

MICHAŁ DROBNIK, TERESA LATOUR

WPLYW PROCESU OZONOWANIA NA ELIMINACJĘ ARSENU
Z NATURALNEJ WODY MINERALNEJ PRZEZNACZONEJ
DO BUTELKOWANIA

INFLUENCE OF THE OZONATION ON THE ELIMINATION OF ARSENIC
FROM NATURAL MINERAL WATER INTENDED FOR BOTTLING

Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych
Państwowy Zakład Higieny
60-823 Poznań, ul. Słowackiego 8
e-mail: mdrobnik@pzh.gov.pl
Kierownik: dr *T. Latour*

Oceniono wpływ ozonu – zastosowanego w procesie napowietrzania naturalnej wody mineralnej przeznaczonej do butelkowania na redukcję zawartości arsen, żelaza i manganu.

Słowa kluczowe: arsen, ozon, naturalna woda mineralna, opakowania jednostkowe
Key words: arsenic, ozone, natural mineral water, single packing

WSTĘP

Jednym z pierwiastków obecnych w środowisku naturalnym, stanowiący zagrożenie dla zdrowia ludzi jest arsen. Występuje on m.in. jako naturalny składnik wód podziemnych w tym niektórych wód mineralnych, w ilości od kilkudziesięciu do kilkuset $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Obecny jest głównie w szczawach wodorowęglanowo-wapniowo-sodowych, żelazistych o mineralizacji ogólnej $>$ od $1300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ [4].

Ze względu na toksyczność arsenu, która jest ściśle związana z formą (postacią) w jakiej występuje ten pierwiastek, limitowane jest jego stężenie w naturalnych wodach mineralnych lub źródłanych przeznaczonych do rozlewu w opakowania jednostkowe.

Udział ilościowy As(III) i As(V) w naturalnych wodach mineralnych zależy przede wszystkim od składu chemicznego środowiska skalnego, w którym znajduje się dany zasób wody podziemnej. Warunki te wpływają na odczyn wody i jej zdolność roztwórczą, a także na potencjał redoks. W opracowaniu *Driehaus'a* i *Dupont'a* dotyczącym usuwania As łącznie z $\text{Fe}(\text{OH})_3$ autorzy podają, że w wodach naturalnych wykazujących $\text{pH} = 5-9$ dominujący As(III) jak i As(V) występują w 50% w postaci zdysocjowanej [8].

Stopień utlenienia As w znacznym stopniu determinuje jego właściwości biologiczne. Związki As(V) uznane są za mniej toksyczne i w niewielkim stopniu kumulujące się. Związki

As(III) (zarówno organiczne jak i nieorganiczne), wykazują działanie kancerogenne, teratogenne lub mutagenne [12].

Wg aktualnych przepisów polskich [22] i europejskich [7], maksymalna zawartość As w wodzie butelkowanej nie może przekraczać $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stosowany przed butelkowaniem naturalnych wód mineralnych proces odżelaziania – przez napowietrzanie – powoduje znaczną lecz niejednokrotnie niewystarczającą redukcję zawartości arsenu. Zgodnie z cytowanymi wyżej przepisami dopuszczalne jest traktowanie niektórych wód powietrzem wzbogaconym w ozon w celu efektywniejszego usuwania z wody arsenu.

Z przeglądu piśmiennictwa dotyczącego zastosowania ozonu w technologii uzdatniania wody do picia (podziemnej lub powierzchniowej) wynika, że skuteczność tego procesu zależy od składu mineralnego danej wody, zawartości związków organicznych [21, 26], rozwiązań technicznych i krotności ozonowania [1, 2, 3, 18, 25]. Proces ten może prowadzić do powstawania produktów ubocznych także niepożądanych ze względów zdrowotnych [5, 13, 15] i limitowanych w wodzie. W opracowaniach tych stosowana do tego celu dawka ozonu (uwzględniająca ozonowanie wstępne i pośrednie) mieściła się w przedziale $0,25\text{--}6,66 \text{ g O}_3/\text{dm}^3$, a czas ozonowania wynosił od 4 do 15 minut.

Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności redukcji zawartości As, Fe i Mn w procesie „ozonowania” badanej wody poprzez określenie jego parametrów tj. dawki ozonu, czasu ozonowania wody, stężenia rozpuszczonego pozostałego O_3 , czasu kontaktu wody z ozonem.

