

# Kyslíkový režim vôd štrkovísk v okolí Bratislavy

Lucia Šulvová<sup>1</sup>, Zlatica Ženišová<sup>2</sup>, Alexandra Ďuričková<sup>2</sup> & Renáta Flaková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábřežie arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava; sulvova@vuvh.sk

<sup>2</sup>Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; zenisova@fns.uniba.sk

## AGEOS The oxygen regime of gravel pits water in the area of Bratislava

**Abstract:** The gravel pits in the area of Bratislava arised after the Second World War, because of use of large amounts of gravel for building purposes. Water in gravel pits originates in infiltrated Danube water, rainfall water and inflows from Malé Karpaty Mts. At present, gravel pits are used for recreational purposes, water sports and for fishing. The aim of the paper is to estimate and evaluate the oxygen regime of the gravel pits water in the area of Bratislava. Oxygen regime was evaluated using limits of Slovak Technical Standard STN 75 7221, Quality of water, Classification of surface waters. Chemical analyses of the period 2000 – 2005 were used as the input data

**Key words:** gravel pits, surface water, oxygen regime, water quality

### 1. ÚVOD

Štrkoviská v okolí Bratislavy vznikli ťažbou veľkého množstva štrkopieskového materiálu potrebného pre stavebné účely. Po vyťažení štrku vznikli jamy, ktoré sa postupne zaplňali podzemnou vodou, a keďže nevznikli žiadnymi geologicko-tektonickými procesmi, môžeme ich nazvať aj umelé jazerá. Štrkoviská sú typickými znakmi Bratislavy. Ich zdrojovou vodou je infiltrovaná voda z Dunaja a zrážkové vody, na ľavej strane Dunaja sa na dopĺňaní vôd podieľajú aj prítoky z Malých Karpát. Okrem ťažobných účelov sa využívajú aj na oddych, rybolov, vodné športy a na rekreačné účely.

Voda štrkovísk je pôvodom podzemná voda, jej hladina je otvorená a v priamom kontakte so vzduchom a tak nadobúda charakter povrchovej vody. Z týchto dôvodov je vhodné hodnotiť kyslíkový režim vôd štrkovísk podľa STN 75 7221. Kvalita vôd štrkovísk je ovplyvnená znečisteným ovzduším, netesnosťami z mestských kanalizácií, odpadmi z priemyslu a z poľnohospodárstva a prienikom nebezpečných látok do podzemných a povrchových vôd z iných druhov odpadov.

Katedra hydrogeológie na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave (PriF UK) sa chemickému zloženiu a kvalite vôd štrkovísk venuje od roku 1976 (Hyánková et al., 1995, Hyánková et al., 1997, Flaková et al., 1999, Ženišová et al., 2000, Ženišová et al., 2005, Seman et al., 2007, Šulvová, 2007). Štrkoviská je možné podľa polohy voči Dunaju rozdeliť do 2 skupín (Obr. 1). Na jeho pravej strane sa nachádzajú štrkoviská Čunovo, Rusovce a Veľký Draždiak, na ľavej strane Dunaja leží Štrkovec, Kuchajda, Zlaté Piesky a Vajnory.

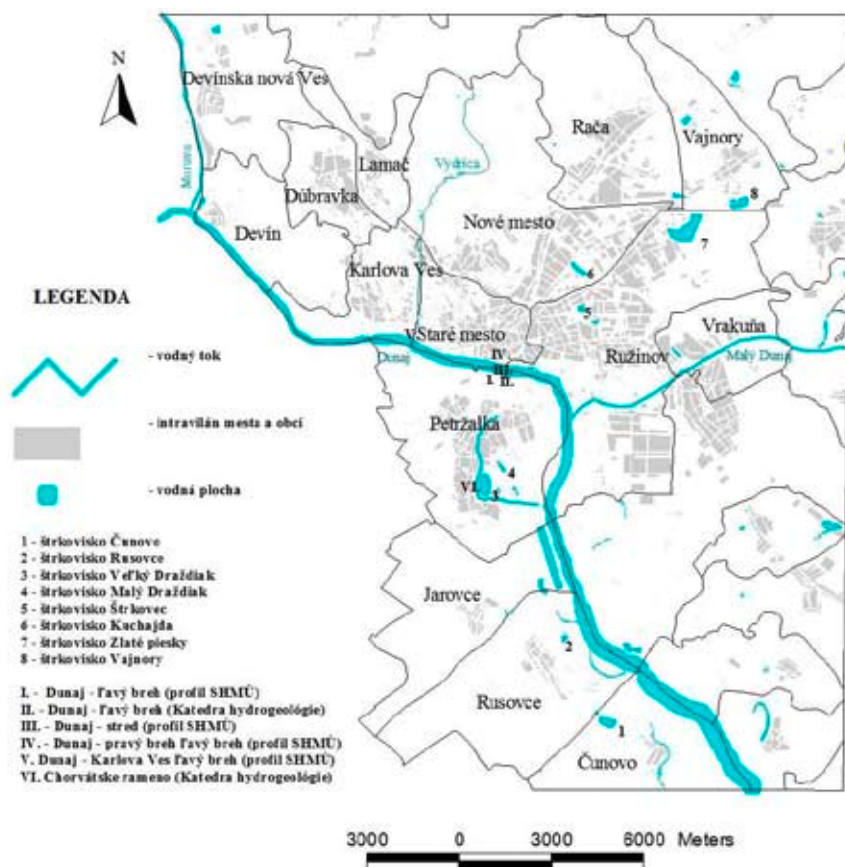
Cieľom príspevku je zhodnotiť kyslíkový režim vôd štrkovísk v oblasti Bratislavy. Zdrojom podkladových dát bola databáza Katedry hydrogeológie PriF UK, ktorá obsahuje mesačné merania vybraných parametrov kyslíkového režimu za obdobie rokov 2000 až 2005. Terénne merania a chemické analýzy vôd boli urobené vo vode všetkých 8 štrkovísk a v povrchovej vode Dunaja a Chorvátskeho ramena. Databáza obsahuje údaje

o teplote vody, teplote vzduchu, elektrickej vodivosti (EC), pH, rozpustenom kyslíku, kyslíkovom nasýtení, oxidačno-redukčnom potenciáli (Eh), biochemickej spotrebe kyslíka (BSK<sub>5</sub>) a chemickej spotrebe kyslíka (ChSK<sub>Mn</sub> a ChSK<sub>Cr</sub>). Vyhodnotením boli aj údaje z monitoringu kvality povrchových vôd SHMÚ, ktoré obsahovali merania nasledovných profilov na rieke Dunaj, a to Dunaj – Karlova Ves, Dunaj – ľavý breh, Dunaj – stred, Dunaj – pravý breh a priesakový kanál Čunovo.

