

Moderné technológie úpravy podzemných vôd

RNDr. Miroslav Holubec, CSc.

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava

Využívané zdroje pitnej vody v SR s výdatnosťou nad 10 l.s^{-1} predstavujú sumárne množstvo $23\,371 \text{ l.s}^{-1}$. Z toho zdroje podzemných vôd predstavujú sumárne množstvo $19\,518 \text{ l.s}^{-1}$. Typ vodných zdrojov a kvalita vody v týchto zdrojoch sú determinované hydrologickou situáciou a sú v rozhodujúcej miere ovplyvnené geologickou štruktúrou, v ktorej sa akumulujú. Zo znečisťujúcich látok, ktoré majú pôvod v geologickej štruktúre sa v nich nachádzajú zvýšené obsahy niektorých kovov (železo, mangán, meď, antimón, arzén, ortuť) a zvýšený obsah rozpustených plynov (oxidu uhličitého, radónu). Pre odstraňovanie rozpustených plynov sa úspešne využíva ich odvetrávanie na aerátoroch. Veľkú časť využívaných podzemných vôd SR predstavujú podzemné vody v aluviálnych náplavách riek. Tieto podzemné vody sú najviac negatívne ovplyvnené antropogénnou činnosťou, čo sa prejavuje zvýšenými obsahmi železa, mangánu, amónnych iónov, dusičnanov, síranov, organických látok. Celkove je potrebné upravovať $4\,362 \text{ l.s}^{-1}$ využívaných podzemných vôd.

Odstraňovanie redukovaných foriem železa, mangánu a dusíka.

Najčastejšie je potrebné z podzemnej vody odstraňovať železo, mangán a oxid uhličitý. Pre tento typ vôd sa využívajú technológie založené na oxidácii vzdušným kyslíkom v aeračných zariadeniach rozličných druhov a typov, alebo na oxidácii manganistanom draselným a dávkovania hydroxidu vápenatého. Tieto technológie sú dobre zvládnuté a často využívané. Zvýšený obsah amónnych iónov je najčastejšie riešený biologickou nitrifikáciou na pieskových filtroch (Büchlerová, 1997). Okrem týchto, v podstate klasických a štandardných metód, sa pre odstraňovanie týchto látok v čoraz širšej miere uplatňujú technológie in situ.

Využitie reoxidácie horninového prostredia, aj ako kvalitatívneho ochranného prvku, pre zdroje podzemnej vody je jednou z najperspektívnejších a z hľadiska teoretických základov, ako aj prevádzkových skúseností, najlepšie prepracovanou metódou. Reoxidácia zvodnenej vrstvy sa dosahuje systémom infiltračných vrtov (Hatva, Reijonen, 1972). Režim, konfigurácia infiltračných vrtov, koncentrácia kyslíka v infiltrujúcej vode, ich interval a ďalšie parametre je nutné stanoviť na základe terénnych pokusov.

Reoxidácia sa v SR využíva na vodnom zdroji Rusovce -Ostrovne lúčky systémom VYREDOX pre odstraňovanie mangánu v podzemnej vode (Hillberg, Martinell, 1972), vodnom zdroji Lastomír a na niekoľkých menších vodných zdrojov. Najväčší takto využívaný vodný zdroj V Rusovciach pozostáva z 24 exploatačných studní so sumárnym doporučeným odberom 2580 l.s^{-1} . Studňový rad je vybudovaný paralelne s priesakovým kanálom za pravostrannou hrádzou zdrže Hrušov. Vzdialenosť studní od osi priesakového kanála je 120 m, vzájomná vzdialenosť studní je 100 m, studne sú zabudované až po nepriepustné podložie.

Dosiaľ používané reoxidačné systémy majú bodový charakter. V systéme VYREDOX je centrálna studňa obklopená prstencom nalievacích studní, ktoré zabezpečujú reoxidáciu podzemných vôd v okolí exploatovanej studne. Umelá infiltrácia (ako plošný prvok) je tiež jedným zo spôsobov reoxidácie, pokiaľ infiltrovaná voda obsahuje oxidačné látky a tieto sú schopné migrovať do zvodneného prostredia. Infiltrácia svojím riešením predstavuje najčastejšie dvojrozmerný problém a jej optimálne využitie je v podmienkach, keď

zvodnená vrstva má malú mocnosť. Reoxidačné opatrenia musia byť vedené tak, aby nahradili vzniknutý deficit akceptorov elektrónov v prúde podzemných vôd a zároveň umožnili prípadnú mikrobiálnu oxidáciu prítomných biologicky degradovateľných organických látok.

