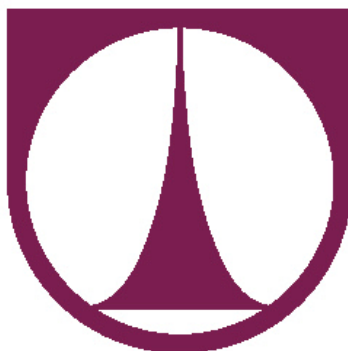


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



**Výzkum kombinované biologicko-chemické metody sanace
podzemních vod znečištěných chromem**

Autoreferát k dizertační práci

Liberec 2015

RNDr. Jan Němeček

Dizertační práce:

**Výzkum kombinované biologicko-chemické metody sanace
podzemních vod znečištěných chrómem**

Autor: RNDr. Jan Němeček (nemecek@enacon.cz)

Školitel: Prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc. (miroslav.cernik@tul.cz)

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V055 Aplikované vědy v inženýrství

Adresa:

Technická univerzita v Liberci

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studentská 2

416 17 Liberec

© Jan Němeček, 2015

Abstrakt

Dizertační práce se zabývá výzkumem a ověřením použitelnosti kombinace dvou procesů – abiotické redukce nanoželezem (nZVI) a biotické redukce podpořené aplikací organického substrátu, k sanaci podzemních vod znečištěných šestimocným chromem Cr(VI). V rámci dizertační práce byly v laboratorním měřítku testovány alternativní organické substráty, stanoveno optimálního dávkování vybraného substrátu a zhodnocena stabilita redukovaného chromu. Kolonovými zkouškami byla odzkoušena kombinace obou metod a poté ověřena kombinovaná metoda v reálných podmínkách pilotní zkoušky. Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že kombinovanou metodou bylo dosaženo vysoké účinnosti odstranění Cr(VI) z podzemních vod, při nízké a jen krátkodobé mobilitě vzniklého Cr(III). Ověřeno bylo množství a dávkování redukčního činidla a substrátu, jejich migrační schopnosti a životnost. Bylo zjištěno, že kombinací obou metod dochází k vzájemnému účinku obou geofixačních mechanismů. Aplikací nZVI dochází ke snížení celkové ekotoxicity sanovaného prostředí. nZVI oxidované během abiotické fáze na Fe(III) je částečně biogenně regenerováno na Fe(II), které následně působí jako redukční činidlo pro Cr(VI).

Aplikace nZVI, tak i substrátu ovlivnila základní chemické složení podzemní vody nevýrazně s pozorovaným pozvolným návratem k původnímu složení.

Klíčová slova:

hexavalentní chrom, biotická redukce, abiotická redukce, nanoželezo (nZVI), geofixace.

Abstract

The Ph.D. thesis deals with research and verification of the combination of two processes – abiotic reduction by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and biotic reduction enhanced by addition of organic substrate for remediation of groundwater contaminated by hexavalent chromium Cr(VI). Within the Ph.D. work alternative organic substrates were tested in a laboratory scale, optimal dosage of the substrate was determined and stability of reduced Cr(III) was assessed. Combination of both remedial methods was evaluated within a column tests and afterwards in a field scale pilot test. Their results show that a combination of the methods exhibited high efficiency of the Cr(VI) removal from groundwater accomplished with low and only temporary mobility of Cr(III). Amounts and a delivery technique for both nZVI and the substrate were assessed, including migration ability and a life time of both agents. It was found that by combination of both methods a reciprocal effect of both geofixation mechanisms acted. By injection of nZVI an overall ecotoxicity of the environment was mitigated. nZVI oxidized during the abiotic phase was partly recovered during the biotic phase – microbially reduced to Fe(II), and acted as a reducing agent for Cr(VI).

Both nZVI and the substrate applications influenced the inorganic composition of the groundwater insignificantly with observed tendency to revert to the original composition.

Key words: hexavalent chromium, biotic reduction, abiotic reduction, nZVI, geofixation

Obsah:

ABSTRAKT	3
1. ÚVOD.....	6
2. METODY PRÁCE.....	10
2.1 LABORATORNÍ VSÁDKOVÉ POKUSY.....	10
2.2 KOLONOVÉ ZKOUŠKY KOMBINACE OBOU PROCESŮ	10
2.3 PILOTNÍ ODZKOUŠENÍ KOMBINOVANÉ METODY	12
2.3.1 <i>Pilotní odzkoušení kombinované metody na lokalitě Hrádek nad Nisou</i>	<i>12</i>
2.3.2 <i>Pilotní odzkoušení kombinované metody na lokalitě C.....</i>	<i>14</i>
3. VÝSLEDKY	16
3.1 VÝSLEDKY LABORATORNÍCH VSÁDKOVÝCH POKUSŮ	16
3.2 VÝSLEDKY KOLONOVÉ ZKOUŠKY KOMBINACE OBOU PROCESŮ	16
3.3 VÝSLEDKY PILOTNÍHO ODZKOUŠENÍ KOMBINOVANÉ METODY	18
3.3.1 <i>Pilotní zkouška na lokalitě Hrádek nad Nisou.....</i>	<i>18</i>
3.3.2 <i>Pilotní zkouška na lokalitě C</i>	<i>22</i>
4. SOUHRN POZNATKŮ	25
5. ZÁVĚR	26
SEZNAM LITERATURY:	27
SEZNAM PRACÍ DISERTANTA:	29

1. Úvod

Dizertační práce se zabývá výzkumem a ověřováním kombinované abioticko-biotické metody sanace podzemních vod znečištěných chromem.

Chrom je obecně jedním z nejtoxičtějších a také bohužel jedním z nejčastěji se vyskytujících těžkých kovů na lokalitách kontaminovaných anorganickými polutanty (Saha et al., 2011). Vysoký počet kontaminovaných lokalit souvisí s hojnými možnostmi průmyslového použití tohoto kovu (složka speciálních nerezových ocelí, ochranná vrstva kovových výrobků, výroba žáruvzdorných hmot, činění kůží nebo konzervace dřeva).

Dominantními formami chromu v přírodním prostředí jsou Cr(III) a Cr(VI). Šestimocná forma chromu je z toxikologického pohledu nejzávažnější, má vysoký oxidační potenciál, je mutagenní, karcinogenní a toxická (US EPA, 1980; Nriagu and Nieboer, 1988). Naproti tomu, druhá nejvýznamnější forma výskytu - trojmocný chrom Cr(III) je v malém množství pro lidský organismus nezbytný k syntéze enzymů zapojených do metabolismu cukrů a tuků. Je tedy používán jako potravinový doplněk. Nicméně, některé méně závažné nepříznivé vlivy na lidský organismus jako jsou změny tkáně dýchacích cest nebo výskyt alergické dermatitidy jsou spojovány i s expozicí Cr(III), (US EPA, 1998). Zásadním rozdílem mezi oběma oxidačními stavy je rozpustnost ve vodě, kdy Cr(III) je o několik řádů méně rozpustný a tudíž i méně migrující a méně ochotně vstupující do buněk organismů.

Sanační technologie se zaměřují buď na přímé odstranění tohoto polutantu z horninového prostředí nebo na redukci Cr(VI) *in-situ* a tím imobilizaci vysrážením v podobě málo rozpustných sloučenin Cr(III).

Příkladem první skupiny technologií je například sanační čerpání, spočívající v zachycení proudu kontaminované vody systémem sanačních vrtů, čerpáním těchto vod a následným čištěním v místě zpravidla chemickými metodami používanými v úpravárenství odpadních průmyslových vod. Chrom je tak zakoncentrován v kalu a ten likvidován mimo lokalitu. Sanační čerpání může být dále kombinováno například s elektrokinetickou technologií, kdy je horninovým prostředím veden stejnosměrný elektrický proud a ionty Cr(VI) jsou přitahovány směrem k anodě, kde se zakoncentrovávají. Tyto postupy se však často ukazují jako málo účinné nebo ekonomicky neefektivní v důsledku manipulace s velkými objemy čerpaných vod,

časové náročnosti nebo v některých případech nedosažitelnosti cílových koncentrací sanace.

Technologie druhé skupiny sanačních metod se často nazývají geofixační. Jejich princip spočívá v chemické redukci Cr(VI) na Cr(III) vhodným redukčním činidlem. Vzniklý ion Cr^{3+} se rychle sorbuje nebo sráží a vzniká tedy většinou oxid, hydroxid nebo také sulfid (Jardine et al., 1999). Tyto sloučeniny jsou za běžných podmínek v kolektorech podzemních vod nerozpustné a jsou tak imobilizovány. Redukce Cr(VI) je prováděna chemicky, kdy jsou redukčními činidly polysulfidy, dithioničtan, siřičitan nebo nulmocným železem i produkty jeho koroze (Gheju, 2011). Schopnost nulmocného makro a mikro železa redukovat široké rozpětí kontaminantů (např. chlorované uhlovodíky – CIU, těžké kovy, TNT) byla a je hojně využívána během navrhování sanačních prací zejména při použití permeabilních reaktivních bariér (PRB) od 90. let 20. století (Watlington 2005) i v souvislosti se sanacemi znečištění způsobené Cr(VI). Spolu s vývojem v oblasti nanočástic se na přelomu tisíciletí objevila možnost využít nulmocného nanoželeza („nanoscale Zero Valent Iron“ - nZVI) k sanačním účelům rovněž pomocí *in-situ* injekce suspenze nanočástic (Ponder et al 2000; Zhang 2003). Částice nZVI jsou náchylné k pasivaci, kdy je jejich povrch pokryt málo rozpustnými sraženinami hydroxidů $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, které zpomalují přenos hmoty i náboje na rozhraní částice/voda (Gheju 2011) a k aglomeraci, kdy dochází k jejich shlukování. V těchto případech nelze plně využít veškerého množství použitého nanoželeza respektive velkého specifického povrchu nanočástic.

K potlačení aglomerace nanočástic jsou používány stabilizační látky jako polymery, magnetit, pryskyřice atd. Takto stabilizované částice se projevují vyšší účinností při redukci Cr(VI), např. (Alidokht et al. 2011).

Nižší koncentrace znečištění Cr(VI) v podzemní vodě, za kterých se ještě neprojevuje plně jeho toxicita vůči mikroorganismům, mohou být redukovány na Cr(III) také biologicky (Lovley et al. 1993; Lovley a Phillips 1994; Tebo a Obratsova 1998; Ehrlich, 2002). K redukci Cr(VI) mikroorganismy dochází přímo enzymaticky zprostředkovanými respiračními reakcemi, které mikroorganismům poskytují energii potřebnou pro metabolismus buněk a pro jejich růst. V případě aerobních bakterií je až na výjimky redukce Cr(VI) katalyzována rozpustnými enzymy. V anaerobních podmínkách je redukce Cr(VI) zprostředkována jak rozpustnými enzymy, tak i membránově vázanými - periplazmatickými enzymy (Cheung a Gu, 2007).