### 2. CHARAKTERISTIKA FAKTOROV OVPLYVŇUJÚCICH KYSLÍKOVÝ REŽIM POVRCHOVÝCH VÔD

Kyslíkový režim povrchových vôd je veľmi dôležitý, pretože ovplyvňuje presun znečistenia v prostredí, degradáciu organických zlúčenín, uvoľňovanie kovov z vôd a zo sedimentov a samozrejme prítomnosť života vo vode. Kyslíkový režim má v infiltrujúcej vode výnimočné postavenie, pretože súvisí s najčastejším, aj keď zďaleka nie najzávažnejším problémom kvality vôd riečnych náplavov, zvýšenými obsahmi železa a mangánu.

Nerozpustné zlúčeniny železa a mangánu sú viac alebo menej zastúpené v riečnych sedimentoch. Mobilitu týchto prvkov a ich prechod do vody podmieňuje stupeň kyslíkového nasýtenia vody. V prípade absencie alebo nízkeho obsahu kyslíka vo vode sa nerozpustné vyššie oxidačné formy (Fe<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup>) redukujú na nižšie oxidačné, vo vode rozpustné formy (Fe<sup>2+</sup> a Mn<sup>2+</sup>). Pri infiltrácii povrchovej vody je dôležité, aby bol čo najväčší pomer O<sub>2</sub>/BSK<sub>5</sub> v povrchovej vode, pretože najväčšia časť rozpusteného kyslíka sa počas infiltrácie spotrebuje na oxidáciu biologicky rozložiteľných organických látok. Pomer O<sub>2</sub>/BSK<sub>5</sub> by mal byť v rozsahu hodnôt 3 až 5 (Hyánková & Ženišová, 1988, Hyánková et al., 1991, Hyánková & Ženišová, 1991). Nižšie hodnoty O<sub>2</sub>/BSK<sub>5</sub> v infiltrujúcej vode môžu zapríčiniť problémy so železom, mangánom a prípadne aj s inými zložkami. Okrem toho anaeróbne prostredie ovplyvňuje kvali-



Obr. 1. Lokálna mapa monitorovacích miest (Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave).

Fig. 1. Locality map of the monitoring site (Department of Hydrogeology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava).

tu vody aj v iných ukazovateľoch, napr. v prostredí bez kyslíka sú vhodnejšie podmienky pre výskyt nežiaducich patogénnych organizmov.

Obsah kyslíka a hodnota  $BSK_5$  v povrchovej vode závisí od charakteru toku, podmienok pre aeráciu kyslíkom, druhu, stupňa znečistenia a množstva do toku vypúšťaných odpadových vôd. Na kyslíkové nasýtenie negatívne pôsobia nevhodné zásahy do režimu toku (neodborné úpravy koryta, prehradenie toku, protierozné opatrenia), ale aj znečistenie vody látkami, ktoré tvoria na jej hladine povlak a všetky druhy znečistenia odoberajúce vode kyslík. Na obsah kyslíka pôsobí tiež negatívne bentálny rozklad dnových sedimentov (Hyánková & Ženišová, 1991).

Kyslíkové nasýtenie povrchovej vody vykazuje denné a sezónne kolísania. V noci a v zimných mesiacoch je obsah kyslíka nižší ako cez deň a v letných mesiacoch. V jarných až letných mesiacoch je možné pozorovať aj kyslíkové presýtenie, čo je prechodný a nežiaduci jav, ktorý súvisí s eutrofizáciou vody a prebujnením vodnej flóry. Po jej odumretí a rozklade sa obsah kyslíka naopak veľmi zníži (Ženišová, 1999, Lerman et al., 1995).

Zlepšenie kyslíkového režimu povrchovej vody je možné dosiahnuť zlepšením podmienok pre aeráciu vody kyslíkom, dôslednejším čistením odpadových vôd a správnym miestom ich zaústenia do toku, ako aj ďalšími opatreniami, napr. úpravou terénu a pod.

Na ovplyvnení kvalitatívnych vlastností povrchových vôd sa výraznou mierou podieľa aj ovzdušie (Lerman et al., 1995). V záujmovej oblasti sa na znečisťovaní ovzdušia, teda aj zrážok, po-

diela najmä priemysel, doprava a činnosti spojené so samotným chodom mesta.

Chemické priemyselné továrne, ktoré fungujú v centre mesta viac ako 100 rokov, sú najväčším zdrojom síranov. Samozrejme, spaľovanie fosílnych palív má tiež svoj podiel na síranovom znečistení. Zdroje chloridového znečistenia nie je možné tak jednoducho identifikovať. Posypy ciest počas zimného obdobia ovplyvňujú koncentráciu chloridov aj v štrkoviskách, tiež sú možné úniky z kanalizačných systémov, odpadových vôd z priemyselnej výroby. V oblasti štrkoviska Vajnory sa na znečistení vôd podieľa aj osídlenie, blízkosť dôležitej dopravnej komunikácie a záhradkárstvo.

Voda v štrkovisku Štrkovec obsahuje pomerne vysoké koncentrácie dusičnanov, ktoré sú podmienené sezónnymi zmenami a aj ako výsledok aktivity vodných rastlín. Toto štrkovisko je útočiskom veľkého množstva vodných vtákov a jeho eutrofizácia je veľmi silná. Vysoké obsahy dusičnanov sú sprevádzané vysokými obsahmi draslíka a  $ChSK_{Mn}$  (Ženišová et al., 2005). Vo vode štrkoviska Vajnory má obsah dusičnanov výrazne narastajúcu tendenciu, čo môže súvisieť s blízkosťou poľnohospodársky využívaných plôch, zatiaľ čo vo vode štrkoviska Kuchajda, ktoré je v letných mesiacoch využívané aj ako kúpalisko, je obsah dusičnanov nižší. Narastajúci obsah dusičnanov vo vode niektorých štrkovísk môže byť prejavom znečistenia atmosféry (spaľovanie vysoko teplotných palív a olejov, narastajúca intenzita dopravy, a s tým spojený nárast znečistenia  $NO_x$ ).

Obsahy stopových prvkov na pozorovaných štrkoviskách tiež indikujú antropogénne znečistenie. Nebezpečná je pritom-

nosť ortuti, vanádu a zinku. Obsahy vanádu dosahujú skoro vo všetkých štrkoviskách koncentrácie presahujúce  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  poukazujúce na znečistenie vôd. Zinok je typickou znečisťujúcou látkou mestských oblastí. Koncentrácie presahujúce  $15 \mu\text{g.l}^{-1}$  boli zistené v štrkoviskách Čunovo, Štrkovec, Kuchajda. (Hyánková et al., 1997, Flaková et al., 1999, Ženišová et al., 2005).

