nižšie od kameňolomu Hampoch sa objavuje výrazná tektonická línia (indikovaná geofyzikálne), vymedzujúca neovulkanické Štiavnické pohorie v tejto časti od kotliny. Skokovito tu narastá hrúbka prolúvií, resp. zmiešaných prolúvií a delúvií, ktoré sú však materiálovo takmer identické so silne zahlinenými fluviálnymi štrkami, líšia sa len prítomnosťou väčších úlomkov až blokov, rozvetraných aj čerstvých andezitov.

Hrúbka týchto proluviálno-deluviálnych sedimentov (vyvinutých južne od VHM-9) nebola technickými dielami s maximálnou hrúbkou 10 m p. t. overená. Z geologických prieskumov v blízkom okolí vyplýva, že hrúbka týchto sedimentov prevyšuje 30 m.

Hlavným kolektorom a hosťiteľom znečistenia je poloha fluviálnych sedimentov na dne údolia Ciel'ového potoka, hranice smerom k podložnému elúviu hydrotermálne premenených andezitov a aj k proluviálno-deluviálnym sedimentom kotlinovej časti skúmaného územia sú difúzne, nie je identifikovaná výrazná hydraulická bariéra, ktorá by jednotlivé geologické polohy oddeľovala. Naopak, samotná poloha fluviálnych sedimentov obsahuje nehomogenity a striedanie polôh viac ílovitých s viac piesčitými, ktoré mali vplyv na šírenie sa znečisťujúcich látok. Poloha fluviálnych sedimentov je hrubá 2 až 6 metrov, v kotlinovej časti skúmaného územia tvoria fluviálne sedimenty spojený kolektor s podložným prolúviom.

Hladina podzemnej vody je v hĺbke 1 až 5 metrov, je mierne napätá až napätá. Maximálny rozdiel narazenej a ustálenej hladiny bol pozorovaný na vrte ZP-4 a to 3,7 m (8,5 vs. 4,8 m p. t.). Kolísanie hladín v priebehu roka bolo relatívne výrazné, čo je aj prejavom zrážkovo extrémneho roka, pohybuje sa v rozmedzí 0,14 až 1,09 m (v období VI – IX/2014).

7.2.5 Aktualizované poznatky o charaktere a rozsahu znečistenia a jeho šírení

Niekoľkomesačným čerpaním a čistením podzemnej vody sa síce znížila koncentrácia chlórovaných uhl'ovodíkov pod stanovený limit na vypúšťanie, no už niekoľko týždňov po ukončení sanačného čerpania sa situácia vrátila do východiskového stavu. Táto situácia je pri sanácii chlórovaných uhl'ovodíkov metódou *pump&treat* častá a nastáva vtedy, keď sa nepodarí identifikovať a odsanovať zdroj šírenia sa znečistenia, čo môžu byť aj viaceré sekundárne ohniská znečistenia viazané na lokálne nehomogenity kolektora.

Znečistenie zemín

Na základe prieskumných prác znečistenie vo vzorkách zemín sa nepotvrdilo (Tupý et al. 2014). Analyzované boli vybrané kovy (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn), ako aj neselektívne skupinové ukazovatele prítomnosti organických znečisťujúcich látok, pričom žiadna zo stanovených koncentrácií neprekročila ID hodnotu:

- extrahovateľné organické halogénové zlúčeniny (EOCl) – ako ukazovateľ prítomnosti chlórovaných uhl'ovodíkov,
- nepolárne extrahovateľné látky (NEL-IČ) – ako ukazovateľ prítomnosti látok ropného pôvodu (minerálne oleje).

Tieto výsledky sú v súlade s pozorovaniami v predchádzajúcich etapách (Auxt 1997; Viest 1994) a umožňujú konštatovať, že v skúmanom území nie sú znečistené zeminy nad úroveň indikačného limitu podľa metodického pokynu MŽP SR č. 1/2012-7.

Znečistenie podzemných vôd

Získané výsledky laboratórnych analýz korešpondujú s výsledkami, zistenými prieskumnými prácami, realizovanými na tejto lokalite. Znečistenie bolo preukázané v blízkosti skládky kalov (VHM-1) a v údolí Ciel'ového potoka blízko miesta sanačného zákroku a maximálnych koncentrácií chlórovaných uhl'ovodíkov v r. 1997 (VHM-7). Obsah chlórovaných uhl'ovodíkov vo vrte VHM-B, kde tiež v r. 1997 prebiehalo sanačné čerpanie, sa naopak nepotvrdil. Zaujímavý je výsledok z vrtu VHM-A, ktorý sa nachádza za Ciel'ovým potokom (z hľadiska primárneho zdroja znečistenia v kameňolome Hampoch) a kde degradačné produkty (DCE, VC) vysoko prevažujú nad prvotnými členmi degradačného radu (PCE, TCE), čo je situácia presne opačná, ako bola pozorovaná na ostatných prieskumných dielach. Naznačuje to redukčné prostredie a pokročilá degradácia chlórovaných uhl'ovodíkov v okolí vrtu VHM-A.

Na základe výsledkov laboratórnych stanovení možno konštatovať, že znečisťujúcimi látkami prítomnými na lokalite sú (alifatické) chlórované uhl'ovodíky, a to:

- perchlóretén (skratka PCE, tiež uvádzaný ako tetrachlóretén) - C_2Cl_4 ,
- trichlóretén (TCE) - C_2HCl_3 ,
- dichlóretén (DCE) - $C_2H_2Cl_2$,
- vinylchlorid (skratka VC, tiež uvádzaný ako chlóretén) - C_2H_3Cl .

Okrem chlórovaných uhl'ovodíkov perchlóreténového degradačného radu (PCE – TCE – cis DCE – VC) boli podzemné vody analyzované aj na niektoré ďalšie chlórované uhl'ovodíky (1,2-dichlórmetán, tetrachlórmetán, chloroform – trichlórmetán a dichlórmetán), ďalej na obsah minerálnych olejov (NEL-IČ – nepolárne extrahovateľné látky stanovované v infračervenom spektre) a monocyklických aromatických uhl'ovodíkov (BTEX – benzén, etylbenzén, toluén, xylény). Zistené koncentrácie však neprekročili ID limity, preto nie sú uvedené v tab. 30 a 31 (kompletné výsledky sú v správe Tupý et al. 2014 – príloha D). Dichlóretén (1,2-dichlórmetán – DCE) sa vyskytuje v dvoch izoméroch – cis- a trans-, pričom izomér cis- je toxický a pravdepodobne karcinogénny, izomér trans- nie. V tabuľkách sú uvádzané len koncentrácie izoméru cis-. Vo všetkých troch vzorkovacích bodoch sa potvrdilo, že spodné etáže kolektora sú viac znečistené, ako vrchné, čo je typická vlastnosť chlórovaných uhl'ovodíkov. Na vzorkovacom bode PZV-1 boli koncentrácie ClÚ v hĺbkovej úrovni 3 – 4 m p. t. asi o 12 % vyššie ako v hĺbke 2 – 3 m p. t. (počítané na sume ClÚ), na vzorkovacom bode PZV-2 asi o 45 % (5 – 6 m p. t. vs. 3 – 4 m p. t.) a na vzorkovacom bode PZV-3 o 30 % (7 – 8 m p. t. vs. 2 – 3 m p. t.).

Tab. 30: Obsah vybraných organických znečisťujúcich látok vo vzorkách podzemnej vody zo starších vrtov

[µg/l]	ID	IT	VHM-1	VHM-7	VHM-10	VHM-13	VHM-B	VHM-A
NEL-IČ	500	1000	246	< 50	< 50	< 50	81	-
benzén	15	30	0,4	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-
toluén	350	700	1,3	1,4	0,9	< 0,1	0,5	-
etylbenzén	150	300	0,5	7,4	0,4	< 0,1	0,1	-
xylény	250	500	3,1	2,5	2,4	0,2	0,7	-
PCE	10	20	2,4	765	5,1	1,7	1,1	< 0,1
TCE	25	50	2,3	387	3,4	0,8	1,2	2,8
cis 1,2-DCE	25	50	49,6	122	0,7	0,2	0,5	1420
vinylchlorid	10	20	7,2	32,4	0,2	< 0,1	< 0,1	420

Pozn.: Prekročenie limitu ID v tejto a nasledujúcich tabuľkách značené tučným písmom a modrou farbou, prekročenie limitu IT tučným písmom a červenou farbou

Z podzemnej vody **monitorovacích vrtov** ZP-1 až ZP-6 sa stanovovali CIÚ, BTEX a NEL-IČ ako v sondách Geoprobe a to v dvoch monitorovacích kolách (jún a júl 2014) a navyše aj polycyklické aromatické uhľovodíky a kovy (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn). Podobne ako v sondách Geoprobe okrem chlórovaných uhľovodíkov koncentrácia žiadnej inej látky neprekročila ID limit, preto bol v pokračovaní práce kladený dôraz na chlórované uhľovodíky a to degradačný rad perchlóreténu (PCE – TCE – DCE – VC).

Tab. 31: Obsah vybraných organických znečisťujúcich látok vo vzorkách podzemnej vody odobratej vzorkovacou súpravou Geoprobe

[µg/l]	PCE	TCE	cis DCE	VC
Limit ID	10	25	25	10
Limit IT	20	50	50	20
PZV-1/V/2-3m	154	232	41,5	13,8
PZV-1/V/3-4m	156	254	51,4	23,9
PZV-2/V/3-4m	925	316	66,2	121,0
PZV-2/V/5-6m	1210	423	120,0	245,0
PZV-3/V/2-3m	12,6	3,4	0,5	1,2
PZV-3/V/7-8m	20,8	1,3	0,7	0,4
PZV-4/V/7-8m	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PZV-5/V/7-8m	0,6	0,8	0,9	< 0,1
PZV-7/V/7-8m	13,2	4,5	5,2	0,2

Podzemná voda je znečistená chlórovanými uhľovodíkmi v úseku údolia Cielového potoka od priestoru kameňolomu Hampoch po ZP-2 a PZV-3, teda na úseku asi 150 m. JV od PZV-3 prebieha výrazné geologické rozhranie – poklesová štruktúra na okraji kotliny a nástup prolúvií, ktorých hrúbka postupne narastie až na výše 30 m.

Zároveň sa mení litológia fluvialných sedimentov, ktoré výrazne zjemňujú zo zahlienených štrkov na piesčité íly. To je zrejme aj dôvod, prečo v priestore vrtov ZP-4 a ZP-5 znečistenie nie je prítomné (resp. je prítomný len menej výrazný mrak PCE, zrejme zbytkového znečistenia, TCE, DCE a VC absentujú). Výrazné znečistenie sa objavilo na vrte ZP-6, ktorý je za cestou pri potoku, na kraji poľnohospodársky využívannej pôdy.

Tento vrt mal slúžiť na okontúrovanie kontaminačného mraku z juhu, pri prvom a aj pri nasledujúcich odberoch podzemnej vody sa však v podzemnej vode z tohto vrtu zistili koncentrácie PCE, TCE, cis DCE niekoľkonásobne nad IT, pri druhom a treťom odbere bol nad IT aj obsah vinylchloridu (tab. 32).

Tab. 32: Obsah vybraných organických znečisťujúcich látok vo vzorkách podzemnej vody z monitorovacích vrtov

[µg/l]	PCE	TCE	cis DCE	VC
Limit ID	10	25	25	10
Limit IT	20	50	50	20
<i>Odber 11.6.2014</i>				
ZP-1/V/8	2,4	0,3	< 0,1	< 0,1
ZP-2/V/8	85,9	10,3	2,5	0,2
ZP-3/V/8	1,2	0,1	< 0,1	< 0,1
ZP-4/V/8	0,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZP-5/V/8	1,8	0,8	1,3	< 0,1
ZP-6/V/8	195	252	121	13,8
<i>Odber 11.7.2014</i>				
ZP-1/V2/8	6,1	0,2	<0,1	< 0,1
ZP-2/V2/8	68,5	7,9	1,6	0,4
ZP-3/V2/8	25,6	4,6	1,3	0,7
ZP-4/V2/8	14,2	2,4	0,5	< 0,1
ZP-5/V2/8	16,5	0,9	42,4	6,4
ZP-6/V2/8	182	140	196	112
<i>Odber 20.8.2014</i>				
ZP-6/V3/8	523	477	483	37,4

Vysoké koncentrácie ClÚ v podzemnej vode sa obmedzujú len na blízke okolie monitorovacieho vrtu ZP-6. Tento mrak znečistenia pravdepodobne nesúvisí s primárnym zdrojom v skládke kalov Hampoch. Autori štúdie (Tupý et al. 2014) predpokladajú, že išlo o nelegálne uloženie kalov mimo skládku pri ceste (napr. pri sťaženej priechodnosti prístupovej cesty k lomu, alebo zo svojvôle nezodpovedného prepravcu), kde sa vytvorilo samostatné ohnisko znečistenia.

Vykonaný bol aj odber podzemnej vody zo studne súkromnej záhrady pri štátnej ceste, pri ktorej bol vybudovaný monitorovací vrt ZP-3, a to opakovane. Zistené koncentrácie ClÚ boli porovnané s najvyššími medznými hodnotami (NMH) ukazovateľov kvality pitnej vody podľa prílohy č. 1 nariadenia vlády č. 354/2006 Z. z. Pri odbere v júli 2014 boli vo vode zo studne prekročené limity pre pitnú vodu v ukazovateľoch PCE a VC.

Znečistenie povrchových vôd

Kvalita povrchovej vody Ciel'ového potoka sa testovala odberom povrchovej vody v júni 2014 v dvoch profiloch, na miestach, kde boli neskôr zabudované merné objekty prietoku povrchovej vody PMO-1 a PMO-2. Rozsah laboratórnych stanovení zahŕňal základné ukazovatele kvality povrchovej vody (CHSK_{Cr}, NH₄, SO₄, Cl, N_{celk.}, P_{celk.}, K, S_{sulf.}) a antropogénne znečisťujúce látky (NEL-IČ, BTEX, ClÚ, jednosýtné fenoly, pesticídy). Obsah žiadnej z menovaných látok neprekročil limitné hodnoty (príloha č. 1 nariadenia vlády č. 269/2010 Z. z.). Povrchové vody možno označiť za neznečistené, a súčasne

situáciu (t. j. neznečistené povrchové vody) je možné považovať za následok rekultivácie skládky a doteraz vykonaných sanačných opatrení, t. j. eliminácie primárneho zdroja.

7.2.6 Zhrnutie výsledkov prieskumu EZ Pukanec – skládka kalov Hampoch

Vykonané prieskumné práce realizované v projekte geologickej úlohy preukázali, že v území je prítomné znečistenie podzemnej vody chlórovanými uhl'ovodíkmi nad limit IT podľa metodického pokynu MŽP SR č. 1/2012-7. a to v ukazovateľoch PCE, TCE, cis DCE a VC. Prieskum potvrdil prítomnosť environmentálnej záťaž (Tupý et al. 2014).

Rozsah znečistenia bol preskúmaný na základe vzorkovania starších monitorovacích vrtov (vrty rady VHM), sond Geoprobe a monitorovacích vrtov, ako aj pomocných prieskumných metód (atmogeochémia, geofyzika).

Znečisťujúce látky – chlórované uhl'ovodíky perchlóreténového degradačného radu (PCE, TCE, cis DCE a VC) – sa nachádzajú v podzemnej vode kolektora fluvialných sedimentov v údolí Ciel'ového potoka. V južnej časti územia, za cestou na okraji poľnohospodársky obrábanej pôdy (okolie vrtu ZP-6) je kontaminovaná podzemná voda aj v proluviaľno-deluviaľných sedimentoch v kontakte s fluviaľnými sedimentami Ciel'ového potoka.

Najvyššia koncentrácia perchlóreténu (PCE) sa zistila v sonde PZV-2 v hĺbke 5 – 6 m (spodnom vzorkovanom horizonte) a to 1210 $\mu\text{g/l}$, čo je viac ako 60-násobné prekročenie limitu IT (20 $\mu\text{g/l}$). V tomto úseku, vymedzenom na severe sondou PZV-1 a na juhu sondou PZV-3 tvorí kontaminácia súvislý mrak, do ktorého zasahujú prieskumné diela PZV-1, 2, 3, ZP-2 a zo starších vrtov VHM-7, VHM-1 a VHM-A (ostatné staršie diela v kontaminačnom mraku neboli vzorkované pre zlý technický stav).

Na úseku overenom monitorovacími vrtmi ZP-4 a ZP-5 sa kontaminácia znižuje, no objavuje sa znova za cestou a vo vysokých koncentráciách v blízkosti vrtu ZP-6 (max. 523 $\mu\text{g/l}$ PCE, čo je viac ako 26-násobné prekročenie IT). Toto ohnisko znečistenia nemá súvislosť s primárnym zdrojom v skládke kalov Hampoch, skôr ide o izolovaný zdroj znečistenia, ktorý vznikol epizodickým nelegálnym „uložením“ kalov pri štátnej ceste.

Primárnym zdrojom znečistenia bola skládka kalov v kameňolome Hampoch, lokálne aj nelegálne uložené kaly mimo skládky kalov (okolie vrtu ZP-6 za cestou). Primárny zdroj znečistenia po rekultivácii skládky v r. 1998 pokladáme už za neaktívny, v území však zostali viaceré sekundárne ohniská chlórovaných uhl'ovodíkov, viazaných na nehomogenitu kolektora. Kolektor, ktorým sú v pripovrchovej časti fluviaľne sedimenty majú difúzny kontakt s podložnými polohami, ktorý sa nedá vymedziť geofyzikálne a neprejavuje sa ako hydrogeologické rozhranie. To sťažuje vymedzenie zdroja znečistenia. Generálne môžeme vymedziť 3 kontaminačné mraky a to v okolí prieskumných diel PZV-2, VHM-A a ZP-2 (plocha 1 pre PCE, TCE, cis DCE a VC), v okolí prieskumného diela ZP-3 (plocha 2 výlučne pre PCE) a v okolí prieskumného diela ZP-6 (plocha 3 pre PCE; plocha 2 pre TCE, cis DCE a VC).

Aktuálny prieskum znečistenia redukoval znečisťujúce látky v území výlučne na alifatické chlórované uhl'ovodíky perchlóreténového degradačného radu, teda PCE – TCE

– cis DCE a VC. Spôsob šírenia sa znečistenia sa hodnotil metódami analýzy rizika. Výsledok toho hodnotenia je, že v území je prítomné riziko šírenia sa znečistenia podzemnou vodou, a to pre PCE, cis DCE a VC. Hoci už nie je aktívne prepojenie kontaminačného mraku s primárnym zdrojom znečistenia – skládkou kalov Hampoch – v území sú stále aktívne silne znečistené sekundárne ohniská znečistenia. Oproti pôvodným predpokladom sa časť zvodne s najvyššími koncentraciami neposunula výraznejšie v smere prúdenia podzemných vôd, ale zotrváva na viac-menej rovnakom mieste ako v r. 1998. Novozistená plocha znečistenia (okolie vrtu ZP-6 za cestou) sa zdá byť na primárnom zdroji nezávislá, vzniknutá pravdepodobne nelegálnym „uložením“ kalov mimo skládky Hampoch.

Zistila sa výraznejšia degradácia znečistenia okolo vrtu VHM-A (absentuje PCE, nevýznamný obsah TCE a vysoké koncentrácie cis DCE a VC) za Ciel'ovým potokom, znečistenie medzi skládkou a Ciel'ovým potokom však degraduje oveľa pomalšie, stále sa zachováva významný podiel PCE a TCE na výslednej sume CIÚ.

Výsledky **analýzy rizika znečisteného územia** realizovanej v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 sú:

- 1) Na lokalite je prítomné environmentálne riziko zo šírenia sa znečistenia podzemnou vodou a to pre tieto chlórované uhl'ovodíky:
 - a. 1,1,2,2-tetrachlóretén (perchlóretén - PCE),
 - b. cis 1,2-dichlóretén (cis DCE) a
 - c. vinylchlorid (chlóretén - VC).
- 2) Na lokalite je prítomné zdravotné riziko identifikované v prípade používania vody zo záhradnej studne, a to riziko karcinogénnych aj nekarcinogénnych účinkov na jednotlivca aj populáciu.

Zo záverov analýzy rizika vyplynula potreba realizovať sanáciu environmentálnej záťaže. V záverečnej správe Tupý et al. (2014) boli stanovené cieľové hodnoty sanácie znečisteného územia a štúdia uskutočniteľnosti identifikovala najvhodnejšiu sanačnú metódu pre daný typ znečistenia a prírodného prostredia – *ISCO* (*in situ* chemická oxidácia).

8. RIZIKOVÉ LÁTKY A KONTAMINANTY TYPICKÉ PRE ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE NA SLOVENSKU

V nasledujúcom texte sú uvedené sumárne informácie a charakteristiky vybraných skupín znečisťujúcich látok, ktoré predstavujú rizikové skupiny polutantov pre environmentálne záťaž na Slovensku. V prípade anorganických látok boli spracované komplexné profily pre prvky As, Sb, Cd, Pb a Hg, ktoré na Slovensku predstavujú prioritné znečisťujúce látky anorganickej povahy.

8.1 Charakteristika vybraných organických polutantov

8.1.1 Polycyklické aromatické uhl'ovodíky

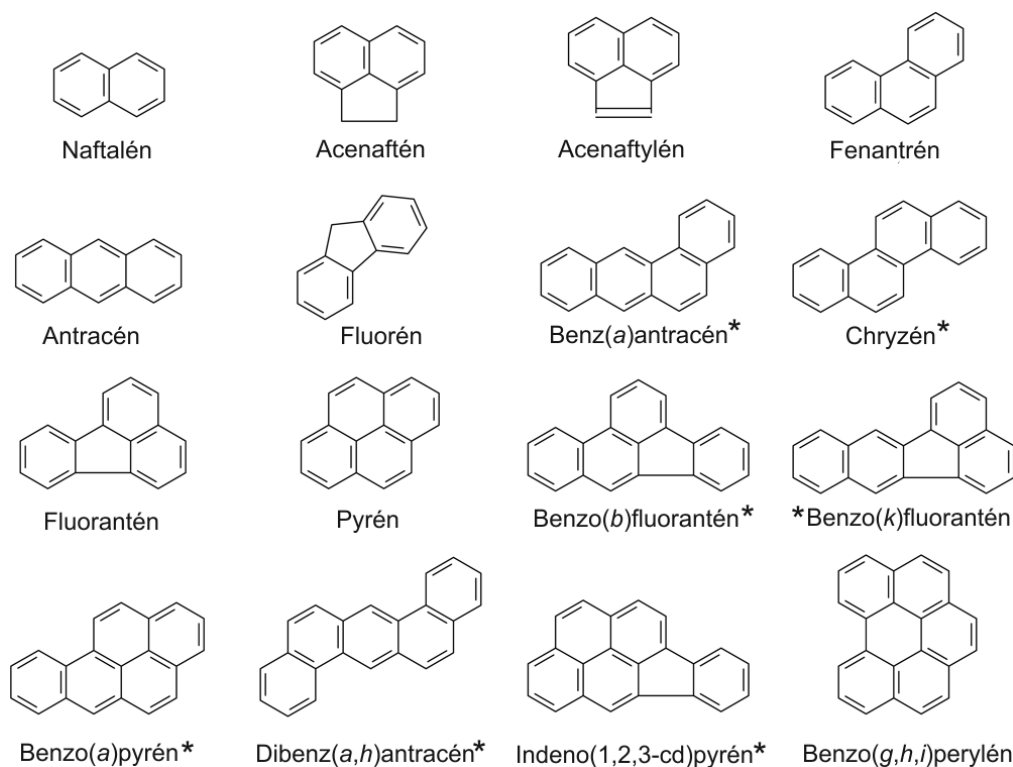
Polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU) sú z chemického hľadiska organické zlúčeniny, ktoré sú tvorené dvomi a viac kondenzovanými benzénovými kruhmi. PAU sa vyskytujú prirodzene v jednotlivých zložkách prírodného prostredia, pretože v prírode vznikajú z organickej hmoty sedimentárnych hornín pri geochemických procesoch redistribúcie vodíka (Tissot a Welte 1984), ako aj pri vulkanických erupciách a lesných požiaroch. V dnešnej dobe sa však PAU vyskytujú v koncentráciách, ktoré sú oveľa vyššie ako pozadové koncentrácie vyplývajúce z prítomnosti prírodných zdrojov, pretože k ich zvýšenému vstupu do prírody prispievajú najmä antropogénne zdroje. V súčasnosti je hlavným antropogénnym zdrojom spaľovanie uhlia pri výrobe energie a ďalších priemyselných procesoch, spaľovanie odpadu a doprava (Edwards et al. 1983). Vďaka širokej škále antropogénnych zdrojov a prchavosti niektorých PAU sú tieto zlúčeniny bežnou súčasťou ovzdušia buď v plynnej fáze alebo naviazané na atmosférické tuhé častice ako sú sadze, pôdny prach a i. Cirkuláciou atmosféry sa rozptyľujú po celej Zemi a možno ich nájsť takmer na všetkých miestach, napr. aj na Antarktíde (Klánová et al. 2008).

Existuje viac ako 600 pôvodných polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (*pozn.* za pôvodné PAU sa považujú zlúčeniny bez alkylových substituentov, teda iba tie, ktoré vznikajú spájaním kondenzovaných benzénových kruhov) a to naftalén, tvorený dvomi benzénovými kruhmi a s mólou hmotnosťou 128 g/mol až zlúčeniny s deviatimi benzénovými kruhmi s molekulovou hmotnosťou do 478 g/mol (Sander a Wise 1997). V zozname americkej Environmental Protection Agency sa uvádza iba 16 rôznych PAU (tzv. prioritné PAU), ktoré sa najbežnejšie sledujú v jednotlivých prírodných zložkách, pretože práve týchto 16 PAU sa tvorí v najväčších množstvách z prírodných i antropogénnych zdrojov. Ich zoznam, názov a chemická štruktúra sú uvedené na obr. 64. Podľa molekulových hmotností a podobnosti vo fyzikálno-chemických vlastnostiach sa PAU delia do dvoch skupín. Do prvej skupiny patria PAU s nízkou mólou hmotnosťou (LMW-PAU), ktoré sú tvorené 2 alebo 3 benzénovými kruhmi. Patria k nim napr. naftalén a fenantrén. Druhú skupinu tvoria PAU s vysokou mólou hmotnosťou (HMW-PAU), ktoré majú najmenej 4 benzénové kruhy. Príklady HMW-PAU sú napr. benzo(*a*)pyrén a indeno(1,2,3-*cd*)pyrén. Sledovanie a výskumy správania sa PAU v životnom prostredí majú veľký význam, pretože dlhodobá expozícia človeka a ďalších živých organizmov zvýšeným koncentráciám PAU môže viesť k mnohým zdravotným problémom. Viaceré zo zoznamu 16 PAU majú karcinogénne účinky, a preto inhalácia jemných prachových častíc rozptýlených v ovzduší (PM₁₀ a PM_{2,5}) predstavuje vážne zdravotné riziko najmä v súvislosti so zvýšeným výskytom rakoviny pľúc (Clemons et al. 1998).

Fyzikálno-chemické vlastnosti

V tab. 33 sú uvedené fyzikálne a chemické vlastnosti najbežnejšie monitorovaných PAU. Chemické vlastnosti, ako sú rozdeľovací koeficient v sústave oktanol-voda (K_{ow}), rozdeľovací koeficient pre sústavu organický uhlík-voda (K_{oc}), Henryho konštanta (H), tlak nasýtenej pary (P) a rozpustnosť vo vode (S_w), zohrávajú dôležitú úlohu pri posúdení a predpovedi správania sa organických zlúčenín v životnom prostredí vrátane rozdeľovacej rovnováhy medzi jednotlivé komponenty prostredia, bioprístupnosti a odolnosti voči mikrobiálnej degradácii. Bližšie vysvetlenie týchto dôležitých fyzikálno-chemických vlastností je v Prílohe 1.

Všeobecne platí, že rozpustnosť PAU vo vode klesá s rastúcim počtom benzénových kruhov a s rastúcou mólovou hmotnosťou. Spomedzi prioritných 16 PAU je naftalén s najnižšou mólovou hmotnosťou najrozpustnejší vo vode (približne 31 mg/l pri 25°C), zatiaľ čo napr. benzo(*g,h,i*)perylén s vysokou mólovou hmotnosťou a 6 benzénovými kruhmi má obmedzenú rozpustnosť vo vode ($2,6 \times 10^{-5}$ mg/l pri 25°C) (tab. 33). Okrem toho sú PAU s nízkou mólovou hmotnosťou prchavejšie ako PAU s vysokou mólovou hmotnosťou (*pozn.* LMW-PAU majú vyššie hodnoty tlaku nasýtenej pary) a majú väčšiu tendenciu prechádzať z vody do vzduchu (t. j. vykazujú vyššie hodnoty Henryho konštanty ako HMW-PAU).



Obr. 64: Prioritné polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU), ktoré sa sledujú v jednotlivých zložkách životného prostredia. Symbolom „*“ sú označené polycyklické aromatické uhl'ovodíky s preukázateľnými karcinogénnymi účinkami.

Správanie a toxicita PAU v horninovom prostredí (napr. pôdy, sedimenty vodných tokov a kolektory podzemných vôd) sa odvíja najmä od ich lipofilnosti (inak povedané, od rozpustnosti v rastlinných a živočíšnych tukoch), vyjadrenou veličinou K_{ow} , a tendencie akumulovať sa v organickej hmote, pokrývajúcej povrchy minerálnych častíc pôd

a sedimentov, ktorá je daná veličinou K_{oc} . PAU s vysokou mólovou hmotnosťou vykazujú v porovnaní s LMW-PAU oveľa vyššiu schopnosť viazať sa v pôdach a sedimentoch (Karickhoff 1981), a teda ich tendencia hromadiť sa vo vzduchu alebo vode je nízka. Okrem toho sa HMW-PAU ľahšie bioakumulujú z vody do organizmov, napr. cez prestup z povrchových vôd do vodných organizmov, príjem baktériami, cez koreňky rastlín alebo pôdnu mezofaunu z pórovej vody v horninovom prostredí. Bioakumulačnú schopnosť PAU z vodného prostredia do organizmov možno ukázať na príklade dvojzložkovej sústavy voda a oktanol – alkohol, ktorý dobre napodobňuje vlastnosti biologických tukov. Naftalén s hodnotou $\log K_{ow} \sim 3,36$ sa bude za rovnováhy prerozdeľovať v pomere 1 : 2300, to znamená, že 2300 dielov naftalénu sa akumuluje v oktanele na každý 1 diel naftalénu vo vode. Na druhej strane, napr. indeno(1,2,3-*cd*)pyrén s vysokou lipofilnosťou ($\log K_{ow} \sim 6,60$) sa za rovnovážnych podmienok prerozdelí v pomere 1 : 4×10^6 v prospech oktanolu, takže jeho koncentrácia v oktanele bude približne 4 miliónkrát vyššia ako vo vode. Treba zdôrazniť, že tento príklad je iba jednoduchým priblížením skutočnej miery prerozdelenia PAU na väčšine znečistených území, pretože tie pozostávajú z viac ako dvoch zložiek (ide o viac zložkovú sústavu pozostávajúcu napr. z pôdy, podzemnej vody, živočíchov a rastlín a pod.), prejavujú sa odchýlky od rovnováhy (napr. ak mikrobiálna degradácia aktívne odstraňuje alebo transformuje zlúčeniny takou rýchlosťou, ktorá prevyšuje rýchlosť uvoľňovania zlúčenín z naviazanej formy) a nakoniec z dôvodu existencie ďalších procesov, ako sú kosolventné javy.

Tab. 33: Fyzikálno-chemické vlastnosti vybraných polycyklických aromatických uhl'ovodíkov

	Mólová hmotnosť (M)	Teplota varu	Rozpustnosť vo vode (S_w)	Tlak nasýtenej pary (P)	Henryho konštanta (H)		log K_{ow}	log K_{oc}
	g/mol	K	mg/l	Pa	Pa- m ³ /mol	bez rozmeru		
Naftalén	128,17	491	31,0	36,81	43,01	$1,74 \times 10^{-2}$	3,37	3,11
Acenaftylén	152,20	543	16,1	4,14	8,40	$3,40 \times 10^{-3}$	4,00	3,40
Acenaftén	154,20	552	3,8	1,52	12,17	$4,92 \times 10^{-3}$	3,92	3,85
Fluorén	166,22	568	1,9	0,72	7,87	$3,18 \times 10^{-3}$	4,18	4,14
Fenantrén	178,23	612	1,1	0,113	3,24	$1,31 \times 10^{-3}$	4,57	4,36
Antracén	178,23	613	0,045	0,0778	3,96	$1,60 \times 10^{-3}$	4,54	4,47
Fluorantén	202,26	648	0,26	$8,7 \times 10^{-3}$	1,04	$4,20 \times 10^{-4}$	5,22	5,03
Pyrén	202,26	633	0,13	0,0119	0,92	$3,72 \times 10^{-4}$	5,18	5,02
Chryzén	228,30	721	0,0016	$1,07 \times 10^{-4}$	0,065	$2,63 \times 10^{-5}$	5,70	5,66
Benzo(a)antracén	228,30	708	0,011	$6,06 \times 10^{-4}$	0,581	$2,35 \times 10^{-4}$	5,91	4,0-7,3
Benzo(b)fluorantén	252,32	754	0,0015	$6,67 \times 10^{-5}$	0,43	$1,75 \times 10^{-4}$	5,80	5,74
Benzo(k)fluorantén	252,32	753	$8,0 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-6}$	0,084	$3,40 \times 10^{-5}$	6,00	6,09
Benzo(a)pyrén	252,32	768	0,0038	$2,13 \times 10^{-5}$	0,046	$1,86 \times 10^{-5}$	6,04	6,01
Indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pyrén	276,34	809	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-8}$	0,162	$6,56 \times 10^{-5}$	6,65	6,54
Benzo(g,h,i)perylén	276,34	773	$2,6 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-5}$	0,075	$3,03 \times 10^{-5}$	6,50	5,61
Dibenzo(a,h)antracén	278,36	797	$6,0 \times 10^{-4}$	$9,16 \times 10^{-8}$	$1,49 \times 10^{-3}$	$6,03 \times 10^{-7}$	6,75	6,58

Zdroje PAU

Polycyklické aromatické uhl'ovodíky sa dostávajú do životného prostredia najmä z antropogénnych zdrojov, a to pyrolýzou a neúplným spaľovaním fosílny organickej hmoty, ako je uhlie, ropa a jej deriváty, ale aj drevo. K hlavným zdrojom emisií PAU patria stacionárne zdroje (domácnosti a priemysel), mobilné zdroje, poľnohospodárstvo a prírodné (geogénne) zdroje (Lee a Vu 2010).

Stacionárne zdroje – domácnosti. Z domácností sa PAU uvoľňujú hlavne prostredníctvom kúrenia a varenia. Na získavanie tepelnej energie sa využíva

spaľovanie uhlia, zemného plynu, rôzneho odpadu, dreva a ďalšieho materiálu organického pôvodu. Emisie PAU z týchto zdrojov môžu predstavovať významné zdravotné riziko pre človeka, pretože tieto emisie sa určitý čas zdržiavajú v interiéroch obytných priestorov (Ravindra et al. 2006). Toto zdravotné riziko sa týka najmä rozvojových štátov, kde podľa nedávneho výskumu Svetovej zdravotníckej organizácie až 75 % obyvateľov Číny, Indie a juhovýchodnej Ázie a približne polovica obyvateľov Južnej Ameriky a Afriky využíva denne na varenie spaľovanie tuhých palív ako je drevo. Zhu et al. (2009) uvádzajú, že varenie prispieva až 1/3 k celkovým koncentráciám PAU v interiéroch. Fajčenie je ďalším dôležitým zdrojom emisií PAU v domácnostiach. Štúdie potvrdzujú, že koncentrácia PAU v interiéroch bydlísk, kde sa pravidelne fajčí, je vyššia ako v nefajčiarskych domácnostiach (Castro et al. 2010; Lu a Zhu 2007).

Stacionárne zdroje – priemysel. Rozvoj priemyslu v minulom storočí zapríčinil vysoký nárast emisií PAU do životného prostredia. Mnohé vedecké práce, ktoré sa zaoberali sledovaním evolúcie emisií PAU v čase, preukázali, že koncentrácia týchto škodlivých zlúčenín v životnom prostredí je v súčasnosti až 50-krát vyššia ako v období pred priemyselnou revolúciou (Kawamura a Suzuki 1994; Maliszewska-Kordybach 1999; Vehvilainen et al. 2002). Sedimentárne záznamy vývoja koncentrácií PAU za obdobie posledných 150 až 250 rokov ukazujú, že od priemyselnej revolúcie v druhej polovici 18. storočia došlo k postupnému nárastu obsahu PAU v životnom prostredí, a teda aj príslušných depozičných tokov týchto organických zlúčenín na zemský povrch (Wang et al. 2010).

Spaľovaním palív, ako je uhlie, ropa a zemný plyn, sa v priemysle získava energia a je tak dôležitým zdrojom emisií PAU. K priemyselným odvetviám, ktoré produkujú najviac emisií PAU, možno zaradiť výrobu koksu a hliníka, petrochemický priemysel, výrobu cementu a pneumatík, drevársky priemysel, výrobu tepelnej a elektrickej energie a spaľovanie odpadov. Spaľovanie odpadov vedie k vysokým emisiám PAU do životného prostredia. Napr. spaľovne medicínskeho odpadu produkujú až 0,85 g celkových PAU na každý 1 kg spáleného odpadu (Lee et al. 2002). Zariadenia určené na odstraňovanie PAU z emisií dokážu odstrániť takmer 80% PAU s vysokou mólovou hmotnosťou, ale ich účinnosť je iba 5 % pri odstraňovaní PAU s nízkou mólovou hmotnosťou (PAU s dvomi alebo tromi benzénovými kruhmi). Zvlášť vysoké emisie PAU sa uvoľňujú počas spaľovania opotrebovaných pneumatík, ktoré môžu byť vyššie ako 40 g za 1 deň (Chen et al. 2007). Spaľovaním uhlia sa uvoľňuje do ovzdušia až 0,30 g sumy 16 PAU na 1 kg spáleného uhlia (Dong et al. 2013). Z týchto niekoľkých príkladov je zrejmé, že priemysel významne prispieva k výskytu PAU v jednotlivých zložkách životného prostredia.

Mobilné zdroje. Za mobilné zdroje emisií PAU sa považujú výfukové plyny z pohybujúcich sa prostriedkov, ako sú automobily, vlaky, lode, lietadlá a ďalšie motorové vozidlá. Emisie PAU z mobilných zdrojov súvisia s používaním nafty, benzínu, olejov, uhlia a mazacieho oleja. Podľa Baek et al. (1991) vznikajú PAU v motorových prostriedkoch tromi základnými procesmi: (1) syntézou menších organických molekúl a aromatických zlúčenín v palive, (2) akumuláciou v nánosoch motora a v palive a (3) tepelným rozkladom mazacích olejov. Produkcia PAU v spaľovacích benzínových motoroch závisí predovšetkým od pomeru miešania vzduchu s palivom, pričom množstvo PAU vo výfukových plynoch klesá v motoroch, ktoré spaľujú chudobnejšie palivové zmesi (Ravindra et al. 2008). Jones et al. (2004) uvádzajú, že s rastúcim pomerom vzduchu k palivu dochádza k prudkému zníženiu emisií PAU s vyššou mólovou hmotnosťou. Veľmi dôležitý činiteľ, ktorý ovplyvňuje množstvo PAU vo

výfukových plynov, je typ motora. Naftové motory produkujú menšie množstvo PAU ako benzínové motory.

Poľnohospodárska činnosť. Zdrojom PAU v poľnohospodárstve je spaľovanie dreveného odpadu, slamy a vresovísk. Pretože spaľovanie biomasy na otvorených priestranstvách je nedokonalé, stáva sa významným zdrojom emisií PAU. Spaľovaním dreveného odpadu sa do okolitého prostredia môže uvoľniť až 1,3 g PAU na každý 1 kg spálenej drevenej hmoty (Jenkins et al. 1996), pričom koncentrácia PAU, uvoľnená počas spaľovania, závisí od druhu dreva, typu pece a teploty. K celkovému množstvu PAU, ktoré vznikne spálením biomasy, najviac prispievajú PAU s nízkou mólovou hmotnosťou ako naftalén, acenaftylén, fenantrén, fluorantén a pyrén a tvoria až 80–90 % zo všetkých PAU v emisiách. Vysoké emisie PAU sú aj z otvoreného spaľovania slamy a podľa výsledkov štúdie Lu et al. (2009) môžu byť až 50 mg na 1 kg spálenej slamy.