K biotické redukci Cr(VI) rovněž dochází nepřímo, kdy při oxidačně-redukčních respiračních reakcích dochází k redukci akceptorů elektronu Fe(III) a SO_4^{2-} na Fe(II) a H_2S , které následně redukují Cr(VI) na Cr(III), např. (Wielinga et al. 2001; Somasundaram et al. 2011). Prakticky aplikace biologických metod spočívá v zásaku organického substrátu např. melasy, ethanolu nebo syrovátky, který slouží jako zdroj energie a stavební hmoty pro růst bakterií. V některých případech je třeba optimalizovat další podmínky k růstu bakterií, jako obsah nutrietů (dusík, fosfor), oxidačně redukční potenciál prostředí nebo pH.

Kombinací abiotické (chemické) redukce Cr(VI) nulmocným nanoželezem (nZVI) a biotické redukce lze využít výhod obou mechanismů. Chemickou redukcí s využitím nZVI lze docílit rychlé snížení koncentrací Cr(VI) na úroveň, která již umožní použití ekonomičtější biologické metody v podmínkách, kdy zbytkové obsahy Cr(VI) již nejsou toxické pro autochtonní mikroorganismy redukující (přímo nebo nepřímo) Cr(VI).

Cílem dizertační práce je zhodnocení kombinované chemicko-biologické metody sanace znečištění Cr(VI). Na základě studia teoretických poznatků o chování chrómu v horninovém prostředí a mechanismech jeho geofixace byly navrženy a provedeny laboratorní zkoušky této metody. Následně byla metoda ověřena v reálných podmínkách pilotní zkouškou na lokalitě Hrádek nad Nisou. Metoda je hodnocena jak z pohledu účinnosti odstranění Cr(VI) z podzemní vody a imobility redukovaného Cr(III), tak i z pohledu technického (množství a způsob dávkování redukčního činidla nebo substrátu, jejich migrační schopnosti a životnost) a environmentálního (dopad na ekotoxicitu, mikrobiální oživení, chemismus podzemní vody).

Autor dizertační práce navrhl laboratorní vsádkové a kolonové zkoušky a provedl jejich vyhodnocení, vypracoval metodiku pilotního odzkoušení, řídil průběh pilotní zkoušky a vyhodnotil získané výsledky.

Dizertační práce je zpracovávána za podpory projektu TAČR TA01021792 „Vývoj kombinované technologie nano-bio k sanaci znečištění chrómem“, jehož je autor hlavním řešitelem. Při řešení dizertační práce autor spolupracuje s pracovníky řešitelských organizací projektu: ENACON s.r.o. (hydrogeologické a monitorovací práce), Technická univerzita v Liberci (analytické práce, technické provedení laboratorních vsádkových a kolonových testů, prvková analýza metodou SEM-EDS), DEKONTA a.s. (mikrobiologické kultivační zkoušky, zkoušky ekotoxicity) i dalších institucí (Mikrobiologický ústav AV ČR – zkoušky PLFA a 454 pyrosekvenace), Česká geologická

služba (izotopové analýzy, semikvantitativní fázová analýza metodou roentgenovou práškovou difrakcí).

Výsledky práce byly autorem průběžně prezentovány na odborných konferencích v ČR: Odpadové fórum (Hustopeče 2014), Sanační technologie XVI (Uherské Hradiště 2013), Sanační technologie XV (Pardubice 2012) a v zahraničí: konference CSME-2012/SARCLE-2012 (Nancy, Francie, 2012), konference AquaConSoil (Barcelona, Španělsko, 2013), konference Battelle (Monterey, USA, 2014). K ústní prezentaci byly přijaty příspěvky na konferenci AquaConSoil (Kodaň, Dánsko, 2015) a konferenci Battelle (Miami, USA, 2015), které budou předneseny až po odevzdání dizertační práce.

Výsledky pilotního odzkoušení nZVI k in-situ redukci Cr(VI) také byly publikovány v impaktovaném časopise Science of the Total Environment (Němeček, J., Lhotský, O., Cajthaml, T., 2013. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effect on indigenous populations. Sci. Total Environ 485-486, 739-747. IF=3,163). V době zpracování dizertační práce byl odeslán k recenzi článek hodnotící výsledky pilotní zkoušky metody kombinující chemickou a biologickou redukci Cr(VI): Němeček, J., Pokorný, O., Lacinová, L., Černík, M., Masopustová, Z., Lhotský, O., Filipová, A., Cajthaml, T., 2015. Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey: a remedial pilot test. Dále byl k publikaci v časopise Science of the Total Environment přihlášen článek: Němeček, J., Pokorný, O., Lhotský, O., Knytl, V., Najmanová, P., Steinová, J., Černík, M., Cajthaml, T., 2015. Combined Nano-Biotechnology for In-Situ Remediation of Mixed Contamination of Groundwater by Hexavalent Chromium and Chlorinated Solvents.

2. Metody práce

2.1 *Laboratorní vsádkové pokusy*

Laboratorní vsádkové pokusy zaměřené na studium procesu bioredukce s využitím různých substrátů.

Laboratorní vsádkové laboratorní zkoušky bioredukce byly provedeny se směsí voda-zemina ve váhovém poměru 5:1. S ohledem na nedostatečný „přirozený“ obsah Cr(VI) v podzemní vodě byla tato pro účely zkoušky spikována Cr(VI) ve formě chromanu. Jako donory elektronu byly testovány tyto organické substráty: syrovátka, laktát a rostlinný olej a to v koncentracích TOC 500 mg/l a 100 mg/l. Pro zhodnocení abiotické redukce a přirozené redukce byly rovněž nasazeny sterilní vzorky se substrátem a vzorky bez substrátu. Vzorky byly třepány a v pravidelných intervalech analyzována pevná a vodná fáze na obsah Cr(VI) a Cr celk. a sledovány fyzikální a chemické parametry vodné fáze.

2.2 *Kolonové zkoušky kombinace obou procesů*

Cílem kolonových zkoušek kombinovaných bylo ověření laboratorních zkoušek ve větším měřítku a v posloupné kombinaci obou procesů, tedy abiotické redukce nanoželezem a biotické redukce s využitím syrovátky jako organického substrátu.

Kolony použité při experimentu měly objem 5 l a byly naplněny přesítovanou a homogenizovanou zeminou z kontaminované lokality Kortan Hrádek n. N., viz Obr. 1. Průtok kapaliny kolonou byl zdola nahoru.

Do kolon 2-4 byla použita 20% suspenze nanoželeza NANOFER 25 (NANO IRON, s.r.o.), dávka nZVI byla 0,5 g/kg zeminy tj. 5g/kolonu. 1 kolona byla připravena pouze se zeminou (kolona 1) a dále 3 kolony se směsí zemina - nZVI (kolona 2-4). Syrovátka byla aplikována pouze do kolon 1 a 3.

Pro testy byla používána voda z lokality Hrádek uměle obohacena K_2CrO_4 tak, aby koncentrace Cr(VI) byly 20 mg/l, resp. 8 mg/l.



Obr. 1: Aparatura kolonových zkoušek kombinovaných

Průběh kolonových zkoušek testu lze rozdělit do 3 etap, viz tabulky níže:

	1. etapa	2. etapa	3. etapa
kolona 1	bez nZVI , nátok Cr(VI) 20 mg/l, zdržení 20 hod.	syrovátka , nátok Cr(VI) 8 mg/l, zdržení 260 hod.	bez syrovátky , nátok Cr(VI) 8 mg/l, zdržení 124 hod.
kolona 3	s nZVI , nátok Cr(VI) 20 mg/l, zdržení 20 hod.	syrovátka , nátok Cr(VI) 8 mg/l, zdržení 260 hod.	bez syrovátky , nátok Cr(VI) 8 mg/l, zdržení 124 hod.
kolona 4	s nZVI , pouze voda, bez Cr(VI) , zdržení 20 hod.	syrovátka , nátok Cr(VI) 8 mg/l, zdržení 260 hod.	bez syrovátky , nátok Cr(VI) 8 mg/l, zdržení 124 hod.

Poznámka: Zkouška s kolonou 2 provedena nebyla (ucpaná jemnozrnnou frakcí zeminy)

Během zkoušek byly odebírány vzorky vody na přítoku a odtocích všech kolon pro analýzu Cr celk., Cr(VI) a měření pH, Eh. Vzorky vod na odtoku byly rovněž analyzovány v rozsahu úplného chemického rozboru (ÚCHR) a dále byly použity pro kultivační mikrobiální testy.

V závěru zkoušky byly vzorky vody odebrané na nátoce a na odtoku z kolon podrobeny izotopové analýze Cr.

Po ukončení pokusu, byly kolony zmrazeny a náplň rozřezána na 5 segmentů značených KXA až KXE, kde X značí číslo kolony (1, 3 nebo 4) a písmena A až E značí segment kolony, kdy A je její odtoková část a E je nátoková část.

Zemina jednotlivých segmentů kolon byla podrobena laboratorním analýzám na stanovení Cr. celk., Cr(VI) a Fe. V případě kolon 1 a 3 byly se zeminou provedeny loužící zkoušky za různého pH, Tessierovy extrakční zkoušky pro zjištění základních vazeb Cr na pevnou matici a rovněž byl stanoven obsah fosfolipidových mastných kyselin (PLFA) pro zhodnocení mikrobiálního osídlení.

2.3 Pilotní odzkoušení kombinované metody

Pilotní odzkoušení kombinované metody proběhlo na 2 lokalitách: na lokalitě Hrádek nad Nisou a na lokalitě C (důvěrná lokalita). Hydrogeologické poměry obou lokalit jsou podobné – mělký kvartérní kolektor tvořený fluvialními sedimenty s dobrou propustností. Lokalita C je ve srovnání s lokalitou Hrádek nad Nisou charakteristická směsným typem znečištění podzemních vod (spolu s Cr(VI) rovněž chlorované etheny) a výrazně vyšší výchozí koncentrací Cr(VI) v podzemní vodě (v Hrádku první jednotky mg/l, na lokalitě C až desítky mg/l). Uspořádání obou pilotních zkoušek bylo obdobné, tedy v první (nano) fázi abiotická redukce Cr(VI) nanoželezem, v druhé fázi biologická redukce reziduálního Cr(VI) s využitím syrovátky jako donoru elektronu. Rozdílly byly ve způsobu aplikace nZVI (na lokalitě Hrádek nad Nisou jednorázová injekce nZVI do vystrojených vrtů, na lokalitě C opakovaná injekce (2x) do nevystrojených sond) a množství aplikovaného nanoželeza (na lokalitě Hrádek nad Nisou 120 kg, na lokalitě C 2x20 kg).