### 3. PARAMETRE KYSLÍKOVÉHO REŽIMU POVRCHOVÝCH VŮD

Medzi parametre kyslíkového režimu patrí rozpustený kyslík vyjadrený v  $\text{mg.l}^{-1}$ , kyslíkové nasýtenie, ktoré predstavuje percentuálne vyjadrenie koncentrácie kyslíka vo vode vo vzťahu k jeho rovnovážnej koncentrácii za daných podmienok, ďalej chemická spotreba kyslíka vyjadrujúca nepriamy údaj o obsahu organických látok vo vode bez ohľadu na ich biologickú rozložiteľnosť alebo rezistentnosť (Pitter, 1999). Ďalšími parametrami kyslíkového režimu sú biochemická spotreba kyslíka, predstavujúca množstvo kyslíka spotrebovaného mikroorganizmami pri biochemickej oxidácii organických látok v aeróbných podmienkach a bez súčasnosti fotosyntetizujúcich mikroorganizmov, celkový organický uhlík – uhlík prítomný vo všetkých organických zlúčeninách, ktoré sa nachádzajú vo vode, a sulfán a sulfidy.

#### Kyslík

Kyslík sa do vody dostáva predovšetkým difúziou z atmosféry, v menšej miere pri fotosyntetickej asimilácii vodných rastlín a rias vo vegetačnom období. Rozpustnosť kyslíka vo vode závisí od teploty a tlaku, v menšej miere aj od obsahu solí vo vode. Kyslíkové pomery sa okrem koncentrácie rozpusteného kyslíka vyjadrujú aj percentom nasýtenia. Pokiaľ voda nie je nasýtená kyslíkom, toto nenasýtenie je možné vyjadriť kyslíkovým deficitom (D), vyjadreným v  $\text{mg.l}^{-1}$  (Pitter, 1999). Kyslík sa vode spotrebuje pri biologickej oxidácii organických látok, disimilácii zelených organizmov, nitrifikačných procesoch, tiež pri oxidácii železa, mangánu a sulfidov.

Prítomnosť či neprítomnosť kyslíka indikuje stav kvality vôd a rozhoduje o tom, či budú vo vode prebiehať aeróbné procesy alebo anaeróbné procesy, ktoré sú v prírodných vodách nežiadúce. Kyslík je nevyhnutný pre samočistenie povrchových vôd. Ak je kyslík z vody vyčerpaný, prostredie sa stáva anoxickým a kyslík začínajú mikroorganizmy pre biochemickú oxidáciu získavať najprv redukciou niektorých anorganických látok (dusičnanov) a po vyčerpaní týchto zdrojov redukciou síranov na senzorycky závadný a toxický sulfán a redukciou organických látok na metán. Kyslík je rovnako nevyhnutný pre život rýb (Pitter, 1999). Oxidačno – redukčné procesy prebiehajú v závislosti od oxidačno – redukčných podmienok systému. Redukčné reakcie začínajú redukciou obsahu  $\text{O}_2$ , redukciou  $\text{NO}_3^-$  a redukciou Mn-oxidov pri vyšších hodnotách pe a pokračujú redukciou oxidov Fe, redukciou síranov a metanogenezou pri nižších hodnotách pe. Oxidačné reakcie začínajú rovnakým spôsobom, oxidáciou organických látok, ktoré majú najnižšie pe. Redukčné reakcie budú pokračovať s oxidačnými reakciami s nižším pe. Napr. redukcia síranov môže byť spojená s oxidáciou organických látok, ale nie s oxidáciou  $\text{Fe}^{2+}$  (Appelo & Postma, 2005, Stumm &

Morgan, 1981). Z uvedených dôvodov je koncentrácia rozpusteného kyslíka dôležitým indikátorom čistoty povrchových vôd. Jedným z prvých príznakov organického znečistenia povrchových vôd je pokles koncentrácie kyslíka v mieste pod zdrojom znečistenia.

Koncentrácia kyslíka vo vode je jedným z dôležitých ukazovateľov, podľa ktorých sa povrchové vody zaraďujú do tried kvality. Podľa STN 75 7221 Kvalita vody sa povrchové vody podľa kvality vody zaraďujú do 5. tried (Tab. 1). Obsah kyslíka vo vode je dôležitý tiež z hľadiska hodnotenia agresivity vody voči kovom (kyslíková korózia) a je jedným z ukazovateľov, podľa ktorých sa posudzuje prevádzka biologických čistiarní odpadových vôd. Z hygienického hľadiska kyslík nepriamo ovplyvňuje chuťové vlastnosti vody. Pre pitnú vodu by mal byť obsah kyslíka čo najbližšie k hodnote nasýtenia, pričom sa uvádza odporúčaná hodnota nasýtenia nad 50 % (Pitter, 1999).

#### Chemická spotreba kyslíka (ChSK)

Chemická spotreba kyslíka (ChSK) je nepriamy údaj o obsahu organických látok vo vode bez ohľadu na ich biologickú rozložiteľnosť alebo rezistentnosť. Vyjadruje množstvo oxidačného činidla potrebného na oxidáciu prítomných organických látok za určitých podmienok (Pitter, 1999). Výsledky sa prepočítavajú na kyslíkové ekvivalenty a udávajú sa v  $\text{mg.l}^{-1}$ . Ako oxidačné činidlo sa v súčasnej dobe používa zásadne dichróman draselný, len výnimočne manganistan draselný. Druh použitého oxidačného činidla sa udáva obvykle symbolom pri skratke ChSK ( $\text{ChSK}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{ChSK}_{\text{Mn}}$ ). Číselný údaj ChSK bez indexu znamená obvykle hodnotu  $\text{ChSK}_{\text{Cr}}$ . Organické látky môžu byť za daných podmienok oxidované do rôznych stupňov. Stupeň a rýchlosť oxidácie závisí od štruktúry organickej látky a od použitej metódy stanovenia ChSK. Stupeň chemickej oxidácie sa porovnáva s teoretickou spotrebou kyslíka (TSK), ktorá sa udáva v gramoch (móloch) kyslíka potrebného pre úplnú oxidáciu 1 g (mólu) organickej látky podľa stechiometrie až na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Stupeň oxidácie sa vyjadruje v %.

Špecifickú TSK ( $\text{TSK}_{\text{sp}}$ ) je možné vypočítať nielen u chemických individuí, ale aj u zmesí organických látok so známym priemerným elementárnym zložením. Experimentálne môžeme tiež stanoviť špecifickú ChSK ( $\text{ChSK}_{\text{sp}}$ ) individuí a zmesí látok a vyjadriť ju v rovnakých jednotkách ( $\text{g.g}^{-1}$ ,  $\text{g.mol}^{-1}$ ). Pomer špecifických hodnôt ChSK a TSK ukazuje stupeň oxidácie danej organickej látky. Hodnoty špecifickej TSK, resp. ChSK možno napr. použiť pri odhade znečistenia odpadových vôd so známym zložením (Pitter, 1999).