Reoxidácia zahŕňa celý komplex procesov, ktoré charakterizuje množstvo parametrov. Ukazuje sa, že existujú dve hlavné skupiny parametrov, ktoré riadia proces reoxidácie - migračné a kinetické. V zásade všetky vodné zdroje majú zhruba podobnú konfiguráciu a konštrukciu. Využívajú podzemnú vodu z hĺbky od 10-50 m, aktívna dĺžka filtra je 5 - 50 m, čerpané množstvá sa pohybujú v rozmedzí 10 až 100 l.s⁻¹. Pórovitosť sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí 0.2 - 0.3, najčastejšie však okolo hodnoty 0,25, pričom 40 % tejto pórovitosti predstavujú prietočné póry. Počiatočné koncentrácie železa bývajú v rozmedzí 1,0 až 10 mg.l⁻¹ a mangánu 0,2 – 2,0 mg.l⁻¹. Účinnosť reoxidácie je hodnotená tzv. efektívnym pomerom (EP), ktorý vyjadruje pomer objemu vyčerpanej vody so želanými parametrami k objemu naliatej, infiltrovanej vody, ktorá má za úlohu cyklicky obnovovať oxidačný charakter zvodne. Pre koncentráciu nalievaného kyslíka 8 mg.l⁻¹ modelovým riešením boli zistené EP pre odstraňovanie železa a mangánu v hodnote cca 4 – 15, pre rozsah disperzivit 0,3 – 2,0 m. Rozdiely sú len v nábehu reoxidačnej aktivity, ktoré nie sú veľmi významné. Dôležitý je fakt, že už relatívne málo okysličenou vodou je možné prostredie regenerovať z hľadiska oxidačno-redukčných pomerov. Vyššími hodnotami nalievanej koncentrácie kyslíka možno dosiahnuť vyššie hodnoty EP, pričom vplyv disperzivity na dosiahnutú hodnotu EP nie je výrazný. Pozoruhodným javom sú oscilácie krivky EP okolo strednej hodnoty, ktoré boli zistené pri prevádzkovaní týchto technológií. Súčasné štúdie tiež potvrdili, že okrem samotných oxidačných produktov je dôležitý aj vplyv kovov zabudovaných v kryštáloch minerálov horninového prostredia. Zmenou oxidačného stupňa sa silne menia mnohé z povrchových vlastností predovšetkým ílových minerálov ako je napučívanie, veľkosť povrchu, medzivrstvové vzdialenosti, počet povrchovo aktívnych centier.

Odstraňovanie organických látok

Pre aplikáciu je pripravená aj metóda in situ na odstraňovanie organických látok pomocou biodegradácie. Veľkú časť baktérií v podzemných vodách tvoria chemotrofy, ktoré získavajú energiu z chemických zlúčenín. Organické látky ako primárny substrát podporujú vytváranie biovrstvy na povrchu horniny. Výskumy mineralizácie organických látok preukázali, že v aeróbných podmienkach dochádza k mineralizácii prevažnej väčšiny organického uhlíka, prítomného v nízkych koncentráciách, ale u niektorých organických látok sa prejavujú dlhé indukčné časy pre uspokojivý priebeh procesu. Existencia indukčných časov alebo ich neprítomnosť závisí od pripravenosti mikroorganizmov degradovať dané spektrum organických látok, pričom môžeme uvažovať o troch možnostiach:

- mikroorganizmy sú vybavené enzýmami, potrebnými na rozklad danej zlúčeniny,
- mikroorganizmy vyžadujú indukčný čas na adaptáciu enzymatického aparátu,
- mikroorganizmy sa musia adaptovať mutáciou.

V prípade, že do horninového prostredia zavedieme kyslík a zmeníme anaeróbne podmienky na aeróbne, tak indukčný čas pre nábeh mineralizačných pochodov je okolo 150, počas ktorých sa uplatňuje predovšetkým chemická oxidácia organických látok. Pre ťažko odbúrateľné organické látky, akou je napríklad hexametyléntetraamín (urotropín), je indukčný čas 250 dní, a celková účinnosť degradácie menej ako 30 % dní (Holubec a kol., 1989). Účinnosť degradácie ľahko rozložiteľných organických látok je priamo úmerná koncentrácii kyslíka vo vsakovanej vode (Brtko a kol., 1989).