Prírodné zdroje – biogénne a diagenetické. Hoci výskyt PAU v životnom prostredí súvisí predovšetkým s antropogénnou činnosťou, tieto aromatické uhl'ovodíky v malej miere vznikajú aj prirodzene. Pojem diagenetické zdroje znamená, že PAU sa tvoria počas pomalej premeny organickej hmoty v akvatických sedimentoch, zatiaľ čo biogénne PAU vznikajú metabolizmom rias, fytoplanktónu a mikroorganizmov (Venkatesan 1988). Typickým príkladom je perylén, ktorý v prírode vzniká za viacerých podmienok: (a) diagenézou a biosyntézou zo suchozemských prekursorov (napr. z pigmentu perylénquinón) alebo inej organickej hmoty a (b) v anaeróbných podmienkach v pôdach, morských a sladkovodných sedimentoch (Boll et al. 2008; Zakaria et al. 2002). Ďalšie nesubstituované PAU, napr. naftalén, fenantrén a benzo(*b*)fluorantén, vznikajú zo suchozemských cievnatých rastlín, takisto karcinogénny benzo(*a*)pyrén sa tvorí biosyntézou niektorými druhmi rastlín a baktérií (Bakhtiari et al. 2009; Peters et al. 2005). Typické biogénne sú PAU substituované alkylovými skupinami, ku ktorým patrí retén, cadalén, simonellit a pimantrén, tvoriace sa z terpenoidov produkovaných rastlinami (Yunker a Macdonald 1995).

Správanie PAU v životnom prostredí

S výnimkou niektorých ľahších PAU (napr. naftalén, acenaftylén alebo acenaftén), ktoré vyprchávajú z pôdy alebo vody, väčšina PAU je neprchavá a málo rozpustná vo vode. Tieto vlastnosti predurčujú ich správanie v životnom prostredí. V ovzduší sú výlučne viazané na tuhé častice a sú z neho odstraňované mokrým alebo suchým spadom. Takto sa dostávajú do prírodných vôd, do pôdy, na povrchy rastlín a nepriepustných materiálov. Po vstupe do horninového prostredia podliehajú PAU viacerým geochemickým procesom, ako sú sorpcia na pôdne komponenty, odparovanie do ovzdušia a pôdneho vzduchu, abiotický a biologicky riadený rozklad a uvoľňovanie do podzemných a povrchových vôd (Jones et al. 1996). Správanie jednotlivých PAU v horninovom prostredí a príspevok každého z geochemických procesov je z veľkej časti daný fyzikálno-chemickými vlastnosťami PAU, ktoré sú zase určované ich mólovou hmotnosťou (tab. 33). Najdôležitejšie vlastnosti horninového prostredia, ktoré ovplyvňujú správanie PAU, sú obsah organickej hmoty a schopnosť mikrobiálneho spoločenstva odbúravať tieto zlúčeniny z prostredia.

Odparovanie do vzduchu z vody a horninového prostredia sa týka len PAU s nízkou mólovou hmotnosťou. Pre PAU s vysokou mólovou hmotnosťou je tento proces zanedbateľný, pretože sú veľmi lipofilné (pozn. majú vysoké hodnoty K_{ow} a K_{oc} v porovnaní s LMW-PAU), čo vedie k ich pevným sorpčným väzbám s organickou hmotou horninového prostredia. Hlavný reprezentant LMW-PAU, naftalén, pomerne rýchlo prechádza z vody do vzduchu, pričom hodnoty polčasu odparovania (pozn. polčas

(DT₅₀) je čas, za ktorý sa zníži koncentrácia zlúčeniny v danom médiu na polovicu z pôvodnej hodnoty) sú od 0,4 do 3,2 hod. (Slooff et al. 1989), zatiaľ čo odparovanie pyrénu z vody, ktorý patrí k PAU s vysokou mólovou hmotnosťou, prebieha pomaly so zistenými hodnotami DT₅₀ v intervale od 115 hod. až do 3,2 rokov (Lyman et al. 1982; Southworth 1979). Takisto aj odparovanie naftalénu z pôdy je pomerne rýchle, pričom za 48 hod. sa volatilizáciou odbúrava z pôdy až 30 % naftalénu z jeho pôvodného množstva (Park et al. 1990).

Zvlášť HMW-PAU (pozri hodnoty log *K_{oc}* v tab. 33) vykazujú vysokú sorpčnú afinitu k tuhej organickej hmote pôd a sedimentov, a to je dôvod, že sú takmer nepohyblivé v horninovom prostredí. Táto silná sorpčná afinita spolu s nízkou rozpustnosťou vo vode hovorí o tom, že HMW-PAU neprechádzajú do podzemných vôd prostredníctvom transportu pôdnym profilom. Vďaka týmto fyzikálno-chemickým vlastnostiam PAU sú pôdy a sedimenty hlavným akumulátorom týchto zlúčenín v prostredí. PAU prítomné v pôdach a sedimentoch, s výnimkou niektorých ľahkých PAU, sú perzistentné a ich odbúravanie abiotickými a biotickými rozkladnými procesmi je veľmi pomalé. Rýchlosť ich odbúravania závisí od mólovej hmotnosti a s rastúcou mólovou hmotnosťou sa znižuje rýchlosť odbúravania z horninového prostredia (tab. 34). Perzistencia týchto zlúčenín v horninovom prostredí súvisí s nasledujúcimi skutočnosťami:

- a) **ich vlastná odolnosť voči biodegradácii** – len niekoľko druhov mikroorganizmov dokáže úplne rozložiť štruktúru PAU, tvorenú spojenými benzénovými kruhmi. Aj keď v rozpustenom stave sú mnohé PAU ľahko biologicky odbúrateľné, vo viazanom stave v horninovom prostredí sa stávajú prakticky nedostupné pre mikroorganizmy, čo značne spomaľuje biodegradáciu,
- b) **ich nízka biodostupnosť** – rýchlosť a rozsah biodegradácie PAU v horninovom prostredí závisí od biodostupnosti, ktorá udáva mieru, do ktorej môže určitá zlúčenina vstupovať do organizmu. Sorpcia (záchyt zlúčeniny na povrchu alebo v štruktúre komponentu pôdy/sedimentu) vedie k zníženiu biodostupnosti zlúčeniny pre mikroorganizmy kvôli ich veľkosti, ktorá je obyčajne väčšia ako rozmery pôdných mikropórov, kde sú viazané molekuly zlúčeniny. Z tohto dôvodu sú zlúčeniny biodostupné a nakoniec aj biologicky rozložiteľné vtedy, keď sú viazané na povrchu tuhej fázy alebo rozpustené vo vodnom roztoku. Nízka rozpustnosť vo vode väčšiny PAU znamená, že ich množstvo prítomné v rozpustenom stave je výrazne obmedzené.

Veľmi dôležitý činiteľ, ktorý vplýva na odbúravanie PAU z horninového prostredia, je samotný čas zdržania týchto zlúčenín v prostredí. V anglicky písanej literatúre sa možno stretnúť s viacerými pojmami, ktoré vyjadrujú účinok času na perzistenciu organických zlúčenín v horninovom prostredí, napr. „ageing“, „sequestration“ alebo „slow sorption“, v slovenčine vhodné ekvivalenty k týmto výrazom neexistujú. Napriek tomu za vhodný ekvivalent sa dá použiť slovo „starnutie“. V podstate ide o to, že s rastúcim časom zotrvania organickej zlúčeniny alebo skupiny organických zlúčenín ako sú PAU v horninovom prostredí, dochádza postupne k zmenám, ktoré vedú k formovaniu stabilnejšej asociácie organickej zlúčeniny s tuhými fázami horninového prostredia. Starnutie organických zlúčenín v horninovom prostredí znižuje biodostupný podiel organického kontaminantu a zvyšuje jeho podiel, ktorý trvalo zostáva izolovaný od vonkajšieho prostredia. Vplyv starnutia v horninovom prostredí na biodegradáciu sa týka aj PAU s nízkou mólovou hmotnosťou (napr. naftalén a fenantrén), ktoré sa inak ľahko odbúravajú z horninového prostredia. Tento fenomén starnutia na mikrobiálny rozklad, napr. fenantrénu v pôdach, použitím pôdných baktérií rodu *Pseudomonas*

skúmali Hatzinger a Alexander (1995). Rozsah a rýchlosť mineralizácie fenantrénu na CO₂ sa výrazne znížila s rastúcim časom zdržania fenantrénu v rašelinovej pôde. Dlhodobá kontaminácia horninového prostredia s HMW-PAU, ako je benzo(a)pyrén, spôsobuje takmer úplnú rezistenciu tejto skupiny PAU voči biologickej degradácii. Erickson et al. (1993) sa vo svojej práci zamerali na sanáciu silne znečistených pôd v okolí bývalej výroby svietiplynu použitím bioremediácie pôdnymi baktériami. Ukázali, že PAU sú nedostupné pre baktérie, pričom ani za 3 mesiace nedošlo k zníženiu obsahu PAU v pôdach. Avšak, keď do tejto pôdy pridali dodatočne naftalén a fenantrén a ihneď aj baktérie, tak tieto čerstvo pridané PAU sa veľmi rýchlo odbúrali, pretože sa nemal kedy prejaviť účinok starnutia. Pri výbere vhodnej sanačnej metódy na odstraňovanie PAU z horninového prostredia treba prihliadať aj na túto skutočnosť, na ktorú sa však vo väčšine prípadov zabúda.

Tab. 34: Hodnoty polčasu rozkladu (DT₅₀) prioritných PAU v pôdach, ktoré boli stanovené v laboratórnych, ako aj v terénnych podmienkach (Upravené podľa EA 2003). Je zrejмый trend zvyšovania perzistencie PAU (vyššie hodnoty DT₅₀) v pôdach s rastúcou mólou hmotnosťou.

	DT ₅₀ (deň)	Podmienky merania
Naftalén	2	aeróbna degradácia v pôde (laboratórny experiment)
	765	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Acenaftylén	43–60	pôdny kolónový experiment
Acenaftén	12–102	pôdny kolónový experiment
	<1168	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Fluorén	32–60	aeróbna degradácia v pôde (laboratórny experiment)
	<1168	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Fenantrén	10–35	aeróbna degradácia v pôde (laboratórny experiment)
	2080	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Antracén	50–480	degradácia v pôdach (aeróbne prostredie a laboratórny experiment)
	2880	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Fluorantén	140–440	degradácia v pôdach (aeróbne prostredie a laboratórny experiment)
	2847	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Pyrén	48–1941	degradácia v pôdach (aeróbne prostredie a laboratórny experiment)
	3100	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Chryzén	224–1000	degradácia v pôdach (aeróbne prostredie a laboratórny experiment)
	2955	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Benzo(a)antracén	102–680	degradácia v pôdach (aeróbne prostredie a laboratórny experiment)
	2955	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Benzo(b)fluorantén	211–610	degradácia v pôdach (aeróbne prostredie a laboratórny experiment)
	3285	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Benzo(k)fluorantén	910–2140	aeróbna degradácia v pôde (laboratórny experiment)
	3175	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Benzo(a)pyrén	57–529	aeróbna degradácia v rôznych pôdach (laboratórny experiment)
	2993	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Indeno(1,2,3-cd)pyrén	288	aeróbna degradácia v pôde (laboratórny experiment)
Benzo(g,h,i)perylén	590–650	aeróbna degradácia v pôde (laboratórny experiment)
	3320	pôda hnojená kalom (poľný experiment)
Dibenzo(a,h)antracén	361–420	degradácia v pôdach (aeróbne prostredie a laboratórny experiment)
Koronén	6020	pôda hnojená kalom (poľný experiment)

Transformácia a odbúravanie PAU v horninovom prostredí prebieha prostredníctvom biologických a abiotických procesov. Ako už bolo spomenuté vyššie, z abiotických procesov prevláda odparovanie, aj to však len pri LMW-PAU. V horninovom prostredí je hlavným procesom odbúravania PAU ich biologický rozklad a to aj napriek tomu, že tento proces je daný biodostupným podielom PAU v pórovej vode alebo na povrchu

tuhých fáz (Miller a Alexander 1991). Miera a rýchlosť biodegradácie PAU v horninovom prostredí závisí od vlastností horninového prostredia vrátane mikrobiálneho spoločenstva, teploty, pH, obsahu kyslíka a živín, prítomnosti ďalších organických kontaminantov a v neposlednej rade od spomínanej biodostupnosti a fyzikálno-chemických vlastností PAU (Alexander 2000). V aeróbných podmienkach je biodegradácia PAU rýchlejšia ako v anaeróbných podmienkach. Je známe, že miera a rýchlosť biodegradácie PAU je ovplyvnená prítomnosťou ďalších organických zlúčenín vrátane PAU (Heitkamp a Cerniglia 1987, 1998). Dôvodom je, že prítomnosť ďalších organických kontaminantov v horninovom prostredí buď pôsobí škodlivo na mikroorganizmy schopné rozkladať cieľové PAU alebo mení biodostupnosť PAU pre mikroorganizmy (napr. v prítomnosti olejov rastie biodostupný podiel PAU, pretože oleje zvyšujú rozpustnosť PAU vo vode, a tým aj ich uvoľňovanie z tuhej horninovej matrice, a tak majú pozitívny účinok na mieru a rýchlosť biodegradácie PAU). Na biodegradácii PAU v horninovom prostredí sa podieľajú baktérie (napr. z rodu *Pseudomonas*, *Agrobacterium*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Mycobacterium*, *Flavobacterium* a i.) ako aj plesne, napr. *Aspergillus* sp., *Fusarium oxysporum*, *Verticillium* a *Achremonium* sp. (Haritash a Kaushik 2009). PAU sú pôsobením mikroorganizmov transformované na rôzne metabolity obsahujúce atómy kyslíka (karboxylové kyseliny, aldehydy a ketóny) alebo mineralizované na anorganické zlúčeniny CO₂ a H₂O v aeróbných podmienkach alebo na metán (CH₄) v anaeróbnom prostredí.

Stanovenie PAU v tuhých matriciach

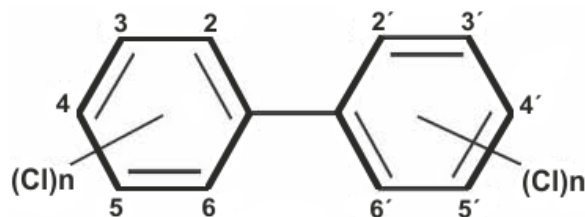
Na stanovenie obsahu polycyklických aromatických uhlíkov v pôdach, sedimentoch, kaloch, priemyselných odpadoch a ďalších tuhých matriciach sa používajú výlučne chromatografické metódy. Z týchto metód sa najčastejšie využíva vysoko účinná kvapalinová chromatografia (HPLC) s fluorescenčnou detekciou (FLD) a plynová chromatografia s hmotnostným detektorom (GC-MS) alebo s plameňovo-ionizačným detektorom (GC-FID). Na extrakciu PAU z tuhých matric pred ich stanovením sa používa celá škála extrakčných postupov, ktoré sa výrazne odlišujú vo výťažnosti PAU (Lau et al. 2010). K týmto extrakčným postupom patrí Soxhletova extrakcia, extrakcia ultrazvukom, mechanická extrakcia, zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom, využívajúca vyššie teploty a tlaky (ASE), superkritická fluidná extrakcia (SFE), extrakcia mikrovlnným žiarením (MAE), extrakcia tuhou fázou (SPE) a mikroextrakcia tuhou fázou (SPME). Každá z uvedených extrakčných techník má svoje vlastné výhody a nevýhody a výber vhodnej extrakcie závisí od konkrétneho účelu, t.j. akú citlivosť a presnosť stanovenia PAU v danej tuhej vzorke je potrebné dosiahnuť.

8.1.2 Polychlórované bifenyly

Polychlórované bifenyly (PCB) sa zaraďujú podľa Štokholmského dohovoru medzi perzistentné organické polutanty (POPs), ktorých prítomnosť bola identifikovaná vo všetkých zložkách globálneho ekosystému. Vyznačujú sa toxickými vlastnosťami a odolnosťou voči fotolytickej, fyzikálno-chemickej a biologickej degradácii. Majú nízku rozpustnosť vo vode, zvýšenú rozpustnosť v organických rozpúšťadlách, vrátane prírodných tukov. Vďaka lipofilnej povahe a pomalej metabolizácii v organizmoch sa bioakumulujú a biokoncentrujú v potravinovom reťazci. Pochádzajú výlučne z antropogénnych zdrojov a cesty vstupu do životného prostredia sú rôzne. Patria k nim skládky, havárie, vyplavovanie z kontaminovaných miest alebo nádrží, aplikácie

v priemysle a poľnohospodárstve. Atmosférou môžu byť transportované na veľké vzdialenosti (Dercová 2001).

Polychlórované bifenyly sú substitučné deriváty bifenyly, ktoré vznikajú nahradením jedného až desiatich atómov vodíka atómom chlóru (obr. 65) (Véber a Kredl 1991). Podľa počtu atómov chlóru v molekule a ich vzájomnej polohy je teoreticky možné získať 209 rôznych zlúčenín a izomérov (tzv. kongenéry), avšak pri bežných výrobných postupoch je pravdepodobných okolo 102 izomérov (Dercová 2001). Pre ľahšiu orientáciu bolo zavedené systematické číslovanie kongenérov od 1 do 209, pričom prvým kritériom je počet atómov chlóru a druhým kritériom poloha atómov chlóru na benzenových jadrách. Polychlórované bifenyly sa vyrábali katalytickou chloráciou bifenyly pri teplote 150°C za katalýzy železnými hoblinami alebo chloridom železitým. Prvýkrát boli tieto zlúčeniny syntetizované v roku 1881 a s priemyselnou výrobou sa začalo v USA v roku 1929. Od počiatkov ich priemyselnej výroby až po zákaz produkcie sa celosvetovo vyrobilo približne $1,2 \times 10^6$ ton PCB, pričom do tohto množstva nie je zarátaná výroba PCB v Poľsku, bývalom východnom Nemecku, Rakúsku a niektorých krajinách Ázie (Tanabe 1988; Taniyasu et al. 2003). Od roku 1972 bolo používanie PCB obmedzené na kontrolované, uzatvorené systémy ako transformátory a veľké kondenzátory, avšak v rokoch 1930 až 1972 sa tieto zlúčeniny používali bez akýchkoľvek obmedzení, čo zapríčinilo ich voľné rozptýlenie v životnom prostredí. Na Slovensku sa vyrábali v podniku Chemko-Strážske v rokoch 1959 až 1984 priamou chloráciou bifenyly bezvodým chlórrom v prítomnosti chloridu železitého ako katalyzátora. Vyrábali sa pod obchodnými názvami ako Delor, Hydeler a Delotherm. Do skončenia výroby v Chemku-Strážske sa vyrobilo celkovo 21 481 ton PCB, z toho 9866 ton sa vyviezlo a 11613 ton zostalo na domáce použitie (Kočan et al. 2001). Počas výroby PCB v Chemku-Strážske dochádzalo k ich značným únikom do okolitého prostredia, predovšetkým cez odpadové vody. Následkom toho sú kontaminované sedimenty odpadového kanála, rieky Laborec a Zemplínskej šíravy (Hiller et al. 2011) a v Európe je Zemplín považovaný za jednu z najzaťaženejších oblastí z hľadiska výskytu PCB v jednotlivých zložkách prírodného prostredia.



Obr. 65: Chemická štruktúra polychlórovaných bifenylov (PCB)

Napriek ukončeniu výroby PCB v 80. rokoch 20. storočia predstavujú tieto zlúčeniny v dôsledku ich perzistencie, vysokej toxicity a výraznej bioakumulačnej schopnosti vážny environmentálny problém až do súčasnosti. Predstavovali komerčne veľmi úspešné produkty, pretože mali široko spektrálne využitie vďaka ich vlastnostiam ako vysoká tepelná stabilita, chemická odolnosť a vynikajúce dielektrické vlastnosti (Delzell et al. 1994). Odhaduje sa, že z celkovo vyrobeného množstva po celom svete asi 20 % uniklo do biosféry, najmä do vôd, sedimentov vodných tokov a vodných organizmov.

Dlhodobá expozícia živočíchov, vrátane človeka voči PCB v prostredí má negatívne účinky na ich reprodukčné správanie, na vývoj po narodení a na centrálnu nervovú sústavu. Mnohé PCB kongenéry majú hormonálne účinky, pôsobia estrogénne alebo

antiestrogénne, čo sa následne prejavuje na zmene reprodukčného správania živočíchov a ich následného vývoja (Sager 1983; Schantz et al. 1991). Ukázalo sa, že PCB majú na človeka teratogénne účinky, čo sa odráža v nižšej pôrodnej váhe, menšom obvode hlavičiek a zníženej imunite novorodencov, ktorí sa narodili ženám, ktorých potrava pozostávala najmä z morských plodov a rýb (Fein et al. 1984; Jacobson 1984). Zvýšená expozícia voči PCB najmä u detí sa prejavuje celou škálou účinkov, poškodzujúcich funkciu štítnej žľazy a spomaľujúcich vývoj detí, čo sa prejavuje napr. zhoršeným vizuálnym rozpoznávaním, zhoršením krátkodobej verbálnej pamäti a zníženou schopnosť učiť sa a poškodzujúcich rast zubov (Jacobson et al. 1985, 1990; Jan et al. 2007; Langer et al. 2007).

Použitie PCB

Pre svoje už spomínané dielektrické vlastnosti našli veľmi široké uplatnenie predovšetkým v elektrotechnike. Používali sa ako nehorľavé elektroizolačné a hydraulické kvapaliny, ich prídavkom sa zvyšovali dielektrické vlastnosti transformátorových olejov, alebo sa nimi tieto oleje nahradzovali. Pridávali sa ako plastifikátory a protipožiarne stabilizátory do náterových a plastických hmôt, zmäkčovali sa nimi laky a plasty, pridávali sa do kopírovacích papierov a do tlačiarenských farieb a občas sa používali ako nosné látky plnív pre pesticídy (Véber a Kredl 1991). Široké použitie mali aj v strojárskom a chemickom priemysle ako mazacie kvapaliny hlavne tam, kde sa pracuje so zvýšeným rizikom požiaru.

Fyzikálno-chemické vlastnosti PCB

Vybrané fyzikálne a chemické charakteristiky jednotlivých skupín PCB sú uvedené v tab. 35. Z tabuľky je možné vidieť, že fyzikálno-chemické vlastnosti polychlórovaných bifenylov sa menia s počtom atómov chlóru na bifenylovom skelete. Tlak nasýtenej pary, rozpustnosť vo vode a ďalšie v tab. 35 neuvedené vlastnosti, ako je rýchlosť biologickej degradácie, sa znižujú s rastúcim stupňom chlorácie, zatiaľ čo lipofilnosť vyjadrená veličinou K_{ow} a sorpčná schopnosť v horninovom prostredí sa zvyšujú s rastúcim počtom atómov chlóru na bifenylovom skelete.

Tab.35: Vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti skupín PCB kongenéroov (Mackay et al. 1992)

	Mólová hmotnosť (M) g/mol	Tlak nasýtenej pary (P) Pa	Rozpustnosť vo vode (S_w) mg/l	$\log K_{ow}$
Monochlórbifenyly	188,7	0,9–2,5	1,21–5,5	4,3–4,6
Dichlórbifenyly	223,1	8×10^{-3} –0,60	0,06–2,0	4,9–5,3
Trichlórbifenyly	257,5	3×10^{-3} –0,22	0,015–0,4	5,5–5,9
Tetrachlórbifenyly	292,0	2×10^{-3}	$4,3 \times 10^{-3}$ –0,01	5,6–6,5
Pentachlórbifenyly	326,4	$2,3 \times 10^{-3}$ –0,051	4×10^{-3} –0,02	6,2–6,5
Hexachlórbifenyly	360,9	7×10^{-4} –0,012	4×10^{-4} – 7×10^{-4}	6,7–7,3
Heptachlórbifenyly	395,3	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-5}$ – 2×10^{-4}	6,7–7,0
Oktachlórbifenyly	429,8	6×10^{-4}	2×10^{-4} – 3×10^{-4}	7,1
Nonachlórbifenyly	464,2	–	$1,8 \times 10^{-4}$ – $1,2 \times 10^{-3}$	7,2–8,16
Dekachlórbifenyly	498,7	3×10^{-5}	1×10^{-6} – $7,61 \times 10^{-4}$	8,26

Individuálne, analyticky čisté kongenéry PCB sú pri štandardnej teplote kryštalické látky bielej farby. Technické, v minulosti priemyselne vyrábané zmesi kongenéroov PCB sú však olejovité, vysokovriace kvapaliny bielej až slabožltej farby. Ich významnými vlastnosťami sú nehorľavosť, stálosť, nízky tlak nasýtenej pary a teda malá prchavosť, dobré mazacie vlastnosti, vysoká dielektrická konštanta a permitivita, nízka vodivosť

a vysoký koeficient prenosu tepla. Sú veľmi dobre rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách, olejoch a tukoch. Rozpustnosť PCB vo vode je nízka a pohybuje sa obyčajne od 1 do 500 µg/l.

Pretože PCB sú extrémne lipofilné organické zlúčeniny, v prírodnom prostredí sú viazané na organické látky, či už na organickú hmotu horninového prostredia alebo na rozptýlené, tuhé častice vo vodnom stĺpci a v ovzduší, na lipidy živočíšneho a rastlinného pôvodu alebo rozpustenú organickú hmotu. Polychlórované bifenyly sa vyznačujú výraznými bioakumulačnými a biokoncentračnými vlastnosťami, takže sa stávajú na dlhú dobu nežiaducou súčasťou potravného reťazca (Delzell et al. 1994). Napriek nízkemu tlaku nasýtenej pary čiastočne vyprchávajú z vodnej hladiny, predovšetkým kongenéry PCB s menším počtom atómov chlóru (Achman et al. 1993). Rozdiely vo fyzikálno-chemických vlastnostiach rôznych PCB sa následne odrážajú v ich distribúcii a pohyblivosti v životnom prostredí. Je známe, že s rastúcim stupňom chlorácie PCB dochádza k zníženiu rýchlosti degradácie v abiotických i biotických zložkách prírodného prostredia, čím sa zvyšuje ich perzistencia (Furukawa et al. 1978). Fotodegradácia PCB prebieha v atmosfére i na hladine vody a rýchlosť fotodegradácie sa zvyšuje, ak rastie stupeň chlorácie PCB.

Správanie PCB v životnom prostredí

Po vstupe PCB do prírodného prostredia dochádza k ich prerozdeleniu medzi jednotlivé komponenty – ovzdušie, horninové prostredie (pôdy a sedimenty), vody a organizmy. Polychlórované bifenyly sú silne viazané v pôdach a sedimentoch, pričom miera ich sorpcie sa zvyšuje s rastúcim stupňom chlorácie a s rastúcim obsahom organickej hmoty v horninovom prostredí. Tieto silné sorpčné väzby PCB v tuhých prírodných matriaciach spolu s ich chemickou štruktúrou výrazne zvyšujú perzistenciu týchto zlúčenín v životnom prostredí. Polychlórované bifenyly môžu byť z prírodného prostredia čiastočne eliminované fotochemickými reakciami, týka sa to však iba veľmi malej časti PCB, ktorá je prítomná buď v ovzduší alebo na vodnej hladine, kde je zabezpečený prísun slnečného svetla. Z tohto dôvodu sa odbúravajú PCB z prírodného prostredia najmä prostredníctvom mikrobiálnej degradácie. Mikrobiálna degradácia PCB v horninovom prostredí je ovplyvnená vlastnosťami horninového prostredia, povahou kongenéro PCB a mikrobiálnymi aspektmi (výskyt a distribúcia mikroorganizmov schopných degradovať PCB, ako aj ich schopnosť prežívať v daných podmienkach). Z vlastností horninového prostredia sú pre biodegradáciu PCB rozhodujúce teplota, pH, prítomnosť živín, dostatok organického uhlíka, prítomnosť kyslíka a ich schopnosť sorbovať PCB (Dercová et al. 1995). Polychlórované bifenyly sú mikrobiologicky rozložiteľné v aeróbných i anaeróbných podmienkach. Väčšina baktérií schopných aeróbnej degradácie patrí do rodov *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Commamonas* a *Pseudomonas* (Furukawa et al. 1978). Tieto mikroorganizmy sú v prírode hojne zastúpené, avšak ich schopnosť rozkladať PCB je obmedzená iba na kongenéry s nižším stupňom chlorácie (Haluška et al. 1993). Aeróbne baktérie atakujú nižšie chlórované PCB oxidatívne, dochádza k štiepeniu bifenylového skeletu za vzniku chlórbenzoových kyselín a 5-C-chlóralifatických kyselín. Rýchlosť a rozsah aeróbnej degradácie PCB mikroorganizmami úzko súvisia so stupňom ich chlorácie, pričom klesajú so stúpajúcim počtom atómov chlóru. Pal et al. (1980) uvádzajú, že hodnoty polčasu rozkladu (DT_{50}) v pôdach a sedimentoch pre mono- a dichlórované bifenyly sa pohybujú v intervale 6 – 10 dní, pre kongenéry PCB s 3 až 4 atómami chlóru 12 – 30 dní a pre penta- a viac chlórované bifenyly je $DT_{50} > 365$ dní. To znamená, že s rastúcim stupňom chlorácie sa prudko zvyšuje perzistencia PCB v životnom prostredí. Odrazom

tejto skutočnosti je, že polychlórované bifenyly s počtom atómov chlóru 5 a viac tvoria najväčší percentuálny podiel z ich celkového obsahu v danom prostredí (Tucker et al. 1975). Ďalej platí, že kongenéry PCB, ktoré obsahujú atómy chlóru iba na jednom benzénovom kruhu sa rozkladajú rýchlejšie ako kongenéry, ktoré sú chlórované na oboch kruhoch. Je zistené, že PCB s 2 a viac atómami chlóru v *orto* polohe sú extrémne odolné voči biodegradácii a menej chlórovaný benzénový kruh je mikroorganizmami atakovaný ako prvý. Abramowicz (1990) na základe prehľadu literatúry dokumentuje, že PCB sú biologicky rozložiteľné aj v anaeróbných podmienkach. Anaeróbne mikroorganizmy neatakujú bifenylový skelet, ale odstraňujú atómy chlóru z bifenylového skeletu. Touto anaeróbnou dechlorináciou vznikajú z vyššie chlórovaných bifenylov organické deriváty z nižším stupňom chlorácie, ktoré sú následne ľahšie rozložiteľné aeróbnymi baktériami.

Druhým významným aspektom správania sa PCB v životnom prostredí je ich bioakumulačná schopnosť v živých organizmoch a biokoncentrácia v potravinovom reťazci. Zvlášť významne sa to prejavuje vo vodných ekosystémoch, pretože v porovnaní so živými organizmami žijúcimi na súši sú vodné organizmy viac exponované voči PCB, ktoré sú naviazané na suspendovaný materiál vo vodnom stĺpci a na vodný sediment. Vďaka bioakumulácii PCB v tukových tkanivách organizmov dochádza k ich zakonzentrovaniu (*pozn.* ide o proces známy pod pojmom biomagnifikácia) na jednotlivých úrovniach potravinového reťazca. Napr. v prípade morského ekosystému dochádza k nárastu PCB v poradí voda < sediment < fytoplanktón < zooplanktón < bylinožravé ryby < mäsožravé ryby < vtáctvo < morské cicavce. Vlastnosti vodného prostredia v prvom rade obsah organickej hmoty v sedimentoch a rozptýlených časticách, je určujúcim činiteľom bioakumulácie PCB vo vodných organizmoch a nezastupiteľnú úlohu majú aj samotné vlastnosti rôznych PCB (Delzell et al. 1994). Bioakumulácia PCB bezstavovcami je nepriamo úmerná obsahu organickej hmoty vo vodných sedimentoch (s rastúcim obsahom organickej hmoty sa znižuje bioakumulácia v bezstavovcoch), pretože súčasne sedimenty s vyšším obsahom organickej hmoty majú väčšiu sorpčnú kapacitu pre tieto perzistentné a hydrofóbné zlúčeniny, čím sa stávajú menej dostupnými pre príjem bezstavovcami. Z vlastností PCB ide najmä o stupeň ich chlorácie, ktorý tiež udáva veľkosť molekuly. Polychlórované bifenyly s 5 až 7 atómami chlóru sa v organizmoch bioakumulujú vo väčšej miere ako PCB s vyšším stupňom chlorácie, pretože sú už príliš veľké na to, aby prechádzali biologickými membránami (Niimi a Oliver 1983; Oliver a Niimi 1988; van der Oost et al. 1996).

Stanovenie PCB v tuhých maticiach

Polychlórované bifenyly sa z tuhých maticí (pôdy, sedimenty a i.) extrahujú viacerými zaužívanými postupmi, často sa používa časovo náročná Soxhletova extrakcia a z novších techník tlaková kvapalinová extrakcia (PLE) a príbuzná subkritická extrakcia vodou (SWE), mikrovlnná extrakcia (MAE), extrakcia ultrazvukom (US) a superkritická fluidná extrakcia (SFE) (Roose a Brinkman 2005). Koncentrácia jednotlivých kongenérovaných PCB v extraktoch sa po ich následnom prečistení cez silikagél alebo Al_2O_3 a zakonzentrování meria pomocou plynovej chromatografie (GC) a detekcia je zabezpečená detektorom elektrónového záchytu (GC/ECD) alebo hmotnostným detektorom (GC/MS) (Vorkamp et al. 2012).

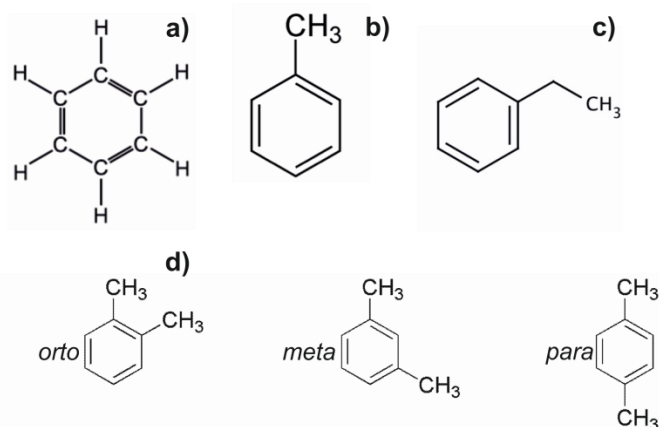
8.1.3 Zlúčeniny BTEX

Za skratkou BTEX sa ukrýva benzén, toluén, etylbenzén a xylén. Používajú sa jednotlivo v mnohých priemyselných aplikáciách a všetky sú prítomné v rope a v ľahkých frakciách ropy. Z tohto dôvodu sa dostávajú do životného prostredia spoločne, kde vďaka podobnosti vo fyzikálno-chemických vlastnostiach koexistujú navzájom. BTEX sú významnou skupinou organických znečisťujúcich látok v životnom prostredí, pretože vykazujú toxické účinky, sú v porovnaní s inými ropnými zlúčeninami oveľa mobilnejšie, využívajú sa vo veľkom množstve a aj kvôli skladovaniu produktov, ktoré ich obsahujú. Oproti iným organickým zlúčeninám majú BTEX vysokú rozpustnosť vo vode, ktorá uľahčuje ich laterálnu migráciu na veľké vzdialenosti od zdrojovej oblasti. Obsah BTEX zlúčenín v ropných produktoch, napr. v benzíne alebo nafte, je premenlivý, pretože závisí od druhu ropy, čistoty produktu a legislatívnych predpisov v jednotlivých štátoch. V tab. 36 sú uvedené obsahy BTEX v najbežnejších ropných produktoch.

Tab. 36: Obsah BTEX zlúčenín v hmot.% v niektorých základných produktoch ropy.

	benzén	toluén	etylbenzén	<i>o</i> -xylén	<i>m</i> -xylén	<i>p</i> -xylén
benzín	1,9 (1,6–2,3)	8,1 (6,4–10,0)	1,7 (1,4–2,0)	2,5 (2,1–3,1)	4,6 (3,9–5,4)	1,9 (1,6–2,3)
kerozín	0,47 (0,47–0,5)	1,6 (1,3–1,6)	0,66 (0,37–0,69)	1,0	0,96	0,35
nafta	0,029 (0,0026–0,1)	0,18 (0,0069–0,7)	0,068 (0,007–0,2)	0,043 (0,0012–0,085)	0,22 (0,018–0,51)	
mazacie oleje	0,0096 (0,0059–0,0096)	0,22 (0,1–0,22)	–	0,34 (0,2–0,34)		

Benzén je bezfarebná kvapalina pri štandardnej teplote a štandardnom tlaku a jeho základné použitie je vo výrobe iných organických zlúčenín a koncových produktov a používa sa ako prísada do benzínu. Vo veľkej miere sa používal ako rozpúšťadlo v chemickom a farmaceutickom priemysle, hoci dnes sa už vo vyspelých krajinách používa menej a nahrádza sa menej toxickými zlúčeninami (ATSDR 2007a). Toluén sa vyskytuje prirodzene v rope, ale vzniká aj počas výroby benzínu a leteckých palív a výroby koksu z uhlia. Má široké využitie vo výrobe farieb, riedidiel, lakov, lepidiel a v tlačiarenskom a kožiarskom priemysle (ATSDR 2000).



Obr. 66: Chemická štruktúra BTEX zlúčenín: a) benzén, b) toluén, c) etylbenzén a d) orto-, meta- a para-xylény

Ďalšia z BTEX zlúčenín, etylbenzén, sa používa hlavne na produkciu styrénu, ďalej ako rozpúšťadlo a pri výrobe iných zlúčenín (ATSDR 2010). Xylén sa okrem prirodzeného výskytu v rope nachádza tiež v dyme z lesných požiarov a vulkánov, avšak xylén v plynnej fáze podlieha rýchlej fotooxidácii v troposfére (ATSDR 2007b). Pre priemyselné účely sa vyrába z ropy, uhoľného dechtu a transalkyláciou toluénu. Má široké uplatnenie pri výrobe farieb, atramentov, plastov a vo farmaceutickom priemysle. Podľa polohy metylových skupín existuje *orto*-, *meta*- a *para*-xylén. Chemická štruktúra BTEX zlúčenín je na obr. 66.

Z uvedeného vyplýva, že k hlavným zdrojom BTEX v životnom prostredí patrí všetka činnosť spojená s ropou od jej ťažby, transport (havárie ropných tankerov, úniky z lodí a ropovodov) až po spracovanie, keďže ropa je prírodným zdrojom BTEX. Za ďalšie významné zdroje možno považovať čerpacie stanice pohonných hmôt a rôzne priemyselné odvetvia, v ktorých sa BTEX zlúčeniny používajú.

Fyzikálne a chemické vlastnosti BTEX

Vlastnosti ako mólová hmotnosť, molekulová štruktúra, rozpustnosť vo vode a lipofilnosť (K_{ow}) určujú celkové správanie organickej zlúčeniny v prostredí, jej migráciu a potenciál pre odbúravanie abiotickými a biotickými procesmi. Napriek tomu, že rozpustnosť vo vode BTEX je v absolútnych číslach nízka (pri 25°C sa pohybuje v intervale od 160 mg/l do 1770 mg/l; tab. 37), nemožno ju považovať za zanedbateľnú z hľadiska migrácie a distribúcie BTEX v jednotlivých zložkách životného prostredia. Ich nízka mólová hmotnosť, pomerne vysoká rozpustnosť vo vode, hydrofilná povaha a odolnosť voči degradačným procesom naznačuje, že sú pohyblivé v horninovom prostredí a ľahko migrujú do podzemných vôd, kde sa voľne šíria na veľké vzdialenosti od pôvodného zdroja týchto zlúčenín. Spomedzi BTEX zlúčenín má benzén najvyšší tlak nasýtenej pary, najvyššiu rozpustnosť vo vode a najviac hydrofilnú povahu, pričom s rastúcou mólovou hmotnosťou BTEX dochádza k zníženiu hodnôt všetkých troch charakteristík, ako je to vidieť z tab. 37.

Tab. 37: Fyzikálno-chemické vlastnosti BTEX zlúčenín

	Mólová hmotnosť (M)	Teplota varu	Rozpustnosť vo vode (S_w)	Tlak nasýtenej pary (P)	Henryho konštanta (H)		log K_{ow}	log K_{oc}
	g/mol	K	mg/l	Pa	Pa·m ³ /mol	bez rozmeru		
Benzén	78,11	353	1770	9970	443	0,182	2,13	2,13
Toluén	92,15	384	535	3000	537	0,221	2,65	2,25
Etylbenzén	106,16	409	169	950	664	0,273	3,13	2,64
<i>o</i> -xylén	106,16	418	173	660	534	0,216	3,12	2,63
<i>m</i> -xylén	106,16	412	160	790	493	0,203	3,20	2,69
<i>p</i> -xylén	106,16	411	180	860	699	0,282	3,15	2,65

Správanie BTEX v životnom prostredí

Adsorpcia BTEX v horninovom prostredí výrazne ovplyvňuje ich migráciu v nenasýtenej a nasýtenej zóne prostredia. Podobne ako pri iných neionizovateľných organických zlúčeninách, organická hmota je hlavným sorbentom BTEX zlúčenín. Sorpčná afinita BTEX k organickej hmote a k minerálom je pomerne nízka, preto má sorpcia reverzibilný charakter, čo znamená, že celé množstvo viazané na tuhé zložky môže byť vodou ľahko vypláchnuté späť do vodného roztoku a migrovať voľne na väčšie vzdialenosti (Culver et al. 1997). Miera sorpcie BTEX v horninovom prostredí je podmienená chemickou štruktúrou BTEX, pričom viac substituované zlúčeniny ako xylény sú sorbované viac

a benzén bez substituentov je sorbovaný najmenej (pozri hodnoty K_{oc} v tab. 37). Keďže sorpčná kapacita akéhokolvek typu horninového prostredia je limitovaná počtom sorpčných miest a v prípadoch, kde sú BTEX zlúčeniny prítomné vo vysokých koncentráciách, prejavuje sa významná konkurenčná sorpcia o tieto sorpčné pozície. Pri vysokých koncentráciách BTEX zlúčenín sa môže sorpčná kapacita prostredia vyčerpať a zvyšné BTEX vytvoria voľnú fázu, ktorej migrácia sa odlišuje od migrácie BTEX zlúčenín v rozpustenom stave. Aj prítomnosť jemnej, koloidnej hmoty v horninovom prostredí ovplyvňuje migráciu BTEX a platí to všeobecne aj pre iné organické znečisťujúce látky. BTEX viazané na voľne pohybujúcu sa koloidnú hmotu v horninovom prostredí môžu byť rýchlejšie a ľahšie prenášané preferenčnými cestami, ako keď sú rozpustené vo vode (Lyman et al. 1992).