Chemická spotreba kyslíka manganistanom draselným ( $\text{ChSK}_{\text{Mn}}$ ) bola prvou metódou pre sumárne stanovenie organických látok vo vodách, ktorá sa používa dodnes, a to pri analýze pitných, podzemných a povrchových vôd. Zásadne sa nepoužíva pri analýze odpadových vôd (Pitter, 1999). Pri stanovení  $\text{ChSK}_{\text{Mn}}$  sa koncentrácia organických látok vo vode posudzuje podľa množstva oxidačného činidla (manganistanu draselného), ktoré sa spotrebuje na ich oxidáciu. Jednotkou je  $\text{mg.l}^{-1}$  (mg kyslíka na 1 l vody).

Chemická spotreba kyslíka dichromanom draselným ( $\text{ChSK}_{\text{Cr}}$ ) sa používa pri analýze odpadových vôd. Princíp stanovenia  $\text{ChSK}_{\text{Cr}}$  spočíva v oxidácii organických látok dichrómanom draselným

Tab. 1. Kyslíkový režim podľa STN 75 7221.

Tab. 1. Oxygen regime according to Slovak Technical Standards STN 75 7221.

Poradie	Ukazovateľ	Jednotka	Trieda				
			I.	II.	III.	IV.	V.
1	O <sub>2</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	> 7	> 6	> 5	> 3	< 3
2	O <sub>2</sub>	%	> 80	> 70	> 60	> 35	< 35
3	BSK <sub>5</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	< 3	< 5	< 10	< 15	> 15
4	ChSK <sub>Mn</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	< 5	< 10	< 15	< 25	> 25
5	ChSK <sub>Cr</sub>	mg.l <sup>-1</sup>	< 15	< 25	< 35	< 55	> 55
6	TOC	mg.l <sup>-1</sup>	< 5	< 8	< 11	< 17	> 17
7	S <sup>2-</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	< 0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,15	> 0,15

v prostredí 50 % kyseliny sírovej pri teplote 150 °C po dobu 2 hodín za katalytického pôsobenia síranu strieborného. Nezreagovaný dichróman sa stanovuje buď titráciou síranom diamónno-železnatým na indikátor feroin, alebo spektrofotometricky. Hodnota ChSK<sub>Cr</sub> je obvykle dvakrát až trikrát väčšia než hodnota ChSK<sub>Mn</sub> a často je tento pomer aj väčší než tri.

### Organický uhlík a jeho vzťah k TSK (ChSK)

Všetky organické látky prítomné vo vodách je možné určiť nepriamym stanovením organického uhlíka (TOC). Metódy sú založené na oxidácii organických látok na oxid uhličitý. To je možné dosiahnuť buď termickou oxidáciou (pri teplotách 900 °C až 1000 °C za prítomnosti katalyzátora) alebo oxidáciou mokrou cestou. Pri termickom spôsobe sa oxidujú všetky organické látky, čo je jednou z výhod stanovenia TOC oproti stanoveniu ChSK. Ďalšou výhodou je, že stanovenie je pomerne rýchle, pri analýze sa nepoužívajú žiadne drahé a toxické chemikálie a medza stanoviteľnosti je menšia ako medza stanoviteľnosti ChSK. Nevýhodou sú veľké investičné náklady a tiež fakt, že hodnoty TOC nie je možné jednoduchým spôsobom prepočítať na kyslíkové ekvivalenty a nie sú porovnateľné s hodnotami BSK<sub>5</sub>. Výsledky sa vyjadrujú v miligramoch C na 1 l vody. Bežne možno stanoviť koncentráciu uhlíka v jednotkách mg.l<sup>-1</sup> a niektorými typmi analyzátoru aj koncentráciu menšiu ako 1 mg.l<sup>-1</sup> (Pitter, 1999).

V STN 75 7221 je parameter TOC zaradený medzi ukazovatele kyslíkového režimu s hodnotou pod 5 mg.l<sup>-1</sup> pre I. triedu kvality a hodnotou nad 17 mg.l<sup>-1</sup> pre V. triedu kvality (Tab. 1). Stanovenie organického uhlíka je nezastupiteľné pri posudzovaní biologickej rozložiteľnosti organických látok.

### Biochemická spotreba kyslíka (BSK)

Pri čistení odpadových vôd sa využívajú aeróbne biologické procesy, ktoré prebiehajú aj pri samočistení v prírodných vo-

dách. Organotrofné baktérie využívajú organické látky podľa ich zloženia ako zdroj energie a živín. Časť organických látok je biochemicky oxidovaná až na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Energia získaná týmito oxidačnými pochodmi sa využije k syntéze novej biomasy zo zvyšnej časti organických látok.

Biochemická spotreba kyslíka (BSK) je definovaná ako hmotnostná koncentrácia rozpusteného kyslíka za stanovených podmienok a v oxickom prostredí biochemickou oxidáciou organických látok vo vode. Vyjadruje sa v mg.l<sup>-1</sup>. Hodnota BSK závisí na dobe inkubácie, najčastejšie sa stanovuje po 5 dňoch (BSK<sub>5</sub>). BSK sa používa ako miera koncentrácie biologicky rozložiteľných organických látok (Pitter, 1999).

Pri chemických individuách sa stanovuje špecifická BSK, vyjadrovaná v gramoch kyslíka na 1 gram zlúčeniny (g.g<sup>-1</sup>), podobne ako pri špecifickej TSK, resp. ChSK. Stanovenie BSK je bežnou súčasťou chemického rozboru povrchových a odpadových vôd a je jedným zo základných parametrov pri posudzovaní účinnosti biologického čistenia odpadových vôd a pri hodnotení biologickej rozložiteľnosti organických látok.

### Vzťahy medzi BSK, ChSK a TOC a interpretácia výsledkov

Špecifické hodnoty TSK, resp. ChSK a BSK<sub>5</sub> organických látok slúžia k odhadu organického znečistenia priemyselných odpadových vôd z pripravovaných výrob, u ktorých je podľa technologického zamerania aspoň približne známe ich zloženie.

ChSK, resp. TOC vystihuje znečistenie vody organickými látkami bez zreteľa na to, či sú látky biologicky rozložiteľné alebo nie. Množstvo biologicky rozložiteľných látok za aeróbných podmienok sa zisťuje stanovením BSK. Pri správne vykonaných analýzach musí platiť vzťah: TSK ≥ ChSK ≥ BSK<sub>5</sub> ≥ BSK<sub>5</sub>. TSK a ChSK musia byť vždy väčšie ako BSK<sub>5</sub>, pretože biochemicky nemožno oxidovať všetku biomasu až na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Pokiaľ tento vzťah nie je splnený, došlo k chybe pri rozbere, alebo nebola

inhibovaná nitrifikácia pri stanovovaní BSK, alebo išlo o látku ťažko chemicky oxidovateľnú za podmienok stanovenia ChSK.