Odstraňovanie dusičnanov

Jedným z prejavov negatívnych dopadov intenzívnych hospodárskych činností je aj zvyšovanie obsahu dusíkatých látok v podzemných a povrchových vodách. I keď zatiaľ z hľadiska zásobovania obyvateľstva pitnou vodou nebolo nevyhnutné prikrčiť k realizácii technológií na ich odstraňovanie. Napriek tomu je otázka kontaminácie podzemných vôd dusičnanmi stále aktuálnym problémom. Z 392 zdrojov podzemných vôd s výdatnosťou nad $10 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ možno z hľadiska obsahu dusičnanov 53, t.j. 53 zdrojov pokladať za rizikové.

Z možných fyzikálno-chemických a biologických procesov sa ako najvýhodnejšie ukazujú biologické metódy založené na schopnosti mikroorganizmov využívať ako akceptor elektrónov kyslík viazaný v molekule dusičnanov. Pri heterotrofnej denitrifikácii sú ako donor elektrónov, zdroj uhlíka a energie využívané organické látky, pričom sa uplatňujú viaceré rody baktérií ako *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Chromobacterium*, *Denitrobacillus*. Denitrifikačné baktérie v oxickom prostredí dokážu respirovať (využívať) rozpustený kyslík a využívať energiu pritom uvoľnenú. Ich enzymatický systém sa však v neprítomnosti rozpusteného kyslíka dokáže preorientovať na dusičnanový kyslík. Nie všetky baktérie majú túto schopnosť zmeny enzymatického procesu. Na rozdiel od nitrifikačných baktérií denitrifikačné baktérie sa vo vodnom prostredí vyskytujú oveľa častejšie a nie sú tak citlivé voči vonkajším podmienkam (Holubec, Tržilová, 1995).

Použitím dusičnanov ako akceptora elektrónov sa na 1 kg dusičnanového dusíka vytvorí 0,7 kg organickej hmoty. Časť sa použije v prvej fáze na vytvorenie biofilmu, neskôr je transportovaná vodou. To spôsobuje, že upravená voda po denitrifikácii nie je vhodná pre bezprostrednú distribúciu. Obsah organického uhlíka a oxidovateľnosť sú značne vyššie ako u surovej vody, rovnako ako zákal. Je to voda, ktorá sa môže biologicky vyvíjať. Produkcia biomasy môže v podzemných vodách viesť pri malých rýchlostiach prúdenia ku kolmatácii horninového prostredia, predovšetkým v okolí vsakovacích vrtov. Oveľa väčším rizikom je však kolmatácia spôsobená produkciou plynného dusíka. Voľba optimálnej rýchlosti prúdenia môže tento proces kolmatácie spomaliť alebo mu celkom zamedziť (Major et al., 1988). Pri aplikácii heterotrofnej denitrifikácie metódou in situ sa uplatňujú nasledovné procesy::

- 1) Asimilačná redukcia
- 2) Desimilačná redukcia náhodná - baktérie, ktoré fermentujú cukry môžu pri anaerobióze a neprítomnosti organického donora elektrónov redukovať dusičnany na dusitany. Tento proces je však málo rozšírený lebo vyžaduje oxidáciu veľkého množstva substrátu a vedie k akumulácii toxických dusitanov.
- 3) Vlastná desimilačná redukcia, kedy sú baktérie zbavené fermentačnej schopnosti, rastú v anoxických podmienkach a akceptorom elektrónov je NO_3^- , NO_2^- alebo N_2O , produktami redukcie je N_2 a N_2O . Organický substrát je pritom úplne oxidovaný na CO_2 a H_2O .

Prenos elektrónov je viazaný na fosforyláciu s energetickým ziskom. V najvšeobecnejšom prípade je to degradácia organického substrátu, ktorý poskytuje elektróny a uhlík pre syntézu bunecnej hmoty. Denitrifikačné baktérie môžu spracovať veľký počet uhlíkatých substrátov: metanol, etanol, kyselinu octovú, octan etylnatý, laktát, glukóza, sacharóza a pod. Pri denitrifikácii pitných vôd je nutné zabezpečiť, že uhlíkatý substrát nespôsobí žiadnu toxicitu upravenej vody, čo v podstate obmedzuje možnosti aplikácie druhu substrátu na etanol a kyselinu octovú. Ak porovnáваме stechiometrické pomery pre kyselinu octovú $\text{C}/\text{N} = 2,24$, $\text{CHSK}/\text{N} = 5,3$ (chemická spotreba kyslíka substrátu na 1 g dusíka vo forme NO_3^-) a pre etanol $\text{C}/\text{N} = 0,86$ a $\text{CHSK}/\text{N} = 3,27$, zistíme lepšie zužitkovanie alkoholového substrátu než kyslého substrátu, pretože alkohol je v redukovanejšej forme než kyselina octová. Proces denitrifikácie je sprevádzaný

uvoľňovaním iónov OH^- , čo môže viesť v prípade malých tlmiacich kapacít vody k rýchlej zmene pH v smere vyšších hodnôt a inhibícii celého procesu. Redukciou 62 mg NO_3^- sa zvýši KNK vody o 1 mmol OH^- .