Podobne ako v prípade chlorovaných rozpúšťadiel, BTEX zlúčeniny sú eliminované v horninovom prostredí prirodzeným spôsobom cez ich odparovanie do vzduchu, pretože sú to prchavé organické zlúčeniny s pomerne vysokým tlakom nasýtenej pary (tab. 37). Prenos BTEX do plynnej fázy je určený difúziou a advekciou. Difúzia je obvyčajne neprerušovaný proces a veľkosť difúzneho toku je kontrolovaná koncentračným gradientom. Advekcia je sezónne premenlivá, pretože na ňu vplývajú zmeny v barometrickom tlaku, zmeny v tlakovom gradiente vyvolané napr. centrálnym vykurovaním budov a vytlačením pary infiltráciou vody. Rýchlosť, ako aj miera odparovania benzénu a toluénu z pôdy sú vyššie ako etylbenzénu a xylénov, pretože benzén a toluén vykazujú vyšší tlak nasýtenej pary a ich sorpčné väzbové sily s pôdou sú slabšie. Priepustnejšie horninové prostredie, napr. štrky a piesky, majú vysokú efektívnu pórovitosť, ktorá uľahčuje odparovanie BTEX zlúčenín. Avšak, odparovanie je diskontinuitný proces, pretože so stúpajúcim obsahom vlhkosti sa pórovité priestory vyplňajú, BTEX sú vytláčané a rýchlo prchajú, ale odparovanie z najväčších pórovitých priestorov je pomalšie kvôli rastúcej tortuozite. V nasýtenom horninovom prostredí je odparovanie ešte viac limitované, pretože rýchlosť odparovania je určená difúziou cez vodný roztok. Ako kompenzačný efekt k spomaľovaniu odparovania pórovitosťou pôsobí samotná voda, kedy molekuly vody vytláčajú molekuly BTEX zlúčenín viazaných na sorpčných polohách, čo vedie k zvýšeniu odparovania BTEX. Hoci tieto dva opačné javy môžu v podstate navzájom zrušiť svoje účinky na rýchlosť a mieru volatilizácie, v prípade BTEX s vysokými hodnotami tlaku nasýtenej pary je rozhodujúcim činiteľom pre volatilizáciu práve efektívna pórovitosť horninového prostredia (McCarthy a Johnson 1995; Smith et al. 1996).

Odbúravanie BTEX zlúčenín z horninového prostredia prebieha hlavne prostredníctvom mikrobiologických procesov. Fotolytický rozklad je významným eliminačným procesom BTEX zlúčenín iba v atmosfére, v horninovom prostredí je zanedbateľný, pretože prienik UV žiarenia do hĺbky sa obmedzuje vyslovene iba na veľmi tenkú vrstvu pôdneho krytu (menej ako 2 mm). Ďalší abiotický proces – hydrolýza tiež neprispieva k eliminácii BTEX z horninového prostredia, pretože tieto uhl'ovodíky neobsahujú funkčné skupiny, ktoré ľahko podliehajú hydrolytickému štiepeniu.

Mikroorganizmy využívajú enzýmy na zníženie aktivačnej energie potrebnej k štiepeniu benzénového kruhu. Mikrobiálny rozklad BTEX môže prebiehať v aeróbnych, ako aj v anaeróbnych podmienkach. Biodegradácia v aeróbnom prostredí je zvyčajne rýchlejšia, pretože rozklad organickej zlúčeniny pomocou kyslíka ako akceptora elektrónov je proces, ktorý prináša viacej energie pre mikroorganizmy, čo uľahčuje degradáciu. Utilizácia kyslíka mikroorganizmami v priebehu aeróbnej degradácie môže postupne viesť k odstráneniu kyslíka z horninového prostredia a ku zmene prostredia na anaeróbne. Toto má potom významný účinok na rýchlosť a mechanizmus biodegradácie

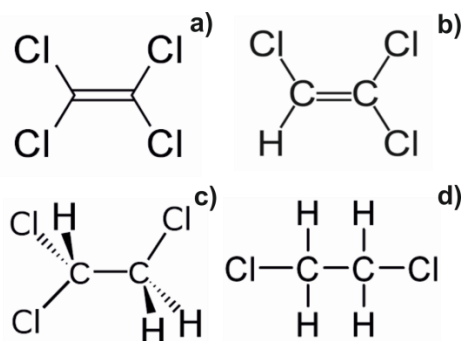
BTEX zlúčenín v horninovom prostredí. Rýchlosť mikrobiálnej degradácie BTEX je priestorovo heterogénna a vplýva na ňu mnoho činiteľov, z ktorých možno spomenúť druh a spoločenstvo mikroorganizmov, teplotu, obsah BTEX v prostredí, prítomnosť iných organických polutantov, ktoré môžu vystupovať ako substráty alebo inhibítory metabolických procesov, prístupnosť kyslíka a ďalších potenciálnych akceptorov elektrónov (Ostendorf a Campbell 1991). V aeróbnom prostredí mikroorganizmy pomocou oxygenázy rozkladajú BTEX zlúčeniny na medziprodukt katechol, zatiaľ čo v anaeróbných podmienkach sa toluén a etylbenzén transformujú na metabolit benzoyl-CoA.

Čo sa týka jednotlivých BTEX zlúčenín, benzén podlieha v aeróbných podmienkach rýchlej degradácii cez tvorbu *cis*-1,2-dihydroxy-1,2-dihydrobenzén na katechol s následným štiepením benzénového kruhu (Aronson et al. 1999). Katechol sa ďalej transformuje na acetaldehyd a pyruvát, ktoré sú asimilované mikroorganizmami alebo úplne mineralizované na H₂O a CO₂. Hodnoty polčasu rozkladu (DT₅₀) pre aeróbný, mikrobiálny rozklad benzénu v pôdach sú nízke, v intervale 5 – 16 dní (Howard et al. 1991), čo potvrdzuje, že benzén nie je perzistentný za aeróbných podmienok. Baktérie schopné rozkladať alebo mineralizovať benzén sú napr. *Pseudomonas* sp., *Nocardia* sp. alebo *Nitrosomonas europaea* (Morikawa a Imanaka 1993; Lee et al. 1994; Keener a Arp 1994). V anaeróbnom horninovom prostredí je mikrobiálny rozklad benzénu pomalý, často sprevádzaný aklimatizačnou periódou. Priemerná hodnota DT₅₀ odvodená z terénnych meraní je okolo 193 dní, teda oveľa vyššia ako hodnoty DT₅₀ pre aeróbnú biodegradáciu. Toluén sa v horninovom prostredí odbúrava viacerými mikroorganizmami, napr. *Pseudomonas* sp. a *Achromobacter* sp. Pri aeróbnej degradácii je toluén premenený na 3-metylkatechol, ďalej na acetaldehyd a pyruvát, ktoré sú následne odbúrané v aeróbných i anaeróbných podmienkach (Fewson 1981). Howard et al. (1991) udávajú hodnoty DT₅₀ pre aeróbnú biodegradáciu toluénu v rozpätí od 4 dní do 22 dní. Anaeróbný rozklad toluénu je iniciovaný pridaním metylovej skupiny k dvojnásobnej väzbe za vzniku metabolitu benzylsukcinát a nakoniec sa tvorí benzoyl-CoA. Sírany a dusičnany sú v úlohe terminálnym akceptorom elektrónov počas degradácie toluénu v anaeróbných podmienkach, pričom v prítomnosti síranov sa menej ako 10% toluénu transformovalo na kyselinu benzylsukcínovú, zatiaľ čo viac ako 80 % sa mineralizovalo na CO₂ (Beller et al. 1992). Etylbenzén sa rozkladá mikrobiálne analogicky k toluénu cez medziprodukt 3-etylkatechol na acetaldehyd a pyruvát až po úplnú mineralizáciu. Iný spôsob biodegradácie etylbenzénu je cez tvorbu medziproduktu – styrénu, ktorý môže byť mineralizovaný baktériami *Pseudomonas*, a medziproduktu – 2-hydroxy-acetofenón, vznikajúci počas metabolizmu baktériou *Nocardia tartaricans*. Polčas rozkladu etylbenzénu v aeróbnom horninovom prostredí je približne 20 dní, ale jeho perzistencia môže prudko vzrásť v prítomnosti iných organických rozpúšťadiel ako je metanol, kedy DT₅₀ bolo až 231 dní (Aronson et al. 1999). Anaeróbná biodegradácia etylbenzénu je pomalšia ako aeróbná biodegradácia a uplatňujú sa na nej dehydrogenačné reakcie vedúce ku syntéze benzoyl-CoA, ktorý môže byť asimilovaný a použitý ako rastový substrát. Aronson a Howard (1997) udávajú najnižšiu hodnotu DT₅₀ = 46 dní pre anaeróbný rozklad etylbenzénu v nasýtenej zóne horninového prostredia a najvyššiu až 1155 dní. Tieto hodnoty DT₅₀ ukazujú, že keď etylbenzén prenikne do hlbších vrstiev pôdneho profilu, môže sa stať perzistentnou organickou zlúčeninou. Rýchlosť biodegradácie xylénov v bežných podmienkach je relatívne vysoká (Aronson et al. 1999). Mechanizmus degradácie všetkých troch izomérov je podobný, avšak, každý izomér môže vyžadovať pre svoj rozklad rozdielne rody mikroorganizmov. Poloha metylovej skupiny má veľký význam pri degradácii

xylénov, keď mikroorganizmy adaptované na jeden izomér nie sú schopné rozkladať jeden alebo viacej izomérov. Napr. kultúry *Pseudomonas* sp. rastúce na *para*-xyléne dokázali oxidačne rozložiť *meta*-xylén a toluén, ale kultúry tých istých baktérií rastúcich na *para*-xyléne alebo na *meta*-xyléne neboli schopné degradovať *orto*-xylén. Vo väčšine reálnych situácií sa tieto izoméry nevyskytujú jednotlivo v znečistenom horninovom prostredí a aj keď rozličné izoméry môžu byť rozložiteľné rozdielnymi druhmi v rámci mikrobiálneho spoločenstva, je pravdepodobné, že všetky izoméry sú súčasťou biodegradácie. Biodegradáciou xylénov vznikajú metabolity, ktoré sa rýchlo odbúravajú, takže nevzniká riziko vzniku toxických metabolitov. Všetky tri izoméry podliehajú rýchlej aeróbnej degradácii s hodnotami DT_{50} v intervale 7 – 28 dní (Howard et al. 1991; Aronson et al. 1999). Všetky tri izoméry sa rozkladajú aj anaeróbne, ale vo väčšine prípadov až po dlhých aklimatizačných periódach. Je známy len obmedzený počet mikroorganizmov, ktoré dokážu anaeróbne metabolizovať xylény. Sú to napr. rody denitrifikačných baktérií, ktoré vedia využiť xylény ako rastový substrát (Harwood a Gibson 1997). Priemerné hodnoty DT_{50} získané z terénnych experimentov sú 33 dní pre *orto*-xylén, 43 dní pre *meta*-xylén a 46 dní pre *para*-xylén (Aronson a Howard 1997).

8.1.4 Chlórované rozpúšťadlá

Chlórované rozpúšťadlá sa používajú v priemysle už od začiatku 20. storočia na odmasťovanie kovov ako prostriedky na suché čistenie, pri výrobe plastov a spotrebiteľských výrobkov, ako hnacie plyny a vo výrobe farbív. V polovici 20. storočia sa postupne upustilo od používania niektorých rozpúšťadiel, pretože sa ukázalo, že majú škodlivé účinky na ľudské zdravie a nenávratne poškodzujú životné prostredie. Napríklad, tetrachlórmetán sa kvôli vysokej toxicite prestal používať v niektorých krajinách v 50. rokoch 20. storočia a ako náhrady na suché čistenie sa začali využívať tri- a tetrachlórétény. K najbežnejším chlórovaným rozpúšťadlám patria trichlórétén, tetrachlórétén (známy tiež pod názvom perchlóretylén), trichlórétán, tetrachlórétán, tetrachlórmetán, 1,2-dichlórétán a chlóretén (vinylchlorid). Sú to substituované alifatické uhlíkovodíky a ich štruktúra je znázornená na obr. 67. Zdrojom chlórovaných rozpúšťadiel sú výlučne antropogénne aktivity, nie sú známe žiadne prírodné zdroje týchto zlúčenín. Kontaminácia prírodného prostredia chlórovanými rozpúšťadlami je viazaná na miesta ich výroby a používania, avšak v dôsledku relatívne slabých sorpčných väzieb na komponenty horninového prostredia a vysokej rozpustnosti vo vode, sa dostávajú do podzemných vôd, ktorými sa môže znečistenie voľne šíriť na veľké vzdialenosti od zdroja.



Obr. 67: Vybrané chlórované rozpúšťadlá: **a)** tetrachlórétén (perchlóretylén), **b)** trichlórétén, **c)** trichlórétán a **d)** 1,2-dichlórétán

Použitie a zdroje chlórovaných rozpúšťadiel

Okrem vinylchloridu, všetky chlórované rozpúšťadlá sa využívajú pri odmasťovaní a čistení kovov v elektrotechnickom priemysle. Ďalším ich bežným zdrojom v životnom prostredí sú aj čistiarne, kde sa používajú na suché pranie a čistenie. 1,1,1-trichlóroetán a tetrachlórometán sa už v súčasnosti používajú iba v obmedzenej miere, pretože poškadzujú stratosférickú ozónovú vrstvu Zeme a sú regulované Montreálskym protokolom olátkach, ktoré poškadzujú ozónovú vrstvu z roku 1986. Tetrachlóroetán sa v dnešnej dobe používa ako východiskový produkt pri výrobe trichlóroeténu, perchlóretylénu a 1,2-dichlóroeténu, pričom v minulosti našiel uplatnenie ako priemyselné rozpúšťadlo a pri výrobe farbív a pesticídov (Kirk-Othmer 2003). 1,2-dichlóroetán sa v súčasnosti využíva vo výrobe vinylchloridu, pričom v minulosti bolo jeho využitie širšie (prísada v domácich čistiacich prostriedkoch, pesticídoch, lepidlách, vo farbách, odlakovačoch a v prostriedkoch na leštenie) (ATSDR 2001). Prítomnosť vinylchloridu v prírode súvisí s jeho priemyselnými aplikáciami vo výrobe plastov (polyvinylchlorid), stavebných a konštrukčných materiálov, izolačných materiálov, káblov, potrubia a priemyselného i domáceho vybavenia.

Fyzikálno-chemické vlastnosti chlórovaných rozpúšťadiel

Tab. 38 uvádza základné fyzikálne a chemické vlastnosti najbežnejších chlórovaných rozpúšťadiel. V porovnaní s inými organickými zlúčeninami uvedenými v tomto prehľade ako sú PAU a PCB, majú pomerne vysokú rozpustnosť vo vode, rádovo v g/l pri teplote 25°C, a súčasne vykazujú hydrofilnú povahu, sú oveľa viac prchavé, majú nízku sorpčnú afinitu k organickým a minerálnym komponentom pôd/sedimentov a ľahšie sa odbúravajú z horninového prostredia. Hoci to nie je úplne priamo úmerný trend, ich rozpustnosť vo vode sa znižuje s rastúcim počtom atómov chlóru na alifatickom skelete a klesá aj ich hydrofilný charakter. Táto tendencia sa dá ukázať na príklade vinylchloridu s jedným atómom chlóru, ktorý má rozpustnosť vo vode 1100 mg/l a hodnotu $\log K_{ow}$ rovnú 0,60, zatiaľ čo perchlóretylén so 4 atómami chlóru má rozpustnosť vo vode 149 mg/l a je oveľa viac lipofilný s hodnotou $\log K_{ow} = 2,53$. Chlórované rozpúšťadlá majú pomerne vysoké hodnoty tlaku nasýtenej pary, takže veľmi ľahko vyprchávajú z horninového a vodného prostredia do vzduchu. Odparovanie je preto základný abiotický proces, ktorým dochádza k prirodzenému odbúraniu chlórovaných rozpúšťadiel z vôd a horninového prostredia.

Tab. 38: Fyzikálno-chemické vlastnosti vybraných chlórovaných rozpúšťadiel

	Mólová hmotnosť (M)	Teplota varu	Rozpustnosť vo vode (S_w)	Tlak nasýtenej pary (P)	Henryho konštanta (H)		$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$
	g/mol	K	mg/l	Pa	Pa·m ³ /mol	bez rozmeru		
Trichlóroetén	131,39	360	1070	8600	1044	0,418	2,29	2,21
Tetrachlóroetén	165,83	394	149	1900	2128	0,865	2,53	2,34
Trichlóroetán	133,40	347	1334	13330	1743	0,705	2,47	2,30
Tetrachlóroetán	167,85	419	3200	647	35	0,014	2,39	2,26
Tetrachlórometán	153,82	350	793	12172	2330	0,943	2,83	2,49
1,2-dichlóretán	98,96	357	8524	8500	111	0,045	1,48	1,79
Chlóretén	62,50	259	1100	333000	1960	0,779	0,60	1,80

Správanie chlórovaných rozpúšťadiel v životnom prostredí

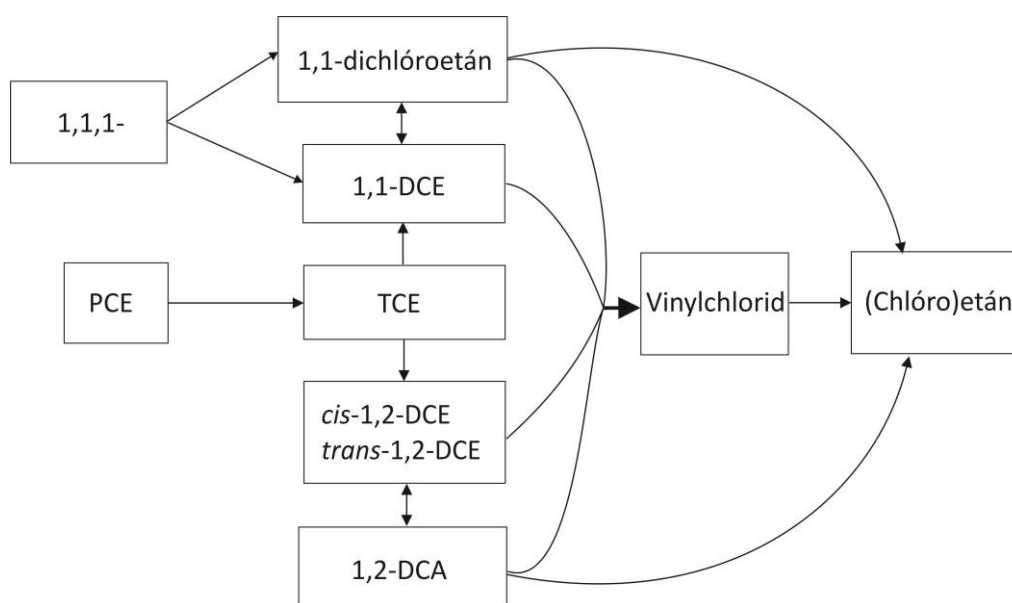
Mobilita a transport chlórovaných rozpúšťadiel v nenasýtenej a nasýtenej zóne horninového prostredia sú závislé od ich schopnosti viazať sa na tuhé zložky, najmä organickú hmotu a niektoré minerálne fázy.

Sorpčná kapacita horninového prostredia pre chlórované rozpúšťadlá závisí od obsahu organickej hmoty v prostredí (Allen-King et al. 1996; Diamadopoulou et al. 1998). To znamená, že čím vyšší obsah organickej hmoty v danom prostredí je, tým vyššiu sorpčnú kapacitu má pre chlórované rozpúšťadlá. Z hodnôt distribučných koeficientov K_{oc} (tab. 38) vyplýva, že chlórované rozpúšťadlá sú pomerne mobilné v horninovom prostredí. Mobilita chlórovaných rozpúšťadiel v pôdnom a sedimentárnom prostredí sa znižuje s rastúcou mólou hmotnosťou a so stúpajúcim obsahom organickej hmoty. Experimenty simulujúce transport chlórovaných rozpúšťadiel ukázali, že perchlóretylén s vyššou mólou hmotnosťou je menej mobilný (jeho retardácia je vyššia) ako trichlóroetén (TCE) s nižšou mólou hmotnosťou. Okrem obsahu pôdnej organickej hmoty sú pre sorpčné väzby a mobilitu chlórovaných rozpúšťadiel v horninovom prostredí určujúce aj ďalšie vlastnosti a činitele, ako napr. obsah humínových kyselín a fulvokyselín v organickej hmote alebo čas kontaktu rozpúšťadla s tuhými zložkami prostredia. Njoroge et al. (1998) zistili, že sorpcia chlórovaných rozpúšťadiel sa znižuje a ich pohyblivosť zvyšuje so stúpajúcou hĺbkou pôdneho profilu, pretože stúpa podiel fulvokyselín v organickej hmote, ktoré majú nižšiu sorpčnú kapacitu ako humínové kyseliny a súčasne klesá obsah celkovej organickej hmoty s hĺbkou a rastie obsah pôdnych minerálov, ktoré modifikujú prístupnosť povrchov organickej hmoty pre sorpciu. Dĺžka času, za ktorú je rozpúšťadlo prítomné v horninovom prostredí (tzv. „starnutie“), má veľký dopad na mobilitu chlórovaných rozpúšťadiel v horninovom prostredí. Rezíduá rozpúšťadiel, ktoré sa z prostredia neodbúrali, sa časom stávajú menej mobilné a odolné voči ďalšiemu odbúraniu prostredníctvom mikrobiálnej degradácie (Werth a Hansen 2002).

Odparovanie, resp. volatilizácia, je hlavný abiotický proces odbúravania chlórovaných rozpúšťadiel z prostredia, pretože majú vysoké hodnoty tlaku nasýtenej pary. Odparovanie z mokrého povrchu pôdy môže byť limitované rozpustnosťou vo vode, pretože časť rozpúšťadla rozpustená v pórovej vode je transportovaná nenasýtenou zónou pôdneho prostredia až do podzemnej vody a neodparuje sa tak do ovzdušia. Na druhej strane je však dokázané, že s rastúcim obsahom vody v nenasýtenej zóne horninového prostredia sa zvyšuje miera odparovania prchavých chlórovaných rozpúšťadiel, pretože v prítomnosti väčšieho množstva vody je veľká časť sorpčných polôh v pôde obsadená molekulami vody a menej ich zostáva pre viazanie molekúl rozpúšťadla (Petersen et al. 1996; Arands et al. 1997). Tento účinok konkurencie o sorpčné polohy s molekulami vody na odparovanie v reálnych podmienkach síce nie je až taký veľký, no môže ovplyvniť emisie rozpúšťadiel z povrchu pôdy po intenzívnych zrážkových udalostiach.

Dôležitým procesom prirodzeného odstraňovania chlórovaných rozpúšťadiel z horninového prostredia je mikrobiálna degradácia, hoci je veľmi pomalá. Chlórované rozpúšťadlá sa môžu mikrobiologicky rozkladať v aeróbnych i anaeróbnych podmienkach. V aeróbnych podmienkach sa rozpúšťadlá s nižším počtom atómov chlóru rozkladajú rýchlo, zatiaľ čo úplne chlórované sú ťažšie odbúrateľné (Zhuang a Pavlostathis 1995). Biodegradácia chlórovaných rozpúšťadiel za aeróbnych podmienok prebieha buď oxidačnou elimináciou chlóru alebo prostredníctvom ko-metabolických reakcií katalyzovaných enzýmami oxygenáza (Alvarez a Vogel 1991; Alvarez-Cohen a Speitel 2001), ktorých rýchlosť býva výrazne obmedzená konkurenčnou inhibíciou

enzýmov cez ich rast, toxicitou degradačných metabolitov pôvodných rozpúšťadiel a nedostatkom redukujúcej energie alebo redukčného činidla. Za anaeróbných podmienok sa uplatňuje na biodegradácii chlórovaných rozpúšťadiel redukčná eliminácia atómov chlóru (dechlorinácia) (Vogel a McCarty 1985, 1987; Sims et al. 1991). Transformácia chlórovaných rozpúšťadiel prostredníctvom biodegradácie je uvedená na obr. 68. V dôsledku podobnosti v chemickej štruktúre, eliminačné reakcie chlóru sú takmer totožné pre tri- a tetrachlóroetén, 1,1,1-trichlóroetán, 1,2-dichlóroetán a vinylchlorid, pričom konečným produktom rozkladu všetkých piatich zlúčenín je chlórétán. Z obr. 68 si možno si všimnúť, že vyššie chlórované alifatické uhl'ovodíky sa rozkladajú v medzikroku na vinylchlorid (VC), ktorý je veľmi toxický, avšak vďaka prchavosti veľmi rýchlo prechádza do ovzdušia (Freedman et al. 2001). Treba spomenúť, že rýchlosť a miera biodegradácie väčšiny chlórovaných rozpúšťadiel v horninovom prostredí sú nízke. Napr. hodnota polčasu rozkladu (DT_{50}) tetrachlórometánu v pôdach je až 365 dní (de Best et al. 1998) za aeróbného režimu, hoci jeho rozklad v redukčných, metanogénnych a sírnych podmienkach je pomerne rýchly s $DT_{50} = 4 - 187$ dní (Aronson a Howard 1997). Ďalšie chlórované rozpúšťadlá majú ešte vyššie hodnoty polčasu rozkladu v horninovom prostredí dlhodobo znečistených území, napr. 1,1,1-trichlóretán až niekoľko rokov a dokonca v niektorých prípadoch je úplne rezistentný voči biodegradácii (Wilson et al. 1983). Pomerne nízka miera sorpcie týchto chlórovaných alifatických uhl'ovodíkov v pôdach a pomalé odbúravanie prostredníctvom mikroorganizmov vysvetľuje, prečo sú bežnými znečisťujúcimi látkami podzemných vôd, ktoré sa nachádzajú pod územiami s bodovými zdrojmi znečistenia (skládky chemického a priemyselného odpadu, podniky na výrobu elektrotechnického materiálu a elektrotechniky vôbec, čistiarne, chemické závody a pod.). Nakoľko prítomnosť chlórovaných rozpúšťadiel v podzemných vodách, ako zdrojoch pitnej vody, je neprípustná, musia byť odstránené použitím sanačných metód alebo minimálne sa musí zabezpečiť ochrana proti šíreniu znečistenia aplikáciou geotechnických postupov, napr. budovanie hydraulického clony.



Obr. 68: Biodegradácia chlórovaných rozpúšťadiel v horninovom prostredí. Počas mikrobiálneho rozkladu dochádza k postupnej eliminácii atómov chlóru. PCE = tetrachlóroetén (perchlóretylén); 1,1,1- = trichlóroetán; TCE = trichlóroetén; DCE = dichlóroetén; DCA = dichlóroetán

Stanovenie chlórovaných rozpúšťadiel

Meranie koncentrácie chlórovaných alifatických uhl'ovodíkov v pôdach, sedimentoch a vodách je komplikované skutočnosťou, že tieto zlúčeniny sú prchavé, a preto vznikajú pomerne veľké straty pri uchovávaní vzoriek, ich predpríprave a počas extrakcie. Viaceré výskumy preukázali, že straty prchavých organických zlúčenín z pôd uchovávaných pri teplote 4 °C v uzavretých nádobkách môžu byť od 20 % až po 100 % z celkového obsahu (Siegrist a Jenssen 1990). Chlórované rozpúšťadlá sa z kvapalných a tuhých vzoriek extrahujú technikou preplachovania, pri ktorej sa chlórované alifatické uhl'ovodíky zachytia do plynnej fázy a následne sú analyzované plynovou chromatografiou s hmotnostným detektorom (GC/MS) alebo s detektorom elektrónového záchyty (GC/ECD) (Sawhney et al. 1988; Steinberg 1992). Výťažnosť tejto extrakčnej metódy pre tuhé matrice je však nízka, preto sú zaužívané aj klasické extrakcie organickými rozpúšťadlami, napr. metanolom, acetónom a acetonitrilom za zvýšenej teploty.

8.1.5 Pesticídy

Pesticídy sú organické zlúčeniny patriace do rôznych skupín, ktoré človek využíva na ochranu zdravia, ochranu hospodárskych plodín a zvierat a ďalších živočíchov, ako aj lesných ekosystémov voči škodlivým činiteľom, ako je hmyz, parazity, hlodavce, buriny, pôdne plesne a pod. Moderná história pesticídov sa začala písať v 40. rokoch 20. storočia a rozmach zaznamenala najmä po 2. svetovej vojne. Na začiatku modernej éry sa využívali pesticídy, ktoré sú už v súčasnosti zakázané alebo aplikované iba v obmedzenom množstve, pretože rozsiahle štúdie o ich dopade na životné prostredie a človeka uskutočnené neskôr ukázali, že majú dlhodobu pôsobiacu toxické účinky a sú v prostredí stabilné po dlhý čas, teda sú to perzistentné zlúčeniny. Takéto pesticídy sa zaraďujú k tzv. perzistentným organickým polutantom, ktoré sú v dnešnej dobe súčasťou medzinárodných právnych zmlúv o znížení a zákaze ich používania a výroby (Mörner et al. 2002). Za týmto účelom boli schválené a zahrnuté do legislatívy jednotlivých zmluvných strán dve medzinárodné, právne záväzné dohody:

- 1) Dohoda o diaľkovom cezhraničnom znečistení ovzdušia (CLRTAP) o perzistentných organických polutantoch, ktorá vstúpila do platnosti v októbri 2003,
- 2) Štokholmská konvencia o perzistentných organických polutantoch platná od mája 2004.

Štokholmská konvencia uvádza, že perzistentné organické polutanty prejavujú toxické vlastnosti, odolávajú degradácii, bioakumulujú sa a prostredníctvom atmosféry, vody a ďalších činiteľov migrujú bez ohľadu na hranice a ukladajú sa na miestach ďaleko od ich zdroja, kde sa hromadia v suchozemských a vodných ekosystémoch. Tieto právne nástroje zavádzajú prísne medzinárodné pravidlá pre pôvodný zoznam perzistentných organických polutantov (16 v dohode CLRTAP a 12 v Štokholmskej konvencii). Štokholmská konvencia sa zameriava na zníženie používania alebo zákaz 12 perzistentných organických polutantov, ktoré Program pre životné prostredie Organizácie Spojených národov nazýva tiež ako „špinavý tucet“. Zaujímavé je, že z 12 perzistentných látok je 8 chlórovaných pesticídov, a to aldrín, chlórdan, DDT, dieldrín, endrín, heptachlór, mirex a toxafén; 2 sú priemyselné látky (polychlórované bifenyly a hexachlórbenzén) a nakoniec medzi produkty polychlórované dioxíny a furány, ktoré samovoľne vznikajú najmä počas horenia a nemajú žiadne využitie (World Bank 2001). Výskumy jednoznačne dokumentujú, že klasické chlórované pesticídy sa odbúrávajú

ťažko z prírodného prostredia, pretože napr. vo vodnom prostredí sa vyskytujú aj po 20 rokoch od ich zákazu používania (Tanabe et al. 1994; Foght et al. 2001).

Cieľom súčasnej chémie pesticídov je vyvinúť také pesticídy, ktoré sú účinné už pri malých dávkach, sú špecifickejšie voči cieľovému škodcovi (*pozn.* nemajú toxické účinky na okolité necieľové objekty) a sú menej perzistentné v životnom prostredí. Vyvíjajú sa pesticídy napodobňujúce, a preto nahrádzajúce špecifické molekuly potrebné pre cieľové biologické reakcie, t.j. spôsob pôsobenia pesticídu je jedinečný pre určeného škodcu. Takáto špecifickosť sa dá dosiahnuť so zložitými chemickými zlúčeninami, ktoré cielene poškadzujú biologické procesy, pričom majú požadovanú účinnosť a nižšiu odolnosť voči degradácii v životnom prostredí. Napriek pokroku chémie pri vývoji pesticídov nepoškadzujúcich zdravie a prírodné prostredie, stále sa používajú v obrovských množstvách doterajšie pesticídy, síce menej toxické, bioakumulatívne a perzistentné ako klasické chlórované pesticídy uvedené na zozname v rámci Štokholmskej konvencie, ale stále dostatočne dlho stabilné v prírode, aby mohli pôsobiť toxicky.

Pesticídy sú charakteristické svojou chemickou štruktúrou, ako aj štruktúrou využívania ľudskou spoločnosťou a interakciou so životným prostredím. Klasifikujú sa predovšetkým na základe chemických skupín a podľa druhu škodlivého činiteľa. V tab. 39 je uvedené základné rozdelenie pesticídov do chemických skupín a podľa ich fyzikálno-chemických vlastností a správania sa v horninovom prostredí a vo vodách. Hlavné druhy pesticídov, podľa toho na ničenie akého škodcu sa používajú, podáva tab. 40. Je zrejmé, že chemická štruktúra pesticídov sa líši v rámci jedného druhu, ako aj medzi jednotlivými druhmi, a preto správanie jednotlivých pesticídov v životnom prostredí už v rámci jedného druhu môže byť výrazne rozdielne.

Tab. 39: Zjednodušená klasifikácia pesticídov podľa ich správania v horninovom prostredí a vodách a na základe fyzikálno-chemických vlastností

Pesticídy						
Ionizovateľné				Neutrálne		
Katióny	Zásady	Kyseliny	Zmiešané	Organofosfáty	Dinitroanilíny	Karbanily
príklady: Chlórmequát Diquát Paraquát Glyfosát	príklady: Atrazín Ametrín Metribuzín Simazín	príklady: Dicamba 2,4-D MCPA 2,3,5-T	príklady: Bromacil Terbacil	príklady: Paratión Diazinón Malatión	príklady: Trifluralín Oryzalin Pendimetalín	príklady: Barbán Profán Chlórofám
Chlórované pesticídy	Močoviny	Metyl karbamáty	Karbotioáty	Acetamidy	Benzonitriľy	Estery
príklady: DDT Endrín Endosulfán Lindán	príklady: Chlórtolurón Linurón Diurón Chlóroxurón	príklady: Karbaryl Terbutol Karbofurán	príklady: Molinát	príklady: Acetochlór Alachlór Propisochlór Propachlór	príklady: Dichlobenil	príklady: Metylester chlórambenu

Pesticídy sú navrhnuté tak, aby vyhubili alebo iným spôsobom zneškodnili špecifické živočíchy alebo rastliny, ktoré spôsobujú škody na zdraví človeka, hospodárskych zvierat a lesnej zvery, škody na úrode a pod. Insekticídy, vrátane väčšiny fumigantov,

pôsobia na hmyz buď ako fyzikálne jedy, protoplazmatické a žalúdočné jedy, inhibítory metabolizmu a neurotoxíny, alebo ako náhrady za prirodzené hormóny (Matsumura 1985). Herbicídy, veľká skupina pesticídov určená na ničenie burín, likvidujú nežiaduce rastliny rôznym spôsobom, vrátane inhibície fotosyntézy, delenia buniek, funkcie enzýmov, rastu koreňov, alebo tvorby listov, interferencie so syntézou pigmentov, proteínov a DNA, ako aj deštrukcie bunkových membrán apodpory nekontrolovateľného rastu (Dalgaard-Mikkelsen a Poulsen 1962). Ďalšia skupina pesticídov – fungicídy pôsobia na plesne ako metabolické inhibítory a rodenticídy, sú pre hlodavce antikoagulanty, žalúdočné jedy a neurotoxíny (Meister et al. 1994). Aj keď väčšina pesticídov je pre človeka jedom, málokedy dochádza k akútnej otrave, oveľa dôležitejšie sú skryté, neletálne účinky na cieľové organizmy, vrátane človeka, vyvolané chronickou expozíciou voči pesticídom. Mnohé pesticídy porušujú hormonálnu rovnováhu v živých organizmoch (tzv. endocrine disrupting pesticides), čo vedie ku vzniku defektov u dravých vtákov, k zmenám pohlavnej diferenciacie v populácii a k zlyhaniu reprodukčných schopností aj napr. cez tvorbu tenších vaječných škrupín u vtákov (Colborn et al. 1993, 1996). Dlhodobá expozícia človeka pozadovým koncentráciám pesticídov v životnom prostredí vyvoláva rakovinu, oslabenie imunity, poruchy v učení, Parkinsonovu chorobu a zmeny v pohlaví (Patlak 1996; Guillette et al. 1998; Garry et al. 2002; Porter 2004).

Tab. 40: Klasifikácia pesticídov podľa druhu použitia (pozn. je viacero ďalších druhov pesticídov, napr. avicídy, defolianty, desikanty, ovicídy ai., na celkovej spotrebe pesticídov sa podieľajú menej)

Typ	Použitie
Akaricídy	Určené na ničenie roztočov
Algicídy	Určené na ničenie rias vo vodných telesách
Fumiganty	Sú to prchavé zlúčeniny používané na hubenie pôdneho hmyzu a chorôb
Fungicídy	Na ničenie plesní a plesňových ochorení
Herbicídy	Určené na likvidáciu burín
Insekticídy	Eliminujú hmyz, ktorý rozširuje choroby a škodlivo pôsobí na plodiny, živočíchy a človeka
Repelenty	Na odpudzovanie hmyzu ako komáre, kliešte, muchy a osy
Rodenticídy	Sú určené na hubenie hlodavcov, napr. myši a potkanov

Používanie pesticídov na jednej strane zabezpečuje potravinovú bezpečnosť a zvyšuje kvalitu života človeka. Udáva sa, že bez účinnej ochrany plodín pesticídmi by celosvetové straty na úrode boli až 40 %. Na opačnej strane stojí skutočnosť, že iba na ochranu hospodárskych plodín sa po celom svete za jeden rok spotrebuje až 4 milión ton pesticídov, pričom iba 1 % z celkového množstva sa využije na zničenie škodcu (Kennedy et al. 1998), zvyšok zostáva v pôde a rôznymi migračnými cestami sa dostáva a rozširuje do širokého okolia, znečisťuje vodné systémy, kde môže pôsobiť škodlivo na cieľové organizmy. Práve poľnohospodárstvo je hlavným odberateľom pesticídov, pričom k celkovej, celosvetovej spotrebe pesticídov prispieva až takmer 80 %. Vďaka úmyselnému používaniu pesticídov človekom na účely ochrany proti škodcom, sú tieto neraz toxické zlúčeniny nezdierateľnou súčasťou životného prostredia. Dokonca aj ľahko odbúrateľné pesticídne látky z prostredia zanechávajú svoje stopy v podobe metabolitov, ktoré môžu byť toxickéjšie a perzistentnejšie ako pôvodný pesticíd (Kolpin et al. 2000, 2001).

Správanie pesticídov v životnom prostredí

Pretože chemická štruktúra a zloženie pesticídov je veľmi rozdielne, ich perzistencia v jednotlivých zložkách životného prostredia sa výrazne líši. Variabilita v perzistencii existuje medzi rozdielnymi pesticídmi v rámci jednej zložky prostredia (pôda, vodný sediment, ovzdušie, voda alebo biota), ale aj pre konkrétny pesticíd v rozličných zložkách prostredia. Keďže existuje niekoľko tisíc organických zlúčenín, ktoré sa používajú alebo používali ako pesticídy, nie je možné popísať správanie v životnom prostredí každej z nich. Barbash (2003) sumarizuje perzistenciu najčastejšie používaných pesticídov v rámci jednotlivých skupín pre základné zložky prostredia. Tieto údaje sú uvedené v tab. 41, z ktorej možno vidieť, že perzistencia daného pesticídu v rámci štyroch sledovaných zložiek životného prostredia rastie v poradí: ovzdušie < povrchové vody < pôdy < vodné sedimenty. Taký trend v odolnosti voči degradácii je zapríčinený najmä tým, že rýchlosť chemických reakcií v ovzduší je vyššia ako vo vode, pesticídy prítomné v pôdach a vodných sedimentoch nie sú vystavené slnečnému žiareniu v takej miere ako pesticídy v atmosfére alebo v povrchových vodách, a preto sa na ich rozklade neuplatňujú fotochemické reakcie a nakoniec pesticídy viazané sorpčnými väzbami vo vodných sedimentoch a pôdach sú oveľa menej dostupné pre mikroorganizmy schopné degradovať pesticídy ako v povrchových vodách. Údaje uvedené v tab. 41 tiež naznačujú, že pesticídy, patriace do tej istej chemickej triedy, môžu mať podobnú perzistenciu v danej zložke prostredia. Treba však upozorniť, že rozdiely v štruktúre medzi zlúčeninami z tej istej chemickej triedy môžu viesť k veľkým rozdielom v stabilite v tej istej zložke (napr. diazinón *versus* malatión).