MATERIAŁ I METODY

Material

Material do badań stanowiła woda mineralna wodorowęglanowo-wapniowa, żelazista zawierająca ok. $2500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ rozpuszczonych składników mineralnych oraz $2120 \pm 90 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ CO}_2$ (3 próbki pobrane co 2 tygodnie).

Ozon produkowano w aparacie „Ozomatic lab” typu 802 z tlenu pozyskiwanego z generatora tlenu typu AS-12E. Wykorzystywane urządzenia wypożyczono z firmy „Wedeco” w Poznaniu. Ozon wprowadzano przez spiek ceramiczny do 250 cm^3 próbki badanej wody umieszczonej w reaktorze szklanym o pojemności 500 cm^3 . Za rozpoczęcie reakcji przyjęto moment przepływu przez wodę pierwszych pęcherzyków gazu. „Ozonowanie” próbek wody przeprowadzano w czasie 1, 2, 5 i 10 minut przy przepływie powietrza $0,1 \text{ dm}^3/\text{min}$ i ciśnieniu 1,5 bar. Szybkość przepływu mieszaniny tlen-ozon wynosiła we wszystkich wykonywanych doświadczeniach $6 \text{ dm}^3/\text{h}$. Stężenie ozonu w gazie na wlocie do reaktora mieściło się w granicach $2,4\text{--}48,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Procesy ozonowania przeprowadzano w stałej temperaturze wynoszącej $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Zakres badań i pomiarów

W wodzie surowej (przy źródle) mierzono: temperaturę, odczyn (pH) oraz potencjał red-oks (E_h). W warunkach laboratoryjnych, w próbach zabezpieczonych przed utratą CO_2 mierzono: przewodnictwo elektryczne właściwe, odczyn (pH), potencjał red-oks.

W próbach utrwalonych H_2SO_4 lub HCl oznaczano: utlenialność (ChZT), (po dostarczeniu prób wody surowej oraz zawartość istotnych dla omawianego procesu składników tj. $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Mn}^{2+/4+}$ i $\text{As}^{3+/5+}$ a także zawartość składników charakterystycznych: Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- .

Metody oznaczeń i pomiarów

Oznaczenia potencjału redoks (E_h) i pH (odczynu) wykonano metodą elektrometryczną za pomocą pH/jonometru mikrokomputerowego typu CI-316 f-my „Elmetron” i elektrody: platynowej redoks typu EPtAgP-323W f-my „Eurosensar”, elektrody zespolonej pH-metrycznej typu ERH-11 f-my „Hydromet” z udziałem czujnika temp. typu PT-100 f-my „Elmetron”.

Pomiar potencjału redoks przeprowadzano w szklanym naczyniu przepływowym gwarantującym zachowanie stanu gazowego w wodzie charakteryzującego badaną warstwę wodonośną [9, 11, 14]. Przewodnictwo elektryczne właściwe badanych próbek wody mierzono konduktometrem typu N5722 f-my „Teleko” za pomocą elektrody typu N5751A.

Zawartość w próbkach wody arsenu oraz pozostałego rozpuszczonego ozonu oznaczano metodami spektrofotometrycznymi przy użyciu spektrofotometru UV-VIS typu U-1800 f-my „Hitachi”. W przypadku As wykorzystano reakcję z dietylotiodiokarbaminianem srebra [16], a w przypadku O_3 w oparciu o tworzenie kompleksu pirofosforanowo-manganawego i o-tolidyny [17]. Oznaczenia arsenu dokonywano w przesączonych próbkach wody w czasie 0,5, 1, 4 i 24 godzin od zakończenia przepuszczania przez wodę powietrza wzbogaconego w ozon. Dla porównania oznaczono zawartość arsenu w wodzie surowej przechowywanej przez 2 miesiące w warunkach laboratoryjnych, w której nastąpiło wytrącenie osadu wodorotlenku żelaza.

Ilość pozostałego O_3 rozpuszczonego w wodzie mierzono natychmiast po „ozonowaniu” oraz po 24 godz.

Stężenia As (mg/dm^3) i O_3 ($mg/0,1dm^3$) określono z uzyskanych równań krzywych wzorcowych przyjmujących postać linii prostych o parametrach „a” i „b” obliczonych metodą najmniejszych kwadratów: $Y=0,004529 X_{As} + 0,010217$ oraz $Y=0,01655 X_{O_3} + 0,013381$ gdzie: Y – absorbancja, X – stężenie danego analitu.

Zawartość w wodzie pozostałych wyżej wymienionych składników oraz ChZT oznaczano metodami podanymi w Polskich Normach dotyczących jakości wody.