Pri aplikácii denitrifikácie metódou *in situ*, sa zvyčajne využíva v prvom okruhu infiltračných vrtov prirodzená anaeróbia podzemnej vody, zatiaľ čo druhý vnútorný okruh je aeróbny vytvorený injektážou okysličenej vody. Miesto injektáže prevzdušnenej vody sa najnovšie začína využívať tlaková injektáž vzduchu, alebo čistého kyslíka, prípadne ozónu (sparging). Dosahuje sa tak nielen zvyšovanie kvality upravenej vody, ale aj zníženie nákladov na úpravu vody.

Pri autotrofnej denitrifikácii baktérie získavajú elektróny a energiu z vodíka alebo síry a zdrojom uhlíka sú hydrogénuhličitan. Pre tento proces bola na VÚVH (Büchlerová, 1997) vyvinutá a poloprevádzkovo overená technológia odstraňovania dusičnanov v statickom bioreaktore na báze síry a vápenca. Zaťaženie reaktora s náplňou o výške $1,5 \text{ m}$ bolo $35\text{-}55 \text{ g.h}^{-1} \text{ NO}_3^-$ na 1 m^3 náplne. Na základe získaných výsledkov sa predpokladala možnosť ďalšieho zvýšenia zaťaženia reaktora, pri súčasnom zvýšení výšky náplne. Denitrifikáciu je možné riadiť tak, že v upravenej vode sa nenachádzajú sa nenachádzajú dusitany a amonné ióny, čo vyžaduje úplné odstránenie dusičnanov. Vytváraná biomasa je z náplne odstraňovaná pravidelným praním a produkované plyny sa odstraňujú pravidelným odpynením. Pre doúpravu vody sa využíva roletový aerátor, v ktorom sa voda nasýti kyslíkom a časť biomasy, unikajúca z denitrifikačného biofiltra, sa zachytí na povrchu náplne. Dobré výsledky poloprevádzkových pokusov umožňujú jej aplikáciu vo vodárenskej praxi.

Odstraňovanie síranov

Síra sa v podzemných vodách vyskytuje vo viacerých oxidačných stupňoch : -2 (sulfany), 0 (síra), 4 (siričitany), 6 (síran). Pri odstraňovaní síranov z podzemných vôd úpravou vody v podloží (*in situ*) z toho vyplýva, že je to možné len pomocou ich redukcie alebo chemicky (zrážaním) . Problém vysokých koncentrácií síranov v podzemných vodách je možné riešiť ich riedením, čo však nebudeme považovať za technologický proces.

V prírodných podmienkach sa v niektorých prípadoch uplatňuje biochemická oxidácia sulfanov na síran, ktorá prebieha za prítomnosti kyslíka predovšetkým v nenasýtenej zóne podzemných vôd, pričom ako medziprodukty vznikajú siričitany a thiosíran.

Pri odstraňovaní síranov ide o opačný proces, ktorý však prebieha v anaeróbných podmienkach a konečným produktom desulfurikácie sú sulfonany, ktorých prítomnosť v upravenej vode je limitovaná ČSN 75 7111 "Pitná voda" medznou hodnotou 0.01 mg/l . Pri tomto procese sa uplatňujú predovšetkým desulfurikačné baktérie rodu *Desulfovibrio*. K tomu je však nevyhnutná prítomnosť organických látok ako donora elektrónov. Neprítomnosť kyslíka je nutnou, ale nie postačujúcou podmienkou pre redukciu síranov. V anaeróbnom prostredí sa pri neprítomnosti kyslíka redukujú železité a manganičité katióny a dusičnanové anióny pred síranovými aniónmi.

Riešením by mohla byť tvorba málo rozpustných sulfonanov ťažkých kovov, ale ich prítomnosť v pitných vodách je prísne limitovaná a vzhľadom na zdravotno-hygienické vlastnosti nežiadúca.