Sorpčné procesy pesticídov, odohrávajúce sa na rozhraní vodné prostredie–horninové prostredie, majú veľký vplyv na ich transport, perzistenciu a bioprístupnosť. Hlavné fázy, medzi ktorými dochádza k prerozdeleniu molekúl pesticídu, sú samotný vodný roztok, organická hmota pôd a sedimentov, povrchy minerálov a biologické tkanivá. Kapacita horninového prostredia viazať pesticíd je daná najmä obsahom organickej hmoty, keď so stúpajúcim obsahom organickej hmoty rastie jej sorpčná kapacita. Táto zákonitosť platí všeobecne pre neutrálne molekuly pesticídov (Hamaker a Thompson 1972), ale pre pesticídy, ktoré sa správajú ako kyseliny (*pozn.* odštiepujú vodík za vzniku aniónu v závislosti na hodnote disociačnej konštanty) alebo ako zásady (*pozn.* prijímajú atóm vodíka za vzniku kationu) sú dôležité aj ďalšie vlastnosti horninového prostredia, napr. kationová výmenná kapacita a pH. Pri bežnom rozpätí hodnôt pH v horninovom prostredí (4–8) nesú povrchy minerálov a organická hmota buď neutrálne alebo častejšie záporný náboj, takže miera sorpcie v pôdach a sedimentoch je výrazne vyššia pre pesticídy, ktoré sú v tomto intervale hodnôt pH kladne nabité v roztoku (napr. diquát a paraquát) ako pre pesticídy neutrálne a zvlášť pre pesticídy so záporným nábojom (Haderlein a Schwarzenbach 1993; Broholm et al. 2001). Keď sa zoberie do úvahy obrovská pestrosť pesticídov z hľadiska ich rozpustnosti vo vode a lipofilnosti je zrejmé, že aj ich sorpcia v horninovom prostredí bude veľmi rozdielna. Neutrálne pesticídy prakticky nerozpustné vo vode, napr. DDT, sú v horninovom prostredí viazané pomerne silnými sorpčnými väzbami, málo pohyblivé a bioakumulatívne, zatiaľ čo pesticídy rozpustné vo vode majú nižšiu sorpčnú afinitu k tuhým komponentom horninového prostredia, preto ich tendencia migrovať na väčšie vzdialenosti je vyššia (Calvet 1989; Wauchope et al. 2002). Okrem samotnej sorpcie má významný vplyv na rýchlosť transportu pesticídov v nasýtenej zóne horninového prostredia aj difúzna výmena medzi mobilnou a nemobilnou vodou. Pod pojmom mobilná voda sa rozumie voda, ktorá sa pohybuje porovnateľne rýchlym, advekčným prúdením cez preferenčné cesty prúdenia v pôde alebo inom geologickom horninovom prostredí. Nemobilná voda

sa definuje ako voda, ktorá je prítomná vo vnútorných pórových priestoroch pôdných častíc a agregátov, a preto prúdi oveľa pomalšie, ak vôbec. Difúzny tok pesticídov z mobilnej vody do miest s nemobilnou vodou má výrazný účinok na bioprístupnosť, pretože molekuly pesticídov môžu difúzne migrovať do vnútorných pórových priestorov častíc a agregátov, a takto sa stávajú nedostupné pre mikroorganizmy, ktoré ich za bežných okolností dokážu odbúravať (Zhang et al. 1998).

Tab. 41: Perzistencia vybraných, často používaných pesticídov v ovzduší, povrchových vodách, pôdach a vodných sedimentoch. Podľa Mackay et al. (1997 in Barbash 2003)

Použitie	Trieda	Príklady	Trieda stanoveného polčasu rozkladu			
			Ovzdušie	Povrchové vody	Pôdy	Vodné sedimenty
Herbicídy	Acetanilidy	Metolachlór	4	6	6	7
	Deriváty aminokyselín	Glyfosát	4	6	6	7
	Chlórfoxy kyseliny	2,4-D	2	3	5	6
		2,4,5-T	3	5	5	6
	Dinitroanilíny	Izopropalín	2	5	6	7
		Trifluralín	4	6	6	7
	Triazíny	Atrazín	1	8	6	6
		Simazín	3	5	6	7
	Močoviny	Diurón	2	5	6	7
		Linurón	2	5	6	7
Insekticídy	Karbamáty	Aldicarb	1	5	6	8
		Karbaryl	3	4	5	6
		Karbofurán	1	4	5	6
	Organochlórované	Chlórdán	3	8	8	9
		p,p'-DDT	4	7	8	9
		Lindán	4	8	8	9
	Organofosfáty	Chlórpyrifos	2	4	4	6
		Diazinón	5	6	6	7
		Malatión	2	3	3	5
		Chlórpicrín	4	3	3	4
Fumiganty	Organochlórované	Chlórpicrín	4	3	3	4
Fungicídy	Imidy	Kaptán	2	2	5	5
	Organochlórované	Chlórtonil	4	4	5	6

Definícia tried polčasu rozkladu

Trieda	Priemerný polčas	Interval (hod)
1	5 h	<10
2	~1 deň	10–30
3	~2 dni	30–100
4	~1 týždeň	100–300
5	~3 týždne	300–1000
6	~2 mesiace	1000–3000
7	~8 mesiacov	3000–10000
8	~2 roky	10000–30000
9	~6 rokov	>30000

Pozorovania ukazujú, že atmosférický transport je hlavnou hnacou silou rozšírenia rezíduí pesticídov vo všetkých suchozemských a oceánskych ekosystémoch na našej planéte (Majewski a Capel 1995). Je to z viacerých príčin. Prvá príčina je, že veľký podiel pesticídov je transportovaný v ovzduší z pôvodných oblastí ich aplikácie buď v dôsledku roznosu postreku, veternej erózie pôdy alebo odparovania z povrchu rastlín, pôdy a vody, na ktorý boli pesticídy aplikované. Ďalšia príčina súvisí so skutočnosťou, že atmosféra predstavuje jednoliatu, dobre premiešavanú sféru, ktorá je v priamom kontakte s celým povrchom Zeme. Posledná príčina sa vzťahuje k tomu, že rýchlosti

miešania vzduchových hmôt sú v porovnaní s rýchlosťou transformácie a odbúravania väčšiny pesticídov v atmosfére porovnateľné, rádovo týždne až mesiace pre rýchlosť miešania vzduchu na južnej a severnej pologuli a 1–2 roky pre výmenu vzduchových hmôt medzi pologuľami (Majewski a Capel 1995).

Odparovanie pesticídu z horninového prostredia je riadené tromi procesmi: (1) vzostupnou advekciou kapilárnym účinkom spôsobeným odparovaním vody na povrchu (tzv. knôtový účinok), (2) distribúciou pesticídu medzi tuhé, kvapalné a plynné skupenstvo v pôde a (3) transportom z povrchu pôdy do atmosféry (Thomas 1990). Ak je pesticíd menej prchavý ako voda, knôtový účinok môže spôsobiť jeho prekoncentráciu na povrchu pôdy, čo vedie k vyvráždaniu pesticídu z roztoku, k nárastu v rýchlosti odparovania a k potlačeniu rýchlosti vyparovania vody. Pesticídy vo forme pár vykazujú vysokú afinitu k povrchom bezvodých minerálov, zvlášť ílových minerálov. Nakoľko však povrchy minerálov sú polárne, zvyčajne majú väčšiu afinitu k vode ako pesticídom. V dôsledku toho, sorpcia pesticídov na bezvodé tuhé povrchy s nízkym obsahom organickej hmoty prudko klesá so stúpajúcou relatívnou vlhkosťou, pretože molekuly pesticídu sú vytláčané z povrchu minerálov prednostne adsorbovanou vodou (Chiou 2002). Jedným z významných dôsledkov tohto javu je, že zavlažovanie presušenej pôdy, na ktorú bol predtým pesticíd aplikovaný, môže viesť k náhlemu nárastu koncentrácie pesticídu v ovzduší (Majewski et al. 1993).

Pretože pesticídy reprezentujú celú škálu chemických štruktúr, počet mechanizmov a spôsobov, ktorými môžu byť premenené alebo rozložené v horninovom prostredí, je tiež veľký, ale všetky možno rozdeliť podľa toho, či dochádza k zmene celkového oxidačného stavu molekuly. Neutrálne transformačné reakcie zachovávajú oxidačný stav nezmenený, zatiaľ čo oxidačno-redukčné, resp. redoxné reakcie vedú buď k zvýšeniu oxidačného stavu (oxidácia), alebo k zníženiu oxidačného stavu (redukcia).

V závislosti od chemickej štruktúry abio-geochemických podmienok v prostredí, pesticídy môžu byť z horninového prostredia odbúravané abioticky, ako aj v prítomnosti mikroorganizmov. Rozlíšenie medzi biologickými a abiotickými mechanizmami degradácie nie je vždy priamočiare. Mnohé pesticídy sa môžu odbúravať súčasne abiotickými a biologickými procesmi alebo sekvenčne (Vogel a McCarty 1987; Gan et al. 1999). Niektoré transformačné reakcie môžu prebiehať buď v prítomnosti mikroorganizmov, alebo za ich absencie (Loch et al. 2002). Iné procesy premeny a odbúravania pesticídov môžu byť výlučne abiotické. Mineralizácia pesticídov (*pozn.* úplná premena na CO_2 , H_2O a ióny halogénových prvkov) v horninovom prostredí je zase výlučne biologická záležitosť (Alexander 1981). Najbežnejšie typy neutrálnych transformačných reakcií pesticídov sú hydrolýza (nukleofilná substitúcia), dehydrohalogenácia, vnútramolekulové reakcie a hydratácia (adícia). Nukleofilná substitúcia je zámena substituenta v molekule iným nukleofilným substituentom, napr. OH skupinou z vody. Iné, dôležité nukleofilné substituenty v horninovom prostredí sú ióny S^{2-} , tiosírany a dusičnany. Reakcie s tiosíranmi alebo sulfidmi sú mnohokrát nepriamo podporované mikroorganizmami, pretože tieto redukované formy síry pochádzajú najmä z biologickej činnosti. Mikroorganizmy sa však aj priamo podieľajú na transformácii pesticídov hydrolýzou a to prostredníctvom rôznych nukleofilných enzýmov. Dôležitou enzýmami katalyzovanou reakciou, ktorá spadá do nukleofilnej substitúcie, je aj eliminácia atómu chlóru z dôležitej skupiny bežne používaných herbicídov v poľnohospodárstve – chlóracetanilidov pomocou glutatión transferáz, pričom vzniká kyselina etánsulfónová a oxanilová (Field a Thurman 1996; Graham et al. 1999). Dehydrohalogenácia vedie k uvoľneniu vodíkového kationu a iónu halogénového prvku, napr. chloridového aniónu, zo susediacich atómov uhlíka. K pesticídom, ktoré

podliehajú dehydrohalogenácii v horninovom prostredí možno zaradiť rôzne insekticídy a fumiganty. Ďalšie dva typy neutrálnych transformačných reakcií pesticídov sú vnútromolekulové reakcie a adícia. Vnútromolekulové reakcie môžu buď zachovať celkové chemické zloženie pôvodnej zlúčeniny, vtedy ide iba o preusporiadanie substituentov, napr. γ -HCH (lindán) sa transformuje na izoméry α -HCH a δ -HCH, čiastočne pozmeniť chemické zloženie alebo výrazne zmeniť (Russell et al. 1968; Coats 1991; Wei et al. 2000). K adícii patrí spájanie zlúčeniny obsahujúcej násobné väzby s ďalšou molekulou. Ako príklad je možné spomenúť hydratáciu cyanazínu na cyanazín amid alebo adíciu sírovodíka (H_2S) na polychlórované etény za vzniku príslušných polychlórovaných etántiolov (Barbash a Reinhard 1989).

To, či daný pesticíd v horninovom prostredí bude podliehať oxidácii alebo redukcii, závisí do veľkej miery od schopnosti iónov chemických prvkov alebo zlúčenín prítomných v prostredí prijímať alebo odovzdávať elektróny. Najbežnejšie oxidujúce činidlá v horninovom prostredí (akceptory elektrónov) sú O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} a CO_2 . K bežným redukujúcim činidlám patrí CH_4 a ďalšie formy vystupovania redukovaného uhlíka, S^{2-} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ a H_2O (Christensen et al. 2000). Mnohé redoxné transformačné reakcie pesticídov, ktoré sa uplatňujú na ich degradácii v horninovom prostredí, prebiehajú abiotickým spôsobom (Mochida et al. 1977; Curtis a Reinhard 1994). Spomedzi najbežnejších sú reakcie s anorganickými a organickými formami Fe^{2+} a reakcie s redukovanými neželeznými kovmi ako Cr^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} a Sn^{2+} . Reakcie s týmito kovmi prebiehajú v horninovom prostredí, ktoré je ovplyvnené aplikáciou fungicídov na báze medi alebo algicídov v poľnohospodárstve, v chove vodných živočíchov a pri regulácii eutrofizácie vodných tokov, banskou činnosťou alebo používaním farieb obsahujúcich organocínové fungicídy (bežne používané pre nátery lodí). Napriek tomu, že mnohé redoxné transformačné reakcie môžu prebiehať výlučne abioticky bez pomoci mikroorganizmov, v prírodnom prostredí sú redoxné reakcie vždy podporované buď priamo alebo nepriamo biologickou činnosťou. Niektoré pesticídy sú prijímané živou hmotou a oxidované alebo redukované priamo za podpory mnohých druhov redoxne aktívnych biomolekúl. K enzýmom, ktoré dokážu oxidovať pesticídy, patria napr. metán mono-oxygenáza a oxidázy, zatiaľ čo enzýmy s centrálnym atómom prechodných kovov (Fe, Co a Ni) sú zodpovedné za redukciiu pesticídnych zlúčenín (Little et al. 1988; Gantzer a Wackett 1991). Bežný typ redoxnej transformačnej reakcie pre širokú škálu pesticídov je redukčná dehalogenácia, pri ktorej dochádza k eliminácii atómov halogénových prvkov (napr. Cl a Br) zo štruktúry pesticídov.

Napriek zložitosti transformácie a odbúravania pesticídov v horninovom prostredí, jeden z významných dôsledkov týchto procesov je, že transformácia pesticídu môže viesť ku tvorbe metabolitov, ktorých sorpčné vlastnosti, a teda aj mobilita, sú veľmi rozdielne v porovnaní s pôvodnou, nepremenenu pesticídnou zlúčeninou. Súvisí to s jednou zo základných stratégií mikroorganizmov pri detoxifikácii xenobiotík, a tou je ich transformácia prostredníctvom oxidácie alebo hydrolyzy na metabolity, ktoré sú vo vode viac rozpustné, ateda ľahšie vylučované z organizmu (Coats 1991). Napríklad, pomerne hydrofóbny a vo vode málo rozpustný dimetyl ester kyseliny tetrachlórotereftalovej, používaný ako herbicíd, podlieha v horninovom prostredí hydrolytickej transformácii za vzniku postupne vo vode rozpustnejších produktov, akým je kyselina tetrachlórotereftalová. Hydrolyzou lipofilného etylén bromidu (slúži ako fumigant) zase vzniká etylén glykol, ktorý je hydrofilný a mobilný. Oxidáciou pesticídov v horninovom prostredí sa tvoria metabolity, ktorých schopnosť migrovať je oveľa vyššia ako pôvodných pesticídov. Napr. oxidácia aldikarbu vytvára sulfoxid aldikarbu a aldikarb sulfón, ktorých sorpčná afinita k pôdam a sedimentom je nižšia ako v prípade

aldikarbu (Moye a Miles 1988). Aj ďalšie reakcie, napr. vnútromolekulové, môžu viesť ku vzniku metabolitov, ktoré sú oveľa pohyblivejšie v horninovom prostredí ako pôvodná molekula pesticídu. Je to napr. prípad chlóracetanilidových herbicídov (acetochlór, alachlór, ametoalachlór), ktorých rozkladom sa tvorí kyselina oxanilová a etánsulfónová. Tieto organické kyseliny sú vo vode viac rozpustné, mobilné a ťažšie odbúrateľné ako pôvodné pesticídy, ktorých transformáciou vznikli.

Stanovenie pesticídov v horninovom prostredí

Z priestorových dôvodov nie je možné do detailov diskutovať analytické merania koncentrácie a identifikácie pesticídov v horninovom prostredí. Pre záujemcov o podrobnejší výklad existuje veľký počet kvalitne spracovaných rešerší (napr. Andreu a Picó 2004; Bhadekar et al. 2011). Predpríprava vzoriek tuhých matric na analýzu pesticídov, ich extrakcia, čistenie extraktov, prekoncentrácia a výber vhodnej analytickej metódy závisí od chemickej štruktúry pesticídu a príslušných fyzikálno-chemických vlastností. Pre identifikáciu a stanovenie obsahu pesticídov vo vzorkách sa z chemických analytických metód používajú hlavne chromatografické metódy buď vysoko účinná kvapalinová chromatografia (HPLC) s UV detektorom, fluorescenčným detektorom (FLD) alebo detektorom diódového poľa (DAD), plynová chromatografia s ECD detektorom alebo hmotnostným detektorom (MS) alebo ultrastopová kvapalinová chromatografia s hmotnostným detektorom (UTLC/MS).

8.1.6 Príloha 1 – základné fyzikálno-chemické vlastnosti organických polutantov

Rozpustnosť vo vode (S_w)

Rozpustnosť vo vode je veličina udávajúca množstvo danej zlúčeniny, ktoré sa úplne rozpustí v určitom objeme vody pri danej teplote. Rozpustnosť vo vode závisí od teploty. Rozpustnosť zlúčeniny vo vode sa stanovuje experimentálne v čistej, destilovanej vode, takže rozpustnosť tej istej zlúčeniny v prírodných vodách môže byť čiastočne rozdielna, pretože je výrazne ovplyvnená prítomnosťou ďalších rozpustených zložiek (Miller et al. 1985; Turner a Rawling 2001). Do určitej miery platí zákonitosť, že zlúčeniny s vysokou rozpustnosťou vo vode majú tendenciu zotrvať vo vodnom roztoku, sú menej lipofilné (nízke hodnoty veličiny K_{ow}) a málo prchavé. Na druhej strane, organické zlúčeniny, ako sú PCB, DDT, dioxíny a furány sú lipofilné a majú veľmi nízku rozpustnosť vo vode. Rozpustnosť vo vode sa v literatúre najčastejšie udáva v jednotkách mg/l alebo pre menej rozpustné zlúčeniny v $\mu\text{g/l}$ pri štandardnej teplote (25 °C, resp. 298,15 K) a štandardnom tlaku (101325 Pa).

Tlak nasýtenej pary (P)

Tlak nasýtenej pary sa definuje ako miera tendencie danej zlúčeniny prechádzať z pevného alebo kvapalného skupenstva do plynného skupenstva. Je to tlak pary danej zlúčeniny, ktorý je v rovnováhe s jej tuhým alebo kvapalným skupenstvom pri danej teplote. Čím vyšší tlak nasýtenej pary daná zlúčenina vykazuje, tým prchavejšia je. Tlak nasýtenej pary závisí na teplote, pričom so stúpajúcou teplotou sa zvyšuje. V literatúre sa možno stretnúť s viacerými jednotkami tlaku nasýtenej pary. SI jednotka tlaku je Pascal (Pa), ale stále sa používajú aj ďalšie jednotky, najčastejšie atmosféra (atm) alebo Torr. Konverzia medzi rôznymi jednotkami tlaku je:

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 133,3 \text{ Pa}$$

Henryho zákon a Henryho konštanta (H)

Henryho zákon pojednáva o rozpustnosti plynov a pár zlúčenín v kvapalinách a hovorí, že rozpustnosť plynu, resp. pár v kvapaline za danej teploty je priamo úmerná parciálnemu tlaku tohto plynu, resp. pary nad kvapalinou. Úplne presne platí Henryho zákon vtedy, keď medzi plynom a kvapalinou neprebíha chemická reakcia. Pomocou Henryho zákona sa dá porozumieť distribúcii organických zlúčenín v sústave kvapalná fáza (voda) – ovzdušie. Henryho konštanta je dôležitá veličina, ktorá sa využíva pri simulácii vyprchávania organických znečisťujúcich látok z pórovej vody horninového prostredia a podzemnej vody do vonkajšieho ovzdušia a ovzdušia vnútorných priestorov v budovách, ale aj príjmu organických kontaminantov rastlinami (Trapp a Matthies 1995). Henryho konštanta sa vyjadruje buď ako konštanta úmernosti medzi dvomi vlastnosťami v jednotkách tlaku- m^3/mol (najčastejšie $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ a $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), alebo ako bezrozmerný rozdeľovací koeficient pre systém vzduch–voda alebo všeobecne vzduch–kvapalina. Tento rozdeľovací koeficient je daný pomerom rozpustnosti určitej zlúčeniny vo vode, resp. v kvapaline pri danej teplote k jej koncentrácii v nasýtenej pare nad čistou formou zlúčeniny. S nárastom teploty sa rozpustnosť plynu alebo pary v kvapaline znižuje.

Hodnoty Henryho konštant sa získavajú buď z experimentálnych meraní alebo výpočtom podľa vzťahu:

$$H = \frac{P \times M}{S_w}$$

kde H je Henryho konštanta ($\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), P je tlak nasýtenej pary (atm), M je mólová hmotnosť zlúčeniny (g/mol) a S_w je rozpustnosť vo vode (g/m^3). Bezrozmerná hodnota Henryho konštanty sa dá získať vynásobením príslušnej hodnoty H v $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ číslom 41. V tabuľkách fyzikálno-chemických vlastností vybraných organických znečisťujúcich látok je však Henryho konštanta vyjadrená v jednotkách $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$. Hodnoty H v týchto jednotkách sa získajú z hodnôt H v $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ jednoducho ich vydelením číslom 101 325.

Takýmto spôsobom sa získajú hodnoty H jednotlivých zlúčenín iba pre štandardnú teplotu (298,15 K), pretože tlak nasýtenej pary a rozpustnosť vo vode sa obyčajne vzťahujú k tejto teplote. Výpočet Henryho konštanty pre inú ako štandardnú teplotu možno urobiť pomocou Clapeyronovej rovnice, podrobnosti však neuvedieme, pretože je to už na hlbšiu diskusiu a nad rámec tejto odbornej publikácie.

Podľa práce Jury et al. (1984) možno podľa veľkosti Henryho konštanty rozdeliť organické zlúčeniny do troch skupín:

- (1) $\geq 2,5 \times 10^{-3}$ ($\geq 6,2 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) – ľahko prchavé organické zlúčeniny z pórovej vody,
- (2) $2,5 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-3}$ ($6,2 \times 10^{-2} - 6,2 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) – mierne prchavé organické zlúčeniny z pórovej vody,
- (3) $2,5 \times 10^{-7} - 2,5 \times 10^{-5}$ ($6,2 \times 10^{-4} - 6,2 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) – neprchavé organické zlúčeniny.

Rozdel'ovací koeficient v sústave oktanol-voda (K_{ow})

Rozdel'ovací koeficient pre sústavu oktanol-voda udáva mieru, do akej sa daná organická zlúčenina bude rozpúšťať prednostne vo vode alebo v organickom rozpúšťadle. Experimentálne sa stanovuje miešaním organickej zlúčeniny v rovnakých množstvách vody a oktanolu (alkohol s alifatickým reťazcom), ktorý je akýmsi univerzálnym reprezentantom vlastností iných organických rozpúšťadiel a ďalších organických materiálov, vrátane biologických tkanív a tukov. Z tohto dôvodu sa K_{ow} využíva pri hodnotení miery bioakumulácie organických zlúčenín v živých organizmoch, vrátane rastlín. Tento rozdel'ovací koeficient sa vypočíta ako pomer koncentrácie danej organickej zlúčeniny v oktanele k jej koncentrácii vo vode. Z toho vyplýva, že čím je hodnota K_{ow} vyššia, tým daná zlúčenina má väčšiu tendenciu rozpúšťať sa v oktanele ako vo vode. Číselné hodnoty K_{ow} sa najčastejšie udávajú vo forme dekadického logaritmu, teda ako $\log K_{ow}$.

Veľičina K_{ow} sa využíva pri simulácii príjmu organických zlúčenín rastlinami, ich prestupu do potravinových komodít, živočíchov a ľudskej kože (Briggs et al. 1982; Travis a Arms 1988; McKone a Howd 1992), pretože lipofilnosť určuje mieru prestupu organických zlúčenín cez membrány, ako aj stupeň akumulácie v tkanivách rastlín a živočíchov. Je dokázané, že so stúpajúcou hodnotou K_{ow} do určitého bodu sa zvyšuje koncentrácia organických polutantov v nadzemnej časti rastlín, potom však dochádza k zníženiu príjmu za týmto bodom kvôli zníženiu príjmu koreňovou sústavou, čo súvisí s veľkosťou molekuly organickej zlúčeniny. Koeficient K_{ow} sa používa aj na výpočet sorpčných rozdel'ovacích koeficientov organických zlúčenín v pôdach a sedimentoch (K_{oc}) z empiricky zistených korelácií medzi K_{ow} - K_{oc} , ak nie sú k dispozícii

experimentálne získané údaje. Nízke hodnoty K_{ow} vyjadrujú vysokú polaritu organických zlúčenín a ich rozpustnosť vo vode, zatiaľ čo vysoké hodnoty K_{ow} poukazujú na veľmi lipofilné, resp. hydrofóbne organické zlúčeniny s nízkou rozpustnosťou vo vode. Viac podrobností je možné nájsť v monografii Hiller et al. (2011). Organické zlúčeniny s hodnotami $\log K_{ow}$ medzi 1 – 3 sa považujú za mierne lipofilné a s hodnotami nad 4 za vysoko lipofilné.

Rozdeľovací koeficient v sústave organický uhlík-voda (K_{oc})

Tento koeficient vyjadruje tendenciu organickej zlúčeniny viazať sa na povrchu a vo vnútri organickej hmoty prítomnej v pôdach a sedimentoch, čo znamená, že udáva rovnovážne rozdelenie organickej zlúčeniny medzi vodu a organický uhlík. Koeficient K_{oc} má jednotky l/kg, resp. ml/g. Najčastejšie sa meria experimentálne ako K_d , t. j. pomer koncentrácie organickej zlúčeniny viazanej v pôde/sedimente k zostávajúcej koncentrácii vo vodnom roztoku. Následne sa stanovena hodnota K_d pre konkrétnu sústavu vydelená podielom organického uhlíka (f_{oc}) v príslušnej vzorke pôdy/sedimentu a získa sa číselná hodnota K_{oc} . Veličina K_{oc} sa využíva pri simulácii šírenia sa znečisťujúcich organických látok v nenasýtenej a nasýtenej zóne horninového prostredia, pri predpovedaní príjmu organických polutantov rastlinami, má význam pre porozumenie vyprchávania organických zlúčenín z horninového podložia, pri hodnotení environmentálneho rizika znečistených území na okolité prostredie, živé organizmy a človeka a má použitie v mnohých ďalších aplikáciách. Organické zlúčeniny s hodnotami K_{oc} do 100 ($\log K_{oc}$ do 2) vykazujú nízku sorpčnú afinitu k organickej hmote horninového prostredia a sú považované za veľmi pohyblivé, ľahko šíriace sa prírodnými vodami do veľkej vzdialenosti od ich zdroja. Avšak s rastúcou hodnotou K_{oc} sa zvyšuje sorpčná afinita organickej zlúčeniny k pôdnej/sedimentárnej organickej hmote a klesá ich mobilita. Napr. zlúčeniny s K_{oc} nad 10 000 ($\log K_{oc}$ nad 4) sú do veľkej miery imobilizované v horninovom prostredí a k ich laterálnemu a vertikálnemu transportu prakticky nedochádza.

Ak nie je známa hodnota K_{oc} určitej organickej zlúčeniny z nejakých príčin (napr. experimentálne ťažkosti pri presnom stanovení hodnoty K_{oc}), dá sa vypočítať zo známej hodnoty K_{ow} pomocou empirických korelácií medzi K_{oc} a K_{ow} . Hodnotiace rizikové správy v Európskej únii používajú na výpočet K_{oc} tieto empirické rovnice:

- pre hydrofóbne organické zlúčeniny (PAU, PCB, chlórované rozpúšťadlá a i.)

$$\log K_{oc} = 0,81 \times \log K_{ow} + 0,10,$$

- pre polárne organické zlúčeniny (napr. mnohé chemické skupiny pesticídov)

$$\log K_{oc} = 0,52 \times \log K_{ow} + 1,02,$$

- pre fenoly

$$\log K_{oc} = 0,57 \times \log K_{ow} + 1,08.$$

Pre viac detailov o sorpcii organických zlúčenín v horninovom prostredí autori odkazujú čitateľa na monografiu Hiller et al. (2011).

8.2 Rizikové prvky (anorganické kontaminanty)

8.2.1 Arzén (As)

Arzén (As) je veľmi krehký, kryštalický polokov s typickou ocelovo sivou farbou, patrí do V. A skupiny periodickej sústavy chemických prvkov, podľa neho sa označuje skupina prvkov *arzén* (As), *antimón* (Sb) a *bizmut* (Bi) ako podskupina arzénu (Gažo et al. 1974, www.webelements.com). Najrozšírenejšou formou As je *arzenopyrit* (FeAsS), pričom sa tento sulfid vyskytuje v paragenéze so sulfidmi iných kovov (rudy Pb, Ag, Cu, Ni, Sb, Co, Fe). Arzén sa získava ako vedľajší produkt pri spracovaní týchto rúd. Z hľadiska ťažby a spracovania arzénu sú významné aj arzenidy Fe, Co a Ni, sulfosoli arzénu (Greenwood a Earnshaw, 1993). Arzén je dôležitou zložkou vulkanických exhalácií, fumarolov, z ktorých sa usadzuje vo forme jednoduchých sulfidov – *realgáru* As_4S_4 a *auripigmentu* As_2S_3 (Polanski a Smulikowski 1978). Reziiduálny As viazaný v sulfidných reziiduách môže byť uvoľnený pri pražení v prúde vzduchu a následne viazaný do As_2O_3 . Oxid arzenitý vznikajúci pri pyrometalurgickom spracovaní rúd je zachytávaný na elektrofiltroch (Bencko et al. 1995), je základom výroby mnohých arzénových preparátov alebo sa môže ešte redukovať s dreveným uhlím pri teplote 700–800 °C na čistý As.

Použitie As je veľmi rozmanité, všeobecne sa dá zhrnúť do nasledovných bodov:

- bronzovanie, výroba zliatin – zvyšuje odolnosť medi voči korózii, zlepšuje jej mechanické vlastnosti a zvyšuje bod tuhnutia; pridáva sa do olova na výrobu brokov na zvýšenie povrchového napätia zliatiny a dosiahnutie dokonalého guľového tvaru; malé množstvo pridané do zlata zvyšuje jeho tvrdosť a krehkosť,
- pesticídy: arzenitan sodný $[Na_2HAsO_3]$, arzenitan vápenatý $[Ca(AsO_2)_2]$, pyroarzenitan meďnatý $[Cu_2As_2O_5]$, octoarzenitan meďnatý – „svinibrodská zelená“ $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2]$, arzeničnan vápenatý $[Ca_3(AsO_4)_2]$, arzeničnan sodný $[Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O]$,
- prostriedky na konzerváciu dreva (Wolmanova soľ obsahuje až 25 % Na_2HAsO_3),
- pyrotechnika, výroba batérií, polovodičov, pigmentov,
- kyselina arzeničná a jej niektoré organické deriváty sa pridávajú v niektorých krajinách do kŕmnych zmesí pre hospodárske zvieratá ako rastové stimulatory,
- kryštály arzenidu gália sa používajú ako kvantové generátory svetelného žiarenia v laseroch, arzénové preparáty sa používali na výrobu chemických bojových látok.

Osud a správanie arzénu v životnom prostredí

Arzén je prirodzene sa vyskytujúci toxický prvok široko rozptýlený v prírodných ekosystémoch a zároveň patrí k najdlhšie známym jedom, používaným už v staroveku. Arzén je stopový chalkofilný prvok, ktorý má kovové ako aj nekovové chemické vlastnosti. Chemické správanie arzénu určuje výrazný amfotérny charakter. V prírodných systémoch je viazaný v zlúčeninách v oxidačných stavoch -3, 0, +3 a +5. V oxidačných alebo slabo redukčných podmienkach prevažujú oxidačné stavy As(III) a zriedkavejšie As(V), v silne redukčných podmienkach sú to As(III) a As(0) (Mandal a Suzuki 2002, Smedley a Kinniburgh 2002, Henke 2009). Dominantná forma vo vodnom prostredí je arzeničnan ako $HAsO_4^{2-}$, bežne sa As vyskytuje vo forme komplexných iónov. V aerosóloch pochádzajúcich najmä zo spaľovania a metalurgických procesov sa As vyskytuje ako As^0 , As_2O_3 , As_2S_3 a As-organozlúčeniny, vzhľadom na prítomnosť

chloridov v odpadoch je pri spaľovaní často produkovaný prchavý AsCl_3 (Fergusson 1990). Samotný kov nie je jedovatý, v organizme sa však metabolizuje na toxické zlúčeniny – najčastejšie oxid arzenitý. Arzén bežne vystupuje v paragenetickej asociácii prvkov Au, Ag, Sb, Hg, U, Bi, Mo, Sn, Cu, Cd, Co, Pt-kovy (Alloway 1990). Ako hostiteľské minerály môžu byť – živce, magnetit, ilmenit, pyrit, galenit, sfalerit, apatit (Reimann a Caritat 1998). Arzén je bežne prítomný v uhlí v stopových množstvách koncentrovaný v sulfidických mineráloch uhlia. Z aspektu hygieny ovzdušia má význam najmä vysoký obsah As v niektorých druhoch uhlia používaného pre energetické účely, na území SR najmä z oblasti novácko-handlovskeho ložiska hnedého uhlia. Obsahy arzenu v uhlí výrazne kolíšu, vysoké obsahy As v uhlí na ložisku Nováky a Handlová sú spojené s výskytom realgáru a auripigmentu, ktoré tvoria na uhlí jemné nálety (Čech a Petřík 1972, Veselská et al. 2013). Reimann a Caritat (1998) udávajú priemernú hodnotu As v uhlí na 10 mg.kg^{-1} , známe sú však extrémne koncentrácie As – napr. v popole antracitu z Barandova 1900 ppm As , resp. 2400 ppm As v čiernom uhlí z Ebersdorfu.

V dôsledku antropogénnych, klimatických, biologických a geologických vplyvov sa každoročne dostáva do atmosféry značné množstvo arzenu, odkiaľ sa potom zrážkami a atmosférickým spádom dostáva na zemský povrch. Rozpustné formy arzenu môžu byť významne sorbované oxidmi železa (chrómu). Vzhľadom na vysokú stabilitu a široké zastúpenie týchto oxidov v hypergénnych podmienkach limitujú svojimi sorpčnými vlastnosťami mobilitu arzenu v životnom prostredí.

Relatívne vysoká prchavosť mnohých zlúčenín arzenu spôsobuje, že atmosferický transport As sa významne podieľa na geochemickom cykle As. Veľmi dôležitým prirodzeným zdrojom arzenu v atmosfére je vulkanická činnosť, Fergusson (1990) udáva množstvo As vstupujúceho do atmosféry z vulkanickej činnosti v rozmedzí $300 - 800 \text{ ng.kg}^{-1}$ prachu, v lokálnej mierke môže vulkanická činnosť predstavovať dominantný zdroj arzenu. Podľa Reimann a Caritat (1998) je priemerná koncentrácia arzenu v ovzduší globálne pre odľahlé oblasti $0,5-1 \text{ ng.m}^{-3}$ a pre znečistené oblasti 15 ng.m^{-3} . Koncentrácie As vo vzduchu kolíšu v rozmedzí $0,4$ až 30 ng.m^{-3} , vyššie koncentrácie sú prítomné v okolí priemyselných zdrojov (WHO 1998).

Aerosóly pochádzajúce z ľudskej výroby sú asociované s frakciou aerosólov s veľkosťou častíc $< 1,1 \mu\text{m}$. Hlavné chemické formy arzenu v aerosóloch sú As^0 , As_2O_3 , As_2S_3 a As-organozlúčeniny pochádzajúce najmä zo spaľovania a metalurgických procesov, vzhľadom na prítomnosť chloridov v odpadoch, pri spaľovaní je často produkovaný prchavý AsCl_3 (Fergusson 1990). V emisiách je prevažná časť As viazaná vo forme As_2O_3 adsorbovaného na povrchu najjemnejších častíc (Bencko et al. 1995).

V prírodných vodách sú dominantnými formami výskytu anorganické oxyanióny As(III) a As(V) (Sadiq 1997, Goldberg a Johnston 2001). Arzenitany sú považované za biologicky aktívnejšie, toxickejšie a viac mobilné v porovnaní s arzeničnanmi (Mandal a Suzuki 2002, Smedley a Kinniburgh 2002). Prítomnosť jednotlivých aniónov As vo vodách je závislá predovšetkým od hodnoty pH prostredia, ktorá ovplyvňuje selektívnu sorpciu niektorých foriem výskytu As pred inými (napr. v neutrálnych podmienkach sú molekuly nedisociovanej H_3AsO_3 omnoho menej adsorbované ako prítomné ióny H_2AsO_4^-) (Sun a Doner 1998). Vo vodách s nízkym obsahom kyslíka, napr. v podzemných alebo v hydrotermálnych vodách s hodnotou $\text{pH} \approx 7$, prevláda nedisociovaná kyselina H_3AsO_3^0 a zastúpenie H_2AsO_3^- nepresahuje 1 %. V oxidačných podzemných a povrchových vodách sú arzeničnany zastúpené vo všetkých formách H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} alebo AsO_4^{3-} . V neutrálnom prostredí sú prítomné v takmer rovnakých

koncentráciách ióny H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} vznikajúce ako produkty disociácie kyseliny H_3AsO_4 s $\text{pK}_a^1 = 2,3$, $\text{pK}_a^2 = 6,8$ a $\text{pK}_a^3 = 11,6$ (Goldberg a Johnston 2001). Pri $\text{pH} > 6,97$ sa stáva dominantným HAsO_4^{2-} (Williams et al. 2003). V anoxických vodách s prítomnosťou sulfidov môže nastať v zlúčeninách As substitúcia atómov síry za atómy kyslíka, pričom vznikajú rôzne tio – arzenové zlúčeniny (Henke 2009).

Arzén v pôdach nevytvára samostatné katióny, ale vystupuje vo forme arzenitanov (As^{3+}) a arzeničnanov (As^{5+}). Najbežnejšími mobilnými formami As v pôdach sú komplexné anióny $[\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2]^-$, $[\text{H}_2\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3]^-$, $[\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4]^{3-}$, $[\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4]^{2-}$, ich sorbcia prebieha v rozpätí hodnôt pH 7–9. Geochemické správanie $[\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4]^{3-}$ je podobné správaniu fosforečnanov a vanadičnanov. Pri bežných podmienkach pôdneho prostredia je As^{5+} prítomné aj v podobe $(\text{H}_2\text{AsO}_4)^-$. As^{3+} vo forme $(\text{H}_3\text{AsO}_3)^0$ je dominantné iba pri nízkych hodnotách pH a Eh. Mobilita arzénu v pôdach je priamo úmerná obsahu prítomného As a nepriamo úmerná času a obsahu Fe a Al (Kabata-Pendias 2000). Hoci sa minerály arzénu považujú za pomerne ľahko rozpustné, migrácia arzénu je limitovaná v dôsledku silnej sorbcie ílmi, hydroxidmi, oxidmi a organickou hmotou. Arzeničnanové ióny (vo väčšej miere ako arzenitanové) sú v pôde ľahko fixované ílmi, fosforečnanovými gélmami, humusom a vápnikom, najaktívnejšie pri zachytávaní arzénu sú najmä hydroxidy Fe a Al (Kabata-Pendias 2000).

Pretože sa arzén vyskytuje v prostredí v rôznych oxidačných stupňoch, rýchlosť jeho migrácie a koncentrácie môže byť rozdielna. V redukčnom prostredí sa najčastejšie nachádza ako As^0 a As^{3+} . Komplexné anióny AsO_2^- , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_3^- sú mobilnými formami, ktoré sa môžu dostať rôzne ďaleko od zdrojov kontaminácie, lebo sa sorbujú na koloidy v alkalickom prostredí s pH 7 – 9. Koncentrácia As v pôdach teda závisí od jeho oxidačného stupňa. V redukčných podmienkach dochádza pôsobením mikrobiálnej činnosti k metylácii a alkylácii As, čo môže vplývať na jeho vyššiu migráciu a koncentráciu (Fergusson 1990; Kabata-Pendias 2000). V rámci pôdneho profilu sa As aj Sb koncentrujú v povrchových horizontoch ako výsledok cirkulácie cez vegetáciu, atmosferickej depozície a adsorpcie na pôdnu organickú hmotu. Antropogénne kontaminované pôdy majú zväčša vyšší obsah kovov vo vrchnom horizonte, nakoľko pedogenetický proces nemal dostatok času ovplyvniť redistribúciu v pôdnom profile (Čurlík a Jurkovič 2012).