V kapitolách níže je uspořádání pilotních zkoušek popsáno zvlášť pro obě lokality.

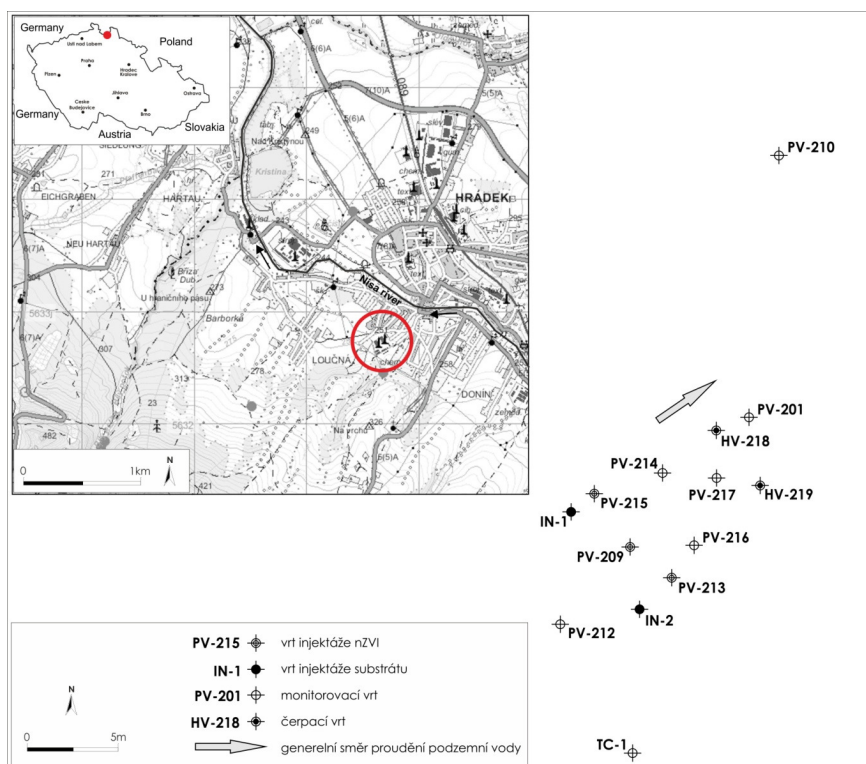
2.3.1 Pilotní odzkoušení kombinované metody na lokalitě Hrádek nad Nisou

2.3.1.1 Aplikace nZVI

V rámci první fáze pilotní zkoušky bylo v srpnu 2012 aplikováno celkem 120 kg nZVI NANOFER25 (výrobce NANO-IRON s.r.o.) ve formě vodné suspenze o koncentraci 2 g Fe/l do 3 trvale vystrojených vrtů PV-209, PV-215 a PV-213, viz Obr. 2. Množství aplikovaného nZVI (2 kg nZVI/t zeminy) bylo stanoveno na základě předtím provedených kolonových zkoušek.

2.3.1.2 Aplikace syrovátky

V květnu 2013, přibližně 9 měsíců po injektáži nZVI, byla zahájena bioredukční fáze dávkováním syrovátky do horninového prostředí. Syrovátka s upraveným pH vápenným mlékem byla dávkována do vody čerpané z vrtů HV-218 a HV-219 situovaných po proudu podzemní vody a takto naředěný roztok zasakován do vrtů IN1 a IN-2 situovaných proti proudu podzemní vody od sanované oblasti. Celkem bylo zasáknuto 5 m³ syrovátky. Po cirkulaci probíhající cca 50 dní byl obnoven přirozený režim proudění podzemní vody a monitoring pilotní zkoušky probíhal dalších 9 měsíců. Obě fáze pilotní zkoušky trvaly dohromady přibližně 20 měsíců.



Obr. 2: Schéma pilotní zkoušky vyvíjení sanační technologie na lokalitě Hrádek

2.3.1.3 Monitoring pilotní zkoušky

Monitoring pilotní zkoušky byl prováděn ve 3 aplikačních vrtech (PV-209, PV-213, PV-215) a 4 pozorovacích vrtech situovaných proti směru (PV-212) a po směru proudění podzemní vody (PV-214, PV-216 a PV-217). Další 2 vrty situované dále po směru proudění podzemní vody (PV-201, PV-210) byly vzorkovány na omezený rozsah analýz. Vzorky podzemní vody byly v laboratořích TUL analyzovány na obsahy Cr(VI), Cr_{celk.}, základní kationty a anionty. Na vybraných vzorcích byla prováděna izotopová analýza chrómu, mikrobiologické kultivační zkoušky a zkoušky ekotoxicity a analýzy

fosfolipidových mastných kyselin – PLFA. Na závěr byla ze vzorků sedimentu provedena mikrobiální molekulární analýza pyrosekvenací 16S rRNA genů.

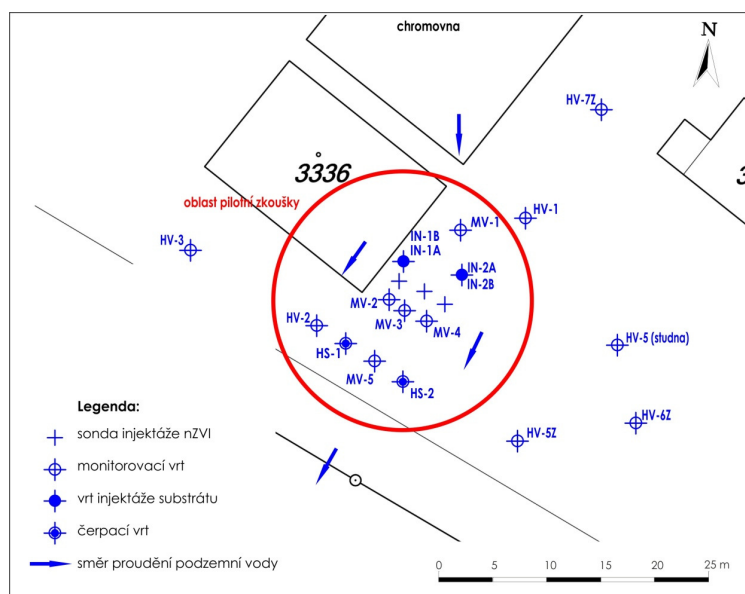
2.3.2 Pilotní odzkoušení kombinované metody na lokalitě C

2.3.2.1 Aplikace nZVI

nZVI bylo do zvodněného kolektoru nadávkováno dvakrát – v lednu a květnu 2014. Při každém dávkování bylo ZVI injektováno v množství 20 kg ve formě vodné suspenze o koncentraci 1 g Fe/l (1. dávka) a 2 g Fe/l (2. dávka). Při první dávce byl injektován typ nZVI NANOSTAR, při druhé nZVI NANOFER 25S. nZVI bylo injektováno do 3 nevstrojených strojně zarážených sond situovaných kolmo na směr proudění.

2.3.2.2 Aplikace syrovátky

V srpnu 2014, přibližně 2,5 měsíce po 2. injektáži nZVI, byla zahájena bioredukční fáze dávkování syrovátky do horninového prostředí. Systém dávkování byl stejný jako na lokalitě Hrádek nad Nisou. Surovátka s upraveným pH vápenným mlékem byla dávkována do vody čerpané z vrtů HS-1 a HS-2 situovaných po proudu podzemní vody a takto naředěný roztok zasakován do vrtů IN-1 a IN-2 situovaných proti proudu podzemní vody od sanované oblasti, viz Obr. 3. Celkem bylo v období 6.8.-13.9.2014 zasáknuto 8,2 m³ syrovátky. Po cirkulaci probíhající dalších 9 dní byl obnoven přirozený režim proudění podzemní vody a monitoring pilotní zkoušky probíhal dalších cca 5 měsíců. Obě fáze pilotní zkoušky trvaly dohromady přibližně 13 měsíců.



Obr. 3: Rozmístění vrtů pilotní zkoušky

2.3.2.3 Monitoring pilotní zkoušky

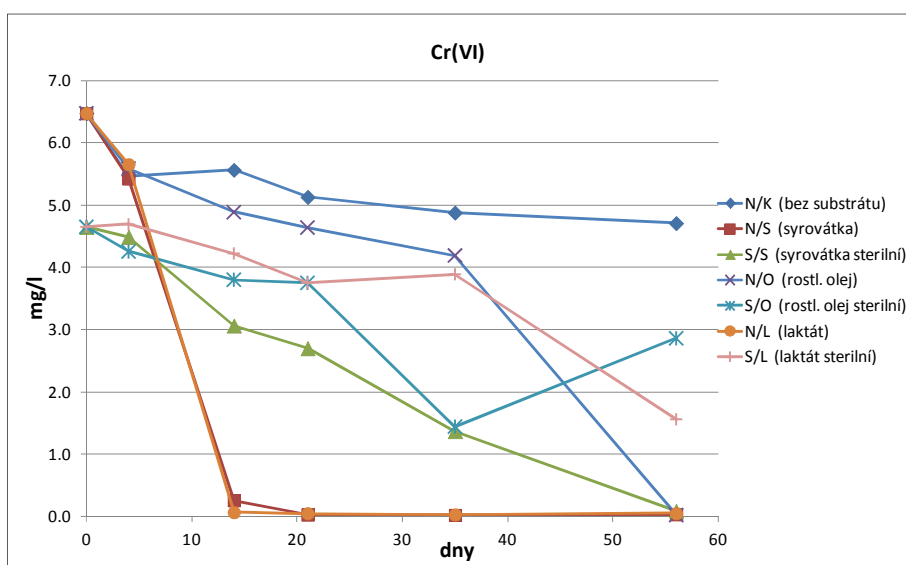
Monitoring pilotní zkoušky byl prováděn ve 2 aplikačních vrtech (IN-1A a IN-2A) a v 8 pozorovacích vrtech situovaných proti směru (MV-1) a po směru proudění podzemní vody (první linie: MV-2, MV-3, MV-4, druhá linie: MV-5, HS-1, HS-2 a HV-2), viz Obr. 13. Vzorke podzemní vody byly v laboratořích TUL analyzovány na obsahy Cr(VI), Cr_{celk.}, ClU-Eth, základní kationty a anionty, TOC a plyny (ethan, ethen, methan, acetylen, a během biotické fáze zkoušky i sulfan). Na vybraných vzorcích vod byly provedeny mikrobiologické kultivační zkoušky a PLFA v podzemní vodě. Na závěr 2. fáze byly provedeny analýzy zemin v kartidžích na stanovení mineralogického rozboru metodou práškové roentgenové difrakce a prvkové analýzy metodou SEM-EDS (rastrově elektronovým mikroskopem s energiově disperzním spektroskopem).