Inou možnosťou je viesť technologický proces len po redukciu síranov na elementárnu síru. To je však v heterogénnom prostredí podzemných vôd pomerne obtiažne a zrejme technologicky i technicky ťažko realizovateľné.

Inou možnosťou odstraňovania síranov z podzemných vôd je ich zrážanie na málo rozpustné síran - barnaté, stroncnaté a vápenaté. Najväčší význam z hľadiska prirodzeného zloženia podzemných vôd má síran vápenatý CaSO_4 . Jeho rozpustnosť je

však silne závislá na chemickom zložení vody a pri 20 °C sa v jednom litri rozpustí asi 1 500 mg síranov.

Zvláštnou zlúčeninou je ettringit (Candlotova soľ), ktorý bol navrhnutý na chemické odstraňovanie síranov z vody a ktorý má zloženie $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (30-33)\text{H}_2\text{O}$. Pomer hlavných zložiek tejto komplexnej zlúčeniny je: $\text{Al}:\text{SO}_4:\text{Ca} = 2:3:6$. Pre jeho vznik je potrebná prítomnosť všetkých uvedených zložiek. Zrážanie prebieha v alkalicknej oblasti s veľkým prebytkom vápna. Týmto postupom je možné znížiť koncentráciu síranov pod 200 mg/l. Potrebné je dosiahnuť minimálnu koncentráciu vápnika 400 mg/l. Pri týchto koncentráciách vzniká veľký objem nerozpustných látok vo forme charakteristických ihličkovitých kryštálov, ktoré je možné efektívne odstrániť sedimentáciou a filtráciou. V prípade aplikácie tejto metódy technológiou in situ by však došlo k veľmi rýchlej kolmatácii horninového prostredia.

Odstraňovanie arzénu a antimónu.

V posledných rokoch je, vzhľadom na sprísnené limity v STN 75 7111 „Pitná voda“, aktuálnym problémom odstraňovanie arzénu a antimónu. Boli odskúšané viaceré technológie. Pre odstraňovanie arzénu sa ako vhodné riešenie preukázalo čírenie. Pri poloprevádzkových pokusoch (Olejko, 1993) sa pri koagulácii železitým koagulantom v dávkach od 30-50 mg/l Fe arzén odstraňoval s vysokou účinnosťou 97% v širokom rozmedzí pH 6,0-8,0. STN 75 7111 predpisuje pre arzén ako NMH koncentráciu $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, čo je možné touto technológiou pre väčšinu podzemných vôd dosiahnuť. Antimón sa odstraňoval pri podobných dávkach železa s účinnosťou 70-75 %, ale optimálne pH sa pohybovalo v rozmedzí 6,2-6,4. Takáto účinnosť vo väčšine prípadov neumožňuje dosiahnutie požadovaných NMH v zmysle STN 75 7111, ktorá je pre antimón $5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Pri úprave podzemnej vody v lokalite Dúbrava však bola dosiahnutá dostatočná účinnosť koaguláciou železitým koagulantom aj pre antimón (Munka, 1999). Z hľadiska odstraňovania antimónu sa však vhodnejším technologickým procesom ukazuje sorpcia na oxyde manganičitom (preparovaný piesok, zeolit), pričom dosahované účinnosti sa pri poloprevádzkových pokusoch pohybovali na úrovni 90 – 100 % v závislosti od filtračnej rýchlosti a výška náplne. Dĺžka filtračného cyklu sa pohybovala okolo 120 h. Pre regeneráciu náplne postačovalo pranie upravenou vodou.

Pri aplikácii oxydu manganičitého vo forme suspenzie (reakciou manganistanu draselného s chloridom manganatým) požadovaná hodnota bola dosiahnutá pri dávke $20 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{KMnO}_4$ a $30 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{MnCl}$.

Kombinované technológie

Nové technológie pre úpravu podzemných vôd sa môžu využívať nielen v prípade budovania nových zdrojov a úpravní, ale aj v existujúcich, alebo v ich kombinácii. Nie je zriedkavou skutočnosť, že po viacročnom využívaní vodného zdroja dochádza k postupnému zhoršovaniu kvality čerpanej vody. Je to dôsledok nielen narastajúcich negatívnych antropogénnych vplyvov, ale aj vplyvom zmeny hydrologického režimu indukovanou brehovou infiltráciou, pričom z povrchových vôd môže byť do vodných zdrojov transportovaných celý rad kontaminantov. Na Slovensku bolo z tohto dôvodu vyradených niekoľko významných zdrojov podzemných vôd. Väčšina úpravní podzemných vôd bola vybudovaná na odstraňovanie železa a mangánu. Využitím metód in situ pre odstraňovanie týchto zložiek je možné využiť existujúce úpravne pre odstraňovanie mikrokontaminantov. Takéto riešenie bolo napríklad navrhnuté pre úpravne vody Topoľany a Lastomír pri Michalovciach, Strážske, kde boli podzemné vody kontaminované organickými látkami z chemickej výroby v Chemku Strážskom a