Pre koncentráciu As v pôdach je charakteristický vysoký podiel antropogénnej činnosti na celkovom vstupe As do pôdy. Kontaminácia pôd arzénom sa spája so spaľovaním fosílnych palív, s metalúrgiou farebných kovov, s používaním pesticídov. Toxicita As v pôde sa môže znížiť rôznymi spôsobmi, napr. prevzdušením pôd (oxidácia As), aplikáciou materiálov, ktoré spôsobujú vyzrážanie As (síran železnatý) alebo vápnením (Chaney a Ryan 1994).

Toxicita a biomedicínske účinky

Arzén patrí medzi biogénne chemické prvky (Škárka a Ferenčík, 1992). Hoci mnohé štúdie indikujú esencialitu arzénu pre niektoré živočíšne druhy, toto ešte nie je dôkaz o esencialite pre človeka (Risk Assessment Forum, 1988). Ľudský organizmus normálne obsahuje 10 – 20 mg As, najviac arzénu sa vyskytuje v ektodermovom tkanive (vlasy, nechty – táto skutočnosť sa využíva pri dokazovaní expozície As), malé množstvo v mozgu, srdci a pohlavných orgánoch žien. Pri zvýšenom príjme dochádza ku hromadeniu arzénu v pečeni a neskôr v obličkách (Bencko et al. 1995), pričom akútna toxicita zlúčenín arzénu u ľudí je významne kontrolovaná rýchlosťou odstránenia z tela (WHO 1996). Pre anorganický arzén platí, že neprechádza cez krvno-mozgovú bariéru

(*blood-brain barrier*), avšak Gibson a Gage (1982) popisujú transplacentárny transfér arzénu. Arzén zlepšuje využitie krmiva u domácich zvierat, podporuje ich rast, deriváty kyseliny fenylarzenitej znižujú oxidáciu živín tým, že sa zlučujú s tiolmi (s glutatiónom) (Škárka a Ferenčík 1992). Pri arzéne je významný aj jeho fyziologický antagonizmus s jódom resp. selénom (Bencko et al. 1995).

Tab. 42: Základné charakteristiky, fyzikálno-chemické vlastnosti a toxicita – ARZÉN

Arzén		CAS No: 7440-38-2			
Chemický vzorec		As			
		Označenie	Jednotka	Hodnota	Zdroj
Mólová hmotnosť		m	g.mol ⁻¹	74,92	SA
Hustota		ρ	g.cm ⁻³	5,778	TOXNET
Rozpustnosť vo vode		S	mg.l ⁻¹	ND	TOXNET
Tlak pár		P	mmHg	0,0075 (280 °C)	ATSDR
Henryho konštanta			Pa.m ³ .mol ⁻¹	ND	ATSDR
Rozdeľovací koeficient pre organiku		K _{oc}	ml/g	ND	RISK4
Rozdeľovací koeficient pre anorganiku		K _d	ml/g	29	RISK4
Difúzny koeficient vo vzduchu			cm ² /s	ND	RISK4
Difúzny koeficient vo vode			cm ² /s	ND	RISK4
Limitné koncentrácie arzénu					
pôdy	piesočnatá, hlinito-piesočnatá	NPH	mg.kg ⁻¹	10	220/2004
	piesočnato-hlinitá, hlinitá		mg.kg ⁻¹	25	220/2004
	ílovito-hlinitá, ílovitá, íl		mg.kg ⁻¹	30	220/2004
zeminy		ID	mg.kg ⁻¹	65	SMŽP
		IT_o	mg.kg ⁻¹	70	SMŽP
		IT_p	mg.kg ⁻¹	140	SMŽP
podzemná voda		ID	µg.l ⁻¹	50	SMŽP
		IT	µg.l ⁻¹	100	SMŽP
povrchová voda		RP	µg.l ⁻¹	7,5 + požadová koncentrácia	269/2010
		OH	µg.l ⁻¹	50	269/2010
pitná voda		NMH	mg.l ⁻¹	0,01	354/2006
Toxicita arzénu					
Rizikové vety	Klasifikácia podľa Nariadenia (ES) č.1272/2008 [EU-GHS/CLP] Akútna vodná toxicita (Kategória 1), Chronická vodná toxicita (Kategória 1): H410 Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami. Akútna toxicita, Vdychovanie (Kategória 3), Akútna toxicita, Orálne (Kategória 3): H301 Toxický po požití, H331 Toxický pri vdýchnutí.				SA
Karcinogenita	EPA: Skupina A – Potvrdený ľudský karcinogén IARC: Skupina 1: karcinogénny pre ľudí				EPA IARC
Karcinogénne riziko pre človeka - orálne (pohltanie) - inhalačne	OSF SF _i	[mg/kg/deň] ⁻¹	1,5 15	EPA-SL RISK4	
Karcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	IUR	[µg/m ³] ⁻¹	0,0043	EPA-SL	
Nekarcinogénne riziko pre človeka – orálne	RfD	mg/kg/deň	0,0003 (vo vode) 0,000015 (strava)	EPA-SL	
Nekarcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	RfC	mg/m ³	ND	EPA-SL	
Dermálny absorpčný faktor	ABS	-	0,03	EPA-SL	
Gastrointestinálny absorpčný faktor	ABS _{GI}	-	1	EPA-SL	
Smrteľná dávka orálne – potkan	LD ₅₀	mg/kg	763	SA	
Smrteľná dávka dermálne – potkan	LD ₅₀	mg/kg	ND	ALCOA	
Akútna expozícia – akútna smrť 50% populácie Pimephales promelas	LC ₅₀	mg/l	9,9 (96 h)	ALCOA	
Absorpčný faktor: orálne-pôda		-	1	RISK4	
Absorpčný faktor: orálne-voda		-	1	RISK4	
Absorpčný faktor: dermálne-pôda		-	0,03	RISK4	
Absorpčný faktor: dermálne-voda		-	1	RISK4	
Absorpčný faktor: inhalačne		-	1	RISK4	
Koeficient priepustnosti kože		cm/hr	0,001	RISK4	
MCL (Maximum Contaminant Level)	MCL	mg/l	0,05	RISK4	

Všeobecne pre toxicitu zlúčenín arzénu platí, že čím sú rozpustnejšie vo vode, tým sú jedovatejšie, pričom smrteľná dávka As_2O_3 je 70 – 180 mg, kým toxicky pôsobí už dávka 10 mg. Toxicita zlúčenín arzénu závisí od jeho oxidačného stupňa, As^{5+} sa prejavuje toxicky po postupnej redukcii na oxidačný stupeň +3 až +1. Kyselina arzeničná H_3AsO_4 je z anorganických zlúčenín arzénu najmenej toxická, oveľa toxickejšia je kyselina arzenitá H_3AsO_3 . Najtoxickejšia je kyselina arzénna H_3AsO_2 a jej organické analógy $\text{R-H}_2\text{AsO}_2$, ich účinok je okamžitý, veľmi toxický je aj arzín H_3As . Arzén sa môže zapájať do potravinového reťazca a patrí medzi inhibítory biochemických reakcií. Niektoré ryby a mušle obsahujú zvýšené množstvo As, ale v málo toxickej organickej forme. Arzén sa silno akumuluje v sedimentoch a môže sa hromadiť aj v potravinovom reťazci.

Chronická (dlhodobá) expozícia inhalovaním anorganického As je asociovaná s podráždením kože a sliznice, orálna expozícia sa prejavuje gastrointestinálnymi efektmi, anémiou, hyperpigmentáciou kože, resp. poškodením pečene a obličiek (ATSDR, 2007). U žien dlhodobo exponovaných arzénom bol zaznamenaný zvýšený počet spontánnych potratov (US EPA 1993). WHO (The World Health Organization), DHHS (The Department of Health and Human Services) a US EPA (US Environmental Protection Agency) zaraďujú anorganický arzén do skupiny A „látka s karcinogénnymi účinkami na človeka“. Pre pitnú vodu US EPA (2010) stanovila limitnú hodnotu $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a pre pracovné prostredie počas 8-hodinovej pracovnej smeny a 40-hodinového pracovného týždňa OSHA (The Occupational Safety and Health Administration) stanovila limitnú hodnotu $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Pre anorganický arzén EPA stanovila referenčnú dávku (RfD) = $0,0003 \text{ mg/kg/deň}$ (US EPA, 1993).

Profesionálna expozícia anorganickým arzénom, najmä pri ťažbe a tavení medi, je pomerne silno asociovaná so zvýšeným rizikom rakoviny. Takmer 10-násobné zvýšenie vo výskyte rakoviny bolo zistené u robotníkov najviac vystavených arzému s ohľadom na kumulatívnu expozíciu a bol získaný relatívne jasný vzťah – „dávka – odpoveď“. Iná populácia tavičov mala stabilný nárast rakoviny pľúc ako aj 20 % zvýšenie rakoviny gastrointestinálneho systému a 30 % nárast rakoviny obličiek a hemalymfatické malignacie (EHIS 2000).

8.2.2 Antimón (Sb)

Antimón (Sb) patrí do V. A skupiny periodickej sústavy chemických prvkov a spolu s *arzénom* (As) a *bizmutom* (Bi) tvorí podskupinu arzenu. Atóm antimónu má analogickú elektrónovú konfiguráciu poslednej vrstvy ako atóm *fosforu* – $(ns)^2(np)^3$, vo valenčnej vrstve má päť elektrónov, z ktorých tri sú v orbitáloch *np* nespárené, orbitály *nd* sú voľné, a preto má antimón analogické väzbové vlastnosti ako atóm fosforu.

Najdôležitejšou rudou Sb je antimonit (Sb_2S_3), ďalšie významné zdroje Sb tvoria sulfidy – ullmanit (NiSbS), livingstonit ($HgSb_4S_8$), tetraedrit (Cu_3SbS_3), wolfsbergit ($CuSbS_2$) a jamesonit ($FePb_4Sb_6S_{14}$). Možno povedať, že komplexné rudy obsahujúce Pb, Cu, Ag a Hg sú dôležitým industriálnym zdrojom Sb. Malé využiteľné množstvá antimónu poskytujú oxidy Sb, formované pri zvetrávaní, napr. valentinit (Sb_2O_3), cervantit (Sb_2O_4) resp. stibikonit ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$), nepatrné množstvo prezentuje rýdzy antimón.

Všeobecne možno použitie Sb zhrnúť do nasledovných bodov (Reimann a Caritat, 1998):

- v polovodičovej technológii pri výrobe prijímačov a detektorov infračerveného žiarenia, pri výrobe diód,
- v zliatinách v percentuálnom rozsahu 1 – 20 % zvyšuje tvrdosť a mechanickú odolnosť olova,
- pri výrobe legovaných ocelí, ktorým dodáva antifrikčné (protitrešie) vlastnosti, potrebné pri výrobe ložísk,
- batérie, indikátory streliva, izolácie káblov a vodičov, gumárenské výrobky,
- Sb-oxidy, Sb-sulfidy, Na-antimonity a $SbCl_3$ sú používané vo výrobe ohňovzdorných komponentov a textílií, farieb, keramiky, skla a keramických glazúr,
- farmaceutický priemysel – baktericídy, v medicíne sa používa napr. „dávivý vínný kameň“ (tartar emetic, hydratovaný draselný antimonyltartat).

Osud a správanie antimónu v životnom prostredí

Antimón je prirodzene sa vyskytujúci stopový chalkofilný prvok, geochemicky veľmi príbuzný s arzénom a bizmutom, ktorý má kovové ako aj nekovové chemické vlastnosti. Chemické správanie antimónu je určené výrazne amfotérnym charakterom (rovnako výrazným ako pri As). V rýdzej forme sa vyskytuje Sb len zriedkavo, v prírodných podmienkach vystupuje najčastejšie ako Sb^{3+} , zriedkavejšie ako Sb^{5+} . Častejšie je náchylný tvoriť komplexné ióny. Antimón môže byť prítomný v atmosfére vo forme plynu, pary a častíc. Podľa autorov Reimann a Caritat (1998) je priemerná koncentrácia Sb v ovzduší globálne pre odľahlé oblasti $0,3/0,03 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (max. $0,93 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) a pre znečistené oblasti $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (max. $55 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Prirodzené zdroje antimónu v atmosfére predstavujú najmä vulkanické emisie. Antimón sa v ovzduší vyskytuje najmä vo forme aerosólov, pre aerosóly z antropogénnej činnosti je typická veľkosť častíc $< 1,1 \mu\text{m}$ (Fergusson 1990).

Vo vode môže Sb podľahnúť oxidácii alebo redukcii v závislosti od pH podmienok prostredia a prítomnosti iónov. Rozpustné ióny majú tendenciu dobrej mobility vo vode, kým menej rozpustné formy sú adsorbované na ílovité a pôdne častice. Antimón môže byť vylúhovaný z prostredia a čistiarenských kalov do spodných vôd, povrchových vôd a sedimentov. Zo sedimentov môže byť ďalej uvoľňovaný do atmosféry pôsobením mikrobiálnej aktivity za anaeróbných podmienok. Viac ako polovica prírodne sa vyskytujúceho antimónu v sedimentoch je viazaná na extrahovateľné formy Fe a Al. Antimón vykazuje len slabú bioakumuláciu. V prírodných vodách bol antimón identifikovaný ako Sb^{3+} aj ako Sb^{5+} , taktiež vo forme metylovaných zlúčenín.

Antimón je geochemicky veľmi príbuzný s arzénom a bizmutom, môže nahrádzať železo v kryštálových mriežkach tmavých horninotvorných minerálov (najmä v Mg-olivíne a ilmenite), často tvorí prímes v mineráloch bázických a ultrabázických hornín, je podobný tiež s ortuťou. V litosfére sa Sb vyskytuje najmä v jednoduchých sulfidoch (vystupuje ako Sb^{3+} , zriedkavejšie ako Sb^{5+}), v kovových antimonidoch a antimooxidoch. V endogénnych podmienkach migruje v kyslých roztokoch vo forme halogenidových komplexov, najčastejšie s fluórom. V dôsledku vysokej afinity k síre sú jeho priemerné koncentrácie v horninách veľmi nízke: 0,05 – 1,5 mg.kg⁻¹, pričom sa priemerný obsah v jednotlivých typoch magmatických hornín veľmi nelíši a dosahuje hodnoty okolo 0,2 mg.kg⁻¹ (Marsina 1999). V sedimentárnych horninách je koncentrácia Sb vyššia ako v magmatických horninách, pričom sa koncentruje najmä v bridliciach, jemnozrnných ílovitých sedimentoch a sedimentoch bohatých na organické látky, kde priemerné koncentrácie môžu dosahovať až niekoľko mg.kg⁻¹. Vyššie koncentrácie antimónu prírodného charakteru zväčša súvisia so sulfidickými zrudneniami, kde Sb môže vystupovať vo forme vlastných minerálov alebo ako prímes v galenite (PbS), sfalerite (ZnS) a pyrite (FeS₂) Reimann a Caritat (1998).

Antimón v mineráloch môže vystupovať v nasledovných formách (Klein et al. 1998):

- Sb^{3+} a Sb^{5+} v jednoduchých sulfidoch a oxidoch – *antimonit* [Sb₂S₃], *kermezit* [2Sb₂S₃.Sb₂O₃], *valentinit* [Sb₂O₃], *cervantit* [Sb₂O₄],
- Sb^{5+} v komplexnom anióne [SbO₄]³⁻, tvorí antimoničnany (s analogickými vlastnosťami ako arzeničnany a fosforečnany),
- Sb^{3+} v komplexných katiónoch typu [SbO]⁺, nazývaného antimonylový katión, ktorý tvorí minerál *stibiotantalit* – [Sb(Ta, Nb)O₄],
- v komplexných iónoch sulfokyseliny antimónu typu [Sb_nS_n]^{x-} tvoriacich skupinu sulfosolí – *bournonit* [PbCu(Sb,As)S₃], *boulangerit* [Pb₅Sb₄S₁₁], *zinkerit* [PbSb₂S₄], *miargyrit* [AgSbS₂], *pyrargyrit* [Ag₃SbS₃], *stefanit* [Ag₅SbS₄], *polybázit* [(Ag,Cu)₁₆Sb₂S₁₁], *ullmanit* [NiSbS], *livingstonit* [HgSb₄S₈], *tetraedrit* [Cu₃SbS₃], *wolfsbergit* [CuSbS₂], *jamensonit* [FePb₄Sb₆S₁₄],
- jednoduché anióny Sb²⁻ resp. Sb³⁻, kde Sb zastupuje síru a tvoria antimonidy, napr. *dyskarzit* [Ag₃Sb], *breithauptit* [NiSb],
- rýdzi antimón, prípadne zlúčený s arzénom – *allemontit* – eutektická zmes AsSb s As alebo Sb.

Pri zvetrávaní antimónové minerály (najmä sulfidy) pomerne ľahko prechádzajú na im zodpovedajúce oxidy – *valentinit* [Sb₂O₃], *senarmontit* [Sb₂O₃], resp. vzniká antimónový oker – *stibiokonit* [Sb₃O₆(OH)]. Rýchly prechod sulfidických foriem Sb na oxidické spôsobuje, že sa Sb koncentruje v blízkosti zrudnených polôh bez významnejšej migrácie do okolia. Avšak v pôde sa antimón môže vyskytovať v rozpustených formách – ako antimoničnan alebo v komplexoch s organickými kyselinami, jeho pohyblivosť je spojená s tvorbou chelátových komplexov. Antimón môže byť sorbovaný ílovými minerálmi, hydroxidmi, aktívnymi formami oxidov Fe a Al a organickou hmotou. Predpokladá sa, že hlavná časť Sb zostáva v pôde v nestabilnej forme so slabou sorpciou pôdnymi komponentmi počas dlhého obdobia. V rámci pôdneho profilu je antimón (podobne ako kovy Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) koncentrovaný predovšetkým vo vrchných horizontoch ako výsledok vegetačnej recyklácie, atmosférickej depozície a adsorpcie organickou hmotou.

Stredné hodnoty Sb v pôdach Slovenska sú 0,7 mg.kg⁻¹ v A-horizonte a 0,5 mg.kg⁻¹ v C-horizonte. Zvýšené obsahy antimónu v pôdach sú viazané na Sb-mineralizácie v oblasti

Malých Karpát, Nízkych Tatier a Spišsko-gemerského rudohoria. Mobilita antimónu spôsobuje jeho rozptyl do okolia, najmä do hlavných tokov, ktoré tieto oblasti drenujú, čo spôsobuje kontamináciu aluviálnych pôd niektorých riek (Hron, Štiavnický potok). Mimo týchto oblastí sú obsahy Sb podstatne nižšie. Pomerne vysoké koncentrácie Sb sa nachádzajú v okolí hutných závodov na spracovanie farebných kovov (Krompachy, Rožňava, Podbrezová).

Tab. 43: Základné charakteristiky, fyzikálno-chemické vlastnosti a toxicita – ANTIMÓN

Antimón		CAS No: 7440-36-0		
Chemický vzorec		Sb		
	Označenie	Jednotka	Hodnota	Zdroj
Mólová hmotnosť	m	g.mol ⁻¹	121,76	SA
Hustota	ρ	g.cm ⁻³	6,69	SA
Rozpustnosť vo vode	S	mg.l ⁻¹	nerozpustný pri 25°C	TOXNET
Tlak pár	P	mmHg	1 (886 °C)	TOXNET
Henryho konštanta		Pa.m ³ .mol ⁻¹	ND	
Limitné koncentrácie antimónu				
pôda			nie je limitná hodnota	
zeminy	ID	mg.kg ⁻¹	25	SMŽP
	IT₀	mg.kg ⁻¹	40	SMŽP
	IT_p	mg.kg ⁻¹	80	SMŽP
podzemná voda	ID	μg.l ⁻¹	25	SMŽP
	IT	μg.l ⁻¹	50	SMŽP
povrchová voda (určené na odber pre pitnú vodu, kategória A3)	MH	μg.l ⁻¹	25	269/2010
pitná voda	NMH	mg.l ⁻¹	0,005	354/2006
Toxicita antimónu				
Rizikové vety	Klasifikácia podľa Nariadenia (ES) č.1272/2008 [EU-GHS/CLP] Akútna toxicita, Vdychovanie (Kategória 4), H332 Škodlivý pri vdýchnutí. Akútna toxicita, Orálne (Kategória 4), H302 Škodlivý po požití. Chronická vodná toxicita (Kategória 2), H411 Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.			SA
Karcinogenita	EPA: Neklasifikované IARC: Žiadna zo zložiek obsiahnutých v tomto produkte nebola IARC identifikovaná pri hladinách vyšších alebo rovných 0,1 % ako pravdepodobný, možný alebo potvrdený karcinogén.			EPA SA
Karcinogénne riziko pre človeka - orálne (pohltanie)	OSF	[mg/kg/deň] ⁻¹	ND	EPA
Karcinogénne riziko pre človeka - inhalačne	IUR	[μg/m ³] ⁻¹	ND	EPA-SL
Nekarcinogénne riziko pre človeka - orálne	RfD	mg/kg/deň	0,0004	EPA-SL
Nekarcinogénne riziko pre človeka - inhalačne	RfC	mg/m ³	ND	EPA-SL
Dermálny absorpčný faktor	ABS	-	ND	EPA-SL
Gastrointestinálny absorpčný faktor	ABS _{GI}	-	0,15	EPA-SL
Smrteľná dávka orálne - potkan	LD ₅₀	mg/kg	100	ALCOA
Smrteľná dávka dermálne - potkan	LD ₅₀	mg/kg	ND	ETD
Akútna expozícia - akútna smrť 50% populácie <i>Cyprinodon variegatus</i>	LC ₅₀	mg/l	6,2 - 8,3 (96 h)	ALCOA

Toxicita a biomedicínske účinky

Antimón je neesenciálnym prvkom pre rastliny, ak sa vyskytuje v rozpustnej forme, môže byť prijatý koreňovou sústavou rastlín. Má teda potenciálny účinok ako signifikantný rastlinný kontaminant v industriálnych oblastiach. Podobne je neesenciálny aj pre človeka.

Akútne (krátkodobé) expozície inhalovaním sa prejavujú u ľudí najmä poškodením kože a očí (poškodenie očných spojiviek), zatiaľ čo orálna expozícia vyvoláva

gastrointestinálne efekty. Akútne antimónové otravy sa môžu prejavovať zvracaním, hnačkami a zriedka končia smrťou (WHO 1996), sú však veľmi zriedkavým javom. Pri akútnej otrave je najúčinnjší kovový antimón, menej Sb^{3+} a Sb^{5+} . Vysoká akútna toxicita antimónu bola potvrdená na základe testov LD_{50} na potkanoch, myšiach a zajacoch (WHO 1996). Známe primárne efekty *chronickej (dlhodobej) expozície* antimónom sú najmä respiračné problémy – zápal pľúc, chronické bronchitídy – ako dôsledok inhalácie. Dlhodobá expozícia sa tiež prejavuje kardiovaskulárnymi problémami (zvýšený krvný tlak, zmenené EKG hodnoty, poškodenie srdcového svalu) a gastrointestinálnymi poruchami (poruchy tráviaceho traktu) (EPA 2000). Pri dlhodobej expozícii sa môžu vyskytovať aj tzv. „antimónové škvrny“, ktoré majú prechodný charakter. Niektoré štúdie tiež uvádzajú zvýšenú incidenciu spontánnych potratov a porúch menštruačného cyklu u žien dlhodobo exponovaných Sb.

Z hľadiska karcinogenity nie sú relevantné závery pre ľudskú populáciu, preto Sb nie je podľa US EPA zaradený medzi karcinogénne látky.

Z hľadiska toxicity antimónu je veľmi dôležitá skutočnosť, že expozícia antimónom je v praxi často kombinovaná s expozíciou As, Pb, Si a podobne. Najmä toxikologická podobnosť Sb a As je vážnym problémom (Bencko et al. 1995). Napriek tomu EPA pre antimón nestanovila referenčnú koncentráciu (RfC – Reference Concentration), existuje len referenčná dávka (RfD) = 0,0004 mg/kg/deň. IARC (International Agency for Research on Cancer) zaradila trioxid antimónu (Sb_2O_3) medzi možné karcinogény pre ľudí. Kovová forma Sb je menej reaktívna ako zlúčeniny (Sb_2O_3 , SbH_3), Sb(III) sa považuje za toxickejšiu ako Sb(V), no presný mechanizmus účinku nie je detailne preskúmaný. Už inhalačná expozícia 9 mg Sb na m^3 vzduchu vo forme stibánu má dráždivé účinky. Experimentálne údaje o karcinogenite Sb sú obmedzené, nakoľko v priebehu expozície je väčšina subjektov vystavená aj iným karcinogénnym zlúčeninám. Informácie o mutagénnom a teratogénnom účinku Sb zlúčenín sú aj v súčasnej literatúre zatiaľ ojedinelé. Počet zdrojových štúdií ekotoxicity Sb je nízky a ich dĺžka negarantuje platnosť údajov podľa súčasných výskumných štandardov (Filella et al. 2000). Letálna dávka je definovaná pre $K_2[Sb_2(C_4O_6H_2)_2] \cdot 3H_2O$ (115 mg/kg – králiky, 600 mg/kg – myši) a $SbCl_3$ (525 mg/kg – potkany). Ako citlivý indikátor nepriaznivých účinkov Sb môže byť použitá enzýmová aktivita mikroorganizmov.

8.2.3 Kadmiu (Cd)

Kadmiu patrí do II. B skupiny periodickej sústavy chemických prvkov, spolu so zinkom (Zn) a ortuťou (Hg). Atóm kadmia má elektrónovú konfiguráciu poslednej vrstvy $4d^{10}5s^2$. Podskupina, do ktorej kadmiu patrí, síce nasleduje tesne za podskupinami prechodných prvkov, ale všetky majú od týchto kovov výrazne odlišné vlastnosti. Od ostatných prvkov II. skupiny sa odlišujú zaplnenými $(n-1)d$ -orbitálmi. Na n -vrstve však majú rovnako dva elektróny v orbitáli s (Gažo et al. 1974).

Žiadna ruda sa nepoužíva ako ruda kadmia. Izolácia kadmia je vždy asociovaná s výrobou zinku, keďže sa Cd vyskytuje ako prímies v rudách zinku. Získava sa tiež ako vedľajší produkt rafinácie iných kovov. Izolácia Cd prebieha pri pražení sulfidických rúd, najvhodnejšie je tavenie minerálov Zn – ZnS a $ZnCO_3$ za vzniku oxidu zinočnatého. ZnO je následne redukovaný uhlíkom, vzniká kovový zinok. Kadmiu sa vyzrážava vo forme síranu Cd ako prímies v zinkovom prachu. Všeobecne možno použitie kadmia zhrnúť do nasledovných bodov (Reimann a Caritat 1998): pri výrobe ocele, v rôznych zliatinách, používa sa pri galvanickom pokovovaní, na zvýšenie lesku materiálov a odolnosti voči korózii, časté použitie vo farbách, na farbenie plastov, keramiky, skla, ako stabilizátor pri výrobe umelých hmôt, použitie v elektrotechnickom priemysle, výroba akumulátorov, Ni-Cd batérie.

Osud a správanie kadmia v životnom prostredí

Kadmiu je prítomné v ovzduší vo forme častíc, v ktorých je pravdepodobne hlavnou zložkou CdO. Úrovně sú vo všeobecnosti vyššie v okolí metalurgických závodov. Pre populáciu žijúcu mimo takýchto území príjem Cd z ovzdušia nepresahuje $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{deň}^{-1}$. Fajčenie zvyšuje koncentrácie Cd vnútri budov, priemerná denná expozícia z fajčenia (20 cigariet za deň) je $2 - 4 \mu\text{g Cd}$. Koncentrácia $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Cd v ovzduší vdychovaná za 8 hodinovú pracovnú smenu môže byť letálna (Bencko et al. 1995).

Kadmiu má ešte výraznejší chalkofilný charakter ako zinok, ktorý sprevádza takmer vo všetkých prostrediach, čo je jeho významnou geochemickou vlastnosťou. V horninách zemskej kôry je Cd rozptýlené, obsahy sú nízke, pričom bazické horniny obsahujú čiastočne vyššie obsahy ako horniny kyslé. Hlavná časť Cd sa koncentruje spoločne so Zn v pomagmatickej etape najmä v hydrotermálnych ložiskách stredných a nízkych teplôt. V procesoch zvetrávania sulfidických ložísk s obsahom sfaleritu sa môže Cd oddeliť. Najviac sa kadmiu koncentruje v ílovitých sedimentoch. Typické minerály obsahujúce kadmiu sú greenokit $[\text{CdS}]$, oktavit $[\text{CdCO}_3]$, monteponit $[\text{CdO}]$ (Klein et al. 1998).

Kadmiu je silne viazané so zinkom a jeho geochemiou, ale má vyššiu afinitu k síre ako Zn a vykazuje vyššiu mobilitu v kyslom prostredí ako Zn. Počas zvetrávania Cd ľahko prechádza do roztoku a vytvára kation Cd^{2+} alebo komplexné ióny $(\text{CdCl})^+$, $(\text{CdOH})^+$, $(\text{CdHCO}_3)^+$, $(\text{CdCl}_3)^-$, $(\text{CdCl}_4)^{2-}$, $(\text{Cd}(\text{OH})_3)^-$, $(\text{Cd}(\text{OH})_4)^{2-}$ a organické cheláty. Najvýznamnejším oxidačným stavom v životnom prostredí je +2. Najdôležitejšími faktormi riadiacimi mobilitu iónov kadmia sú pH a oxidačno-redukčný potenciál. Cd je najmobilnejšie v kyslých pôdach v rozpätí pH 4,5 – 5,5, kým v alkalických pôdach je dosť imobilné. So vzrastom hodnoty pH do alkalického rozpätia sa zvyšuje tvorba monovalentných hydroxy-iónov (napr. CdOH^+).

Pre viazanie Cd v pôdach je sorpcia na íly dôležitejším procesom ako vyzrážanie z roztoku. Rozpustnosť Cd sa javí byť veľmi závislá od hodnôt pH, nad pH = 7,5 je Cd sorbované v pôde ťažko mobilné. V kyslých pôdach môžu na prítomnosť kadmia v roztoku veľmi vplývať sesquioxidy a organická hmota, kým v alkalických pôdach je to

najmä vyzrážanie Cd-fóriem. Prítomnosť karbonátov v pôdnom roztoku môže viesť k úplnému vyzrážaniu a mobilizácii Cd. V podmienkach silnej oxidácie má Cd tendenciu formovať minerály (CdO , CdCO_3). Pri extrémne vysokých koncentráciách kadmia je možné očakávať vyzrážanie Cd-fosforečnanov a Cd-karbonátov. Kadmium môže precipitovať na povrchoch Fe- a Al-oxidov.

V pôdnych profiloch sa prejavuje tendencia vyššej koncentrácie kadmia v povrchových vrstvách pôd, čo súvisí s relatívne vysokým obsahom Cd v humusovej zložke, prísunom Cd atmosférickou depozíciou a hnojením. Voľný ión Cd^{2+} sa ľahšie sorbuje na povrchu pôd ako neutrálne a aniónové formy Cd.

Zdrojmi potenciálnej kontaminácie pôd kadmium sú najmä hutníctvo a spracovanie kovov (Zn, Pb a Cd), atmosférické znečistenie metalurgického pôvodu (Pb, Zn), odpady obsahujúce kadmium, aplikácia maštalného hnoja a niektorých fosforečných umelých hnojív v krajine a spaľovanie fosílnych palív. Ďalšie zdroje Cd zapríčiňujúce kontamináciu pôd kadmium sú odpadové kaly a baníctvo (Alloway 1990).

Pre pôdy Slovenska je charakteristické, že povrchové horizonty pôd sú obohatené o kadmium. Toto obohatenie je pomerne nerovnomerné. Vzťahuje sa k lesným pôdam vysokých pohorí, najmä k prihraničnému oblúku Západných Karpát, na severozápade a severe Slovenska. Na druhej strane sú Cd obohatené niektoré zrudnené zóny, a zóny, kde sa v minulosti spracovávali farebné rudy (Banská Štiavnica, Banská Bystrica, Rudňany, Krompachy, širšie okolie Rožňavy). Určité znaky kontaminácie sa pozorujú v okolí miest, kde sa spaľujú fosílna palivá (elektrárne), alebo v okolí priemyselných podnikov (cementárne). Porovnanie v A- a C-horizontoch poukazuje na zvýšené obsahy v A-horizontoch intenzívne poľnohospodársky využívaných pôd (Podunajská nížina a Východoslovenská nížina). Táto kontaminácia môže byť pripísaná hnojeniu priemyselnými hnojivami (fosfátmi), avšak stupeň obohatenia Cd z týchto zdrojov je ťažko odlíšiť od iných priemyselných zdrojov, lebo sa prekrývajú. Celkovo pre pôdy Slovenska možno uviesť rozsahy koncentrácií v A-horizonte $< 0,1$ až $8,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ s mediánom $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ a v C-horizonte $< 0,1$ až $17,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ s mediánom $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Čurlík a Ševčík 1999).

V prírodných vodách vystupuje kadmium často vo forme jednoduchého katiónu Cd^{2+} , resp. vo forme rozpustných komplexných iónov $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{CdCO}_3]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^0$. V alkalickej prostredí sú častejšie hydroxokomplexy $[\text{Cd}(\text{OH})_3]$ a $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$, v redukčných podmienkach vystupuje vo forme CdHS^- iónu. Značná časť kadmia je viazaného vo forme organických komplexov, najmä s humínovými látkami a v asociáte $[\text{CdCO}_3]^0$. Množstvo CdCO_3 vo vode bude závisieť od pH prostredia a alkalinity, čím vyššia alkalinita, tým väčšie množstvo CdCO_3 . V kontaminovaných prostrediach s výskytom rôznych materiálov môže existovať v roztoku odlišné formy, ako napr. CdSO_4 alebo Cd-organické ligandové komplexy. Cd sa dobre viaže na sírové donory ako cisteín, ale tiež s aminokyselinami, karboxylovými kyselinami, polysacharidmi a organickými znečisťovateľmi. V znečistených riekach dochádza k zvyšovaniu suspendovaných foriem Cd, napr. pre rieky v USA a Nemecku je udávané zastúpenie Cd v tejto forme na 30–84 % (Stigliani et al. 1993).

V podzemných vodách Slovenska je kadmium len zriedka zastúpený, priemerná hodnota je $1,38 \pm 44,26 \text{ mg.l}^{-1}$. Lokálne anomálie sa viažu na výskyt zrudnenia najmä v oblasti neovulkanitov a Spišsko-gemerského rudohoria. Ďalšie anomálie sa vyskytujú v mestských aglomeráciách s vysokou koncentráciou priemyslu a v podzemných vodách aluviálnych sedimentov, najmä Váhu (Rapant et al. 1996).

Toxicita a biomedicínske účinky

Najväčším zdrojom Cd v životnom prostredí je spaľovanie fosílnych palív ako uhlie a nafta, ako aj spaľovanie mestského odpadu. Do atmosféry sa dostáva aj z hutí spracovávajúcich Zn, Pb alebo Cu. Aplikácia fosfátových hnojív alebo čistiarenských kalov môže zvýšiť úrovne Cd v pôdach a následne v potrave. Expozícia Cd sa môže vyskytovať i v potrave. Fajčenie je ďalším dôležitým zdrojom Cd, fajčiari majú 2-krát viac Cd v tele než nefajčiari. Kadmium je v zozname polutantov Veľkého vodného programu EPA z dôvodu jeho rezistencie v životnom prostredí, potenciálnej bioakumulácie a toxicity pre človeka a ostatnú biotu.

Tab. 44: Základné charakteristiky, fyzikálno-chemické vlastnosti a toxicita – KADMIUM.

Kadmium		CAS No: 7440-43-9			
Chemický vzorec		Cd			
	Označenie	Jednotka	Hodnota	Zdroj	
Mólová hmotnosť	m	g.mol ⁻¹	112,41	SA	
Hustota	ρ	g.cm ⁻³	8,65	SA	
Rozpustnosť vo vode	S	mg.l ⁻¹	ND	ATSDR	
Tlak pár	P	mmHg	7,5.10 ⁻³ (257 °C)	ATSDR	
Henryho konštanta		Pa.m ³ .mol ⁻¹	ND	ATSDR	
Rozdeľovací koeficient pre organiku	K _{oc}	ml/g	ND	RISK4	
Rozdeľovací koeficient pre anorganiku	K _d	ml/g	37	RISK4	
Difúzny koeficient vo vzduchu		cm ² /s	ND	RISK4	
Difúzny koeficient vo vode		cm ² /s	ND	RISK4	
Limitné koncentrácie kadmia					
pôdy	piesočnatá, hlinito-piesočnatá	NPH	mg.kg ⁻¹	0,4	220/2004
	piesočnato-hlinitá, hlinitá			0,7	
	ílovito-hlinitá, ílovitá, íl			1,0	
zeminy	ID	mg.kg ⁻¹	10	SMŽP	
	IT_o	mg.kg ⁻¹	20	SMŽP	
	IT_p	mg.kg ⁻¹	30	SMŽP	
podzemná voda	ID	μg.l ⁻¹	5	SMŽP	
	IT	μg.l ⁻¹	20	SMŽP	
povrchová voda	RP	μg.l ⁻¹	0,08 + požadová koncentrácia	269/2010	
	NPH	μg.l ⁻¹	0,45	269/2010	
povrchová voda určená na závlahy (kategória A3)	MH	μg.l ⁻¹	5	269/2010	
pitná voda	NMH	μg.l ⁻¹	5	354/2006	
Toxicita kadmia					
Rizikové vety	Klasifikácia podľa Nariadenia (ES) č. 1272/2008 Akútna toxicita, Vdychovanie (Kategória 2): H330 Smrteľný pri vdychnutí Mutagenita zárodočných buniek (Kategória 2): H341 Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie Karcinogenita (Kategória 1B): H350 Môže spôsobiť rakovinu Reprodukčná toxicita (Kategória 2): H361 Podozrenie, že spôsobuje poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa Toxicita pre špecifický cieľový orgán – opakovaná expozícia (Kategória 1): H372 Spôsobuje poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii. Akútna vodná toxicita (Kategória 1), H400 Chronická vodná toxicita (Kategória 1), H410 Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami Patrí do kandidátskeho zoznamu látok vzbudzujúcich veľké obavy podľa nariadenia (EC) 1907/2006 (REACH)				SA
Karcinogenita	EPA: Skupina B1 – Pravdepodobný karcinogén, limitované humánne dáta, dostatočné údaje na zvieratách IARC: Skupina 1: karcinogénny pre ľudí				EPA IARC
Karcinogénne riziko pre človeka - orálne (pohltanie) - inhalačne	OSF _o OSF _i	[mg/kg/deň] ⁻¹	ND 6,3	EPA-SL	

Karcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	IUR	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$] ⁻¹	0,0018	EPA-SL
Nekarcinogénne riziko pre človeka – orálne	RfD	mg/kg/deň	0,0005 (vo vode) 0,001 (v potrave)	EPA-SL
Nekarcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	RfC	mg/m ³	ND	
Dermálny absorpčný faktor	ABS	-	0,001	EPA-SL
Gastrointestinálny absorpčný faktor	ABS _{GI}	-	0,025 (vo vode) 0,05 (v potrave)	EPA-SL
Smrteľná dávka orálne – potkan	LD ₅₀	mg/kg	2330	SA, ETD
Smrteľná dávka dermálne – potkan	LD ₅₀	mg/kg	ND	SA, ETD
Akútna expozícia – akútna smrť 50% populácie perloočky (daphnia)	LC ₅₀	ml/l	0,02-0,08 0,0491 (48 h)	ETD ALCOA
Absorpčný faktor: orálne-pôda		-	1	RISK4
Absorpčný faktor: orálne-voda		-	1	RISK4
Absorpčný faktor: dermálne-pôda		-	0,001	RISK4
Absorpčný faktor: dermálne-voda		-	1	RISK4
Absorpčný faktor: inhalačne		-	1	RISK4
Koeficient priepustnosti kože		cm/hr	0,001	RISK4
MCL (Maximum Contaminant Level)	MCL	mg/l	0,005	RISK4

Akútna (krátkodobá) inhalácia vysokých úrovní môže v ľudskom tele mať za následok poškodenie pľúc. Cd má vysokú akútnu toxicitu overenú krátkodobými testami na pokusných zvieratách ako napr. LC₅₀ test u potkanov. Chronická (dlhodobá) inhalácia – orálna expozícia Cd u ľudí spôsobuje poškodenie obličiek s proteinúriom, tiež bola pozorovaná zvýšená tvorba ľadvinových kameňov. Iné efekty pozorované z chronickej expozície Cd zo vzduchu boli vplyvy na pľúca.