Pomerné zastúpenie biologicky rozložiteľných látok vo vode je možné odhadnúť z pomeru  $BSK_5$  ku ChSK. Čím je hodnota tohto podielu väčšia, tým viac biologicky ľahko rozložiteľných látok voda obsahuje. Pri hodnotení tohto pomeru je dôležité prihliadať k všetkým faktorom, ktoré môžu mať vplyv na  $BSK_5$  (toxická, nitrifikácia). Z pomeru  $BSK_5$  : ChSK je možné tiež vyvodzovať predbežné závery o účinnosti biologického čistenia odpadových vôd. Pri odpadových vodách obsahujúcich ľahko biologicky rozložiteľné látky pomer  $BSK_5$  : ChSK je v rozmedzí od 0,5 až do 0,75, pri biologicky vyčistených odpadových vodách je tento pomer v rozmedzí 0,1 až 0,2 a pri čistých povrchových vodách je menší ako 0,1 (Pitter, 1999).

#### BSK vo vodách a požiadavky na kvalitu vody

Pri analýze pitných, úžitkových a podzemných vôd nemá význam stanoviť  $BSK_5$  vzhľadom na malé mikrobiálne oživenie týchto vôd. Okrem toho posúdenie biologicky rozložiteľného podielu prítomných organických látok je nevýznamné. V povrchových vodách dosahuje  $BSK_5$  hodnoty obvykle v jednotkách  $mg.l^{-1}$ . Iba v prípadoch väčšieho znečistenia je  $BSK_5$  vyššie ako  $10 mg.l^{-1}$ . Predpokladaná špecifická produkcia organického znečistenia je  $60 g BSK_5$  a  $120 g ChSK_{Cr}$  na 1 obyvateľa za 1 deň. Pochopiteľne, čím vyššia je spotreba vody, tým sú hodnoty  $BSK_5$  a ChSK menšie. Tomu zodpovedá pri spotrebe vody 150 l na 1 obyvateľa za 1 deň hodnota  $BSK_5$  v splaškových vodách asi  $400 mg.l^{-1}$  a hodnota ChSK asi  $800 mg.l^{-1}$ . Niektoré priemyselné odpadové vody môžu byť podstatne viac znečistené organickými ľahko rozložiteľnými látkami (napr. z potravinárskeho priemyslu) a vykazujú hodnoty  $BSK_5$  aj v tisícoch  $mg.l^{-1}$ .

Podľa Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu povrchovej vody, je odporúčaná hodnota pre  $BSK_5$   $7 mg.l^{-1}$ . Napriek všetkým nedostatkom patrí BSK medzi základné ukazovatele kvality povrchových a odpadových vôd. Nie je zatiaľ nahraditeľná iným stanovením, ktoré by kvantitatívne vystihovalo množstvo kyslíka spotrebovaného pri biologickom rozklade organických látok za aeróbných podmienok. Je jedným z najdôležitejších parametrov pri biologickom čistení odpadových vôd (Pitter, 1999).

#### Sulfán a jeho iónové formy

Sulfán a jeho iónové formy vznikajú predovšetkým biologickou redukciovou síranov. Ďalej sa tvoria pri anaeróbnom biologickom rozklade organických sírnych látok obsahujúcich skupiny –SH a –S–S–. Antropogénnym zdrojom sú niektoré priemyselné odpadové vody, napr. z tepelného spracovania uhlia, z farbiarní, z výroby sulfátovej celulózy, z petrochemického priemyslu atď. Sulfán a jeho iónové formy sú za oxidačných podmienok vo vodách nestabilné, pretože sa môžu biochemicky alebo chemicky oxidovať až na sírany. Vo vodách sú stabilné len v anaeróbnom prostredí, a sú preto dôkazom redukčných pochodov, ktoré buď prebiehali, alebo ešte prebiehajú v prostredí. Sulfán pôsobí toxicky predovšetkým pri inhalácii. V pitnej vode sa pripúšťa pri nedisociovanom sulfáne (voľnom sulfáne) medzná hodnota  $0,01 mg.l^{-1}$ , čo sa týka aj kojeneckej vody a minerálnej vody plnenej do spotrebiteľského obalu. Sulfán je pre ryby a ostatné

vodné organizmy silne jedovatý. Letálne koncentrácie pre ryby sa pohybujú od desiatín až do jednotiek  $mg.l^{-1}$ .

#### 4. VYHODNOTENIE KYSLÍKOVÉHO REŽIMU VODY DUNAJA

Na znečistení toku Dunaja sa podieľajú priemyselné a odpadové vody z bodových zdrojov znečistenia a plošné zdroje, najmä z poľnohospodárskej činnosti. Dunaj je ovplyvňovaný aj znečisťovaním, ktorým sú zatažené aj jeho prítoky. V oblasti Bratislavy sú to predovšetkým komunálne odpadové vody z ČOV Petržalka, z priemyselných zdrojov odpadové vody zo Slovnaftu a Istrochemu Bratislava. Nezanedbateľným zdrojom znečistenia je aj lodná doprava.

Údaje o kvalite vody Dunaja boli získané z SHMÚ. Databáza obsahuje mesačné merania za sledované obdobie rokov, ktoré sú zaradené do dvojročí. Do monitorovacej siete SHMÚ sú zahrnuté profily: Dunaj – Karlova Ves, Dunaj – ľavý breh, Dunaj – stred, Dunaj – pravý breh a Priesakový kanál Čunovo (Obr. 1).

Podľa STN 75 7221 je možné všetky vybrané ukazovatele kyslíkového režimu na profiloch Dunaj – Karlova Ves, Dunaj – ľavý, pravý breh a stred zaradiť do II. triedy kvality vody (Tab. 2). Čo sa týka Priesakového kanála Čunovo, v rokoch 1999 – 2000 a 2000 – 2001 bola voda zatriedená do I. triedy kvality, v rokoch 2001 – 2002 a 2002 – 2003 boli ukazovatele kyslíkového režimu zaradené do III. triedy kvality a v rokoch 2003 – 2004 a 2004 – 2005 bola na základe celkového zhodnotenia kyslíkového režimu voda zaradená do II. triedy kvality.

#### 5. VYHODNOTENIE KYSLÍKOVÉHO REŽIMU VŮD ŠTRKOVÍSK

Kvalita vody štrkovísk bola hodnotená aj na základe údajov z Katedry hydrogeológie Prif UK, a to za roky 2000 až 2005, pričom v každom roku bol vykonaný rozdielny počet meraní. Kyslíkový režim vôd bol podobne ako pri Dunaji zaradený do tried kvality vody podľa STN 75 7221 (Tab. 3).

Kyslíkový režim štrkovísk Čunovo a Draždiak je v sledovanom období rovnaký, kvalita vody patrí do I. alebo II. triedy, líši sa iba v roku 2002, kedy bola voda Čunova zaradená do III. triedy kvality. Tieto štrkoviská sú najmenej postihnuté znečistením, pretože sa nachádzajú najbližšie k Dunaju.