Uzyskane wyniki jako średnie 6 oznaczeń (3 próbki x 2 oznaczenia) poddano ocenie statystycznej określając średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe.

WYNIKI

Oznaczone w warunkach terenowych parametry fizykochemiczne badanej wody przy ujęciu wynosiły (wartości średnie): temp. $15,9 \pm 0,8$ °C, pH= $6,45 \pm 0,12$ i $E_h = -3,9 \pm 2,5$ mV. Charakterystykę właściwości fizyko-chemicznych i zawartości głównych składników mineralnych rozpuszczonych w badanej wodzie surowej (z ujęcia) oraz butelkowanej zestawiono w tabeli I.

Wyniki ilości arsenu zawartego w badanej wodzie w zależności od czasu trwania ozonowania, dawki ozonu oraz ogólnego czasu kontaktu ozonu z wodą, a także ilość pozostałego rozpuszczonego ozonu w wodzie przedstawiono w tabeli II.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli II optymalny czas kontaktu ozonu z wodą mieści się w zakresie 1-4 godzin przy 2-5 minutowym przepływie ozonu przez próbkę wody w dawce 12,0-24,0 mgO_3/dm^3 . Najkorzystniejsze ze względów czasowych parametry procesu ozonowania to: czas ozonowania 5 minut, dawka ozonu 24,0 mg/dm^3 oraz 1-godzinny kontakt ozonu z wodą. W takich warunkach ilość pozostałego ozonu rozpuszczonego w wodzie wynosiła ok. 1 mg/dm^3 . We wszystkich przypadkach ilość ozonu po 24 godzinach od zaprzestania ozonowania nie przekraczała granicy oznaczalności metody zastosowanej do oznaczania tego związku.

Po 2 miesiącach przechowywania próbki badanej wody surowej w zamkniętej butelce, (po odsączeniu wytrąconego brunatnego osadu), średni odczyn (pH) przesącza wynosił $6,79 \pm 0,02$ a poziom As $2,6 \pm 0,4$ $\mu g/dm^3$. Oznacza to, że nastąpił samoczynny spadek stężenia As (przez współwytrącenie).

Tabela I. Charakterystyka fizykochemiczna badanej wody surowej (z ujęcia) oraz butelkowanej po procesie odzelenienia przez napowietrzanie (wartości średnie i odchylenia standardowe)
 The physicochemical characteristic of examined water in spring and bottled water – after removal of iron by aeration (mean values and standard deviations)

Woda	Odczyn pH	przewod. elektr. wł. mS/cm	ChZT mgO ₂ /dm ³	Zawartość mg/dm ³						
				As ^{3+/5+}	Fe ^{2+/3+}	Mn ^{2+/4+}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
surowa	6,49±0,15	2,54±0,34	5,0±0,2	92,7±8,8	7,25±0,42	1,20±0,16	388,7±14,6	65,6±6,3	1769,5±28,0	1,1±0,2
opakowana (niegazow.)	6,52±0,08	2,36±0,26	2,7±0,2	36,3±4,6	< 0,02	0,40±0,12	316,6±11,2	64,8±7,1	1586,5±36,8	1,0±0,1

nie stwierdzono obecności NO₂⁻ (< 0,005 mg/dm³)

Tabela II. Zawartość As w badanej wodzie poddanej ozonowaniu oraz pozostałego O_3 rozpuszczonego w wodzie w zależności od parametrów procesu (czas ozonowania, dawka ozonu, czas kontaktu ozonu z wodą (wartości średnie i odchylenia standardowe)
The content of As in ozoned water and remaining O_3 dissolved in water in dependence on the process (ozone dose, a duration and of the contact between ozone and water) (mean values and standard deviations)

Czas ozonowania [min.]	Dawka ozonu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Zawartość arsenu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]				Ilość pozostałego ozonu rozpuszczonego w wodzie* [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
		Czas kontaktu ozonu z wodą (po zakończeniu procesu) [godz.]				
		0,5	1,0	4,0	24,0	
1,0	2400	64,0±4,4	56,3±3,2	42,6±4,2	34,8±2,1	198±16
	4800	37,5±3,6	30,6±2,5	30,8±3,6	29,2±1,8	235±15
2,0	4800	52,4±2,9	48,4±5,1	36,1±2,8	30,2±1,1	371±13
	9600	25,3±2,3	18,8±3,1	11,5±1,4	11,1±1,0	472±14
5,0	12000	22,0±2,6	14,3±0,8	9,2±1,1	6,2±0,8	666±18
	24000	14,0±1,8	6,2±1,0	5,2±0,7	4,7±0,3	1008±32
10,0	24000	13,6±1,7	7,4±0,8	6,8±0,9	5,1±0,6	728±22
	48000	9,8±1,1	6,2±0,9	4,7±0,4	4,2±0,2	1045±35