Všetky zlúčeniny kadmia sú jedovaté. Cd má vysokú akútnu toxicitu overenú krátkodobými testami a aktuálna (krátkodobá) inhalácia vysokých úrovní môže mať v ľudskom tele za následok poškodenia pľúc. Podľa klasifikácie EPA je klasifikovaný ako pravdepodobný ľudský karcinogén, môže spôsobovať rakovinu pľúc a prostaty. IARC (The International Agency for Research on Cancer) klasifikuje látku ako karcinogén kategórie 1 „preukázaný karcinogén“. Odporúčené smerné hodnoty kadmia v ovzduší podľa WHO sú pre vidiecku oblasť 0,005 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a pre mestskú a priemyselnú oblasť 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a sú založené na jeho nekarcinogénnych účinkoch. Referenčná dávka pre Cd v pitnej vode je 0,0005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{deň}^{-1}$, pre expozíciu z potravy 0,001 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{deň}^{-1}$. Obe hodnoty sú založené na význačnej proteinúrii (vyučovanie bielkovín v moči) u ľudí.

8.2.4 Ortuť (Hg)

Ortuť patrí do II. B skupiny periodickej sústavy chemických prvkov spolu s Cd a Zn. Najdôležitejšou rudou ortuti je prírodná rumelka, ktorá sa spracováva pražením. Všeobecne možno použitie ortuti zhrnúť do nasledovných bodov (Greenwood a Earnshaw 1993): používa sa pri výrobe elektrických prístrojov, pri elektrolytickej výrobe NaOH, Cl a kaustickej sódy (Na_2CO_3), pre svoje fyzikálne vlastnosti – rozťažnosť sa používa Hg na plnenie teplomerov, barometrov, manometrov, Hg jemne rozptýlená vo vazelíne sa používa vo forme masti ako liek proti kožným chorobám a ekzémom, ako aj proti cudzopasníkovi, Hg vo forme kalomelu sa používa ako žalúdočný liek, kadmium-cínový amalgám na výrobu zubných plômb, HgCl_2 sa používa na impregnáciu dreva, Hg_2Cl_2 sa používa na výrobu kalomelových elektród, na amalgamáciu pri výrobe drahých kovov, v pyrotechnike na rozbušky, HgCN sa používa v galvanických kúpeľoch na pokovovanie, HgO sa používa na nátery ponorených častí morských plavidiel, kde vytvorením Hg_2Cl_2 bráni „živej“ korózii ponoreného ocelového plechu.

Osud a správanie ortuti v životnom prostredí

Ortuť sa v životnom prostredí vyskytuje v troch základných formách – elementárna Hg, anorganické zlúčeniny Hg (najmä chlorid Hg) a organické zlúčeniny Hg (hlavne metylortuť CH_3Hg). Ortuť sa ako stopový prvok v prírodnom prostredí nachádza v oxidačných stupňoch 0, +1 a +2, dominantnou formou je Hg^{2+} . Emisie pár Hg sú konvertované na rozpustné formy a dažďom splachované do pôdy a vody. Rezidenčný čas v ovzduší je pre ortuťnaté pary do 3 rokov, zatiaľ čo rozpustné formy majú rezidenčný čas niekoľko týždňov. Zmena formy Hg z anorganickej na metylované formy je prvým krokom v akvatickom bioakumulačnom procese. Prchavosť a biotransformácia robia ortuť jedinečnou toxickou látkou pre životné prostredie. Obraz o jej prchavosti si možno urobiť z vysokej atmosférickej koncentrácie od 20 do 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ blízko oblastí s vysokou koncentráciou Hg v pôdach (10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) v porovnaní s normálnou atmosférickou koncentráciou 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Akumulácia Hg v suchozemských a vodných potravinových reťazcoch vyúsťuje do zvýšeného rizika pre človeka, najmä prostredníctvom konzumácie rýb a iných morských živočíchov (viď napr. otravy v Minamate a Niigate v Japonsku). Dostupnosť Hg pre rastliny z pôdy je nízka, väčšina Hg z pôdy totiž vyprchá v priebehu 1 až 2 dní, ak je dostatočná intenzita slnečného svetla. Zlúčeniny Hg v pôde môžu podliehať takým istým chemickým a biologickým transformáciám ako v povrchovej vode (Alloway 1990). Najdôležitejším transformačným procesom Hg v povrchových vodách je biotransformácia – všetky jej formy tu môžu byť mikrobiálnou činnosťou konvertované na metylortuťnaté ióny. Vo vodných systémoch sa tiež môže vyskytovať abiotická redukcia anorganickej Hg na kovovú. Hg sa môže spätne uvoľniť do vodného stĺpca a transportovať pravdepodobne naviazaná alebo chelatovaná na jemné častice, neskôr sa opätovne usadiť na dne. Rozpustnosť Hg zlúčenín vo vode kolíše, pary elementárnej Hg sú nerozpustné, HgCl_2 je ľahko rozpustný, HgCl je menej rozpustný a HgS má veľmi nízku rozpustnosť. 20 – 50 % Hg vo vode je organickej povahy.

V ovzduší až 50 % prchavej Hg tvoria pary, zvyšok je v prevažnej miere Hg^{2+} a metylortuť. Primárnou formou atmosférickej ortuti sú výpary kovovej ortuti, táto je oxidovaná ozónom na iné formy (napr. Hg^{2+}) a tie sú odstránené z ovzdušia precipitáciou.

V geochemii má podstatný význam dvojmocná ortuť, keď jedinou dôležitou zlúčeninou ortuti je sulfid HgS – rumelka. Táto minerálna fáza sa v podmienkach zvetrávania prakticky nerozkladá, čo znemožňuje výraznejšiu migráciu Hg v oxidačnej a cementačnej zóne. Z hornín na území Slovenska bol stanovený priemerný obsah Hg pre kyslé horniny (granitoidy) – 0,08 mg.kg⁻¹, pre intermediárne horniny – 0,05 mg.kg⁻¹. Z vulkanických hornín v priemere obsahujú najviac Hg ryolity a ryodacity (0,15 mg.kg⁻¹). Pri metamorfovaných horninách je značné obohatenie Hg v sedimentoch paleozoika gemerika – 0,39 mg.kg⁻¹ v lyditoch, čo je absolútne najvyšší obsah zo všetkých typov hornín Slovenska (Marsina 1999). Typické minerály obsahujúce ortuť (Klein et al. 1998) – elementárna [Hg], cinnabarit [HgS], tiemennit [HgSe], livingstonit [HgSb₄S₄], kalomel [HgCl], montroydit [Hg]O, terlinguait [HgCl.HgO], schwazit [2Cu₂S.Sb₂S₃.HgS].

Ortuť má sklon vytvárať silné väzby so sírou a vytvárať organické zlúčeniny, ktoré sú pomerne stabilné vo vode. Vytvára niekoľko foriem – Hg⁰, (Hg²⁺)⁺, (Hg₂)²⁺, Hg²⁺, (HgCl)⁻, (HgS₂)²⁻, HgS, (HgOH)⁺, Hg(OH)₂. Ión (Hg₂)⁺ vytvára slabšie komplexy ako ión (Hg₂)²⁺. Elementárna ortuť je prchavá. Počas zvetrávania je Hg veľmi mobilná. Hg je v pôde udržiavaná hlavne ako slabo mobilné organokomplexy. Ortuť sa lúhuje z pôdneho profilu v kyslom prostredí vo formách viazaných na organických, v neutrálnych a slabo alkalických pôdach je lúhovaná v anorganických formách. Metylácia elementárneho Hg (abiotická i ovplyvnená mikroorganizmami) zohráva najdôležitejšiu úlohu v cykle Hg v životnom prostredí. Metylovaná Hg je ľahko mobilná a odoberaná rastlinami. Mikroorganizmy môžu tiež spôsobiť redukciu Hg²⁺ na Hg⁰, čo spôsobuje prchanie Hg z pôdy (Kabata-Pendias 2001). Akumulácia Hg v pôde súvisí s úrovňami uhlíka, síry a organického charakteru v pôde, a preto je lokalizovaná vo vrchnej časti pôdneho profilu. Pôdy bohaté na organickú hmotu majú vyššie obsahy Hg v dôsledku veľkej sorpčnej schopnosti humusu sorbovať Hg. Silná afinita Hg k organickej hmote sa zvyšuje s rastúcou aciditou pôdy, čím sa Hg imobilizuje.

Kabata-Pendias a Pendias (1992) udávajú pre pôdy sveta hodnoty Hg v rozsahu 0,05 – 0,3 mg.kg⁻¹, vo vrchných častiach pôd jej obsah podľa autorov neprevyšuje 0,4 mg.kg⁻¹, odhadovaný priemer pre pôdy sveta je 0,05 mg.kg⁻¹.

Obsahy Hg v pôdach Slovenska sú na celom území v porovnaní s pozad'ovými hodnotami pre svetové pôdy vyššie. Tieto sú ovplyvnené dlhodobými procesmi vnášania Hg do pôd:

- a) zo spaľovania fosílnych palív (viac ako 150 ročné vplyvy),
- b) z rozptylu Hg v imisných areáloch závodov na spracovanie kovov,
- c) z cezhraničného prenosu Hg prostredníctvom suchých a mokrých spádov,
- d) z aplikovaných chemikálií do pôd (moridlá na báze Hg).

Geochemické anomálie sa prejavujú v oblasti s výskytom Hg rúd, čo sú aj najviac znečistené oblasti Spiša (Rudňany, Slovinky). Názny kontaminácie pôd sa objavujú v okolí elektrární alebo teplární, kde sa spaľujú fosílna palivá (Horná Nitra). Kontaminácia Hg zasahuje aj vrcholové polohy Tatier a Nízkyh Tatier, Malej a Veľkej Fatry a niektorých hraničných pohorí. To indikuje cezhraničnú kontamináciu pôd pri severozápadnom prúdení. Podobne v aluviálnych nivách potokov a riek, ktoré dreňujú oblasti so starou banskou a spracovateľskou činnosťou farebných kovov s prímiesou Hg (Hron, Hornád), sú koncentrácie relatívne vyššie. V pôdach Slovenska je pre A-horizont typický rozsah hodnôt < 0,01 po 98 mg.kg⁻¹ s mediánom 0,08 mg.kg⁻¹ a pre C-horizont rozsah < 0,01 – 446 mg.kg⁻¹ s mediánom 0,05 mg.kg⁻¹. Medzi distribúciou Hg v A- a C-horizontoch nie sú veľké rozdiely napriek tendencii zvýšenia obsahov v humusových horizontoch, vzhľadom k väzbe Hg na humusové látky (Čurlík a Ševčík 1999).

Dominantný anorganický druh Hg v sladkých vodách je $\text{Hg}(\text{OH})_2$, ktorý vzniká do hodnôt pH prostredia nižších ako 6. Kation Hg^{2+} sa hydrolyzuje na $[\text{HgOH}]^+$ a $\text{Hg}(\text{OH})_2$ v rozpätí hodnôt pH 2 – 6. Z ďalších rozpustených foriem Hg vystupuje vo forme anorganických iónov alebo vo forme organických zlúčenín. Chloridy a sulfidy obzvlášť ovplyvňujú špeciáciu Hg vo vodných systémoch. V kyslom a oxidačnom prostredí prevládajú chloridy, v alkalickom oxidačnom prostredí sú to najmä oxidy a hydroxidy, kým v redukčnom prostredí sú dominantné sulfidy. V alkalickom prostredí sa rozpustnosť HgS zvyšuje tvorbou komplexného aniónu $[\text{HgS}_2]^{2-}$, čo má praktický význam pri čistení odpadových vôd s obsahom Hg. Ortuť vytvára stabilné komplexy s rôznymi organickými ligandami, najmä s tými, ktoré obsahujú ligandy ako cisteín, aminokyseliny a hydroxykarboxylové kyseliny. Metylácia Hg vo vode je dôležitý proces, výsledkom sú metylované formy Hg, v sladkých vodách je hlavnou formou CH_3HgOH a v slanej vode je to CH_3HgCl .

Koncentrácie ortuti v podzemných vodách Slovenska sú veľmi nízke, pretože dané hypergéenne podmienky nie sú vhodným prostredím na mobilizáciu Hg vo vodných roztokoch, ale najmä preto, že koncentrácia Hg v najrozšírenejších horninových typoch je veľmi nízka. Pri hodnotení podzemných vôd Slovenska v podobe Geochemického atlasu SR vykazovalo viac ako 92 % vzoriek vôd koncentráciu $0,18 \mu\text{g.l}^{-1}$ alebo nižšiu, čiže na alebo pod hranicou detekčného limitu. Iba približne 3,5 % vzoriek malo koncentráciu Hg v rozmedzí $0,25 - 1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrácie nad $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ sú zriedkavé, pričom sa sporadicky zistili po celom území Slovenska (Rapant et al. 1996).

Toxicita a biomedicínske účinky

Ortuť sa v životnom prostredí vyskytuje v troch základných formách – elementárna Hg, anorganické zlúčeniny Hg (najmä chlorid Hg) a organické zlúčeniny Hg (hlavne metylortuť CH_3Hg). Všetky formy sú vysoko toxické, a každá z nich spôsobuje rôzne zdravotné efekty. Toxický účinok Hg a jej zlúčenín je prevažne daný reakciou Hg iónu s SH- skupinami biomolekúl, s následnou zmenou permeability bunkových membrán a s poškodením bunkových enzýmov. Metabolizmus a toxicita anorganickej a organickej formy Hg je rozdielny, no v organizme dochádza k transformácii jednej formy Hg na druhú. Vstrebaná ortuť sa v organizme pomerne rýchlo oxiduje na Hg^{2+} . Elementárna ortuť sa u človeka pri dlhodobej expozícii najskôr v tele kumuluje, neskôr nastáva rovnováha medzi vstrebávaním a vylučovaním Hg. Na vylučovaní Hg močom sa čiastočne podieľajú aj odlupujúce sa epitelové bunky tubulov obličiek, ktoré majú vysoký obsah Hg, časť ortuti sa ukladá vo vlasoch a nechtoch (200 – 300 násobne viac ako v krvi). Ortuť, vo forme anorganických zlúčenín (napr. HgO), sa po vstupe do tela v erytrocytoch a v niektorých tkanivách oxiduje na Hg^{2+} , pričom sa vstrebáva oveľa významnejšie ako elementárna Hg. V erytrocytoch sa Hg viaže na SH- skupiny hemoglobínu, v plazme na plazmatické proteíny, často sa hromadí v mozgu, pečeň významne kumuluje Hg (Bencko et al. 1995).

Akútna expozícia vysokými hladinami elementárnej Hg a metylovanej Hg výrazne postihuje centrálny nervový systém (CNS), prejavuje sa halucináciami až delíriom (elementárna Hg) resp. slepotou, hluchotou a znížená vnímavosť (metylortuť). Pri akútnej inhalačnej expozícii elementárnou Hg sú známe škodlivé efekty na gastrointestinálny trakt a respiračný systém u ľudí (EPA 2000). Chronická (dlhodobá) expozícia vysokými hladinami elementárnej Hg a metylovanej Hg má taktiež výrazne negatívny vplyv na centrálny nervový systém, prejavuje sa zvýšenou vzrušivosťou, dráždivosťou, nadmernou plachosťou pri elementárnej Hg, resp. mentálnymi a motorickými poruchami, výrazným nepokojom pri expozícii metylortuťou. Pri chronickej expozícii anorganickou ortuťou sú najviac poškodené obličky. Akrodynia je

zriedkavý syndróm vyskytujúci sa u detí chronicky exponovaných elementárnou alebo anorganickou Hg, resp. anorganickými zlúčeninami Hg. Charakterizujú ju najmä silné kŕče, vysoká dráždivosť, parastézia. US EPA zaradila anorganickú ortuť a metylortuť do skupiny C – možné ľudské karcinogény a elementárnu ortuť do skupiny D – neklasifikované z hľadiska ľudskej karcinogenity.

Tab. 45: základné charakteristiky a fyzikálno-chemické vlastnosti – ORTUŤ

Ortuť		CAS No: 7439-97-6			
Chemický vzorec		Hg			
		Označenie	Jednotka	Hodnota	Zdroj
Mólová hmotnosť		m	g.mol ⁻¹	200,59	SA
Hustota		ρ	g.cm ⁻³	13,55	SA
Rozpustnosť vo vode		S	mg.l ⁻¹	0,06 0,03	SA RISK4
Tlak pár		P	mmHg	0,002 0,0013	TOXNET RISK4
Henryho konštanta			mol.Pa ⁻¹ .m ⁻³	0,0012	TOXNET
Rozdeľovací koeficient pre organiku		K _{oc}	ml/g	ND	RISK4
Rozdeľovací koeficient pre anorganiku		K _d	ml/g	82	RISK4
Difúzny koeficient vo vzduchu			cm ² /s	0,031	RISK4
Difúzny koeficient vo vode			cm ² /s	0,0000063	RISK4
Limitné koncentrácie ortute					
pôdy	piesočnatá, hlinito-piesočnatá	NPH	mg.kg ⁻¹	0,15	220/2004
	piesočnato-hlinitá, hlinitá			0,5	
	ílovito-hlinitá, ílovitá, íl			0,75	
zeminy		ID	mg.kg ⁻¹	2,5	SMŽP
		IT _o	mg.kg ⁻¹	10	SMŽP
		IT _p	mg.kg ⁻¹	20	SMŽP
podzemná voda		ID	μg.l ⁻¹	2	SMŽP
		IT	μg.l ⁻¹	5	SMŽP
povrchová voda		RP	μg.l ⁻¹	0,05 + požadová koncentrácia	269/2010
		NPH	μg.l ⁻¹	0,07	269/2010
povrchová voda určená na závlahy (kategória A3)		MH	μg.l ⁻¹	5	269/2010
pitná voda		NMH	μg.l ⁻¹	1	354/2006
Toxicita ortute					
Rizikové vety	Klasifikácia podľa Nariadenia (ES) č. 1272/2008 [EU-GHS/CLP] Akútna toxicita, Vdychovanie (Kategória 2), H330 Smrteľný pri vdychnutí. Reprodukčná toxicita (Kategória 1B), H360D Môže poškodiť nenarodené dieťa. Toxicita pre špecifický cieľový orgán – opakovaná expozícia (Kategória 1), H372 Spôsobuje poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii. Akútna vodná toxicita (Kategória 1), H400 Veľmi toxický pre vodné organizmy. Chronická vodná toxicita (Kategória 1), H410 Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.				SA
Karcinogenita	EPA: Skupina D Neklasifikovaný ako karcinogén pre človeka IARC: Skupina 3 Neklasifikovaný ako karcinogén pre ľudí				EPA SA
Karcinogénne riziko pre človeka – orálne (pohltanie)	OSF	[mg/kg/deň] ⁻¹	ND	EPA-SL	
Karcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	IUR	[μg/m ³] ⁻¹	ND	EPA-SL	
Nekarcinogénne riziko pre človeka – orálne	RfD	mg/kg/deň	ND 0,0003	EPA-SL RISK4	
Nekarcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	RfC	mg/m ³	0,0003 0,000086	EPA-SL RISK4	
Dermálny absorpčný faktor	ABS	-	ND	EPA-SL	
Gastrointestinálny absorpčný faktor	ABS _{GI}	-	1	EPA-SL	
Smrteľná dávka orálne – potkan – HgCl ₂	LD ₅₀	mg/kg	25,9 – 77,7	ATSDR	

Smrteľná dávka inhalačne - potkan	LC ₅₀	mg/m ³	27	SA
Akútna expozícia - Daphniamagna	LC ₅₀	mg/l	0,005 (96 h)	Eisler
Akútna expozícia - Cyprinus carpio (kapor)	LC ₅₀	mg/l	0,160 (96 h)	SA
Absorpčný faktor: orálne-pôda		-	1	RISK4
Absorpčný faktor: orálne-voda		-	1	RISK4
Absorpčný faktor: dermálne-pôda		-	0,1	RISK4
Absorpčný faktor: dermálne-voda		-	1	RISK4
Absorpčný faktor: inhalačne		-	1	RISK4
Koeficient priepustnosti kože		cm/hr	0,0017	RISK4
MCL (Maximum Contaminant Level)	MCL	mg/l	0,002	RISK4

8.2.5 Olovo (Pb)

Olovo patrí do IV. A skupiny periodickej sústavy chemických prvkov. Má výrazné kovové vlastnosti a prednostne vytvára zlúčeniny s čiastočne iónovým charakterom, v ktorých má zvyčajne oxidačný stupeň II (Gažo et al. 1974).

Možnými zdrojmi Pb v životnom prostredí sú: baníctvo, hutníctvo, odpadové kaly použité v poľnohospodárstve a kontaminácia z výfukových plynov áut, v minulosti aj insekticídy. Olovo v mestských pôdach pochádza aj z odreného materiálu pneumatík, uhlia, plástov a fabrík na výrobu gummy, batérií do áut a farieb. Olovo je široko rozšírený pôdny kontaminant, našťastie jeho rozpustnosť a mobilita, následne bioprístupnosť, sú nízke. Napriek tomu mnohé environmentálne koncentrácie sú dostatočne vysoké na to, aby nastolili potenciálne riziko pre zdravie, najmä v blízkosti veľkých závodov používajúcich Pb a vo veľkých mestách. Pb môže ovplyvniť mikrobiologickú aktivitu v pôde a spôsobiť zníženie pôdnej produktivity (Alloway 1990).

Osud a správanie olova v životnom prostredí

Olovo je kovový stopový chalkofilný prvok, ktorý sa v prírodných podmienkach vyskytuje najmä v oxidačnom stupni +2 (menej ako +4). V dôsledku podobného iónového polomeru s draslíkom vstupuje do štruktúrnych mriežok horninotvorných draselných minerálov, obsahujú ho aj plagioklasy. Z týchto dôvodov sú kyslé magmatické horniny relatívne obohatené o olovo v porovnaní s horninami bázickými. Sulfofília Pb sa prejavuje tvorbou vlastných sulfidov, ktoré sú prakticky jedinou možnosťou akumulácie Pb v zemskej kôre. V sedimentárnych horninách sa Pb nachádza len vo veľmi rozptýlenom stave a nikdy sa v nich nekonzcentruje vo väčšom množstve. Z hlbinných magmatických hornín na Slovensku obsahujú najviac Pb leukogranity ($21,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). Pri vulkanických a subvulkanických horninách možno pozorovať trend obohatenia od bazaltov ($3,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) po ryolity a ryodacity ($14,3 \text{ mg.kg}^{-1}$). Obsah Pb v sedimentoch dosahuje hodnotu $9,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ v ílovcoch paleogénu duklianskej jednotky. Najviac olova spomedzi všetkých metamorfovaných hornín Slovenska majú horniny mladšieho paleozoika hronika a to $16,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Marsina 1999). Typické minerály obsahujúce olovo (Klein et al. 1998): galenit [PbS], anglezit [PbSO₄], ceruzit [PbCO₃], jamesonit [Pb₄FeSb₆S₁₄], bournonit [PbCuSb₃S₃], boulangerit [Pb₅Sb₄S₁₁], krokoit [PbCrO₄], wulfenit [PbMoO₄], pyromorfit [Pb₅(PO₄)₃Cl], vanadinit [Pb₅(VO₄)₃Cl].

Prírodný obsah olova v pôde je odvodený od materského substrátu. Má silne chalkofilný charakter, a tak jeho primárnou formou v prírode je galenit PbS. Olovo izomorfne nahrádza draslík v silikátových mriežkach. Olovo sa vyskytuje najmä v Pb²⁺ forme. Pb⁴⁺ forma vytvára tiež niekoľko minerálov, v prírodných vodách dost nerozpustných. Počas zvetrávania Pb sulfidy pomaly oxidujú a majú schopnosť formovať karbonáty, alebo inkorporovať do ílových minerálov, Fe- a Mn-oxidov a organickej hmoty, podobne bola pozorovaná vysoká špecifická sorpcia Pb na syntetický hydroxid Fe. Olovo má sklon prirodzene sa kumulovať v povrchových horizontoch pôdy, primárne v súvislosti so zvýšeným výskytom organickej hmoty, čiastočne v dôsledku atmosférického znečistenia. Olovo nie je z pôdnych profilov ľahko vylúhovateľné. Z výsledkov mnohých štúdií je možné vyvodiť, že Pb je v pôdach asociovaný najmä s ílovými minerálmi, Mn-oxidmi, Fe- a Al-hydroxidmi a organickou hmotou a je tak jeden z najmenej mobilných ťažkých kovov. Vysoké hodnoty pH pôdneho prostredia môžu spôsobiť vyzrážanie Pb vo forme hydroxidov, fosforečnanov a karbonátov, a práve tak podporiť formovanie organických komplexov Pb, ktoré sú

pomerne stabilné. Rastúca acidita môže spôsobiť vzrast rozpustnosti Pb, ale jeho mobilizácia je obyčajne pomalšia ako akumulácia vo vrstvách pôdy bohatých na organickú hmotu (Kabata-Pendias 2000).

Kabata-Pendias a Pendias (1992) uvádzajú pre vrchné vrstvy pôdy rozsah obsahov olova 3 – 189 mg.kg⁻¹ s priemerom 25 mg.kg⁻¹, kým pre pôdy celkovo 10 – 67 mg.kg⁻¹ s priemerom 32 mg.kg⁻¹, odhadovaná priemerná koncentrácia Pb v pôdach sveta je 17 mg.kg⁻¹. Pre pôdy Slovenska je charakteristické, že priemerné obsahy Pb, ak neberieme do úvahy kontaminované oblasti, dosahujú podobné hodnoty ako priemerné obsahy v pôdach sveta. Rozsah koncentrácií Pb pre A-horizont je 3 – 2122 mg.kg⁻¹ s mediánom 20 mg.kg⁻¹, pre C-horizont to je rozsah < 2 po 17,8 mg.kg⁻¹ s mediánom 14 mg.kg⁻¹. Zvýšené koncentrácie Pb sa vzťahujú k pôdam zrudnených oblastí a oblastí, kde sa upravovali, pražili, alebo hutnícky spracovávali polymetalické rudy. Je to oblasť B. Štiavnice a okolia, Banskej Bystrice a okolia, Krompách, Dúbravy, oblasti Spišsko-gemerského rudohoria a Vihorlatu. Zvýšené koncentrácie sa nachádzajú aj v pôdach na granitoidných horninách jadrových pohorí Západných Karpát, kde sa Pb koncentruje v živcoch. Vzhľadom na rôzne obsahy Pb v živcoch sa skutočný podiel antropicky vnášaného Pb nedá presne stanoviť, ale je evidentné, že prihraničné pohoria sú kontaminované cezhraničným prenosom Pb. Z kontaminovaných oblastí sa Pb rozptyľuje do aluviálnych oblastí potokov a riek. V tejto súvislosti sú evidentné zvýšené koncentrácie Pb v alúviu Hrona, Štiavnického potoka (Čurlík a Ševčík 1999).

V prírodných vodách sa vyskytuje olovo v rozpustenej forme ako jednoduchý kation Pb²⁺ a [PbCO₃(aq)]. V alkalickom prostredí vytvára komplexy, napr. [Pb(CO₃)₂]²⁻, [Pb(OH)₂(aq)]⁰ alebo [PbOH]⁺. Rozpustnosť Pb ovplyvňuje rozpustnosť PbCO₃ a tiež prítomné organické komplexotvorné látky. Významná časť olova vo vodných systémoch pochádza z antropogénnej činnosti, dôležitým zdrojom sú najmä výfukové plyny z automobilov obsahujúce tetraetylolovo. S atmosférickými vodami prechádza olovo do povrchových a následne do podzemných vôd.

Koncentrácia Pb v podzemnej vode sa pohybuje rádovo len v jednotkách až desiatkach µg.l⁻¹. Vyšší obsah sa zistil len v oblastiach výskytu Pb-rúd. Jeho prírodným zdrojom v podzemných vodách sú Pb minerály – anglezit a ceruzit. V prírodných vodách prevažuje z rozpustných foriem Pb²⁺ a [PbCO₃]⁰. Viaže sa aj na humínové kyseliny a fulvokyseliny a prostredníctvom pôsobenia baktérií podlieha alkylácii. V pitnej vode z vodovodov je olovo prítomné sčasti jeho rozpúšťaním z prírodných zdrojov, no najmä z vodovodnej inštalácie. V určitých oblastiach s mäkkou vodou, kde je používané takéto olovené potrubie, boli zistené v pitnej vode také koncentrácie Pb, ktoré mali za následok klinický prejav otravy. Mäkká voda, najmä s hodnotou pH nižšou ako 7, lepšie rozpúšťa olovo, ale je tiež prekážkou vytvorenia kompaktnej vrstvy CaCO₃, ktorý v oblastiach s tvrdou vodou vytvára ochranný povlak vnútri olovených trubiek, a tak brzdí až znemožňuje ďalšie rozpúšťanie Pb. Ďalším spôsobom expozície je domáci a cestný prach s obsahom Pb a pojedanie pôdy deťmi. (WHO 1998).

V podzemných vodách Slovenska sú lokálne anomálie koncentrácií olova zapríčinené predovšetkým sekundárnymi bodovými zdrojmi a polymetalickými sulfidickými rudnými asociáciami a formáciami, ktoré obsahujú olovo najmä vo forme galenitu. Priemerná koncentrácia olova pre podzemné vody Slovenska je 1,1 ± 3,16 µg.l⁻¹ (Rapant et al. 1996).

Tab. 46: Základné charakteristiky a fyzikálno-chemické vlastnosti – OLOVO

Olovo		CAS No: 7439-92-1			
Chemický vzorec		Pb			
		Označenie		Označenie	
Mólová hmotnosť	m	g.mol ⁻¹	207,2	SA	
Hustota	ρ	g.cm ⁻³	11,34	NIH	
Rozpustnosť vo vode	S	mg.l ⁻¹	ND	NIH	
Tlak pár	P	mmHg	1,77 (1000 °C)	NIH	
Henryho konštanta		Pa.m ³ .mol ⁻¹	0		
Rozdeľovací koeficient pre organiku	K _{oc}	ml/g	ND	RISK4	
Rozdeľovací koeficient pre anorganiku	K _d	ml/g	9,9	RISK4	
Difúzny koeficient vo vzduchu		cm ² /s	ND	RISK4	
Difúzny koeficient vo vode		cm ² /s	ND	RISK4	
Limitné koncentrácie olova					
pôdy	piesočnatá, hlinito-piesočnatá	NPH	mg.kg ⁻¹	25	220/2004
	piesočnato-hlinitá, hlinitá			70	
	ílovito-hlinitá, ílovitá, íl			115	
zeminy		ID	mg.kg ⁻¹	250	SMŽP
		IT_o	mg.kg ⁻¹	300	SMŽP
		IT_p	mg.kg ⁻¹	800	SMŽP
podzemná voda		ID	µg.l ⁻¹	100	SMŽP
		IT	µg.l ⁻¹	200	SMŽP
povrchová voda		RP	µg.l ⁻¹	7,2 + požadová koncentrácia	269/2010
povrchová voda určená na závlahy (kategória A3)		MH	µg.l ⁻¹	50	269/2010
pitná voda		NMH	µg.l ⁻¹	10	354/2006
Toxicita olova					
Rizikové vety	Klasifikácia podľa Nariadenia (ES) č. 1272/2008 [EU-GHS/CLP] Akútna toxicita, Orálne (Kategória 4), Akútna toxicita, Vdychovanie (Kategória 4) H302 + H332 Zdraviu škodlivý pri požití alebo vdýchnutí Karcinogenita (Kategória 2) H351 Podozrenie, že spôsobuje rakovinu. Reprodukčná toxicita (Kategória 1A) H360Df – môže poškodiť nenarodené dieťa. Podozrenie z poškodzovania plodnosti. Toxicita pre špecifický cieľový orgán – opakovaná expozícia (Kategória 2) H373 Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii. Akútna vodná toxicita (Kategória 1), Chronická vodná toxicita (Kategória 1)			SA	
Karcinogenita	EPA: Skupina B2 – Pravdepodobný ľudský karcinogén IARC: Skupina 2B: možno karcinogénny pre ľudí			EPA	
Karcinogénne riziko pre človeka – orálne (pohltanie)	OSF	[mg/kg/deň] ⁻¹	ND	EPA	
Karcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	IUR	[µg/m ³] ⁻¹	ND	EPA-SL	
Nekarcinogénne riziko pre človeka – orálne	RfD	mg/kg/deň	ND 0,0036	EPA-SL RISK-4	
Nekarcinogénne riziko pre človeka – inhalačne	RfC	mg/m ³	ND	EPA-SL	
Dermálny absorpčný faktor	ABS	-	ND	EPA-SL	
Gastrointestinálny absorpčný faktor	ABS _{GI}	-	ND	EPA-SL	
Smrteľná dávka orálne – potkan	LD ₅₀	mg/kg	100	ETD	
Smrteľná dávka dermálne – potkan	LD ₅₀	mg/kg	ND	ETD	
Akútna expozícia – Daphnia magna	LC ₅₀	mg/l	3,6 – 5,3 (48 h)	ALCOA	
Absorpčný faktor: orálne-pôda		-	1	RISK4	
Absorpčný faktor: orálne-voda		-	1	RISK4	
Absorpčný faktor: dermálne-pôda		-	0,01	RISK4	
Absorpčný faktor: dermálne-voda		-	1	RISK4	
Absorpčný faktor: inhalačne		-	1	RISK4	
Koeficient priepustnosti kože		cm/hr	0	RISK4	
MCL (Maximum Contaminant Level)	MCL	mg/l	0,015	RISK4	

Toxicita a biomedicínske účinky

Olovo má vysoký akumuláčny koeficient a významne sa preto hromadí nielen v sedimentoch a kaloch, ale aj v biomase organizmov (bioakumulácia). Prítomnosť olova v pôde je preto zdrojom expozície pre rastliny a zvieratá. Olovo sa kontamináciou surovín môže dostať do potravín. Do potravín sa olovo môže dostať tiež kontamináciou z obalov (konzervy, smalt, olovnaté sklo – najmä ak obsah vykazuje kyslú reakciu) alebo použitím kontaminovanej vody pri príprave. Pb a jeho zlúčeniny sú toxické, samotné olovo je veľmi toxický prvok spôsobujúci vážne efekty na zdravie už pri nízkych úrovniach dávky. Olovo sa z organizmu ťažko vylučuje a ukladá sa najmä do kostí (až 98 %), pečene a obličiek. Pri akútnej (krátkodobej) expozícii vysokých úrovní olova boli pozorované poškodenia mozgu, obličiek, ako aj poruchy zažívacieho traktu (Bencko et al. 1995, WHO 1996). Chronická (dlhodobá) expozícia Pb vedie u ľudí k poruchám centrálnej nervovej sústavy, obličiek, tlaku krvi a poruchám metabolizmu vitamínu D. Deti sú citlivé na chronické pôsobenie Pb, výsledkom môže byť spomalený poznávací vývoj ako aj redukovaný rast (encefalopatia – poškodenie mozgu sa prejavuje apatiou, poruchami koordinácie pohybov). S expozíciou Pb boli asociované reprodukčné efekty – u mužov znížený počet spermíí, u žien spontánne potraty. IARC (The International Agency for Research on Cancer) klasifikuje olovo ako karcinogén kategórie 2B „možné karcinogény“. US EPA zaraďuje Pb a jeho zlúčeniny do skupiny 2B – „látka s predpokladanými karcinogénnymi účinkami na človeka“ (<http://www.epa.gov/lead/>). Expozícia Pb vedie k poškodeniu celej rady orgánov: obličiek a pečene, nervového systému, červených krviniek, ciev a svalstva. Akútne poškodenie nervovej sústavy nastáva pri koncentrácii olova v krvi v rozsahu 0,5 – 3 mg/l. Poškodenie nervovej sústavy sa prejavuje podráždenosťou, poruchami pozornosti a pamäti, bolesťami hlavy, svalovým trasom, halucináciami, predĺžením reakčného času, poklesom IQ a rýchlosti vedenia nervového vzruchu. U detí môže byť koncentrácia Pb v krvi nad 0,8 mg/l príčinou akútnej encefalopatie, extrémne môže spôsobiť smrť. Pri nižších koncentráciách dochádza ku neurologickým poruchám a poškodeniu kognitívnych funkcií. Pri veľkých expozíciách dochádza k oslepnutiu, poškodeniu mozgu a kŕčom. Expozícia plodu nízkymi dávkami olova sa prejavuje poklesom pôrodnej váhy, predčasnými pôrodmi, oneskorením vývoja a zmenami správania dieťaťa. Je pravdepodobné, že Pb nepriaznivo ovplyvňuje imunitný systém. Pb je klasifikované ako pravdepodobný ľudský karcinogén pľúc a obličiek.