Zo štrkovísk na ľavej strane Dunaja má najlepší kyslíkový režim voda štrkovísk Vajnory a Čunovo. Najhoršiu kvalitu vody v rámci kyslíkového režimu má voda štrkoviska Kuchajda, ktorá v rokoch 2002 a 2003 patrila do III. triedy kvality a v roku 2004 až do IV. triedy kvality. Najviac znečistené sú štrkoviská nachádzajúce sa v strede mestskej oblasti, ďalej od Dunaja.

Pre ukazovatele organických látok vo vode Dunaja a vo vode štrkovísk by mal v zmysle Pittera (1999) platiť vzťah:  $ChSK_{Cr} \geq ChSK_{Mn} \geq BSK_5$ . Vo vode Dunaja tento vzťah neplatí v rokoch 2003 a 2005, kedy je  $BSK_5$  väčšia ako  $ChSK_{Mn}$  a pri niektorých meraniach v týchto rokoch je dokonca  $ChSK_{Cr}$  menšia ako  $ChSK_{Cr}$  a  $BSK_5$  (Obr. 2). Vo vode štrkoviska Čunovo bolo zistené, že  $ChSK_{Cr}$  je väčšie ako  $ChSK_{Mn}$  a to je väčšie ako  $BSK_5$  (Obr. 3). Na rozdiel od štrkoviska Čunovo, pre štrkovisko

Tab. 2. Triedy kvality povrchových vôd kyslíkového režimu podľa STN 75 7221 na profiloch Dunaja za obdobie rokov 2000 – 2005.

Tab. 2. Surface water quality classes of oxygen regime according to Slovak Technical Standard 75 7221 in the Danube profiles for period of years 2000 – 2005.

	1999-2000	2000-2001	2001-2002	2002-2003	2003-2004	2004-2005
Dunaj – ľavý breh	II.	II.	II.	II.	II.	II.
Dunaj – stred	II.	II.	II.	II.	II.	II.
Dunaj – pravý breh	II.	II.	II.	II.	II.	II.
Priesakový kanál Čunovo	I.	I.	III.	III.	II.	II.

Tab. 3. Triedy kvality povrchových vôd podľa STN 75 7221 v štrkoviskách a povrchových tokoch za obdobie rokov 2000 – 2005.

Tab. 3. Surface water quality classes according to Slovak Technical Standard 75 7221 in the gravel pits and surface water for period of years 2000 – 2005.

	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Dunaj	I.	IV.	II.	II.	II.	II.
Čunovo	I.	II.	III.	I.	II.	I.
Rusovce	x	x	x	x	III.	II.
Draždiak	I.	II.	II.	I.	II.	I.
Chorvátske rameno	II.	I.	II.	I.	III.	II.
Štrkovec	II.	II.	II.	I.	II.	II.
Kuchajda	II.	II.	III.	III.	IV.	II.
Zlaté Piesky	I.	II.	II.	I.	III.	III.
Vajnory	I.	II.	III.	I.	II.	I.

Štrkovec tento vzťah v niektorých rokoch neplatí (Obr. 4). Pri niektorých stanoveniach v rokoch 2004 a 2005 je  $BSK_5$  vyššie ako  $ChSK_{Mn}$ .

Pomerné zastúpenie biologicky rozložiteľných látok vo vode sa odhaduje z pomeru  $BSK_5/ChSK_{Cr}$ . Čím je hodnota tohto pomeru väčšia, tým viac biologicky rozložiteľných látok voda obsahuje. Najväčšie hodnoty pomeru boli zistené vo vode štrkoviska Čunovo a Chorvátskeho ramena (Tab. 4). Na týchto lokalitách sú veľmi nízke hodnoty  $BSK_5$  a veľmi vysoké hodnoty  $ChSK_{Cr}$ . Čisté povrchové vody majú pomer  $BSK_5/ChSK_{Cr}$  menší ako 0,1. Priemerné hodnoty  $BSK_5/ChSK_{Cr}$  vo vode Dunaja z údajov z SHMÚ boli nižšie ako 0,2. U vôd štrkovísk priemerná hodnota tohto pomeru bola nižšia ako 0,25.

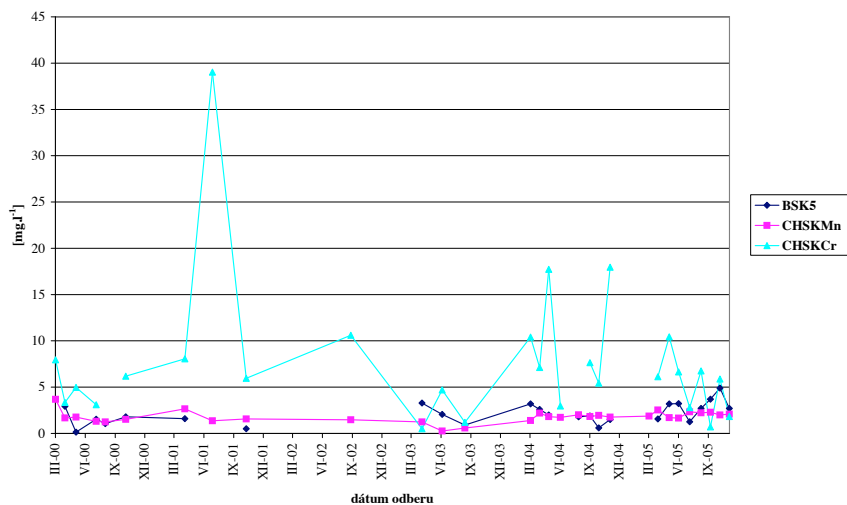
Hodnota  $ChSK_{Cr}$  je obvykle dvakrát až trikrát väčšia než hodnota  $ChSK_{Mn}$  a často je pomer  $ChSK_{Cr}/ChSK_{Mn}$  väčší ako tri (Pitter, 1999). Najnižšia priemerná hodnota pomeru  $ChSK_{Cr}/ChSK_{Mn}$  3,49 bola zistená vo vode v profile Dunaj – ľavý breh (Tab. 5), vo vode Chorvátskeho ramena je tento pomer takmer 2-krát väčší (7,9).

## 6. ZÁVER

Štrkoviská na území Bratislavy vznikli v období po druhej svetovej vojne vyťažením veľkého množstva štrkopieskového materiálu a sú neoddeliteľnou súčasťou mesta. Taktiež sú určitým indikátorom miery znečistenia hydrosféry v urbanizovanej oblasti.