Chemlone Humenné, ale aj Sokol a Družstevná pri Hornáde. V uvedených lokalitách bola úspešne overená úprava vody in situ (na vodnom zdroji Lastomír je aj prevádzkovaná) a možnosť využitia umelej infiltrácie. Pri návrhu ďalšieho využívania uvedených úpravní sa uvažovalo s dvomi základnými variantami:

- dobudovanie úpravní vôd o nové technologické stupne (ozonizácia a filtrácia na aktívnom uhlí)
- odstraňovanie železa a mangánu metódou in situ a prebudovanie existujúcej úpravne

Po ekonomickom porovnaní oboch alternatív sa ukázalo, že druhá varianta je asi trikrát lacnejšia ako prvá (Holubec, Valko 1993).

Záver

Využitie nových, moderných technológií pre odstraňovanie kontaminantov, tvorených organickými aj anorganickými látkami, je nevyhnutným procesom pre zabezpečenie kvalitnej pitnej vody. Možno však tiež očakávať, že tento proces sa bude odohrávať pod rastúcim ekonomickým tlakom a získať dostatok finančných prostriedkov na ich realizáciu bude čoraz väčším problémom. V tomto článku sme sa pokúsili naznačiť možné východisko z týchto protichodných záujmov, snaha o dobrú kvalitu pitnej vody a nízke ekonomické náklady na jej zabezpečenie. Perspektívnymi riešeniami sa z tohto pohľadu ukazujú metódy úpravy vody in situ a to nielen pri budovaní nových vodných zdrojov a úpravní vôd, ale aj pri rekonštrukcii už vybudovaných. Výhodou úpravy vody v podzemí je veľký povrch tuhej fázy a dostatočný objem reaktora, ktorý sa môže bez výrazného zvýšenia nákladov zväčšovať vhodným situovaním aktívnych prvkov, ktoré zohrávajú dôležitú úlohu vo vzťahu k technickému riešeniu a ekonomickým nákladom, ako aj vo vzťahu k dosahovaným technologickým parametrom.

Literatúra

- Brtko, J. a kol. (1989): Uplatnenie biologických metód odbúrania organického znečistenia pri úprave vody. Záverečná správa úlohy A-12-531.805.04.00. VÚVH Bratislava
- Büchlerová, E. a kol. (1997): Biologické metódy odstraňovania dusíkatých látok pri úprave pitných vôd. Záverečná správa VTP 08-514-36, VÚVH Bratislava
- Hatva, Reijonen (1972): Pakjavesikavion paikon valinba javeden letan. Helsinki, Eripainos Vestitalons
- Hillberg, Martinell(1972):Vyredox In-situ Purification of Ground Water. Ground Water 14,
- Holubec, M. a kol. (1989): Regenerácia a vodohospodárske využitie znečisteného kolektora podzemnej vody. Záv. správa št. výsk. úlohy A-12-531-805.01.00. VÚVH Bratislava
- Holubec, M., Valko, M. (1993): Zhodnotenie súčasných zdrojov pitnej vody vo vybraných lokalitách východoslovenského regiónu. Záverečná správa úlohy, VÚVH Bratislava
- Holubec, M., Tržilová. B. (1995): Eliminácia chlórovaných a ropných uhl'ovodíkov mikrobiálnou degradáciou. Veda a výskum praxi, 87, Publikácia VÚVH Bratislava
- Major,D. W., Mayfield,C.J.,Barker, J.F. (1988): Biotransformation of Benzenes by Denitrification in Aquifer Sand. Ground Water, Vol. 26, No 1, 1988
- Munka, K. (1999): Poloprevádzkové overenie technológie odstraňovania antimónu z vodných zdrojov SKV Dúbrava, VÚVH Bratislava
- Olejko, Š. (1993): Spolupráca pri návrhu technológie úpravy vody – znižovanie obsahu arzénu a antimónu pri úprave vody z prameňa Brauner v Zlatej Idke. PODN-668-00.00, VÚVH Bratislava
- Tuček F., Chudoba J., Koníček Z.(1988): Základní procesy a výpočty v technologii vody. SNTL, Praha