9. ZOZNAM SKRATIEK

AR	analýza rizika	IPKZ	Integrovaná prevencia a kontrola znečisťovania
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry	IRIS – TOXNET	Integrated Risk Information System – Toxicology Data Network
BAT	Najlepšie dostupné techniky (<i>Best Available Techniques</i>)	IRIS	Integrated Risk Information System (<i>IRIS – EPA</i>)
BTEX	benzén, toluén, etylbenzén, xylény	IRZ	Integrovaný registr znečisťování ČR
C ₁₀ – C ₄₀	alifatické uhl'ovodíky	IS EZ	Informačný systém environmentálnych záťaží
CDC	Centers for Disease Control and Prevention	ISOH	Investičná stratégia odpadového hospodárstva v Slovenskej republike
CIU	alifatické chl'ované uhl'ovodíky (jednotlivo)	IT	intervenčný limit podľa Smernice MŽP SR č. 1/2015-7
DCE	(cis 1,2-dichlóretén	KF	Kohézny fond
d/pP	doplnkový/podrobný prieskum environmentálnej záťaže	KO	komunálny odpad
EEA	Európska environmentálna agentúra (<i>European environment agency</i>)	KÚ ŽP	Krajský úrad životného prostredia
EFNRH	Európsky fond pre námorné otázky a rybné hospodárstvo	LOAEL	Lowest observed adverse effect level (najnižšia úroveň pozorovaného nepriaznivého účinku)
EFRR	Európsky fond regionálneho rozvoja	MDVRR SR	Ministerstvo dopravy, výstavby a regionálneho rozvoja Slovenskej republiky
EIONET	Európska environmentálna informačná a monitorovacia sieť (<i>European Environment Information and Observation Network</i>)	MH SR	Ministerstvo hospodárstva Slovenskej republiky
EIS	Európsky informačný systém	MH	medzná limitná koncentrácia ukazovateľa
EK	Európska komisia	MHPR	medzná hodnota prijateľného rizika (limit pre hodnotenie kvality pitnej vody)
EOCL	extrahovateľný organicky viazaný chlór	MKOD	Medzinárodná komisia pre ochranu rieky Dunaj
EPFRV	Európsky poľnohospodársky fond pre rozvoj vidieka	MKSP SR	Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska
ER	environmentálne riziko	MO SR	Ministerstvo obrany Slovenskej republiky
ERA	Európsky výskumný priestor	MPRV SR	Ministerstvo pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky
ES	Európske spoločenstvo	MRL	minimal risk level
ETAP	Akčný plán pre environmentálne technológie	MŽP SR	Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky
EÚ	Európska únia	NAPL	Non-Aqueous Phase Liquids
EZ	environmentálna záťaž	NEL	nepolárne extrahovateľné látky
CHA	Chránený areál	NIH	National Institute of Health (<i>Národný inštitút zdravia</i>)
CHKO	Chránená krajinná oblasť	NMH	najvyššia medzná hodnota (limit pre hodnotenie kvality pitnej vody)
CHSK _{Mn}	chemická spotreba kyslíka manganistanom	NOAEL	No observed adverse effect level (úroveň žiadnych pozorovaných nepriaznivých účinkov)
CHÚ	Chránené územie		
CHVO	Chránená vodohospodárska oblasť		
CHVÚ	Chránené vtáčie územie		
IARC	International Agency for Research on Cancer		
ID	indikačný limit podľa Smernice MŽP SR č. 1/2015-7		

NP	Národný park	RSV	Rámcová smernica o vodách
NPK	najvyššia prípustná koncentrácia (limit pre hodnotenie kvality povrchovej vody)	SA	sovietska armáda
NPP	Národná prírodná pamiatka	SAŽP	Slovenská agentúra životného prostredia
NPR	Národná prírodná rezervácia	SEAP	Siedmy environmentálny akčný program
NR SR	Národná rada Slovenskej republiky	SF	Slope factor
NRP ŠD	Národný realizačný plán Štokholmského dohovoru o POPs	SIEZ SR	Systematická identifikácia environmentálnych záťaží Slovenskej republiky
NS TUR	Národná stratégia trvalo udržateľného rozvoja	SIŽP	Slovenská inšpekcia životného prostredia
NSRR SR	Národný strategický referenčný rámec Slovenskej republiky	SOER	Životné prostredie Európy: Stav a perspektíva (State of the Environment Report)
OECD	Organizácia pre hospodársku spoluprácu a rozvoj (<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>)	SR	Slovenská republika
OH	odporúčaná limitná koncentrácia ukazovateľa	S _{sulf}	síra sulfidická
OP ŽP	Operačný program životné prostredie	ŠPS EZ	Štátny program sanácie environmentálnych záťaží
OP	Ochranné pásmo	ŠÚ SR	Štatistický úrad Slovenskej republiky
ORP	oxidačno-redukčný potenciál	TCE	1,1,2-trichlóretén
OSF	Oral slope factor	TDI	Tolerable daily intake (tolerovateľná denná dávka)
OSN	Organizácia spojených národov	TDS	Total dissolved solids (celkové rozpustené látky)
OÚŽP	Okresný úrad životného prostredia	TIC	Total inorganic carbon (celkový anorganický uhlík)
PAU	polycyklické aromatické uhľovodíky	TKO	tuhý komunálny odpad
PCB	polychlórované bifenyly	TOC	Total organic carbon (celkový organický uhlík)
PCE	1,1,2,2-tetrachlóretén	TUR	Trvalo udržateľný rozvoj
PN	pásmo nasýtenia	ÚEV	Územie európskeho významu
PO	Priemyselný odpad	ÚKSÚP	Ústredný kontrolný a skúšobný ústav poľnohospodársky
POH SR	Program odpadového hospodárstva Slovenskej republiky	UNCED	Konferencia OSN o životnom prostredí a rozvoji (<i>United Nations Conference on Environment and Development</i>)
POPs	Perzistentné organické látky (<i>Persistent Organic Pollutants</i>)	US EPA	Environmental Protection Agency (USA)
PP	pásmo prevzdušnenia	VÚC	Vyšší územný celok
PP	Prírodná pamiatka	VÚPOP	Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy
PR	Prírodná rezervácia	VÚVH	Výskumný ústav vodného hospodárstva
RA	Riziková analýza	WHO	Svetová zdravotnícka organizácia (<i>World Health Organization</i>)
RD	Rušňové depo	ZO	zat'azena oblast'
REZ	Register environmentálnych záťaží		
RfC	Reference concentration (referenčná koncentrácia)		
RfD	Reference dose (referenčná dávka)		
RISK4	<i>Risk Workbench 4.0</i>		
RISK5	<i>Risk Workbench 5.0</i>		
RL	rozpustené látky		
RM	referenčné miesto		
RP	ročný prírastok		

10. LITERATÚRA

- Abramowicz, D.A. (1990): Aerobic and anaerobic degradation of PCBs: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 10, 241–251.
- AFCEE (1999a): Natural attenuation of fuel hydrocarbons, performance and cost results from multiple air force demonstration sites. Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Demonstration. Summary Report, AFCEE, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, TX 78235.
- AFCEE (1999b): Natural attenuation of chlorinated solvents, performance and cost results from multiple air force demonstration sites. Air Force Center for Environmental Excellence Technology Demonstration Summary Report, AFCEE, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, TX 78235.
- Achman, D.R., Hornbuckle, K.C., Eisenreich, S.J. (1993): Volatilization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 27, 75–87.
- Alexander, M. (1981): Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, 211, 132–138.
- Alexander, M. (1999): Biodegradation, bioremediation. Academic Press, San Diego, CA, 453 p.
- Alexander, M. (2000): Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology*, 34, 4259–4265.
- Allen-King, R.M., Groenevelt, H., Warren, C.J., Mackay, D.M. (1996): Non-linear chlorinated-solvent sorption in four aquitards. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22, 203–221.
- Allison, J.D. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford University Press, USA 1991.
- Alloway B.J. (eds.) (1990): Heavy metals in soils. Blackie and Son Ltd., Glasgow, 339 p.
- Alvarez, P., Vogel, T. (1991): Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. *Applied and Environmental Microbiology*, 57, 2981–2985.
- Alvarez, V.M., Marques, J.M., Korenblum, E., Sedlin, L. (2011): Comparative Bioremediation of Crude Oil-Amended Tropical Soil Microcosms by Natural Attenuation, Bioaugmentation, or Bioenrichment. *Applied and Environmental Soil Science*, Volume 2011, 10 p.
- Alvarez-Cohen, L., Speitel, G.E.Jr. (2001): Kinetics of aerobic cometabolism of chlorinated solvents. *Biodegradation*, 12, 105–126.
- American Society for Testing and Materials (ASTM D5744-96), 1996: Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell. ASTM D 5744-96, West Conshohocken, PA, USA, 13 p.
- Andreu, V., Picó, Y. (2004): Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 772–789.
- Arands, R., Lam, T., Massry, I., Berler, D.H., Muzzio, F.J., Kosson, D.S. (1997): Modelling and experimental validation of volatile organic contaminant diffusion through an unsaturated soil. *Water Resources Research*, 33, 599–609.
- Arlt, J. (1999): Moderní metody modelování časových rad. Grada Publishing, Praha.
- Aronson, D., Citra, M., Shuler, K., Printup, H., Howard, P.H. (1999): Aerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Environmental Media: A Summary of Field and Laboratory Studies, Syracuse Research Corporation.
- Aronson, D., Howard, H. (1997): Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: a summary of field and laboratory studies. Final Report. North Syracuse, New York., Environmental Research Centre, Syracuse Research Corporation, 263 p.
- Atlas, R.M., Bartha, R. (1997): *Microbial Ecology: Fundamentals and Applications*, 4th edition, Benjamin Cummings, 640 p.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1989): Toxicological Profile for Arsenic. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- ATSDR (2000): Toxicological profile for toluene. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56.pdf

- ATSDR (2001): Toxicological Profile for 1,2-Dichloroethane. Atlanta, GA, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp38.pdf
- ATSDR (2007a): Toxicological profile for benzene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. <http://stacks.cdc.gov/view/cdc/6992/cdcinfo@cdc.gov>
- ATSDR (2007b): Toxicological profile for xylene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. <http://stacks.cdc.gov/view/cdc/6958/www.atsdr.cdc.gov>
- ATSDR (2010): Toxicological profile for ethylbenzene. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp110.pdf
- Auerswald, K., Stanjek, H.A., Bigham, J.M. (1998): Soils and environment – Soil processes from mineral to landscape scale. Ottawa, Canada, International Development Research Centre.
- Auxt, A. (1998): Monitorovanie kvality podzemných a povrchových vôd na lokalite Pukanec – Hampoch. Záverečná správa z posažného monitorovania s rizikovou analýzou. HES – COMGEO Banská Bystrica.
- Auxt, A., Jurkovič, L., Šottník, P., Bačík, M., Sekula, P. st., Sekula, P. ml., Peťková, K., Brčeková, J., Komoň, J., Varga, M., Voleková, B. (2015): Prieskum environmentálnej záťaže KS (012) / Poproč – Petrova dolina (SK/EZ/KS/353). CENVIS, s.r.o., Bratislava, HES-COMGEO, spol. s r.o., Banská Bystrica. Záverečná správa, Geofond, ŠGÚDŠ, Bratislava, 77 s. + prílohy
- Auxt, A. (1994): Pukanec – Hampoch, sanácia podzemných vôd znečistených chlórovanými uhl'ovodíkmi. Projekt geologicko-prieskumných a sanačných prác. Združenie HES Banská Bystrica.
- Auxt, A. (1997): Pukanec – Hampoch, sanácia podzemných vôd znečistených chlórovanými uhl'ovodíkmi. Záverečná správa. HES – COMGEO Banská Bystrica.
- Auxt, A., Holubec, M., Paluchová, K. 2008: Metodický pokyn pre rizikovú analýzu kontaminovaných lokalít (návrh). Požiadavky na rozsah a kvalitu vstupných údajov a postup spracovania a možnosti použitia rizikovej analýzy kontaminovaných lokalít. SAŽP a HES-COMGEO, s.r.o. Banská Bystrica, 44 s.
- Ayres, D.M., Davis, A.P., Gietka, P.M. (1994): Removing Heavy Metals from Wastewater, University of Maryland. 21 p.
- Báčová, N., Komoň, J., Ujpál, Z., Krotký, A., Kobulský, J., Karoli, S. (1998): Banské vody v oblasti Medzev, Poproč, Nováčany, ich využitie na pitné účely. Záverečná správa. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.
- Baek, S., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., Perry, R. (1991): Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*, 22, 503–520.
- Bakhtiari, A.R., Zakaria, M.P., Yaziz, M.I., Hj Lajis, M.N., Bi, X., Abd Rahim, M.C. (2009): Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. *Applied Geochemistry*, 24, 1777–1787.
- Barbash, J.E. (2003): The Geochemistry of Pesticides. In: *Treatise on Geochemistry* (Lollar, B.S. (ed.)), Volume 9, Elsevier, 541–577.
- Barbash, J.E., Reinhard, M. (1989): Abiotic dehalogenation of 1,2-dichloroethane and 1,2-dibromoethane in aqueous solution containing hydrogen sulfide. *Environmental Science and Technology*, 23, 1349–1358.
- Beller, H.R., Grbić-Galić, D., Reinhard, M. (1992): Microbial degradation of toluene under sulfate-reducing conditions and the influence of iron on the process. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 3786–3793.
- Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J. (1995): Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Praha: Grada, 1995, 282 s.
- Beneš S. (1993): Obsahy a bilance prvku ve sférah životního prostředí. I.část. Ministerstvo zemědělství České republiky. Praha. 88 s.
- Berthelin, J., Munier-Lamy, C., Leyval, C. (1995): Effect of microorganisms on mobility of heavy metals in soils. In: Huang P.M., Berthelin J., Bollag J.M. McGill W.B., Page A.L. (Eds.): *Environmental impact of soil component interaction: Volume 2: metals, other inorganics, and microbial activities*. 3–17.
- Bethke, C.M. (1994): The Geochemist's Workbench, Geochemical modeling software for PC Version 2.0., University of Illinois, USA.
- Bethke, C.M. (1996): *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford University Press 1996, USA.

- Bhadekar, R., Pote, S., Tale, V., Nirichan, B. (2011): Developments in analytical methods for detection of pesticides in environmental samples. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2, 1–15.
- Bigham, J.M., Carlson, L.A., Murad, E. (1992): Schwertmanite, a new oxyhydroxisulphate from Pyhasalmi, Finland, and others localities. *Mineralogical Magazine*, 58, 641–648.
- Bodiš, D., Kordík, J., Slaninka, I., Kučárová, K., Valúchová, M., Shearman, A., Pekárová, P. (2010): Pozad'ová koncentrácia vybraných ukazovateľov v povrchovej a podzemnej vode Slovenska. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, ISBN 978-8089343-43-0.
- Bodiš, D., Rapant, S., Khun, M., Klukanová, A., Lexa, J., Mackových, D., Marsina, K., Pramuka, S., Vozár, J. (1999): Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI. Riečne sedimenty, Ministerstvo životného prostredia SR, GS SR, Bratislava, 145 s.
- Bohuš, P., Klinda, J. (Eds.) (2008): Environmentálna regionalizácia Slovenskej republiky, 2 vyd., Ministerstvo životného prostredia SR, SAŽP, Bratislava, 102 s.
- Boll, E.S., Christensen, J.H., Holm, P.E. (2008): Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment, soil, and water spinach from Hanoi, Vietnam. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 261–269.
- Bosecker, K. (1997): Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 591–604.
- Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H. (1996): Metal Leaching of Fly Ash from Municipal Waste Incineration by *Aspergillus niger*. *Environmental Science and Technology*, 30 (10), 3066–3070.
- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A. (1982): Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pesticide Science*, 13, 495–504.
- Broholm, M.M., Tuxen, N., Rügge, K., Bjerg, P.L. (2001): Sorption and degradation of the herbicide 2-methyl-4,6-dinitrophenol under aerobic conditions in a sandy aquifer in Vejen, Denmark. *Environmental Science and Technology*, 35, 4789–4797.
- Calvet, R. (1989): Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145–177.
- Castro, D., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C., Morais, S., Pereira, M.C. (2010): Contribution of traffic and tobacco smoke in the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on outdoor and indoor PM_{2.5}. *Global NEST Journal*, 12, 3–11.
- Clemons, J.H., Allan, L.M., Marvin, C.H., Wu, Z., McCarry, B.E., Bryant, D.W., Zacharewski, R.T. (1998): Evidence of estrogen- and TCDD-like activity of PAHs in crude and fraction extracts of PM₁₀ air particulate material using gene expression assays. *Environmental Science and Technology*, 32, 1853–1860.
- Coats, J.R. (1991): Pesticide degradation mechanisms and environmental activation. In: *Pesticide Transformation Products: Fate and Significance in the Environment* (Somasundaram, L., Coats, J.R. (eds.)), ACS Symp. Ser. American Chemical Society, Washington, DC, vol. 459, 10–31.
- Colborn, T., Dumanoski, D., Myers, J.P. (1996): *Our Stolen Future. A Plume Book*, Penguin Books USA, Inc., New York.
- Colborn, T., vom Saal, F.S., Soto, A.M. (1993): Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*, 101, 378–384.
- Colmer, A.R., Hinkle, M.E. (1947): The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage: A Preliminary Report. *Science*. [online]. 106 (2751), 253–256.
- Coulon, F., Delille, D. (2003): Effects of Biostimulation on Growth of Indigenous Bacteria in Sub-Antarctic Soil Contaminated with Oil Hydrocarbons. *Oil and Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 58 (4), 469–479.
- Culver, T.B., Hallisey, S.P., Sahoo, D., Deitsch, J.J., Smith, J.A. (1997): Modeling and desorption of organic contaminants from long-term contaminated soil using distributed mass transfer rates. *Environmental Science and Technology*, 31, 1581–1588.
- Curtis, G.P., Reinhard, M. (1994): Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic acid. *Environmental Science and Technology*, 28, 2393–2401.
- Čech, F., Petrík, F. (1972): Klasifikačné zatriedenie a popis minerálnej prímеси v slojoch handlovsko-nováckej oblasti. *Mineralia Slovaca*, 4, 16, 257–265.
- Čerňanský, S., Kolenčík, M., Ševc, J., Urík, M., Hiller, E. (2009): Fungal volatilization of trivalent and pentavalent arsenic under

- laboratory conditions. *Bioresource Tehcnology*, 100, 2, 1037–1040.
- Čerňanský, S., Urík, M., Ševc, J., Khun, M. (2007): Biosorption and biovolatilization of arsenic by heat-resistant fungi. *Environmental Science and Pollution Research*, 14, 1, 31–35.
- Černík, M., Šupíková, I., Kopřiva, A., Kořalka, S., Zeman, J., Mandl, M., Říčka, A., Žáček, M., Polách, L., Lederer, T., Šuráňová, R. (2009): *Geochemie a remediace důlních vod*, Praha, 254 s.
- Čunderlík, L. (1994): Projekt sanácie skládky kalov. Manuskript. Geologický prieskum Spišská Nová Ves.
- Čurlík, J., Jurkovič, L. (2012): *Pedogeochemia. Vysokoškolská učebnica. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta*, 228 s.
- Čurlík, J., Šefčík, P. (1999): *Geochemický Atlas Slovenskej Republiky, časť V. Pôdy, Ministerstvo životného prostredia, VÚPOP, Bratislava*, 99 s. 83 máp
- Čurlík, J., Šurina, B. (1998): *Príručka terénneho prieskumu a mapovania pôd. VÚPÚ, Bratislava*, 134 s.
- da Silva, M.L.B., Alvarez, P.J.J. (2010): Bioaugmentation. In: Timmis K.N. (Eds.): *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer, Berlin, Heidelberg, 4531–4544.
- Dale, M. J., 2005: Natural attenuation processes and site monitoring. *PPK Environment and Infrastructure, Australia*, 13 p.
- Dalgaard-Mikkelsen, SV., Poulsen, E. (1962): Toxicology of herbicides. *Pharmacological Reviews*, 14, 225–250.
- de Best, J.H., Salminen, E., Doddema, H.J., Janssen, D.B., Harder, W. (1998): Transformation of carbon tetrachloride under sulfate reducing conditions. *Biodegradation*, 8, 429–436.
- de Zorzi, P., Barbizzi, S., Belli, M., Ciceri, G., Fajgelj, D., Moore, D., Sansone, U., Van der Perk, M. (2005): Terminology in soil sampling. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 77, No. 5, 827–841.
- Defiebre, C.W., Knight, S.G. (1953): The oxidation of glucose by *Penicillium chrysogenum*. *Journal of Bacteriology*, 66, 2, 170–172.
- Dejonghe, W., Boon, N., Seghers, D., Top, E.M., Verstraete, W. (2001): Bioaugmentation of soils by increasing microbial richness: missing links. *Environmental Microbiology*. 3 (10), 649–657.
- Delzell, E., et al. (1994): Polychlorinated biphenyls. Chapter 5. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 20, 187–307.
- Dercová, K. (2001): *Biotechnologické aspekty mikrobiálnej degradácie polychlórovaných bifenylov*. STU, Bratislava, 80 s.
- Dercová, K., Haluška, L., Vrana, B., Baláž, Š. (1995): Biodegradácia organických pôdnych kontaminantov. *Chemické Listy*, 89, 41–54.
- Dercová, K., Makovníková, J., Barančíková, G., Žuffa, J. (2005): Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy. *Chemické listy* 99, 682–693.
- Diamadopoulos, E., Sakellariadis, D., Koukouraki, E. (1998): The effect of humic acid on the transport of volatile chlorinated hydrocarbons. *Water Research*, 32, 3325–3330.
- Dixon, J.B., Weed, S.B. (1989): *Mineral in Soil Environments*. Soil Science Society of America Madison, Wisconsin, USA, 1–1244.
- Dong, J., Cheng, Z., Li, F. (2013): PAHs emission from the pyrolysis of Western Chinese coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 502–507.
- Doolittle, J.J., Frisbee, N.M., Hossner, L.R. (1992): Evaluation of acid-base accounting techniques used in surface-mine reclamation. In: *Proc. Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, Duluth, MN*, 68–76.
- Edwards, N.T. (1983): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the terrestrial environment – a review. *Journal of Environmental Quality*, 12, 427–441.
- EN 12457 (2002): *Characterization of Waste – Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges. Part 2. One Stage Batch Test as a Liquid to Solid Ratio of 10 for Materials with Particle Size Below 4 mm (Without or With Size Reduction)*. Czech Standard Institute, Prague.
- Environment Agency (1999): *Methodology for the Derivation of Remedial Targets for Soil and Groundwater to Protect Water Resources*. R&D Publication 20.
- Environment Agency (2000a): *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater*. R&D Publication 95.
- Environment Agency (2000b): *CEC and K_d Determination in Landfill Performance Evaluation. A Review of Methodologies and Preparation of Standard Materials for Laboratory Analysis*. R&D Technical Report P340.

- Environment Agency (2001a): Guidance on Assigning Values to Uncertain Parameters in Subsurface Analytical Contaminant Fate and Transport Models. NGWCLC report NC/99/38/3.
- Environment Agency (2001b): Cation-exchange capacity (CEC) of selected lithologies from England, Wales and Scotland. R&D Technical Report P2-222/TR.
- Environment Agency (2001c): The effects of contaminant concentration on the potential for natural attenuation. R&D Technical Report P2-228/TR.
- Erickson, D.C., Loehr, R.C., Neuhauser, E.F. (1993): PAH loss during bioremediation of manufactured gas plant site soils. *Water Research*, 27, 911–919.
- Fein, G.G., Jacobson, J.L., Jacobson, S.W., Schwartz, P.M., Dowler, J.K. (1984): Prenatal exposure to polychlorinated biphenyls: Effects on birth size and gestational age. *The Journal of Pediatrics*, 105, 315–320.
- Fennessy, M.S., Mitsch, W.J. (1989). Treating coal mine drainage with an artificial wetland. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 61, 1691–1701.
- Ferguson, J.E. (1990): *The Heavy Metals Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*: Pergamon Press: Oxford, UK. 614 p.
- Fewson, C.C. (1981): Biodegradation of aromatics with industrial relevance. *FEMS Symposium*, 12, 141–179.
- Fiala, K., Barančíková, G., Brečková, V., Búrik, V., Chomaničová, A., Houšková, B., Kobza, J., Litavec, T., Makovníková, J., Matúšková, L., Pechová, B., Váradiová, D. (1999): *Závazné metódy pôd. Čiastkový monitorovací systém. Pôda. Výsk. ústav pôdoznectva a ochrany pôdy*. Bratislava, 139 p.
- Field, J.A., Thurman, E.M. (1996): Glutathione conjugation and contaminant transformation. *Environmental Science and Technology*, 30, 1413–1417.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y. W., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57, 1–2, 125–176.
- Fischerová, R., Kovářová, A., Sasák, L. (1986): Slovensko - inventarizácia tuhých odpadov na haldách a odkaliskách, štúdia, surovina: tuhé odpady, vyhl'adávací prieskum, stav k 31.12.1985. *Geologický prieskum SNV*, 1986, 108 s.
- Fišer, J., Vrbová, M., Nováková, M., Mestek, O., Macek, T. (2014): Příprava transgenních rostlin pro fytořemediaci těžkých kovů. In: *Sanační technologie 17. Sborník konference*. Pardubice: Callisto-96, 120–124.
- Fl'aková, R., Ženišová, Z., Jašová, I., Krčmář, D. (2009): Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. *Podzemná voda*, Roč. 15, č. 2 (2009), s. 132-148
- Foght, J., April, T., Biggar, K., Aislabie, J. (2001): Bioremediation od DDT-contaminated soils: a review. *Bioremediation Journal*, 5, 225–246.
- Forsyth, J.V., Tsao, Y.M., Bleam, R.D. (1995): Bioremediation: when is augmentation needed? In: Hinchee, R.E., Fredrickson, J., Alleman, B.C. (Eds.): *Bioaugmentation for site remediation*. Columbus, OH, Battelle Press, 261 p.
- Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka I., Jurkovič L., Greif V., Šottník P., Dananaj I., Mikita S., Dercová K., Jánová V. (2010): *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava*, 360 s.
- Frankovská, J., Matys, M., Masarovičová, M., Slaninka, I., Kordík, J., Jurkovič, L., Záhorová, L. (2008): Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov, Podsystem 03 Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží, *Záverečná správa za rok 2007. ŠGÚDŠ Bratislava*, 65 s.
- Freedman, D.L., Danko, A.S., Verce, M.F. (2001): Substrate interactions during aerobic biodegradation of methane, ethene, vinyl chloride and 1,2-dichloroethenes. *Water, Science and Technology*, 43, 333–340.
- FRTR (2008): *Remediation technologies screening matrix and reference guide*. Federal Remediation Technologies Roundtable, version 4.0.
- FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable) (2014): *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0*. (<http://www.frtr.gov>).
- Furukawa, K., Tonomura, K., Kamibayashi, A. (1978): Effect of chlorine substitution on the biodegradability of polychlorinated biphenyls. *Applied and Environmental Microbiology*, 35, 223–227.
- Gadd, M.G. (2000): Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology*. 11, 271–279.
- Gan, J., Papiernik, S.K., Yates, S.R., Jury, W.A. (1999): Temperature and moisture effects on

- fumigant degradation in soil. *Journal of Environmental Quality*, 28, 1436–1441.
- Gantzer, C.J., Wackett, L.P. (1991): Reductive dechlorination catalyzed by bacterial transition-metal coenzymes. *Environmental Science and Technology*, 25, 715–722.
- Garry, V.F., Harkins, M.E., Erickson, L.L., Long-Simpson, L.K., Holland, S.E., Burroughs, B.L. (2002): Birth defects, season of conception, and sex of children born to pesticide applicators living in the Red River Valley of Minnesota, USA. *Environmental Health Perspectives*, 110, 441–449.
- Gazda, S. (1974): Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. In: B. Leško (Ed.): Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. Časť, Slovenský geologický úrad, Bratislava, 43–50.
- Gažo, J. et al. (1981): Všeobecná a anorganická chémia. Vydavateľstvo Alfa, Bratislava.
- Gentry, T.J., Rensing, Ch., Pepper, I.L. (2004): New Approaches for Bioaugmentation as a Remediation Technology. In: *Critical Reviews in environmental Science and Technology*. 34, 447–494.
- Gilmore, T., Looney, B.B., Cutshall, N., Major, D., Wiedemeier, T., Chapelle, F.H., Truex, M., Early, T., Heitkamp, M., Waugh, J., Peterson, D., Wein, G., Bagwell, Ch., Ankeny, M., Vangelas, K.M., Adams, K.M., Sink, C.H. (2006): Characterization and monitoring of natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: a system approach. WSRC-STI-2006-00084, Rev. 1, 65 p
- Goldberg, S., Johnston, C.T. (2001): Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 204–216.
- Graham, W.H., Graham, D.W., Denoyelles, F.Jr., Smith, V.H., Larive, C.K., Thurman, E.M. (1999): Metolachlor and alachlor breakdown product formation patterns in aquatic field mesocosms. *Environmental Science and Technology*, 33, 4471–4476.
- Grečula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Držík, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdočko, L., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörinz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Varček, C., Zlocha, J. (1995): Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, zv. 1. Vyd. Geokomplex Bratislava 1995, 834 s.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1993): *Chemistry of the elements*. Pergamon Press Ltd., Oxford, 1543 p.
- Gregor, T., Pivovarčí, M., Zlocha, M., Vybíral, V., Capo, J., Lanc, J., Kováčik, M., Bednárík, M., Hrabínová, J. (2008): Použitie diaľkového prieskumu Zeme pri sledovaní vplyvov environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch, archív Senzor, s.r.o., 657 s.
- Guillette, E.A., Meza, M.M., Aquilar, M.G., Soto, A.D., Garcia, I.E. (1998): An anthropological approach to the evaluation of preschool children exposed to pesticides in Mexico. *Environmental Health Perspectives*, 106, 347–353.
- Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P. (1993): Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environmental Science and Technology*, 27, 316–326.
- Haluška, L., Baláž, Š., Dercová, K. (1993): Mikrobiálna degradácia polychlórovaných bifenylov. *Chemické Listy*, 87, 697–708.
- Hamaker, J.W., Thompson, J.M. (1972): Adsorption. In: *Organic Chemicals in the Soil Environment* (Goring, C.A.I., Hamaker, J.W. (eds.)). Dekker, New York, vol. 1, 49–143.
- Hamer, G. (1997): Microbial consortia for multiple pollutant biodegradation. *Pure and Applied Chemistry*, 69, 11, 2343–2356.
- Hančlová, J., Tvrđý, L. (2003): Úvod do analýzy časových rad. VŠB-TU, Ostrava, 2003.
- Haritash, A.K., Kaushik, C.P. (2009): Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1–15.
- Harwood, C.S., Gibson, J. (1997): Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes? *Journal of Bacteriology*, 179, 301–309.
- Hatzinger, P.B., Alexander, M. (1995): Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science and Technology*, 29, 537–545.
- Hedin, R.S., Narin, R.W., Kleinmann, L.P. (1994): Passive Treatment of Coal Mine Drainage. Information Circular 9389, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1-35.
- Heitkamp, M.A., Cerniglia, C.E. (1987): Effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater and estuarine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6, 535–546.

- Heitkamp, M.A., Cerniglia, C.E. (1998): Microbial metabolism of polyaromatic hydrocarbons: isolation and characterisation of a pyrene degrading bacterium. *Applied Environmental Microbiology*, 54, 2549–2555.
- Helma, J., 2010: Regionálne štúdie hodnotenia dopadov environmentálnych záťaží na životné prostredie pre vybrané kraje. In: *Problematika environmentálnych záťaží na Slovensku*. Slovenská agentúra životného prostredia, Banská Bystrica, 11–13.
- Helma, J., Paluchová, K., Pacola, E., Temiak, J., Dulgerov, I., Schmidt, M. (2013): Realizácia prepájania IS EZ s inými IS v rámci projektu Dobudovanie Informačného systému environmentálnych záťaží. In: *Sanační technológie XVI, Uherské Hradiště, Ekomonitor*, 127–128.
- Helsel, D.R., Hirsch, R.M. (2002): *Statistical methods in water resources*. USGS. 510 p.
- Henke, K.R. (2009): *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats, and Waste Treatment*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 575 p.
- Hiller, E., Čerňanský, S., Tatarková, V. (2011): *Sorpcia priemyselných organických látok v pôdach a sedimentoch*. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, ISBN 978-80-223-3110-4
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Fláková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I. (2012): Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, Vol. 27, Issue 3, 598–614.
- Hiller, E., Zemanová, L., Sirotiak, M., Jurkovič, L. (2011): Concentrations, distributions, and sources of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in bed sediments of the water reservoirs in Slovakia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 883–897.
- Hockenhull, D.J.D., Herbert, M., Walker, A.D., Wilkin, G.D., Winder, F.G. (1954): Organic acid metabolism of *Penicillium chrysogenum*, I. Lactate and Acetate. *Biochemical Journal*, 56, 1, 73–82.
- Holubec, M. (2001): Metodika rizikovej analýzy kontaminovaných lokalít. VÚVH, Bratislava, http://www.sazp.sk/slovak/struktura/ceev/ERA/kontam_lokality/
- Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.R., Meylan, W.M., Michalenko, E.M. (1991): *Handbook of Environmental Degradation Rates*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, www.americanpetroleuminstitute.com/~media/Files/EHS/Clean_Water/GW_other/AnerobicBiodegRateConstantRpt1998.pdf
- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A. (1993): Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science and Technology*, 27 (12), 2489–2496.
- Chaney, R.L., Ryan, J.A. (1994): Risk Based Standards for Arsenic, Lead and cadmium in Urban Soils. Dechema, Frankfurt am Main, 105 p.
- Chen, S.J., Su, H.B., Chang, J.E., Lee, W.J., Huang, K.L., Hsieh, L.T., Huang, Y.C., Lin, W.Y., Lin, C.C. (2007): Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires. *Atmospheric Environment*, 41, 1209–1220.
- Chiou, C.T. (2002): *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 257 s.
- Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Jurkovič, L., Ženišová, Z., Fláková, R., Krčmář, D., Lintnerová, O., Hiller, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Jašová, I., Lux, A., Vaculík, M., Hudáček, M., Michňová, J., Petrák, M., Andráš, P., Milovská, S., Majzlan, J. (2010): *Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu : Záverečná správa projektu APVV-0268-06*. Univerzita Komenského v Bratislave, 2010, 358 s.
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H.-J. (2000): Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, 165–241.
- IARC – International Agency for Research on Cancer (1989): *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Vol. 47, Lyon, 291–305.
- Jablonovská, K., Pállová, Z., Štyriaková, I. (2012): Bioremediation of Zn, Ni and Fe from contaminated sediments of water reservoir Ružín I with using heterotrophic bacterial strains. *Acta Montanistica Slovaca*, 17, 1, 47–50.
- Jacobson, J.L. (1984): Prenatal exposure to an environmental toxin: A test of the multiple effects model. *Developmental Psychology*, 20, 523–532.
- Jacobson, J.L., Jacobson, S.W., Humphrey, H.E.B. (1990): Effects of in utero exposure to polychlorinated biphenyls and related contaminants on cognitive functioning in

- young children. *The Journal of Pediatrics*, 116, 38–45.
- Jacobson, S.W., Fein, G.G., Jacobson, J.L., Schwartz, P.M., Dowler, J.K. (1985): The effect of intrauterine PCB exposure on visual recognition memory. *Child Development*, 56, 853–860.
- Jan, J., Sovcikova, E., Kočan, A., Wsolova, L., Trnovec, T. (2007): Developmental dental defects in children exposed to PCBs in eastern Slovakia. *Chemosphere*, 67, 350–354.
- Jánová, V. (2009): Environmentálne zátáže – stav riešenia v Európe a na Slovensku. *Enviromagazín* 14/2009, 4–7.
- Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B. (1996): Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science and Technology*, 30, 2462–2469.
- Jennings, S.R., Dollhopf, D.J., Inskeep, W.P. (2000): Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry*, 15, 235–243.
- Jones, C.C., Chughtai, A.R., Murugaverl, B., Smith, D.M. (2004): Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soots from selected fuels. *Carbon*, 42, 2471–2484.
- Joubert, T.L. (2012): Bioaugmentation for Wastewater Systems. *Render The International Magazine of Rendering*. 10–12.
- Jurkovič, L., Hiller, E., Veselská, V., Pet'ková, K. (2011): Arsenic Concentrations in Soil Impacted by Dam Failure of Coal-Ash Pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 4, 433–437.
- Jury, W.A., Farmer, W.J., Spencer, W.F. (1984): Behavior assessment model for trace organics in soil. II. Chemical classification and parameter sensitivity. *Journal of Environmental Quality*, 13, 567–572.
- Kabata-Pendias A. a Pendias H. (1992): Trace elements in soils and plants. CRC Press, London, 2 vydanie. 365 s.
- Kabata-Pendias A. (2000): Trace elements in soils and plants. CRC Press, Third Edition, 432 p.
- Kaličiaková, E., Pacindová, N., Rapčiak, M., Seliga, J., Volko, P. (1996): Záverečná správa Poproč – haldy, skládky, odkaliská – VP životné prostredie, stav k 31.1.1994, Manuskript, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Kalogerakis, N. (2006): Bioaugmentation - is it really needed for the bioremediation of contaminated sites? *Protection and Restoration of the Environment VIII*, 3.-7.7. Chania, Greece, 8 p.
- Kang, S.H. (1993): Volatilization and bioremediation potential of soil contaminated by petroleum products. *Retrospective Theses and Dissertations*. Paper 10828, 111 p.
- Karickhoff, S. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10, 833–846.
- Kawamura, K., Suzuki, I. (1994): Ice core record of polycyclic aromatic hydrocarbons over the past 400 years. *Naturwissenschaften*, 81, 502–505.
- Keener, W.K., Arp, D.J. (1994): Transformations of aromatic compounds by *Nitrosomonas europaea*. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 1914–1920.
- Kennedy, I.R., Baskaran, S., Sánchez-Bayo, F. (1998): Pesticides in water, soil and produce: Analysis, environmental monitoring and remediation. In: *Proceedings of One-day Symposium, CRC for Sustainable Cotton Production, Department of Agricultural Chemistry & Soil Science, The University of Sydney*, 86 p.
- Klánová, J., Matykiewiczová, N., Mácka, Z., Prosek, P., Láska, K., Klán, P. (2008): Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Environmental Pollution*, 152, 416–423.
- Klein, C., Hurlbut, C.S., Jr. (1998): *Manual of Mineralogy, Revised 21st Edition*: New York, John Wiley and Sons, 681p.
- Klimko, T., Hevianková, S., Šottník, P., Jurkovič, L., Lacková, E., Vozár, J. (2014): Experimentálne odstraňovanie antimónu z banských vôd (opustené Sb ložisko Poproč, východné Slovensko). *Acta Geologica Slovaca (AGEOS)*, roč.6, č.2, 203–213.
- Klimko, T., Chovan, M., Huraiová, M. (2009): Hydrotermálna mineralizácia na antimonitových žilách Spišsko-gemerského rudohoria. *Mineralia Slovaca* 41, 115–132.
- Klimko, T., Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Chovan, M., Kučerová, G., Paul, Ch. (2011): Chemical composition of weathering products in neutral and acidic mine tailings from stibnite exploitation in Slovakia. *Journal of Geosciences*. Vol. 56, No. 3, 327–341
- Kocan, A., Petrik, J., Jursa, S., Chovancova, J., Drobna, B. (2001): Environmental contamination with polychlorinated

- biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia. *Chemosphere*, 43, 595–600.
- Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Linhart, S.M. (2000): Finding minimal herbicide concentrations in ground water? Try looking for their degradates. *Science of The Total Environment*, 248, 115–122.
- Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Linhart, S.M. (2001): Occurrence of cyanazine compounds in groundwater: degradates more prevalent than the parent compound. *Environmental Science and Technology*, 35, 1217–1222.
- Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V. (2013): Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution*, 172, 9–22.
- Konečný, V., Lexa, J., Halouzka, R., Hók, J., Vozár, J., Dublan, L., Nagy, A., Šimon, L., Havrila, M., Ivanička, J., Hojstričová V., Miháliková, A., Konečný, P., Kováčiková, M., Filo, M., Marcin, D., Klukanová, A., Liščák, P., Žáková, V. (1998): Vysvetlivky ku geologickej mape Štiavnických vrchov a pohronskeho Inovca (štiavnický stratovulkán), I. a II. diel. Vydavateľstvo Dionýza Štúra, Bratislava.
- Kosolapov, D.B., Kuschik, P., Vainshtein, M.B., Vatsourina, A.V., Wiesner, A., Kästner, M., Müller, R.A. (2004): Microbial Processes of Heavy Metal Removal from Carbon-Deficient Effluents in Constructed Wetlands. In: *Eng. Life Sci.* 4 (5), 403–411.
- Krupčík, J. (1997): Analýza chlórovaných rozpúšťadiel vo vzorkách vody z pozorovacích a čerpacích vrtov v okolí skládky Pukanec – Hampoch pre EXUNACO, a.s., Pukanec. STU – chemicko-technologická fakulta Bratislava.
- Krupka, K.M., Martin, W.J. (2001): Subsurface contaminant focus area: Monitored natural attenuation (MNA) – programmatic, technical, and regulatory issues. Washington, D. C., US Department of Energy, 138 p.
- Kubu, J. (1990): Pukanec – skládka kalov, inžinierskogeologický posudok. IGHP Žilina.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, Ch. (2008): Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management*, 28, 215–225.
- Lalinská, B., Jurkovič, L., Šottník, P., Lintnerová, O., Šutriepka, M., Vaculík, M. (2007): Predbežné výsledky mineralogicko-geochemického výskumu životného prostredia okolia opusteného Sb-ložiska Poproč. In: *Geochémia 2007*, Vyd. ŠGÚDŠ Bratislava, 61–64.
- Lalinská, B., Piliarová, L., Homolová, K., Milovská, S. (2009): Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). In: *International Symposium on Mineralogy, Environment and Health*. Champs sur Marne, Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 97–98.
- Langer, P., Kočan, A., Tajtaková, M., Petrík, J., Chovancová, J., Drobná, B., Jursa, S., Rádiková, Ž., Koška, J., Kšinantová, L., Hučková, M., Imrich, R., Wimmerová, S., Gašperíková, D., Shishiba, Y., Trnovec, T., Šeböková, E., Klimeš, I. (2007): Fish from industrially polluted freshwater as the main source of organochlorinated pollutants and increased frequency of thyroid disorders and dysglycemia. *Chemosphere*, 67, 379–385.
- Lapakko, K. (1993): Mine Waste Drainage Quality Prediction: A Literature Review. Draft Paper. Minesota Department of Natural Resources, Division of Minerals, St. Paul, MN.
- Lapin, M., Faško, P., Melo, M., Štastný, P., Tomplajn, J. (2002): Klimatické oblasti, In: *Atlas krajiny SR*, Ministerstvo životného prostredia SR, Slovenská agentúra životného prostredia, Banská Bystrica.
- Larsen, M., Burken, J., Machackova, J., Karlson, U.G., Trapp, S. (2008): Using tree core samples to monitor natural attenuation and plume distribution after a PCE spill. In: *Environmental Science and Technology*, 42, 1711–1717.
- Lau, E.V., Gan, S., Ng, H.K. (2010): Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *International Journal of Analytical Chemistry*, 10, 9 p.
- Lawrence, R. (1990): Prediction of the behavior of mining and processing wastes in the environment. In: *Proc. Western regional symposium on mining and mineral processing wastes*. Edited by Fiona Doyle, Published by the society of for mining, metallurgy and exploration, Inc., Littleton, CO.
- Ledin, M. (2000): Accumulation of metals by microorganisms - processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews*, Vol 51, Issues 1–4, 1–31.
- Lee, B.K., Vu, V.T. (2010): Sources, Distribution and Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter. In: *Air Pollution* (Villanyi, V. (ed.)). InTech, 99–122, ISBN 978-953-307-143-5.
- Lee, J.Y., Roh, J.R., Kim, H.S. (1994): Metabolic engineering of *Pseudomonas putida* for the simultaneous biodegradation of benzene,

- toluene and *p*-xylene mixture. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 1146–1152.
- Lee, S.H., Kim, E.Y., Park, H., Yun, J., Kim, J.G. (2011): In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma*, 161, 1–7.
- Lee, W.J., Liow, M.C., Tsai, P.J., Hsieh, L.T. (2002): Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators. *Atmospheric Environment*, 36, 781–790.
- Li, Y., Migliaccio, K. 2010: Water quality concepts, sampling and analyses, CRC Press, 344 p.
- Lintnerová, O., Šottník, P., Šoltés, S. (2010): Environmentálne riziká tvorby kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. *Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava*, 158 s.
- Little, C.D., Palumbo, A.V., Herbes, S.E., Lidstrom, M.E., Tyndall, R.L., Gilmer, P.J. (1988): Trichloroethylene biodegradation by a methane-oxidizing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, 54, 951–956.
- Lobpreis, T., Vrana, B., Dercová, K. (2009): Inovatívne prístupy k monitorovaniu organických kontaminantov vo vodnom prostredí použitím pasívneho vzorkovania. *Chemické Listy* 103, 548–558.
- Loch, A.R., Lippa, K.A., Carlson, D.L., Chin, Y.P., Traina, S.J., Roberts, A.L. (2002): Nucleophilic aliphatic substitution reactions of propachlor, alachlor, and metolachlor with bisulfide (HS⁻) and polysulfides (S_n²⁻). *Environmental Science and Technology*, 36, 4065–4073.
- Lovley, D.R. (2002): Dissimilatory Metal Reduction: from Early Life to Bioremediation. In: *ASM News*. 68 (5), 231–237.
- Lu, H., Zhu, L. (2007): Pollution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco smoke. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 193–198.
- Lu, H., Zhu, L., Zhu, N. (2009): Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from straw burning and the influence of combustion parameters. *Atmospheric Environment*, 43, 978–983.
- Lunev, A. (2007): Terénne úpravy hald Poproč. *Technická správa, Rudné Bane š. p., Banská Bystrica*, 11 s.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt D.H. (1982): *Handbook on Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds*. McGrawHill, New York, 977 s.
- Lyman, W.J., Reidy, P.J., Levy, B. (1992): *Mobility and Degradation of Organic Contaminants in Subsurface Environments*. C.K. Smoley, Inc., Chelsea, MI.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. (1992): *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume II: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 367 p.
- Mackových, D., Cicmanová, S., Pramuka, S. (2003): *Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa projektu „Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria“*. ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Macmillan, F., Bradley, B., Ghose, S., Doolan, M., Bishop, M., Cohn, M., Russ, C., Dunn, J., Evans, E., Fliniaux, H., Hoffman, E., Kettelapper, V., Pennock, S., Holmes, M., Lensink, A., Wangerud, K., Weinstock, S., Weis, C., Collins, P., Greenberg, K., Hingerty, M., Ceto, N., Duncan, B., Liverman, E., Lorenzana, R., McGrath, P., Metheny, D., Pirzadeh, M., Schwarz, J., Sheldrake, S., Riley, B., Tomten, D., Mahmud, S., Tieger, J., Hoffman, S., Cooper, D., Eells, S., Goldstein, M., Igoe, S., Leahy, L., McLaughlin, A., Sheckells, T., Lynch, G., Norman, D. (2000): *Abandoned mine site characterization and cleanup handbook*, Seattle, 129 p.
- Majewski, M.S., Capel, P.D. (1995): *Pesticides in the Atmosphere – Distribution, Trends and Governing Factors*. CRC Press, Boca Raton, FL, 214 p.
- Majewski, M.S., Desjardins, R., Rochette, P., Pattey, E., Seiber, J., Glotfelty, D. (1993): Field comparison of an eddy accumulation and an aerodynamic-gradient system for measuring pesticide volatilization fluxes. *Environmental Science and Technology*, 27, 121–128.
- Malík, A. (2004): Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, 30, 261–278.
- Maliszewska-Kordybach, B. (1999): Sources, concentrations, fate and effects of PAHs in the environment. Part A: PAHs in air. *Polish Journal of Environmental Studies*, 8, 131–136.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T. (2002): Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235.
- Mankovská, B. (1996): *Geochemický atlas Slovenskej Republiky, Lesná biomasa, GSSR, Bratislava*, 87 s.