3. Výsledky

Výsledky dizertační práce jsou v kapitolách níže prezentovány po jednotlivých metodách a pro ilustraci dokladovány grafy.

3.1 Výsledky laboratorních vsádkových pokusů

Testováním substrátu vsádkovými pokusy biotické redukce byla zjištěna nejrychlejší redukce Cr(VI) v případě syrovátky a laktátu, nejpomalejší v případě rostlinného oleje. Snížení počáteční dávky substrátů z TOC 500 mg/l na 100 mg/l nezpůsobilo snížení rychlosti biotické redukce Cr(VI), viz Obr. 4.



Obr. 4: Graf vývoje Cr(VI) ve vodném podílu během vsádkové laboratorní zkoušky bioredukce (TOC 100 mg/l)

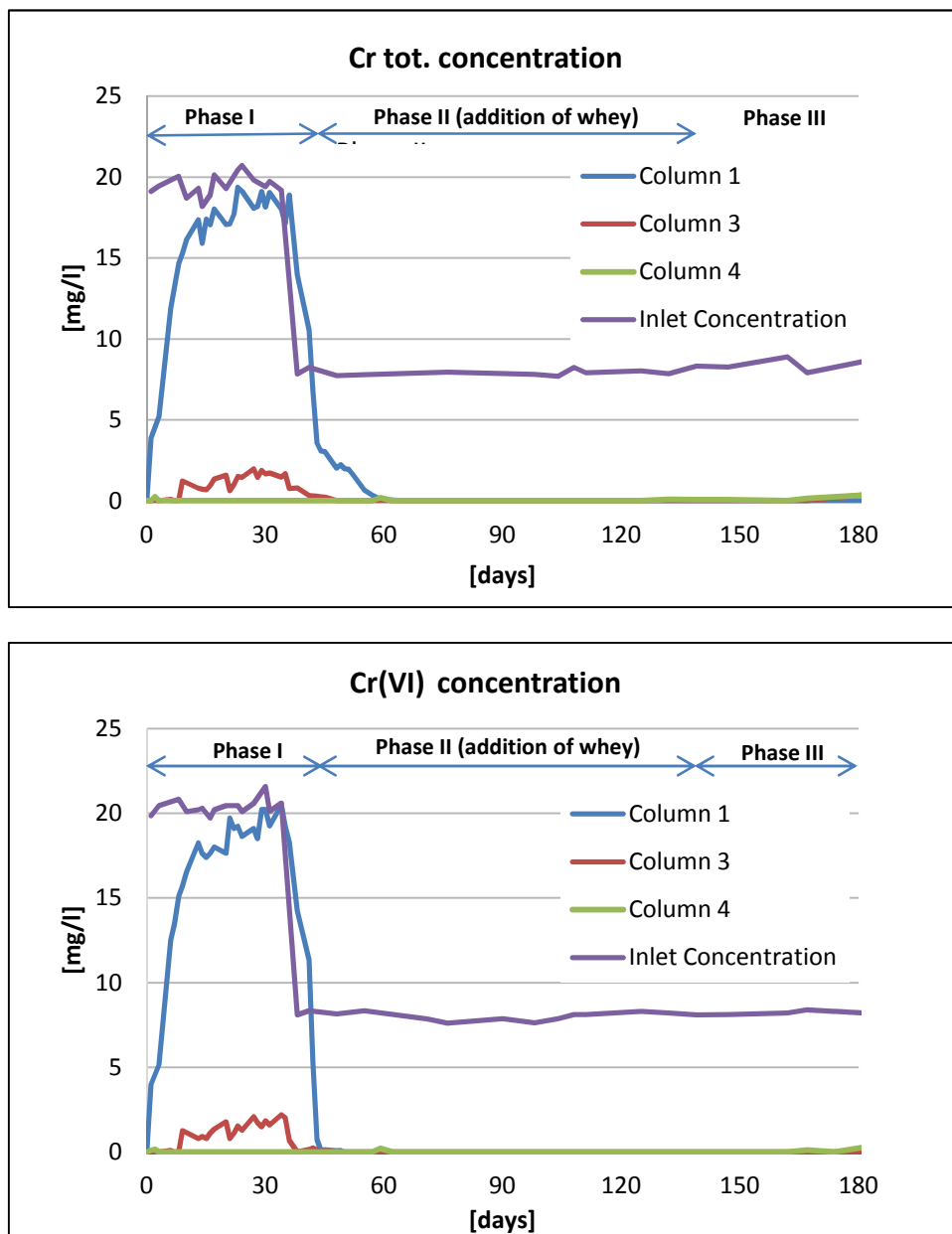
V průběhu vsádkových pokusů byl redukovaný chróm Cr(III) rychle imobilizován a nezůstával v roztoku.

Bioredukce Cr(VI) testovanými substráty nevyvolala negativní ekotoxický efekt.

3.2 Výsledky kolonové zkoušky kombinace obou procesů

Kombinovanými kolonovými zkouškami byla zjištěna dobrá účinnost odstranění chrómu z vodní fáze nanoželezem (95%), bez negativního účinku na mikroorganismy, viz průběh koncentrace Cr celk. a Cr(VI) na výstupu z kolony 3 na Obr. 5.

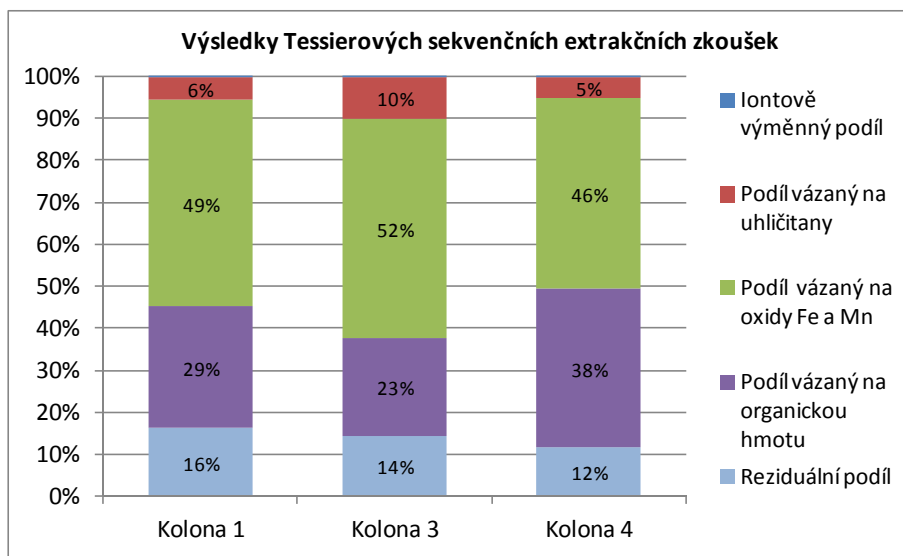
Navazující biotická fáze kombinované kolonové zkoušky s využitím syrovátky jako substrátu vykázala účinnost odstranění chrómu 99%.



Obr. 5: Grafy koncentrací $Cr_{celk.}$ a $Cr(VI)$ na nátoce (Inlet) a odtoku z kolon (Column) s vyznačením trvání jednotlivých etap zkoušky (Phase).

Z výsledků Tessierovy sekvenční extrakce vyplývá, že chróm se v zemině váže především na oxidy Fe a Mn (46% až 52% celkového extrahovatelného množství), jedná se o poměrně stabilní vazbu. Vyšší podíly chrómu vázaného na oxidy Fe a Mn byly zjištěny u kolony simulující kombinovanou abio- a bio-redukci ve srovnání

s kolonami simulujícími tyto procesy samostatně. Zanedbatelný byl podíl slabé iontové výměnné vazby chromu na horninovou matici.



Obr. 6: Relativní zastoupení forem výskytu chromu v zemině po ukončení kolonových zkoušek

Byla vypočtena efektivní redukční kapacita nZVI (ERC) ve výši 156 mg Cr(VI)/g nZVI.

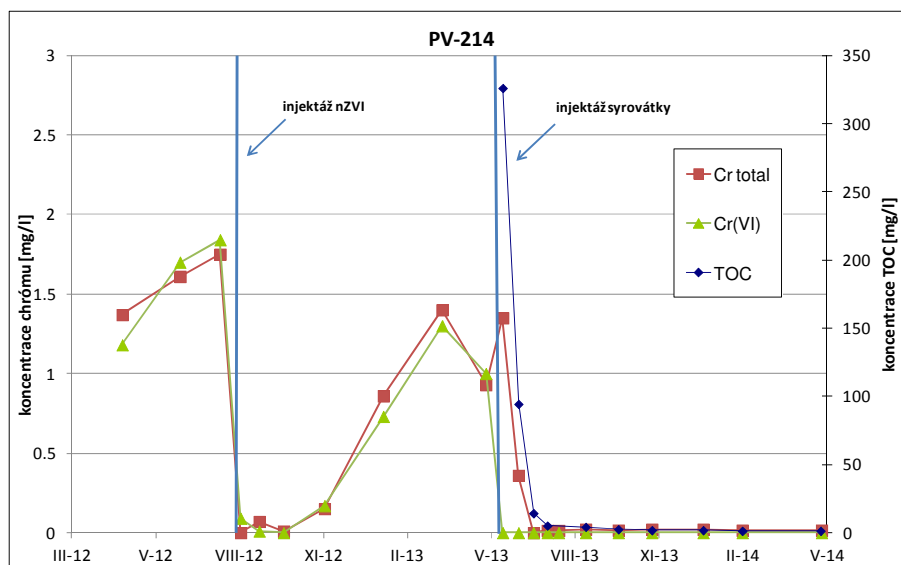
Byla stanovena přirozená atenuační kapacita testované zeminy ve výši 23,8 mg Cr(VI)/kg.

Kolona 3, na které byla simulována kombinovaná abio- (nanoželezem) a bio- (substrátem) redukce, a která trvale dosahovala vysoké účinnosti odstranění Cr(VI), vykazovala podle analýz PLFA v průměru vyšší mikrobiální osídlení především G+ bakterií ve srovnání s kolonou 1, která nZVI neobsahovala. Aplikace nZVI tedy neměla negativní vliv na mikrobiální populaci a její bioredukční aktivitu.