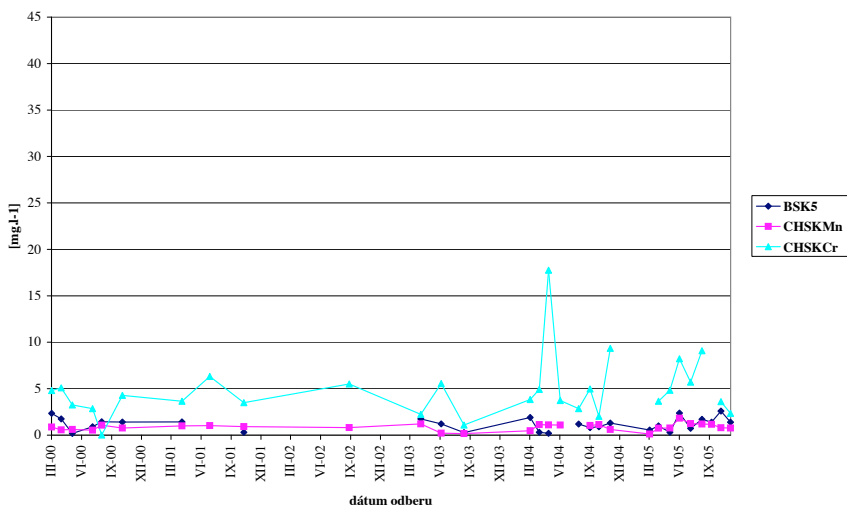
V zmysle STN 75 7221 boli hodnotené ukazovatele kyslíkového režimu a bolo zistené, že kvalita vody v sledovaných profiloch patrí z hľadiska ukazovateľov kyslíkového režimu do II. triedy. Kvalita vody priesakového kanála Čunovo bola zaradená do I. triedy kvality vody, v dvojročiach 2001 – 2002 a 2002 – 2003 do III. triedy a v dvojročiach 2003 – 2004 a 2004 – 2005 do II. triedy. Najhoršiu kvalitu vody v rámci hodnotenia kyslíkového režimu má štrkovisku Kuchajda, ktoré bolo v rokoch 2002 a 2003 zaradené do III. triedy a v roku 2004 až do IV. triedy kvality vody.

Na základe získaných údajov možno skonštatovať, že voda Dunaja má dobrú kvalitu a za hodnotené obdobie bola zaradená



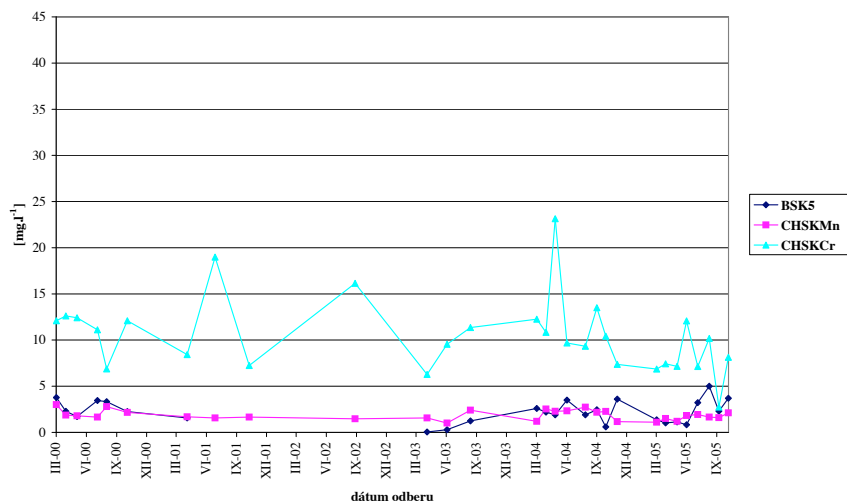
Obr. 2. Priebeh ukazovateľov kyslíkovo-režimu vo vode Dunaja za obdobie rokov 2000 – 2005 (Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave).

Fig. 2. Course of oxygen regime indicators in Danube water for period of years 2000 – 2005 (Department of Hydrogeology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava).



Obr. 3. Priebeh ukazovateľov kyslíkovo-režimu na štrkovisku Čunovo za obdobie rokov 2000-2005 (Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave).

Fig. 3. Course of oxygen regime indicators in Čunovo gravel pit for period of years 2000 – 2005 (Department of Hydrogeology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava).



Obr. 4. Priebeh ukazovateľov kyslíkovo-režimu na štrkovisku Štrkovec za obdobie rokov 2000-2005 (Katedra hydrogeológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave).

Fig. 4. Course of oxygen regime indicators in Štrkovec gravel pit for period of years 2000 – 2005 (Department of Hydrogeology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava).

Tab. 4. Pomer BSK<sub>s</sub>/ChSK<sub>Cr</sub> za obdobie rokov 2000 – 2005.Tab. 4. Rate of BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> for period of years 2000 – 2005.

	Pomer BSK <sub>s</sub> /ChSK <sub>Cr</sub>	Priemerná hodnota BSK <sub>s</sub> /ChSK <sub>Cr</sub>
Čunovo	0,01 – 103,57	4,43
Rusovce	0,02 – 0,67	0,22
Veľký Draždiak	0,00 – 0,38	0,14
Chorvátske rameno	0,08 – 66,67	4,77
Štrkovec	0,01 – 0,84	0,25
Kuchajda	0,01 – 0,71	0,14
Zlaté Piesky	0,02 – 0,35	0,15
Vajnory	0,03 – 0,38	0,19
Dunaj (Katedra hydrogeológie)	0,03 – 6,43	0,88
Dunaj – pravý breh	0,06 – 0,39	0,19
Dunaj – ľavý breh.	0,08 – 0,41	0,20

Tab. 5. Pomer ChSK<sub>Cr</sub>/ChSK<sub>Min</sub> za obdobie 2000 – 2005.Tab. 5. Rate of COD<sub>Cr</sub>/COD<sub>Min</sub> for period of years 2000 – 2005.

	Pomer ChSK <sub>Cr</sub> /ChSK <sub>Min</sub>	Priemerná hodnota ChSK <sub>Cr</sub> /ChSK <sub>Min</sub>
Čunovo	0,01 – 26,06	6,48
Rusovce	0,79 – 17,19	6,44
Veľký Draždiak	2,21 – 8,50	4,80
Chorvátske rameno	0,04 – 25,69	7,90
Štrkovec	1,71 – 12,10	5,91
Kuchajda	1,09 – 10,52	5,38
Zlaté Piesky	1,97 – 11,87	5,16
Vajnory	1,84 – 18,28	6,03
Dunaj (Katedra hydrogeológie)	0,31 – 28,70	5,07
Dunaj – pravý breh	2,62 – 11,94	3,53
Dunaj – ľavý breh.	2,38 – 11,00	3,49



medzi čisté vody. Podobne aj voda štrkovísk má dobrú kvalitu aj napriek tomu, že niektoré štrkoviská sa nachádzajú v mestskej aglomerácii a sú ovplyvnené priemyselnou činnosťou, dopravou a činnosťami spätými s chodom mesta.