- Marsina, K., Bodiš, D., Havrila, M., Janák, M., Kácer, Š., Kohút, M., Lexa, J., Rapant, S., Vozárová, A. (1999): Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť III., Horniny, MŽP SR, Geologická služba SR, Bratislava, 135 s.
- Masarovičová, M., Slávik, I., Kovaľová, J. (2007): Komplexný monitoring odkalísk SR. Bratislava, 50 s.
- Masarovičová, M., Slávik, I. (2010): Geotechnické zhodnotenie odkaliska Rudňany. STU v Bratislave, Stavebná fakulta, Katedra geotechniky, 29 s.
- Masiar, R. (2009): Metodický pokyn na sanáciu a rekultiváciu uzavretých a opustených úložísk odpadov z ťažobného priemyslu. 44 s.
- Mason, B.J. (1992): Preparation of soil sampling protocols: Sampling techniques and strategies. EPA/600/R-92/128. July 1992, 169 p.
- Matějů, V. (2010): Hodnocení sanace na základě výsledků chemických analýz cílových polutantů. Ekomonitor 2010/1. 11 s.
- Matějů, V. ed. et al. (2006): Kompendium sanačních technologií. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o., Chrudim, 280 s.
- Matsumura, F. (1985): Toxicology of Insecticides. Springer, Plenum Press, New York, 598 p.
- Matula, M., Holzer, R., Hrašna, M., Hyánková, A., Letko, V., Ondrášik, R., Vlčko, J., Wagner, P. (1989): Atlas inžinierskogeologických máp SSR 1:200 000. Slovenská kartografia n.p. Bratislava, 1989, 47 s.
- Mayer, P., Tolls, J., Hermens, J.L.M., Mackay, D. (2003): Equilibrium sampling devices. Environmental Science and Technology. 37, 185–191.
- Mazúr, E., Lukniš, M. (1980): Regionálne geomorfologické členenie SSR v mierke 1:500 000. In: Atlas SSR. Geografický ústav SAV, Bratislava.
- McCarthy, K.A., Johnson, R.L. (1995): Measurement of trichloroethylene diffusion as a function of moisture content in sections of gravity-drained soil. Journal of Environmental Quality, 24, 49–55.
- McKone, T.E., Howd, R.A. (1992): Estimating dermal uptake of nonionic organic chemicals from water and soil: I. Unified fugacity-based models for risk assessments. Risk Analysis, 12, 543–557.
- McLean, R.J.C., Fortin, D., Brown, D.A. (1996): Microbial metal-binding mechanisms and their relation to nuclear waste-disposal. Canadian Journal of Microbiology. 42 (4), 392–400.
- McMahon, A., Heathcote, J., Carey, M., Erskine, A. (2001): Guide to Good Practice for the Development of Conceptual Models and the Selection and Application of Mathematical Models of Contaminant Transport Processes in the Subsurface. Environment Agency 2001, National Groundwater & Contaminated Land Centre report, NC/99/38/2. 108 p.
- Meek, F.A. (1981): Development of a Procedure to Accurately Account for the presence of Siderite during Mining Overburden Analysis, Proc. 2nd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, West Virginia University, Morgantown.
- Meister, R.T., Berg, G.L., Sine, C., Meister, S., Poplyk, J. (1994): Farm Chemicals Handbook, 70th Edn. Meister Publishing Co., Willoughby, OH.
- Melioris, L., Mucha, I., Pospíšil, P. (1986): Podzemná voda – metódy výskumu a prieskumu. Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, SNTL – nakladateľství technické literatúry, Praha. 429 s.
- Méryová, E., Urbaník, J., Méry, V. (2005): Hydrogeologická mapa južnej časti Spišskogemerského rudohoria. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 145.
- Miklós, L., Hrnčárová, T., (eds.) (2002): Atlas krajiny Slovenskej republiky. Bratislava, Banská Bystrica: Ministerstvo životného prostredia SR, Slovenská agentúra životného prostredia, 342 s.
- Miller, M.E., Alexander, M. (1991): Kinetics of bacterial degradation of benzylamine in a montmorillonite suspension. Environmental Science and Technology, 25, 240–245.
- Miller, M.M., Wasik, S.P., Huang, G.L., Shiu, W.Y., Mackay, D. (1985): Relationships between octanol–water partition coefficient and aqueous solubility. Environmental Science and Technology, 19, 522–529.
- Miller, S., Robertson, A., Donahue, T. (1997): Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. In: Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 533–549.
- Mohan, S.V., Kisa, T., Ohkuma, T., Kanaly, R.A., Shimizu, Y. (2006): Bioremediation technologies for treatment of PAH-contaminated soil and strategies to enhance process efficiency. In: Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 5 (4), 347–374.
- Mochida, I., Noguchi, H., Fujitsu, H., Seiyama, T., Takeshita, K. (1977): Reactivity and selectivity in the reductive elimination of

- halogen from haloalkanes by chromous, cuprous, and stannous ions. *Canadian Journal of Chemistry*, 55, 2420–2425.
- Morikawa, M., Imanaka, T. (1993): Isolation of a new mixotrophic bacterium which can fix CO₂ and assimilate aliphatic and aromatic hydrocarbons anaerobically. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 76, 280–283.
- Mörner, J., Bos, R., Fredrix, M. (2002): Reducing and eliminating the use of persistent organic pesticides. Guidance on alternative strategies for sustainable pest and vector management. United Nations Environment Programme (UNEP), Geneva.
- Moye, H.A., Miles, C.J. (1988): Aldicarb contamination of groundwater. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 105, 99–145.
- Mroziak, A., Piotrowska-Seget, Z. (2010): Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds. *Microbiological Research*, 165, 363–375.
- Mulligan, C.N., Galvez-Cloutier, R. (2003): Bioremediation of Metal Contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 84, 45–60.
- Nielsen, D.M., Nielsen, G.L. (2006): The essential Handbook of groundwater sampling, CRC Press, 328 p.
- Niimi, A.J., Oliver, B.G. (1983): Biological half-lives of polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in whole fish and muscle of Rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40, 1388–1394.
- Njoroge, B.N.K., Ball, W.P., Cherry, R.S. (1998): Sorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tetrachloroethene with an authigenic soil profile: Changes in K_{oc} with soil depth. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29, 347–377.
- Nováková, M., Chovancová, M., Viktorová, J., Polívková, M., Šuman, J., Uhlík, O., Strejček, M., Macek, T. (2014): Diversita endofytních a rhizosferních bakterií geneticky modifikovaných rostlin tabáku připravených pro fytořemediaci polychlorovaných bifenylů. In: Sanační technologie 17. Sborník konference. Pardubice, 144–147.
- Oliver, B.G., Niimi, A.J. (1988): Trophodynamic analysis of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in the Lake Ontario ecosystem. *Environmental Science and Technology*, 22, 388–397.
- Ostendorf, D.W., Kampbell, D.H. (1991): Biodegradation of hydrocarbon vapors in the unsaturated zone. *Water Resources Research*, 27, 453–462.
- Ouyang, G., Zhao, W., Bragg, L., Qin, Z., Alaei, M., Pawliszyn, J. (2007): Time-weighted average water sampling in Lake Ontario with solid-phase microextraction passive samplers. *Environmental Science and Technology* 41 (11), 4026–4031.
- Pacola, E. (2015): Informačný systém environmentálnych záťaží – prepojenie s registrami verejnej správy. In: Riešenie environmentálnych záťaží na Slovensku. SAŽP Banská Bystrica, 32–45.
- Pal, D., Weben, J.B., Overcash, M.R. (1980): Fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-plant systems. *Residue Reviews*, 74, 52–69.
- Paluchová, K. (2008): Systematická identifikácia environmentálnych záťaží SR, *Enviromagazín* 5/2008, 14–15.
- Paluchová, K. (2009): Systematická identifikácia environmentálnych záťaží SR – čo priniesla? *Enviromagazín* MČ 2/2009, 8–9.
- Paluchová, K. et al. (2008): Systematická identifikácia environmentálnych záťaží SR. SAŽP Banská Bystrica, Manuskript, www.sazp.sk/public/index/go.php?id=2467
- Paluchová, K. et al. (2015): Štátny program sanácie environmentálnych záťaží 2016 – 2021. SAŽP Banská Bystrica, Manuskript.
- Park, K.S., Sims, R.C., Dupont, R.R., Doucette, W.J., Matthews, J.E. (1990): Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 187–195.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to Phreeq C (version 2) – A Computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, U.S. Department of the interior, 236 p.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- Patlak, M. (1996): Estrogens may link pesticides, breast cancer. *Environmental Science and Technology*, 30, 210A–211A.

- Pedersen, T.A., Curtis, J.T. (1991): Soil Vapor Extraction Technology (Pollution technology review) (no 204). 316 p.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, M. (2005): The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, 296–312.
- Petersen, L.W., El-Farhan, Y.H., Moldrup, P., Rolston, D.E., Yamaguchi, T. (1996): Transient diffusion, adsorption, and emission of volatile organic vapors in soils with fluctuating low water contents. *Journal of Environmental Quality*, 25, 1054–1063.
- Petřková, K. (2015): Využitie bioremediačného potenciálu mikroorganizmov pri odstraňovaní arzénu z pochovaných antropogénnych sedimentov. In: Environmentální změny v krajině jako důsledek těžby nerostných surovin, Jablunkov, 25.-26.2.2015. Sborník vědeckých příspěvků z mezinárodní konference. VŠB – TU Ostrava, 62–64.
- Petřková, K., Jurkovič, L., Vojtková, H., Remenár, M., Ferienc, P., Šimonovičová, A., Čerňanský, S., Molnárová, M., Šottník, P., Májeková, Z. (2014): Zhodnotenie bioremediačného potenciálu vybraných pôdnych mikroorganizmov v odstraňovaní As z kontaminovaných pôd. *GEOCHÉMIA* 2014, ŠGÚDŠ, Bratislava, 154–157.
- Pitter, P. (1999): Hydrogeochemie. Vyd. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 568 s.
- Plimmer, J.R. (1976): Volatility. In: Kearney P.C., Kaufman D.D. (Eds.): *Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action* (2nd ed.). New York, Marcel Dekker Inc. 891–934.
- Polanski, A., Smulikowski K. (1978): *Geochémia*. Slovenské pedagogické vydavateľstvo. Bratislava, 607 s.
- Ponder, S.M., Darab, J.G., Bucher, J., Caulder, D., Craig, I., Davis, L., Edelstein, N., Lukens, W., Nitsche, H., Rao, L., Shun, D.K., Mallouk, E. (2001): Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants. *Chemistry of Materials*, 13, 479–486.
- Porter, W. (2004): Do pesticides affect learning and behavior? The neuro–endocrine–immune connection. *Pesticides and You*, 24, 11–15.
- Potičný, J. (1990): Poproč - obzor V.D.I. - výroba bicyklových pedálov, predbežný IGP, Bratislava, Kovoprojekt. 10 s.
- Rahman, K.S.M., Rahman, T.J., Kourkoutas, Y., Petsas, I., Merchant, R., Banat, I.M. (2003): Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients. *Bioresource Technology*. 90 (2), 159–168.
- Ramasamy, K., Kamaludeen Banu, S.P. (2007): Bioremediation of Metals: Microbial Processes and Techniques. In: Singh S.R., Tripathi R.D. (Eds.): *Environmental Bioremediation Technologies*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Rapant, S., Vrana, K., Bodiš, D., Doboš, V., Hanzel, V., Kordík, J., Repčoková, Z., Slaninka, I., Zvara, I. (1996): *Geochemický Atlas Slovenskej republiky, časť I. – Podzemné vody*. Geologická služba SR Bratislava. 127 s.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. (1999): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, 1, 57–61.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Bergmans, P., Van Grieken, R. (2006): Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40, 771–785.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. (2008): Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895–2921.
- Reimann, C., de Caritat, P. (1998): *Chemical elements in the environment: the factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 398 p.
- Rezza, I., Salinas, E., Elorza, M., Sanz de Tosetti, M., Donati, E. (2001): Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms. *Process Biochemistry*, 36, 495–500
- Richards, L.A. (1954): Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *USDA Agricultural Handbook, No.60*, US Department of Agriculture, Washington DC, 160 p.
- Riser-Roberts, E. (1998): *Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical and chemical processes*, CRC Press, 576 p.

- Roose, P., Brinkman, U.A.Th. (2005): Monitoring organic microcontaminants in the marine environment: principles, programmes and progress *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 897–926.
- Ros, J.P.M., Slooff, W. eds. (1987): Integrated criteria document cadmium. NIPHEP Bilthoven, Netherlands. Report # 758476004.
- Rozložník, L., Havelka, J., Čech, F., Zorkovský, V. (1987): Ložiská nerastných surovín a ich vyhládávanie. ALFA Bratislava, SNTL Praha, 696 s.
- Russell, J.D., Cruz, M., White, J.L., Bailey, G.W., Payne, W.R.Jr., Pope, J.D.Jr., Teasley, J.I. (1968): Mode of chemical degradation of s-triazines by montmorillonite. *Science*, 160, 1340–1342.
- Sadiq, M. (1997): Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93, 117–136.
- Sager, D.B. (1983): Effects of postnatal exposure to polychlorinated biphenyls on adult male reproductive function. *Environmental Research*, 31, 76–94.
- Sander, L.C., Wise, S.A. (1997): Polycyclic aromatic hydrocarbon structure index. NIST Special Publication 922, NSPUE2. United States Department of Commerce Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1–105.
- Sapsford, D.J., Howell, R.J., Dey, M., Williams, K.P. (2009): Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering*, 22, 25–36.
- Sara, M.N. (2003): Site Assessment and remediation handbook. Second Edition, Lewis Publisher. 1160 p
- Sawhney, B.L., Pignatello, J.J., Steinberg, S.M. (1988): Determination of 1,2-dibromoethane (EDB) in field soils: Implications for volatile organic compounds. *Journal of Environmental Quality*, 17, 149–152.
- Sekula, P., Šottník, P., Jurkovič, L., Klimko, T., Vozár, J. (2015): Priebežné výsledky testovania geochemickej bariéry na báze FeO. In: Environmentální změny v krajině jako důsledek těžby nerostných surovin. Sborník vědeckých příspěvků z mezinárodní konference, VŠB – TU Ostrava, 15–17.
- Semrany, S., Favier, L., Djelal, H., Tha, S., Amrane, A. (2012): Bioaugmentation: Possible Solution in the Treatment of Bio-Refractory Organic Compounds (Bio-ROCs). *Biochemical Engineering Journal*. 69, 75–86.
- Schantz, S.L., Levin, E.D., Bowman, R.E. (1991): Long-term neurobehavioral effects of perinatal polychlorinated biphenyl (PCB) exposure in monkeys. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 747–756.
- Schwarz, J., Auxt, A., Holubec, M. (2008): Metodický pokyn na prieskum environmentálnych zátaží (návrh). ENVIGEO, a.s., Banská Bystrica. 26 s.
- Siegrist, R.L., Jenssen, P.D. (1990): Evaluation of sampling method effects on volatile organic compound measurements in contaminated soils. *Environmental Science and Technology*, 24, 1387–1392.
- Sims, J.L., Suflita, J.M., Russell, H.H. (1991): Reductive dehalogenation of organic contaminants in soils and groundwater. EPA Ground Water Issue, January. EPA/540/4-90/054, 12 p.
- Singer, A.C., Van der Gast, C.J., Thompson, I.P. (2005): Perspectives and vision for strain selection in bioaugmentation. *Trends in Biotechnology*, 23, 2, 74–77.
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., Cohen, L., Ziemkiewicz, P. (1997): Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *Journal of Environmental Quality* 26:673–681.
- Slebočková, Z. (2014): Aplikácia biolúhovacích metód pri experimentálnej remediácii kontaminovaných pôd obsahujúcich elektrárenské popoly. Univerzita Komenského v Bratislave, PRIF, Diplomová práca, 71 s.
- Slooff, W., Janus, J.A., Matthijsen, A.J.C.M., Montizaan, G.K., Ros, J.P.M. (1989): Integrated Criteria Document PAHs. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM), Bilthoven, Netherlands, Report No. 758474011, 199 p.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2002): A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, Vol. 17, 5, 517–568.
- Smith, J.A., Tisdale, A.K., Cho, H.J. (1996): Quantification natural vapor fluxes of trichloroethene in the Picatinny Arsenal, New Jersey. *Environmental Science and Technology*, 30, 2243–2250.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M. (1978): Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils, Report EPA-600/2-78-054, U.S. National Technical Information Service Report, 203 p.

- Southworth, G.R. (1979): The role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 21,507–514.
- Sposito, G., Coves, J. (1995): SOILCHEM on the Macintosh. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford University Press 1995, USA.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B. (2004): Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*. 329 (1-3), 99–113.
- Steinberg, S.M. (1992): Persistence of several volatile aromatic and halogenated hydrocarbons in a low organic carbon calcareous soil. *Chemosphere*, 24, 1301–1315.
- Stephenson Environmental Services (2012): Review of effective microorganisms (EM) and bioaugmentation factors for wastewater and biosolids treatment, 22 p.
- Stigliani, W.M., Jaffé, P.R., Anderberg, S. (1993): Heavy Metal Pollution in the Rhine Basin. *Environmental Science and Technology*, Vol. 25, 786–793.
- Striggow, B. (2013): Design and installation of Monitoring Wells, Guidance US EPA, SESDGUID-101-R1, 33 p.
- Sun, X., Doner, H.E. (1998): Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, 163, 278–287.
- Škárka, B., Ferenčík, M. (1992): *Biochémiá*. Vydavateľstvo Alfa, Bratislava, 552–587.
- Škultéty, P. (2008): Vplyv environmentálnych záťaží na charakter krajiny. In: Rastislav Kotulič (ed.): *Zborník vedeckých prác katedry ekonómie a ekonomiky (2008)*, Prešovská Univerzita, 278–279.
- Šottník, P., Jurkovič, L., Vozár, J., Lalinská-Voleková, B., Klimko, T., Tóth, R., Peťková, K., Brčeková, J. (2014): Pilotná sanácia banských vôd opusteného Sb-ložiska Poproč. In: *Sanační technologie 17, Vodní zdroje Ekomonitor*, 186–188.
- Šuchová, M. (1996): Pukanec – Hampoch skládka odpadov, monitoring podzemných vôd. Ročná záverečná správa z monitoringu podzemných vôd v r. 1996. HES – COMGEO Banská Bystrica.
- Tanabe, S. (1988): PCB problems in the future. Foresight from current knowledge. *Environmental Pollution*, 50, 5–28.
- Tanabe, S., Iwata, H., Tatsukawa, R. (1994): Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals. *Science of The Total Environment*, 154, 163–177.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Holoubek, I., Ansorgova, A., Horii, Y., Hanari, N., Yamashita, N., Aldous, K.M. (2003): Isomer-specific analysis of chlorinated biphenyls, naphthalenes and dibenzofurans in Delor: polychlorinated biphenyl preparations from the former Czechoslovakia. *Environmental Pollution*, 126, 169–178.
- TASR (2010): Likvidácia environmentálnych záťaží sa rieši v Európe rôzne. *Enviromagazín* 15/2010, 15
- Thomas, R.G. (1982): Volatilization from Soils. In: Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H. (Eds.): *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds*. New York, McGraw-Hill Book Company. 16.1-16.50.
- Thomas, R.G. (1990): Volatilization from soil. In: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods* (Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H. eds.). American Chemical Society, Washington, DC, 16(1)–16(50).
- Tissot, B., Welte, D.H. (1984): *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Heidelberg.
- Trapp, S., Matthies, M. (1995): Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environmental Science and Technology*, 29, 2333–2338.
- Travis, CC., Arms, A.D. (1988): Bioconcentration of organics in beef, milk, and vegetation. *Environmental Science and Technology*, 22, 271–274.
- Tucker, E.S., Saeger, V.W., Hicks, O. (1975): Activated sludge primary biodegradation of polychlorinated biphenyls. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 14, 705–713.
- Tupý, P., Schwarz, J., Hovorič, R., Lichý, A. (2014): Prieskum environmentálnej záťaže Pukanec – skládka kalov Hampoch (SK/EZ/LV/441). ENVIGEO, a. s., Banská Bystrica. Záverečná správa, Geofond, ŠGÚDŠ, Bratislava, 72 s. + prílohy
- Turner, A., Rawling, M.C. (2001): The influence of salting-out on the sorption of hydrophobic chemicals in estuaries. *Water Research*, 35, 4379–4389.
- Ueno, A., Yukiya, I., Isao, Y., Hidetoshi, O. (2007): Isolation and characterization of bacteria

- from soil contaminated with diesel oil and the possible use of these in autochthonous bioaugmentation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 23 (12), 1739–1745.
- Urík, M., Čerňanský, S., Ševc, J., Šimonovičová, A., Littera, P. (2007): Biovolatilization of arsenic by different fungal strains. *Water, Air, and Soil Pollution*, 186, 337–342.
- US EPA (1978): Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Vol. II. EPA-440/4-79-029b. USEPA, Office of Water Planning and Standards, Washington. DC.
- US EPA (1979): Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Vol. 1. Introduction and technical background metals and inorganics, pesticides and PCBs. Prepared for the Office of Water Planning and Standards, Environmental Protection Agency, Washington, DC, by Versar, Inc., Springfield, VA. Available from: National Technical Information Service (NTIS), Springfield, VA; PB80-204373
- US EPA (1991): Guidelines for Developmental Toxicity Risk Assessment Published on December 5, 1991, Federal Register 56(234):63798-63826
- US EPA (1994): Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-848, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Athens, Georgia, USA.
- US EPA (1994): Acid mine drainage prediction. Technical document, EPA, Washington D.C., 48 p.
- US EPA (1996): A Citizen's Guide to Bioremediation. United States Environmental Protection Agency. Solid Waste and Emergency Response. 4 p.
- US EPA ORD (2000): In situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium. Technical Resource Guide. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, D.C., 98 p.
- US EPA (2001): Quantitative Environmental Indicators of Contamination - A System For Tracking Environmental Results. Environmental Indicators Quality Action Team. U.S. Environmental Protection Agency Region, 28 s.
- US EPA (2005): Introduction to hazardous waste identification. Solid Waste and Emergency Response (5305W), EPA530-K-05-012. USEPA, Athens, Georgia, USA.
- US EPA (2010): Land Research Program Science Applications Through Partnerships: A Progress Report 2005-2009. Environmental Protection Agency Office of Research and Development.
- Vaculík, M., Jurkovič, L., Matejkovič, P., Molnárová, M., Lux, A. (2013): Potential risk of arsenic and antimony accumulation by medicinal plants naturally growing on old mining sites. *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 224, Issue 5, article number 1546.
- Valentine, N.B., Bolton, H., Kingsley, M.T., Drake, G.R., Balkwill, D.L., Plymale, A.E. (1996): Biosorption of cadmium, cobalt, nickel, and strontium by a *Bacillus simplex* strain isolated from the vadose zone. *Journal of Industrial Microbiology*. 16 (3), 189–196.
- Valls, M., de Lorenzo, V. (2002): Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiol Rev*. 26 (4), 327–338.
- van der Oost, R., Opperhuizen, A., Satumalay, K., Heida, H., Vermeulen, N.P.E. (1996): Biomonitoring aquatic pollution with feral eel (*Anguilla anguilla*) I. Bioaccumulation: biota-sediment ratios of PCBs, OCPs, PCDDs and PCDFs. *Aquatic Toxicology*, 35, 21–46.
- Véber, K., Kredl, F. (1991): Polychlórované bifenily v biosfére, zejména ve vodách a některých vodních organismech. *Studie ČSAV 17-9, Academia, Praha*, 71 s.
- Vehvilainen, J., Isaksson, E., Moore, J.C. (2002): A 20th-century record of naphthalene in an ice core from Svalbard. *Annals of Glaciology*, 35, 257–260.
- Venkatesan, M.I. (1988): Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - a review. *Marine Chemistry*, 25, 1–27.
- Verdel, K.J. (2008): Microbial Volatilization: Bioremediation of Soils Contaminated with Arsenic. A Senior Honors Theses. 1–17.
- Viest, Ľ. (1993): Záverečná správa hydrogeologického prieskumu, Hampoch – skládka kalov. Geologický prieskum Spišská Nová Ves.
- Viest, Ľ. (1994): Záverečná správa hydrogeologického prieskumu, Skládka kalov – Hampoch. Agrostav IPO Banská Bystrica.
- Vogel, T.M., McCarty, P.L. (1985): Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 49, 1080–1083.

- Vogel, T.M., McCarty, P.L. (1987): Abiotic and biotic transformations of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions. *Environmental Science and Technology*, 21, 1208–1213.
- Volesky, B., Holan, Z.R. (1995): Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*. 11 (3), 235–250.
- Vorkamp, K., Roose, P., Bersuder, P., Webster, L., Lepom, P., Munsch, C., Bossi, R. (2012): Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in biota and sediment. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences*, No. 50, 22 pp.
- Vybíral V., Hrabínová J., Gajdoš V., Matys M., Némethyová M. (2005): Západné Karpaty - vybrané regióny - monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia, orientačný GP ŽP, Senzor s.r.o., MŽP SR, 113 s., 22 príl.
- Wang, X., Yang, H., Gong, P., Zhao, X., Wu, G., Turner, S., Yao, T. (2010): One century sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*, 158, 3065–3070.
- Wasilkowski, D., Swędzioł, Ż., Mroziak, A. (2012): The applicability of genetically modified microorganisms. *CHEMIK* 2012, 66 (8), 817–826.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B.H.J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, R., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B. (2002): Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58, 419–445.
- WebElements2000: the periodic table on the WWW, URL: <http://www.webelements.com/>
- Wei, J., Furrer, G., Schulin, R. (2000): Kinetics of carbosulfan degradation in the aqueous phase in the presence of a cosolvent. *Journal of Environmental Quality*, 29, 1481–1487.
- Weiner, S., Dove, P.M. (2003): An Overview of Biomineralization Processes and the Problem of the Vital Effect. In: Dove P.M., de Yoreo J.J., Weiner S. (Eds.): *Biomineralization. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 54 (1), 1–30.
- Werth, C.J., Hansen, K.M. (2002): Modeling the effects of concentration history on the slow desorption of trichloroethene from a soil at 100% relative humidity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54, 307–327.
- WHO (1996): *Guidelines for Drinking - Water Quality*, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, 1996: s. 328 – 338.
- WHO (2003): *Antimony in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/74).
- WHO (2004): *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization
- Williams, L.E., Barnett, M.O., Kramer, T.A., Melville, J.G. (2003): Adsorption and transport of arsenic(V) in subsurface systems. *Journal of Environmental Quality*, 32, 841–850.
- Wilson, J.T., McNabb, J.F., Wilson, B.H., Noonan, M.J. (1983): Biotransformation of selected organic pollutants in ground water. *Developments in Industrial Microbiology*, 24, 125–233.
- Wise, D.L., Trantolo, D.J.; Cichon, E.J., Inyang, H.I. (2000): *Remediation Engineering of contaminated soil*, CRC Press, 1008 p.
- Wolery, T.J. (1992): EQ3/EQ6, a software package for geochemical modeling of aqueous system, package overview and installation guide. In: Bethke: *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford University Press 1992, USA
- World Bank, CIDA (2001): *Persistent Organic Pollutants and the Stockholm Convention: a Resource Guide*, The World Bank, Washington DC.
- Xu, T.J., Ting, Y.P. (2004): Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger* - use of central composite design. *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 5, 444–454.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W. (1995): Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf. *Arctic*, 48, 118–129.
- Zakaria, M.P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kound, E., Kumata, H. (2002): Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*, 36, 1907–1918.
- Záthurecký, A. (1994): *Hampoch - projekt sanácie skládky kalov, odborný posudok*. Manuskript. INGENEO Žilina.

- Zhang, W. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332.
- Zhang, W., Bouwer, E.J., Ball, W.P. (1998): Bioavailability of hydrophobic organic contaminants: effects and implications of sorption-related mass transfer on bioremediation. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 18, 126–138.
- Zhao, W., Ouyang G., Alaei M., Pawliszyn J. (2006): On-rod standardization technique for time-weighted average water sampling with a polydimethylsiloxane rod. *J. Chromatogr.*, Vol. 1124, 112–120.
- Zhu, L., Lu, H., Chen, S., Amagai, T. (2009): Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1165–1170.
- Zhuang, P., Pavlostathis, S.G. (1995): Effect of temperature, pH and electron donor on the microbial reductive dechlorination of chloroalkenes. *Chemosphere*, 31, 3537–3548.
- Zilouei, H., Guieysse, B., Mattiasson, B. (2008): Two-phase partitioning bioreactor for the biodegradation of high concentrations of pentachlorophenol using *Sphingobium chlorophenolicum* DSM 8671. *Chemosphere*, 72, 1788–1794.
- Žemberyová, M., Shearman, A., Šimonovičová, A., Hagarová, I. (2009): Bio-accumulation of As(III) and As(V) species from water samples by two strains of *Aspergillus niger* using hydride generation atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 89, 8:569–581.
- Ženišová, Z., Fláková, R., Jašová, I., Cicmanová S. (2009): Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda* 15, 100–117.

LITERATÚRA K LEGISLATÍVE

- 2003/33/ES: Rozhodnutie rady z 19. Decembra 2002, ktorým sa stanovujú kritéria a postupy pre prijímanie odpadu na skládky odpadu podľa článku 16 a prílohy II smernice 1999/31/ES.
- Common implementation strategy for the Water Framework Directive 2000/60/EC, Guidance Document No. 7 Monitoring under the Water Framework Directive. Office for official publications of the European Communities, L-2985 Luxemburg, 153 p. ISBN: 92-894-5127-0
- Common implementation strategy for the Water Framework Directive 2000/60/EC, Guidance Document No. 17 Guidance on preventing or limiting direct and indirect inputs in the context of the Groundwater directive 2006/118/EC. Office for official publications of the European Communities, L-2985 Luxemburg, 38 p. ISBN 978-92-79-06277-3.
- Common implementation strategy for the Water Framework Directive 2000/60/EC, Guidance Document No. 15 Guidance on groundwater monitoring. Office for official publications of the European Communities, L-2985 Luxemburg, 50 p. ISBN 92-79-04558-X.
- Common implementation strategy for the Water Framework Directive 2000/60/EC, Groundwater summary report, Technical report on groundwater body characterisation, monitoring and risk assessment issues as discussed at the WG C workshops in 2003–2004, December 2005. Office for official publications of the European Communities, L-2985 Luxemburg, 28 p.
- Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances.
- MŽP SR, 2010: Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010–2015), Uznesenie vlády Slovenskej republiky č. 153 z 3. marca 2010.
- Nariadenie vlády SR č. 296/2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.
- Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Nariadenie vlády SR č. 354/2006, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Nariadenie vlády SR č. 496/2010 z 8. decembra 2010, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 201/2011 Z. z. z 22. júna 2011, ktorým sa ustanovujú technické špecifikácie pre chemickú analýzu a monitorovanie stavu vôd.
- Pokyn MSPNM SR a MŽP SR z 15. Decembra 1997 c. 1617/97-min.: Pokyn Ministerstva pre správu a privatizáciu národného majetku Slovenskej republiky a Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 15. decembra 1997 c. 1617/97-min na postup pri vyhodnocovaní záväzkov podniku z hľadiska ochrany životného prostredia v privatizačnom projekte predkladanom podnikom v rámci privatizácie.
- Smernica Rady č. 91/676/EHS o ochrane vodných zdrojov pred znečistením dusičnanmi pochádzajúcimi z poľnohospodárstva.
- Smernica 91/414/EHS o uvádzaní prípravkov na ochranu rastlín.
- Smernica 1999/45/ES Európskeho parlamentu a Rady z 31. mája 1999 o aproximácii zákonov, iných právnych predpisov a správnych opatrení členských štátov o klasifikácii, balení a označovaní nebezpečných prípravkov.
- Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva.
- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu, ktorou sa mení a dopĺňa smernica 2004/35/ES.
- Smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006, o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality.
- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2008/105/ES zo 16. decembra 2008 o environmentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky, o zmene a doplnení a následnom zrušení smerníc Rady

- 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a o zmene a doplnení smernice Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES.
- Smernica 2009/90/ES, ktorou sa v súlade so smernicou 2000/60/ES ustanovujú technické špecifikácie pre chemickú analýzu a sledovanie stavu vôd.
- Smernica Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 1/2015 - 7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.
- STN 72 1001:2010 Klasifikácia zemín a skalných hornín.
- STN 83 8303 "Skúšanie nebezpečných vlastností odpadov – EKOTOXICITA".
- STN EN 12670 Prírodný kameň terminológia.
- STN EN 1744-1:2010 Skúšky na stanovenie chemických vlastností kameniva. Časť 1: Chemická analýza (72 1189).
- STN EN 1997-2 Navrhovanie geotechnických konštrukcií. Časť 2. Prieskum a skúšanie horninového prostredia.
- STN EN ISO 14 688-1 Geotechnický prieskum a skúšanie. Identifikácia a klasifikácia zemín. Časť 1: Identifikácia a opis.
- STN EN ISO 14 688-2 Geotechnický prieskum a skúšky. Pomenovanie a klasifikácia zemín. Časť 2: Princípy klasifikácie.
- STN EN ISO 14 689-1 Geotechnický prieskum a skúšky. Časť 1: Pomenovanie a opis skalných hornín. Časť 1: Pomenovanie a opis.
- STN ISO 4360: 2010 (75 1115) Hydrometria. Meranie prietoku v otvorených korytách s použitím priepadov s trojuholníkovým profilom.
- STN EN ISO 5667-1: 2007 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1: Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek.
- STN EN ISO 5667-3: 2005 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 3: Pokyny na konzerváciu vzoriek vody a manipuláciu s nimi.
- STN ISO 5667-4: 1999 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 4: Pokyny na odber vzoriek z vodných nádrží.
- STN ISO 5667-6: 2007 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 6: Pokyny na odber vzoriek z riek a potokov.
- STN ISO 5667-11: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 11: Pokyny na odber vzoriek podzemných vôd (04.1999).
- STN ISO 5667-12: 2001 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 12: Pokyny na odber vzoriek dnových sedimentov.
- STN ISO 5667-14: 2000 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 14: Pokyny na zabezpečenie kvality pri odbere environmentálnych vzoriek vody a manipulácii s nimi.
- STN ISO 5667-15: 2002 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 15: Pokyny na konzerváciu vzoriek kalov a sedimentov a manipuláciu s nimi.
- US EPA, 1991: Handbook of suggested Practices for the design and installation of groundwater monitoring wells.
- US EPA, 1999: Use of monitored natural attenuation at superfund. RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive No. 9200.47-17P.
- US EPA, 2002: Guidance for Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection (EPA QA/G-5S). EPA/240/R-02/005, December 2002, 166 p.
- Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z. a v znení neskorších predpisov, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov
- Vyhláška MŽP SR č. 51/2008 Z. z. ktorou sa vykonáva geologický zákon v znení neskorších predpisov.
- Vyhláška č. 340/2010 Z. z. Ministerstva pôdohospodárstva, životného prostredia a regionálneho rozvoja Slovenskej republiky, ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 51/2008 Z. z., ktorou sa vykonáva geologický zákon
- Zákon NR SR č. 17/1992 Zb. o životnom prostredí v znení neskorších predpisov.
- Zákon NR SR č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov.
- Zákon NR SR č. 364/2004 Z. z. o vodách v znení neskorších predpisov.
- Zákon č. 220/2004 Z. z. (o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- Zákon č. 359/2007 Z. z. o prevencii a náprave environmentálnych škôd a o doplnení a o zmene niektorých zákonov, z ktorého vyplývajú preventívne opatrenia pred znečistením podzemných vôd pre prevádzkovateľov.
- Zákon č. 384/2009 Z. z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon) v znení

neskorších predpisov a ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení zákona č. 515/2008 Z. z.

Zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Zákon č. 569/2007 Z. z. z 25. októbra 2007 o geologických prácach (geologický zákon).

Zákon č. 409 z 21. októbra 2011 o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej

záťaže a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Zákon č. 255/2011 z 12. júla 2011, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov

Zákon č. 311/2013 Z. z. z 11. septembra 2013, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) v znení neskorších predpisov a ktorým sa menia a dopĺňajú niektoré zákony.

INTERNETOVÉ ZDROJE

<http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/>
<http://epa.gov/riskassessment/basicinformation.htm#arisk>
<http://epa.gov/riskassessment/ecological-risk.htm>
<http://www.epa.gov/superfund/remedytech/tsp/download/reddehal.pdf>
<http://www.epa.gov/osw/nonhaz/industrial/special/mining/>
<http://www.epa.gov/risk/hazardous-identification.htm>
http://www.epa.gov/tio/download/citizens/a_citizens_guide_to_solidification_and_stabilization.pdf
<http://www.epa.gov/cleanups/basicinfo.html>
<http://www.gardguide.com/images/d/d5/SubaqueousTailingsDisposal.jpg>
<http://www.miningfacts.org/Environment/How-are-waste-materials-managed-at-mine-sites/>
<http://www.oilsandstoday.ca/topics/Tailings/Pages/default.aspx>
<http://www.tailings.info/basics/tailings.htm>
<http://enviroportal.sk/environmentalne-temy/environmentalne-zataze>
<http://enviroportal.sk/environmentalne-temy/environmentalne-zataze/slovensko-a-ez>
<http://www.ekomonitor.cz/publikace/clanky/prakticke-zkusenosti-s-rozdily-mezi-vysledky-pruzkumnych-praci-a-skutecnosti-zjistenou-na-lokalite-v>
<http://siteresources.worldbank.org/INTPOPS/214574-1115813449181/20486510/PersistentOrganicPollutantsAResourceGuide2001.pdf>
<http://www.naturvardsverket.se/en/In-English/Start/State-of-the-environment/Environmental-quality-criteria/Environmental-quality-criteria-for-contaminated-sites/>
<http://www.odpady-portal.sk/Dokument/100822/vlada-schvalila-zakon-o-environmentalnych-zataziach.aspx>
www.who.int/water_sanitation_health/resources/Organicpescont.pdf
<http://www.webelements.com/>
<http://www.chinamagnesiumcorporation.com/>
<http://www.listovehnojivaat.sk/>
<http://envirozataze.enviroportal.sk>
www.sazp.sk
www.geology.sk







SLOVENSKÁ
AGENTÚRA
ŽIVOTNÉHO
PROSTREDIA

ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE

Slovenská agentúra životného prostredia
Tajovského 28
975 90 Banská Bystrica

Tel.: + 421 48 43 74 165
e-mail: zuzana.duriancikova@sazp.sk
www.sazp.sk



9 788089 150342 1

ISBN 978-80-89503-42-1

Vydavateľ: Slovenská agentúra životného prostredia
Autori: Peter Šottník, Ľubomír Jurkovič, Edgar Hiller,
Jozef Kordík, Igor Slaninka
Poradie vydania: 1. vydanie
Dátum vydania: august 2015
Náklad: 200 ks
Foto: archív autorov
Tlač: POLYGRAF PLUS, s. r. o. Banská Bystrica