3.3 Výsledky pilotního odzkoušení kombinované metody

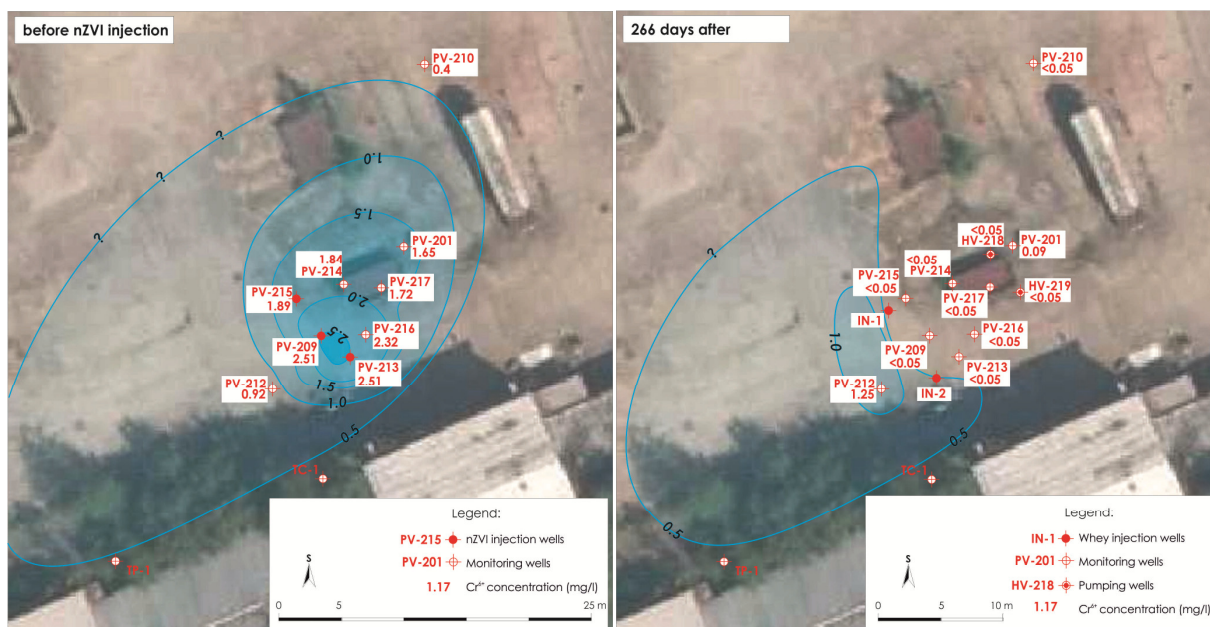
3.3.1 Pilotní zkouška na lokalitě Hrádek nad Nisou

Použití nZVI v rámci 1. fáze pilotní zkoušky vedlo k rychlému, byť ne trvalému, poklesu koncentrací Cr(VI) s celkově pozitivním dopadem na autochtonní mikroflóru. Tím se vytvořily vhodné podmínky pro 2. fázi – biotickou redukci Cr(VI).



Obr. 7: Vývoj koncentrace chrómu a TOC v podzemní vodě pozorovacího vrtu PV-214

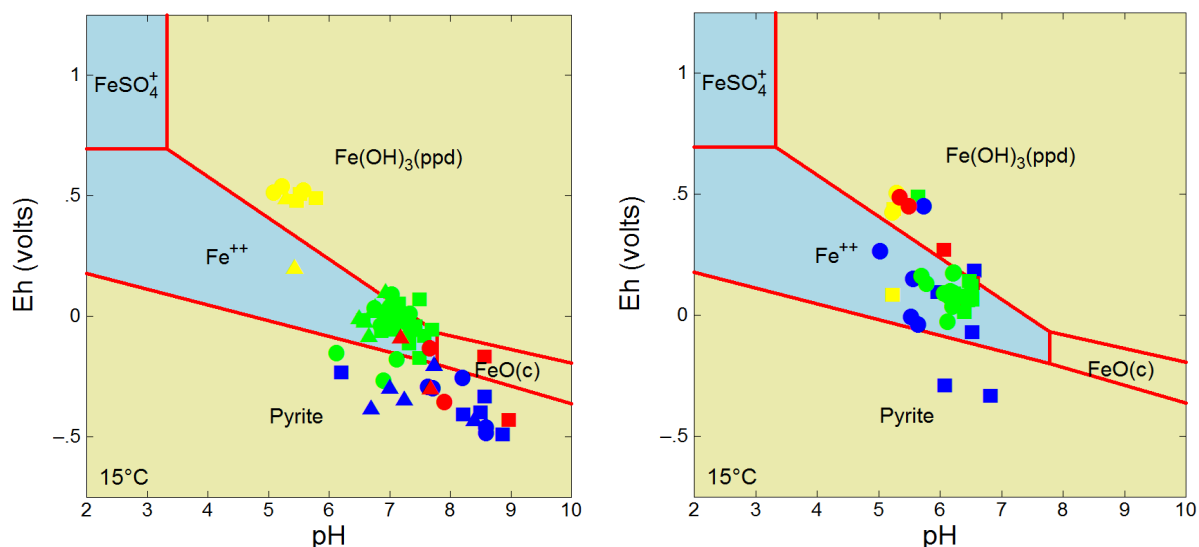
Aplikací substrátu (syrovátky) během 2. fáze pilotní zkoušky došlo k rozvoji anaerobní a fakultativně anaerobní mikroflóry, která následně redukovala Cr(VI). Účinek biotické redukce byl pozorován i v monitorovacím vrtu situovaném 22 m od aplikačních vrtů 9 měsíců po aplikaci substrátu. V této oblasti o ploše cca 350 m² byly obsahy Cr(VI) v podzemní vodě pod nebo blízko meze analytické stanovitelnosti, viz Obr. 8.



Obr. 8: Koncentrace Cr(VI) v podzemní vodě před aplikací nZVI a 266 dní po aplikaci substrátu

Na základě zhodnocení hydrochemických dat pilotní zkoušky je zřejmé, že dominujícím remediačním procesem 2. fáze byla nepřímá biotická redukce reaktivními formami Fe(II) a/nebo H₂S vznikajícím biotickou redukcí Fe(III), resp. SO₄²⁻

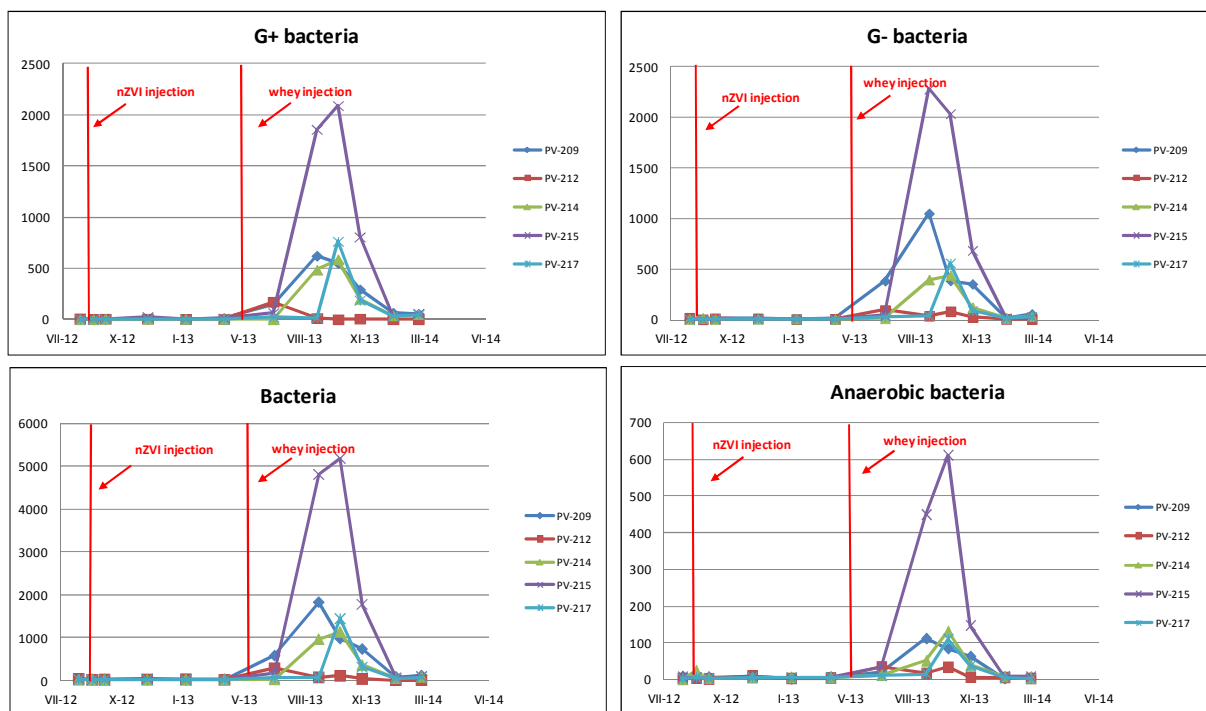
případně reaktivními minerály obsahujícími tyto redukované prvky. Toto tvrzení podporují výsledky 454 pyrosekvenace, kterou byly identifikovány mikroorganismy s dokumentovanou schopností redukovat železo. Tento proces byl amplifikován přítomností biologicky dostupného Fe(III) v důsledku předchozí oxidace nZVI. Během 2. (biotické) fáze tak bylo částečně regenerováno nZVI oxidované během 1. fáze, čímž dochází k synergii obou geofixačních mechanismů jak vyplývá z pH-Eh diagramu na Obr. 9.



Obr. 9: pH-Eh diagram pro Fe za přítomnosti síry.