V rámci hodnotenia kyslíkového režimu bola analyzovaná aj vhodnosť vody Dunaja pre infiltráciu, a to na základe pomeru obsahu kyslíka a BSK, ktorý by mal byť väčší ako 3. Vo vode Dunaja tento pomer klesol pod spomínanú hodnotu iba dvakrát, a to v auguste 2003, a v auguste 2004, z čoho vyplýva, že voda Dunaja je svojou kvalitou vyhovujúca pre brehovú infiltráciu.

**Podakovanie:** Táto práca bola finančne podporená grantom VEGA č. 1/10117/09 Ministerstva školstva SR.

## Literatúra

- Appelo C. A. & Postma D., 2005: Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition. A. A. Balkema Publishers, Amsterdam, 649 s.
- Flaková R., Roháčiková A. & Ženišová Z., 1999: Water quality in gravel pits in the Bratislava area. *Acta Geologica Universitatis Comenianae*, 54, 79-84.
- Hyánková K., Ženišová Z., 1988: Akosť vôd aluviálnych náplavov pri ich riadenom využívaní. In: Balco M. (Ed.): Procesy vzniku, ochrana a využiteľnosť zdrojov pitnej vody. SAV, Bratislava, 89-96.
- Hyánková K. & Ženišová Z., 1991: Kyslík v podzemných vodách aluviálnych náplavov. In: Melioris L. (Ed.): Hydrogeológia, výskum a prax. Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 75-90.
- Hyánková K., Némethy P. & Ženišová Z., 1991: Zmeny chemického zloženia povrchovej vody pri infiltrácii. *Vodohospodársky časopis*, 39, 3-4, 280-292.
- Hyánková K., Roháčiková A. & Ženišová Z., 1997: Antropogénne vplyvy na otvorené vodné plochy v oblasti Bratislavy. *Podzemná voda*, 3, 2, 90-100.
- Hyánková K., Ženišová Z. & Vojtková L., 1995: Contamination of the water and bottom sediment from gravel pits and pond in Bratislava area. *Podzemná voda*, 1, 2, 69-77.
- Lerman A., Imboden D. M. & Gat J. R., 1995: Physics and chemistry of lakes. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 334 s.
- Nariadenie vlády SR č. 296/2005 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd, 62 s.
- Pitter P., 1999: Hydrogeochemie, 2. vydání. VŠCHT, Praha, 568 s.
- Seman M., Flaková R., Drahovská H. & Ženišová Z., 2007: Enterokoky v hodnotení mikrobiálnej kontaminácie vôd Dunaja a štrkovísk v okolí Bratislavy. *Podzemná voda*, 13, 1, 100-106.
- STN 75 7221 Kvalita vody, Klasifikácia povrchových vôd, 1999. Slovenský ústav technickej normalizácie, Vydavateľstvo, Bratislava, 20 s.
- Stumm W. & Morgan J., 1981: Aquatic chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1022 s.
- Šulvová L., 2007: Kyslíkový režim vôd štrkovísk v oblasti Bratislavy. Diplomová práca, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 88 s.
- Ženišová Z., 1999: Vplyv povrchového toku na kvalitu podzemnej vody v aluviálnych náplavoch. Dizertačná práca, Manuskript, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 136 s.
- Ženišová Z., Flaková R. & Roháčiková A., 2000: Organické látky vo vodách štrkovísk Bratislavy. *Podzemná voda*, 6, 2, 185-191.
- Ženišová Z., Panák D., Flaková R. & Seman M., 2005: Hydrogeochemická a mikrobiologická charakteristika štrkovísk v oblasti Bratislavy. *Podzemná voda*, 11, 2, 178187.

**Summary:** The gravel pits in the area of Bratislava were created after the Second World War period by abstracting of a big amount of gravel materials, which were used for city building (constructions). Originated holes were naturally filled by groundwater and the artificial lakes – gravel pits were created.

The aim of the paper was to estimate the oxygen regime of the water in gravel pits in the area of Bratislava (Fig. 1).

Data were provided by the Department of Hydrogeology, and included data from all gravel pits for whole monitored period. Surface water quality data were also used, coming from the archive of SHMI (Slovak Hydrometeorological Institute). They consisted in monthly measurements from profiles Danube – Karlova Ves, Danube – left riverside, Danube – right riverside, Danube – center a Flow channel Čunovo.

Oxygen regime indicators were classified in accordance with the Slovak Technical Standard 75 7221 Quality of water, Classification of surface waters. The period 2000 – 2005 was evaluated (Tab. 1, 2, Fig. 2). Following results were obtained based on the processed data. All indicators of oxygen regime enabled to classify water in the profiles Danube – Karlova Ves, Danube left, right riverside and the center to the second class of water quality. Water in the Flow channel Čunovo was classified in the first (the best) class of water quality in years 1999 – 2000 and 2000 – 2001. In the years 2001 – 2002 and 2002 – 2003, indicators of oxygen regime showed the lower water quality belonging up to the third class of quality. As a result, the water of Čunovo channel was classified in the second class of quality.

Data on gravel pits water quality were provided by the Department of Hydrogeology. They contained measurements for the period 2000 – 2005, but with different sampling frequency in every year. The oxygen regime of gravel pits water was classified to the classes of water quality in accordance with the same Slovak Technical Standards STN 75 7221 as the surface water (Tab. 3, Fig. 3, 4).

The gravel pits according to their position to Danube River can be divided into 2 groups: Čunovo, Rusovce and Draždiak are situated on the right side of Danube River. The oxygen regime of Čunovo and Draždiak is in the same, second class of water quality in all monitored years, except of the year 2002, when the water of Čunovo is classified to the third class. These three gravel pits are situated near the Danube River and have the cleanest water among all monitored gravel pits.

Štrkovec, Kuchajda, Zlaté Piesky and Vajnory belong to the gravel pits, which are situated on the left side of Danube River. The best oxygen regime has the gravel pit Vajnory, with the same class of quality as the Čunovo gravel pit. The worst oxygen regime among all monitored gravel pits was estimated for gravel pit Kuchajda, which water was classified to the third class of quality in years 2002 and 2003, and in the fourth class of quality in the year 2004. The most polluted are gravel pits situated in the city center, far away from the Danube River. They have longer trajectories of infiltration and the transit area is more contaminated.

Suitability of Danube water for infiltration was evaluated by calculation of the ratio of oxygen to biochemical oxygen demand. When the resulting ratio is bigger than 3, infiltrated water is of a good quality from the point of view of oxygen parameters. This ratio was worse only two times, in August 2003 and 2004, which means, that the Danube River water is suitable for natural infiltration because of its quality.

The oxygen regime is important, because it represents the main group of indicators, which show the quality of water. The rate of  $BOD_5/COD_{Cr}$  and  $COD_{Cr}/COD_{Mn}$  for period of years 2000 – 2005 was evaluated (Tab 4, 5), too.

Based on obtained data, it can be said, that the Danube River water has a good quality and it was classified as clean water during the whole monitored period. Similarly, the gravel pits water has a good quality except of some gravel pits situated in urban areas being influenced by industry and transport.