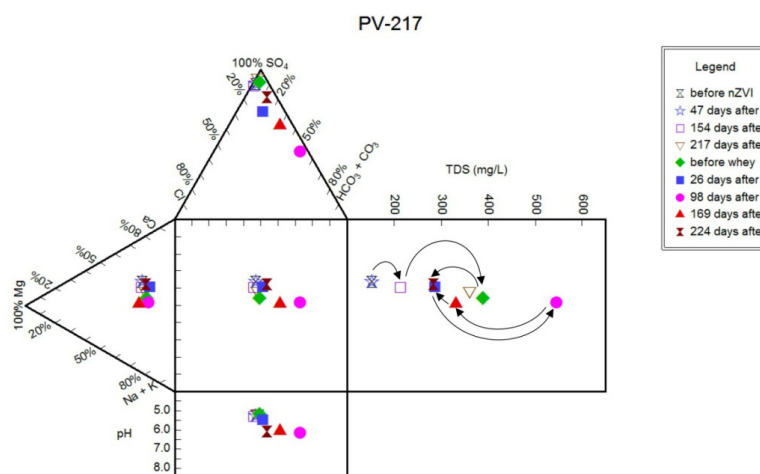
Vlevo vrty injektáže nZVI, vpravo monitorovací vrty. Barva symbolů: žlutá – výchozí stav, modrá – aplikace nZVI, červená – stav před aplikací substrátu, zelená – po aplikaci substrátu. (Stabilitní oblasti vypočítány modelem Geochemist's Workbench (Bethke, 2000) s využitím jeho termodynamické databáze thermo.dat při potlačení hematitu, goethitu a magnetitu)

Analýzy PLFA v zemině během první abiotické fáze pilotní zkoušky ukázaly generelně pozitivní dopad injektáže nZVI na autochtonní mikroorganismy (data uvedena v článku autora (Němeček et al., 2014)). Na obsahy PLFA v podzemní vodě měla pozitivní vliv aplikace substrátu. Kulminace koncentrace PLFA (o 2 až 3 řády ve srovnání s úrovní před aplikací substrátu) byla zaznamenána koly monitoringu provedenými 3 až 4,5 měsíce po aplikaci, tedy později ve srovnání s výsledky kultivačních zkoušek. Poté následoval pokles koncentrací PLFA v důsledku vyčerpání substrátu, viz. Obr. 10.



Obr. 10: Vývoj bakteriálního osídlení sledovaného pomocí obsahu PLFA v podzemní vodě vybraných vrtů (ng/l)

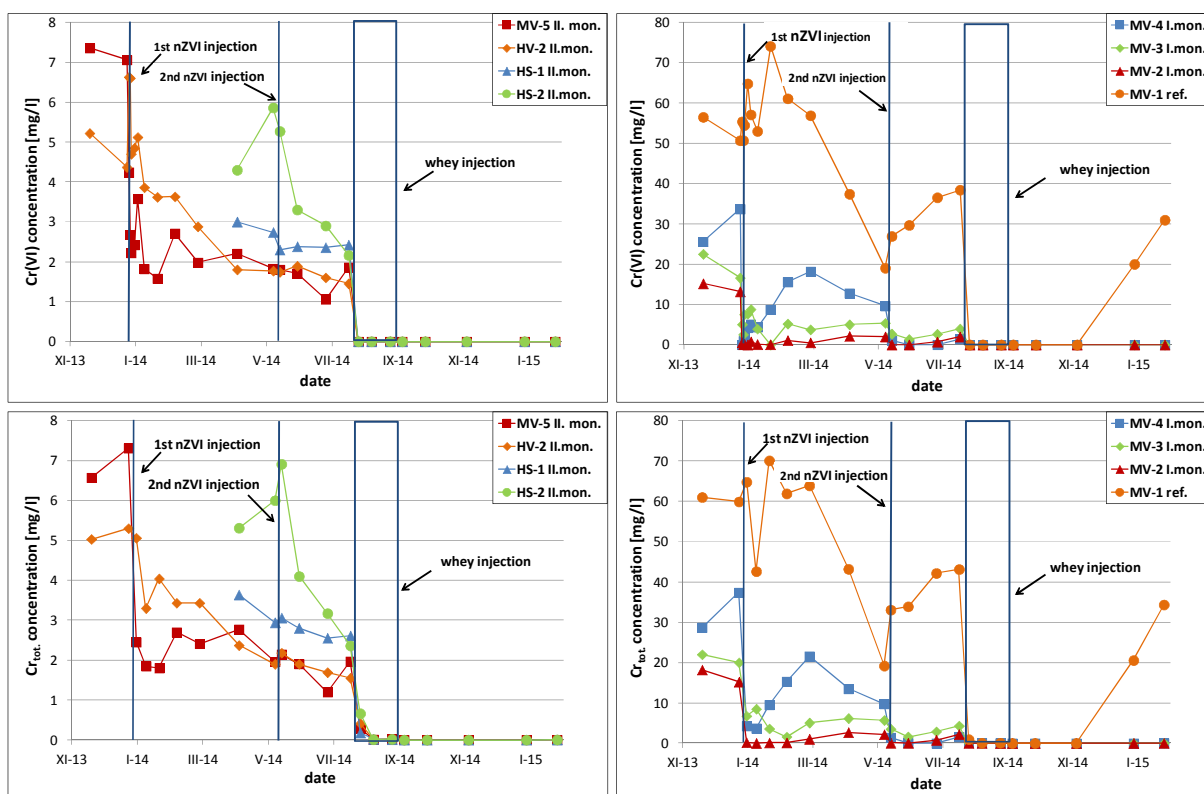
Jak aplikace nZVI, tak i substrátu ovlivnila základní chemické složení podzemní vody nevýrazně. V obou případech se jedná o nevýrazný nárůst celkové mineralizace a posun v relativním zastoupení jednotlivých iontů. V případě aplikovaného substrátu tyto změny kulminovaly přibližně 3. měsíc po jeho zásaku a poté je pozorován pozvolný návrat k původnímu složení, viz Durovův diagram na Obr. 11. Změny v obsazích jednotlivých aniontů (nárůst hydrogenuhličitanů) souvisí s žádoucím rozvojem mikrobiální aktivity stimulovaným dodaným substrátem.



Obr. 11: Durovův diagram popisující vývoj hydrochemických vlastností podzemní vody ve vrtu PV-217

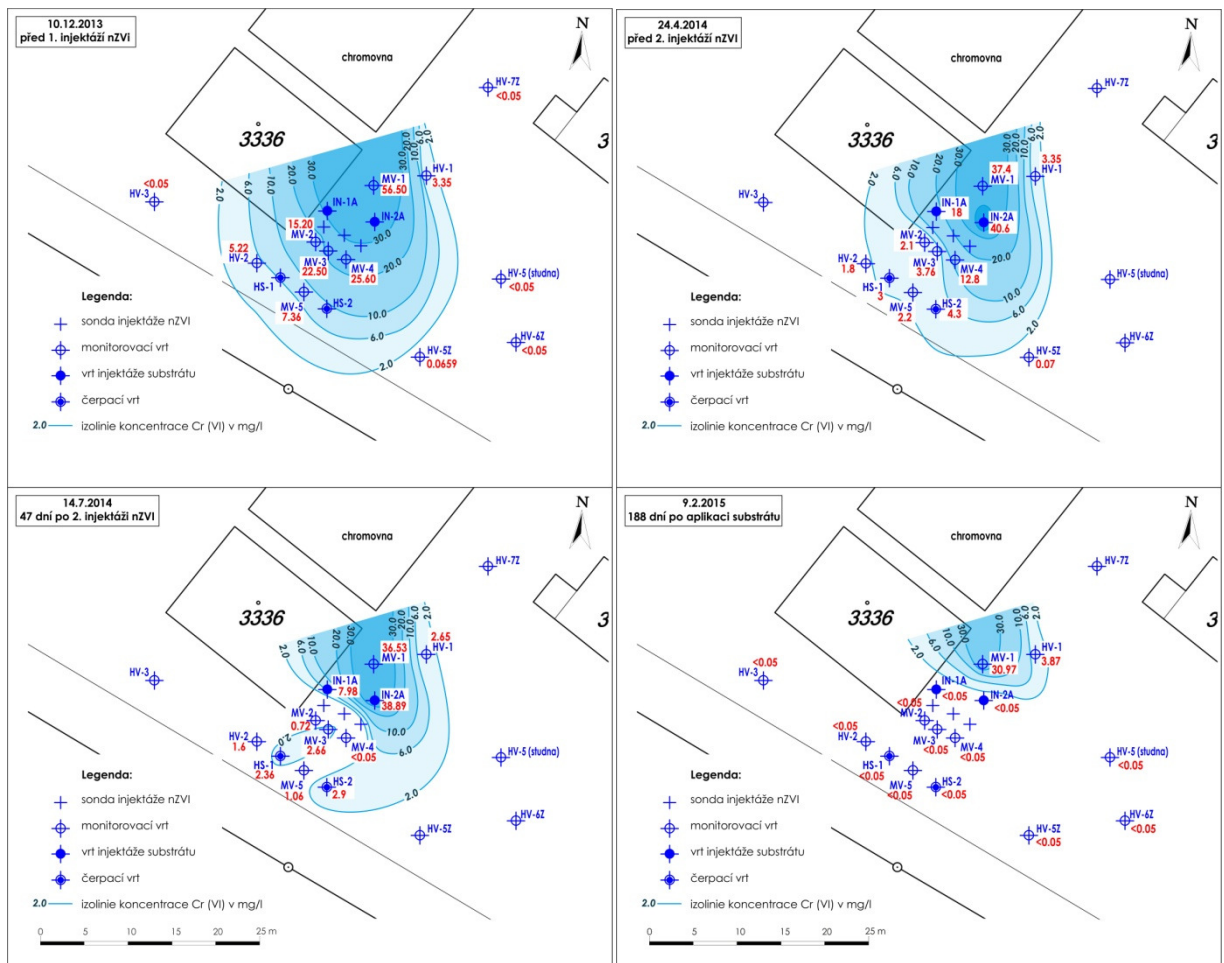
3.3.2 Pilotní zkouška na lokalitě C

Aplikacemi nZVI došlo k výrazné redukci koncentrace Cr(VI) především v první linii monitorovacích vrtů vzdálené 2 m od injektážích sond. V pozorovacích objektech druhé linie vzdálené cca 8 m (HS-1, HS-2, MV-5 a HV-2) již nebyl efekt nZVI tak patrný, došlo však k celkovému snížení obsahů Cr(VI) v podzemní vodě před zahájením 2. (biotické) fáze pilotní sanace. Nižší efekt nZVI oproti lokalitě Hrádek nad Nisou je pravděpodobně důsledkem menšího množství aplikovaného nZVI (2 aplikace po 20 kg nZVI oproti 1 aplikaci 120 kg nZVI).



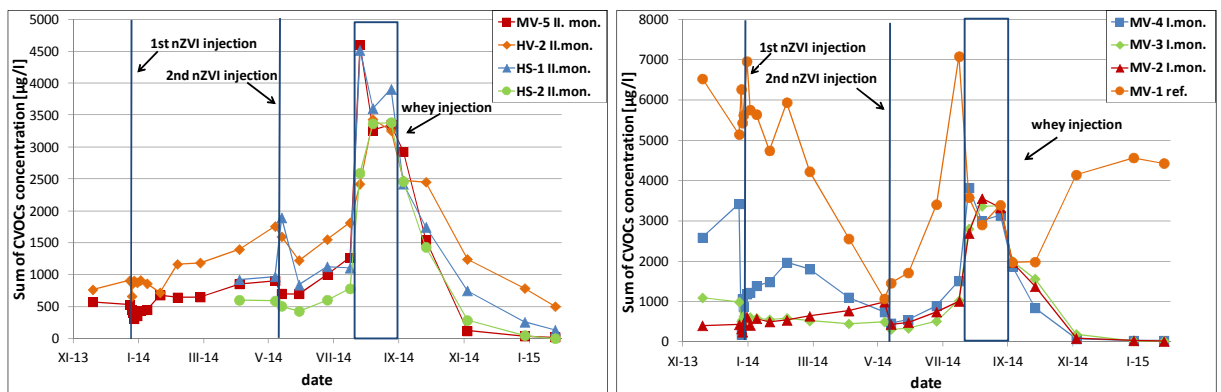
Obr. 12: Vývoj koncentrace Cr(VI) - nahoře, a Cr_{tot.} (dole) v podzemní vodě vrtů první (vpravo) a druhé (vlevo) monitorovací linie

Během 2. (biotické) fáze došlo i přes výrazně nižší obsah TOC v podzemní vodě po nadávkování substrátu ve srovnání s lokalitou Hrádek nad Nisou (46 až 79 mg/l oproti 189 až 367 mg/l) k rychlému poklesu obsahu Cr(VI) v podzemní vodě ve všech monitorovacích vrtech pod mez kvantifikace a pod touto mezí setrvala po zbytek monitorovacího období (188 dní). Na rozdíl od pilotní zkoušky realizované v Hrádku nad Nisou nebyly v takové míře pozorovány zvýšené obsahy Cr_{tot.}. Důvodem může být nižší koncentrace dodaného organického substrátu, jehož metabolity mohou vytvářet dočasné rozpustné organické komplexy Cr³⁺ nebo vyšší pH, při kterém se Cr³⁺ snáze fixuje na horninové prostředí.



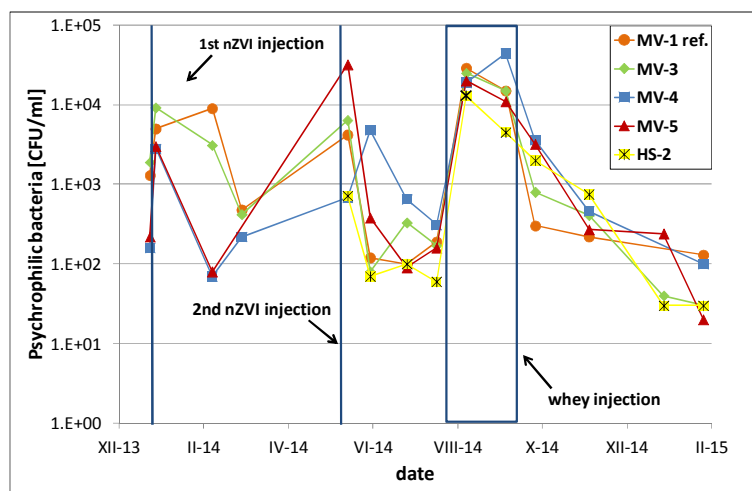
Obr. 13: Koncentrace Cr(VI) v podzemní vodě před 1. aplikací nZVI (vlevo nahoře), před 2. aplikací nZVI (vpravo nahoře), po 2. aplikaci nZVI (vlevo dole) a 188 dní po aplikaci substrátu

Kombinovaná sanační technologie vykázala velmi dobré výsledky i v případě sanace znečištění CIU-Eth. Pokles koncentrace CIU-Eth po aplikaci nanoželeza nebyl výrazný jako Cr(VI), aplikace substrátu však stimulovala biologickou sekvenční reduktivní dechloraci chorovaných uhlovodíků (hydrogendehalogeni) až na nechlorované a netoxické ethen a ethan.



Obr. 14: Sumární koncentrace CIU-Eth v podzemní vodě

Z průběhu výsledků kultivačních mikrobiologických zkoušek je jasně patrné, že aplikace nZVI a především substrátu měla pozitivní vliv na koncentrace psychrofilních bakterií vyskytujících se v podzemní vodě. Po vyčerpání dodaného substrátu (syrovátky) koncentrace psychrofilních bakterií opět poklesly, viz Obr. 15.



Obr. 15: Vývoj koncentrací kultivovatelných psychrofilních bakterií v průběhu pilotního testu

V případě analýz PLFA v podzemní vodě byl po aplikaci substrátu pozorován nárůst celkového mikrobiálního osídlení podzemní vody ve srovnání se stavem před zahájením pilotní zkoušky s tím, že tento nárůst je nejmarkantnější v podzemní vodě vrtů situovaných nejbližší místu aplikace organického substrátu. V závěru pilotní zkoušky byl zaznamenán výrazný pokles celkového mikrobiálního oživení podobně jako na lokalitě Hrádek nad Nisou a to dokonce pod úroveň zjištěnou před zahájením pilotní zkoušky. Vysvětlení je možné hledat ve změnách konsorcia mikroorganismů vyvolaných aplikací substrátu a jeho následným vyčerpáním a s tím souvisejících dobíhajícími změnách oxidačně-redukčních poměrů.

Stejně jako na lokalitě Hrádek, aplikace nZVI na lokalitě C ovlivnila základní chemické složení podzemní vody nevýrazně. Po aplikaci substrátu došlo ke změnám, které souvisí s vyvolanou intenzifikací mikrobiálních procesů - tedy k vyčerpání rozpuštěných terminálních akceptorů elektronu (především síranu) a nárůstu koncentrace některých rozpuštěných kovů (manganu, v menší míře železa) v důsledku jejich mikrobiální redukce. To generálně způsobilo pokles celkové mineralizace podzemních vod. Tyto změny lze na základě výsledků monitoringu v závěru zkoušky považovat za dočasné.

4. Souhrn poznatků

Hlavní poznatky ze studia kombinované metody sanace podzemních vod znečištěných hexavalentním chromem lze shrnout takto:

- Kolonovými i pilotními zkouškami byla prokázána vysoká účinnost posloupné kombinace abiotické redukce Cr(VI) nanoželezem a biologicky zprostředkovaná redukce Cr(VI) z pohledu trvalého odstranění Cr(VI) z podzemních vod.
- Pilotními zkouškami byl identifikován vzájemný účinek obou procesů, kdy aktivitou mikrobiálního společenství stimulovaná dodaným substrátem redukuje spotřebované nZVI z Fe(III) na reaktivní formy Fe(II), které jsou schopné redukovat Cr(VI) i po vyčerpání substrátu. Na lokalitě C byl během 2. (biotické) fáze detekován sulfan, který rovněž na Cr(VI) působí jako redukční činidlo. Během biotické fáze se tedy uplatňují nejen přímé (enzymatické) bioredukční procesy, ale i nepřímé spouštějící s biologickou produkcí reaktivních forem Fe a S.
- Vyvíjenou technologii lze použít i v případě směsné formy znečištění podzemních vod hexavalentním chromem a chlorovanými etheny, která je v provozech povrchových úprav kovů poměrně častá. Pokles koncentrace ClU-Eth po aplikaci nanoželeza nebyl tak výrazný jako v případě Cr(VI), aplikace substrátu však stimulovala biologickou sekvenční reduktivní dechloraci chlorovaných uhlovodíků (hydrogendehalogenaci) až na nechlorované a netoxické ethen a ethan.
- Vyvíjená technologie je environmentálně přijatelnou sanační metodou. Nespočívá ve vnosu závadných látek do horninového prostředí a nezpůsobuje dlouhodobé negativní změny v základním hydrochemickém složení podzemních vod nebo v jejich mikrobiálním oživení.

5. Závěr

Dizertační práce se zabývá výzkumem a ověřením použitelnosti kombinace dvou procesů – abiotické redukce nanoželezem (nZVI) a biotické redukce podpořené aplikací organického substrátu, k sanaci podzemních vod znečištěných šestimocným chromem Cr(VI). Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že kombinovanou metodou bylo dosaženo vysoké účinnosti odstranění Cr(VI) z podzemních vod, při nízké a jen krátkodobé mobilitě vzniklého Cr(III). Ověřeno bylo množství a dávkování redukčního činidla a substrátu, jejich migrační schopnosti a životnost. Bylo zjištěno, že kombinací obou metod dochází ke vzájemnému účinku obou geofixačních mechanismů. Aplikací nZVI dochází ke snížení celkové ekotoxicity sanovaného prostředí. nZVI oxidované během abiotické fáze na Fe(III) je částečně biogenně regenerováno na Fe(II), které následně působí jako redukční činidlo pro Cr(VI). Vyvíjenou technologii lze použít i v případě směsné formy znečištění podzemních vod hexavalentním chromem a chlorovanými etheny, která je v provozech povrchových úprav kovů poměrně častá.

Aplikace nZVI i substrátu ovlivnily základní chemické složení podzemní vody nevýrazně s pozorovaným pozvolným návratem k původnímu složení.

Výše uvedené poznatky byly autorem prezentovány na tuzemských a zahraničních konferencích a publikovány v odborných člancích.

Závěrem lze na základě dosažených výsledků konstatovat, že tato metoda je účinnou a ekologicky šetrnou sanační metodou, kterou lze doporučit pro čištění podzemních vod znečištěných tímto kovem. Oproti v současnosti používaným technologiím on-site nebo in-situ chemické redukce sloučeninami síry má výhodu především v nižších nákladech a v absenci vnášení značného množství cizorodých látek do horninového prostředí, které mohou na dlouhou dobu ovlivnit chemismus a biotu podzemní vody.

Další výzkum v této oblasti by měl být zaměřen na zlepšení migračních vlastností nZVI a na vývoj biogeochemických metod cílených na tvorbu reaktivních minerálů.

Seznam literatury:

Alidokht, R., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., 2011. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution, *Desalination* 270, 105–110.

Ehrlich, H.L., 2002. *Geomicrobiology*, 4th ed. Marcel Dekker, New York, pp. 768.

Gheju, M., 2011. Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems *Water Air Soil Poll* 222, 103-148.

Cheung, K.H., Gu, J-D., 2007. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 59, 8-15.

Jardine, P.M., Fendorf, S.E., Mayes, M.A., Larsen, I.L., Brooks, S.C., Bailey, W.B., 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogenous soil. *Environ Sci Technol* 33, 2939-2944.

Lovley, D.R., Giovannoni, S.J., White, D.C., Champine, J.E., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A., Goodwin, S., 1993. *Geobacter metallireducens* gen. nov. sp. nov., a microorganism capable of coupling the complete oxidation of organic compounds to the reduction of iron and other metals. *Archive of Microbiology* 159, 336-344.

Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1994. Reduction of chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its C3 cytochrome. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 726-728.

Nriagu, J., Nieboer, E., (EDs.) 1988. *Chromium in the Natural and Human Environments*, *Advances in Environmental Science and Technology (Book 20) Series*; New York: Wiley-Interscience, 1988

Němeček, J., Lhotský, O., Cajthaml, T., 2014. Nanoscale zero-valent iron application for *in situ* reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations *Sci Total Environ* 485, 739-747.

Ponder, H. M., Darab, J.G., Mallouk, T.M., 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron, *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564-2569.

Saha, R., Nandi, R., Saha, B., 2011. Sources and toxicity of hexavalent chromium. J. Coord. Chem. 64,1782-1806

Somasundaram, V., Philip, L., Bhallamudi, S.M., 2011. Laboratory scale column studies on transport and biotransformation of Cr(VI) through porous media in presence of CRB, SRB and IRB. Chem. Eng. J. 171, 572–581.

Tebo, B.M., Obraztsova, A.Y., 1998. Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors. FEMS Microbiology letters 162, 193-198.

US EPA, 1980. Ambient water quality criteria for chromium, EPA 440/5-80-035, 1980, PC31

US EPA, 1998. Toxicological review of trivalent chromium. United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1998. Available online at< <http://www.epa.gov/iris>>.

Watlington, K., 2005. Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment, North Carolina State University. Prepared for U.S. EPA.

Wielinga, B., Mizuba, M.M., Hansel, C.M., Fendorf, S., 2001. Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria. Environ. Sci. Technol. 35, 522–527.

Zhang, W-X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323–332.

Seznam prací disertanta:

Příspěvky v odborných časopisech:

Němeček, J., Lhotský, O., Cajthaml, T., 2013. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effect on indigenous populations. *Sci. Total Environ* 485-486, 739-747. IF=3,163.

Němeček, J., Pokorný, O., Lacinová, L., Černík, M., Masopustová, Z., Lhotský, O., Filipová, A., Cajthaml, T., 2015. Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey: a remedial pilot test. (odesláno k recenzi).

Wimmerová L., Němeček, J., Žebrák, R., 2008. Využití vedlejších produktů z potravinářské výroby při sanaci starých ekologických zátěží. In: *Studia OECOLOGICA*, ročník II, číslo 2/2008, ISSN 1802-212X, ÚJEP Ústí nad Labem.

Vesela, L., Nemecek, J., Siglova, M., Kubal, M., 2006. The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia. *International Biodeterioration & Biodegradation* 58, 224-230.

Kapitoly v knize:

Černík M. a kolektiv (2010): *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vydavatelství VŠCHT Praha. ISBN 189-213. 978-80-7080-767-5.

Příspěvky na konferencích:

Nemecek, J., Pokorny, P., Lhotsky, O., Knytl, V., Najmanova, P., Steinova, J., Cernik, M., Cajthaml, T. 2015. Combined Nano-Biotechnology for In-Situ Remediation of Mixed Contamination of Groundwater by Hexavalent Chromium and Chlorinated Solvents. Přijato k ústní prezentaci na konferenci AquaConSoil, June 9-12, 2015, Kodaň, Dánsko.

Steinova, J., Nemecek, J., Lhotsky, O., Sevcu A., 2015. Effect of abio- and bio-reductive treatment on dechlorinating bacteria at site contaminated by Cr(VI) and

chlorinated aliphatic hydrocarbons (CAH). Conference AquaConSoil (poster section), June 9-12, 2015, Kodaň, Dánsko.

Němeček, J., Lacinová, L., Černík, M., Lhotský, O., Cajthaml, T., 2015. Nanobiotechnology for In Situ Remediation of Hexavalent Chromium in Groundwater. Přijato k ústní prezentaci na Third International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, May 18-21, 2015, Miami, Florida, USA.

Němeček, J., Lacinová, L., Černík, M., Lhotský, O., Cajthaml, T., 2014. Combined Nanobiotechnology for In Situ Remediation of Hexavalent Chromium in Groundwater (poster section). 10th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 23-26, 2014, Monterey, California, USA.

Kozubek P., Němeček J., Kosinová E., Knytl V. 2014. Použití kombinované aplikace surfaktantů a chemické oxidace k sanaci lokality kontaminované chlorovanými uhlovodíky. Sborník příspěvků XIV. hydrogeologického kongresu: Průzkum, využívání a ochrana podzemní vody: nové úkoly a výzvy (Datel V., Hauerová J. – editoři), str. 101, ISBN 978-80-903635-4-0, Liberec, Česká republika.

Kozubek, P., Němeček, J., Kosinová, E., 2014. Využití surfaktantu k intenzifikaci sanace horninového prostředí kontaminovaného chlorovanými uhlovodíky – výsledky pilotního odzkoušení. Sborník konference Sanační technologie XVII, 21.-23. května 2014 (Bukhart J., Halousková O. – editoři), str. 36-39, ISBN 978-80-86832-81-4, Třeboň, Česká republika.

Němeček, J., Lacinová, L., Parma, P., Černík, M., Lhotský, O., Cajthaml, T., 2014. Kombinované technologie nano-bio pro sanaci podzemních vod znečištěných Cr(VI). Sborník konference Odpadové fórum 2014, 23.-25. dubna 2014, ISBN 978-80-85990-25-6, Hustopeče, Česká republika.

Kosinová, E., Knytl, V., Němeček, J., Kozubek, P., 2014. Pilotní zkouška intenzifikace sanace podzemních vod znečištěných chlorovanými uhlovodíky aplikací surfaktantu. Sborník konference Odpadové fórum 2014, 23.-25. dubna 2014, ISBN 978-80-85990-25-6, Hustopeče, Česká republika.

Němeček, J., Pokorný, P., 2013. Biologická reduktivní dechlorace chlorovaných ethenů s využitím rostlinného oleje jako organického substrátu – pilotní ověření. Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VI, 16.-17. října 2013, (Halousková O. – editor), str. 84-90, ISBN 978-80-86832-73-9, Praha, Česká republika.

Němeček, J., Pokorný, P., Lacinová, L., Parma, P., Lhotský, O., 2013. Pilotní odzkoušení nanoželeza k sanaci znečištění chrómem. Sborník konference Sanační technologie XVI, 21.-23. května 2013 (Bukhart J., Halousková O. – editoři), str. 91-95, ISBN 978-80-86832-72, Uherské Hradiště, Česká republika.

Masopustová, Z., Lacinová, L., Němeček, J., Cádrová, L., 2013.: Využití kolonových testů pro sledování abioticko-biologického odbourávání chrómu. Sborník konference Sanační technologie XVI, 21.-23. května 2013 (Bukhart J., Halousková O. – editoři), str. 136-138, ISBN 978-80-86832-72, Uherské Hradiště, Česká republika.

Velebová, R., Pokorný, P., Němeček, J., 2013. Biologická in situ redukce trinitrotoluenu a dalších nitroaromatických látek. Sborník konference Sanační technologie XVI, 21.-23. května 2013 (Bukhart J., Halousková O. – editoři), str. 49-56, ISBN 978-80-86832-72, Uherské Hradiště, Česká republika.

Nemecek, J., Pokorny, P., Lacinova, L., Parma, P., Lhotsky, O., 2013. Combined Nano-Bio Technology for Remediation of Contamination by Hexavalent Chromium (poster presentation). AquaConSoil 2013, Barcelona, Spain.

Lhotsky, O., Nemecek, J., Cajthaml, T., 2013. Combined Nano-Bio Technology for Remediation of Contamination by Hexavalent Chromium – Observed Effects of In-Situ Nano ZVI Application on Population of Indigenous Microorganisms. AquaConSoil 2013, Barcelona, Spain.

Nemecek, J., Pokorny, P., Lacinova, L., Parma, P., Lhotsky, O., 2012. NANO-BIO-REM: Combined Technology of Contamination by Hexavalent Chromium. Abstracts of International Conference CSME-2012/SARCLE-2012, October 22-24, 2012, p. 53, Nancy, France.

Pokorny, P., Nemecek, J., Velebova, R., 2012. Biodegradation of Explosives: Field Pilot-Scale Application. Abstracts of International Conference CSME-2012/SARCLE-2012, October 22-24, 2012, p. 25, Nancy, France.

Pokorny, P., Nemecek, J., Velebova, R., 2012. Biodegradation of Explosives: From the Laboratory Tests to the Field Pilot-Scale Application (Poster Presentation). Remediation Technologies and their Integration in Water Management Symposium. Barcelona, September 25-26, 2012, Spain.

Němeček, J., Pokorný, P., Lacinová, L., Parma, P., Lhotský, O., 2012. Nano-Bio-Rem kombinovaná sanační technologie k sanaci znečištění chrómem. Sborník konference Sanační technologie XV, 22.-24. května 2012 (Bukhart J., Halousková O. – editoři), str. 26-31, ISBN 978-80-86832-66-1, Pardubice, Česká republika.

Němeček, J., Šerhant, P., Švanda, J., Kamenický, J., 2011. TOOLBOX – softwarový nástroj pro optimalizaci sanace horninového prostředí. Sborník konference Sanační technologie XIV, 24.-26. května 2011 (Bukhart J., Halousková O. – editoři), str. 32-39, ISBN 978-80-86832-60-9, Uherské Hradiště, Česká republika.

Němeček, J., Pokorný P., Váňa J., Mueller J., 2009. Pilotní odzkoušení metody in-situ integrované biologické a chemické redukce EHC_{tm} na lokalitě OHIS v Makedonii. Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi II, 7.-8. září 2009 (Bukhart J., Halousková O. – editoři), ISBN 978-80-86832-45-6, Žďár nad Sázavou, Česká republika.

Wimmerová, L., Němeček, J., 2009. Podporovaná přirozená atenuace a vedlejší produkty z potravinářského průmyslu. WASTE FORUM 2009, 1, str. 30 – 41.

Němeček, J., Wimmerová, L., 2009. Poloprovozní odzkoušení metody podporované reduktivní dechlorace s využitím syrovátky jako fermentačního substrátu. Sborník konference Sanační technologie XII, 19.-21. května 2009 (Bukhart J., Halouskova O. – editoři), str. 153-158, ISBN 978-80-86832-44-9, Uherské Hradiště, Česká republika.