* zaraz po zakończeniu przepływu pęcherzyków gazu

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z danych w tabeli I wynika, że samo odżelazianie prowadzone dotychczas przez napowietrzanie i filtrację osadów nie prowadzi do redukcji zawartego w wodzie arsenu do wartości normatywnej ($10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Stwierdzona zawartość tego pierwiastka w badanych próbkach wody butelkowanej około 3,6-krotnie przekraczała ten limit. Utlenianie-sorpcja zachodzące w procesie uzdatniania badanej wody (zawierającej $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ As) przez wielostopniowe napowietrzanie eliminuje tylko 25% całkowitej zawartości arsenu, a 60% As(III) ulega utlenieniu do As(V) [19]. Przy większym stężeniu arsenu wydajność tego procesu maleje.

Z uzyskanej wartości 13,03 wykładnika wodorowego $\text{rH}=\text{f}(E_h, \text{pH})$ wynika, że badana woda podziemna w złożu wg skali *Clarka* ma charakter redukcyjny; dominują w niej związki arsenu (III). W badaniach dotyczących oznaczania całkowitej i specjacyjnej zawartości arsenu w badanej surowej wodzie mineralnej [19] stwierdzono, że As w 90-95% występuje w postaci As(III).

Uzyskane wyniki wskazują, że w celu utlenienia i obniżenia stężenia obecnych w badanej wodzie związków As, Mn i Fe konieczne jest zastosowanie 5-krotnie wyższej dawki ozonu od obliczonej stechiometrycznie ($4,22 \text{mgO}_3/\text{dm}^3$). Wyniki te potwierdzają obserwacje wynikające z innych badań [6, 10]. Różnica w ilości zużytego ozonu do ilości obliczonej stechiometrycznie wynika z obecności wodorowęglanów, które są inhibitorami tego procesu [24], a także z obecnego w wodzie surowej dwutlenku węgla (część ozonu na początku zostaje zużyta na usunięcie tego gazu – odgazowanie wody).

Uzyskane wyniki wskazują także, że zawartość pozostałego ozonu rozpuszczonego w wodzie (w optymalnym czasie i przy skutecznych dawkach ozonu) około 20-krotnie przekracza wartość limitowaną tj. $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W takim stężeniu ozon może wywierać już działanie bakteriobójcze i wirusobójcze [20] a więc może zmienić naturalną mikroflorę wód podziemnych.

Można przy tym pominąć oddziaływanie ozonu na organizm konsumenta. Ozon ulega szybkiemu rozpadowi (czas połowicznego rozpadu O_3 w wodzie o $\text{pH}=7$ w temp. 20°C wynosi 20 minut). Proces rozpadu zależy też od pH i temperatury, stężenia związków organicznych i nieorganicznych – przy czym zachodzi on łatwiej w środowisku zasadowym. W środowisku kwasowym lub w obecności substancji wyłapujących wolne rodniki (np. węglany, wodorowęglany) ozon cząsteczkowy jest bardziej stabilny (wskutek rozpadu ozonu powstają rodniki wodorotlenowe) [23]. Proces rozpadu ozonu rozpuszczonego w badanej wodzie może być inicjowany przez różne składniki obecne w wodzie, takie jak: jony OH^- , jony Fe(II) [27].

W badanych próbkach wody po 24 godzinach od momentu zaprzestania ozonowania (niezależnie od czasu ozonowania, zastosowanej dawki ozonu, stężenia ozonu rozpuszczonego w wodzie zaraz po ozonowaniu) nie stwierdzono obecności tego gazu.

Z danych piśmiennictwa wynika, że zmniejszenie ilości ozonu rozpuszczonego w wodzie można uzyskać przez stosowanie ozonowania wielokrotnego, gdyż ozonowanie wody małymi dawkami ozonu jest znacznie bezpieczniejsze niż zastosowanie pojedynczej dużej dawki [15]. Zaleca się również stosowanie w pierwszym etapie odżelaziania napowietrzanie bez udziału O_3 , a następnie ozonowanie.

Należy podkreślić, że w procesie odżelazienia wody oprócz czasu potrzebnego na utlenienie Fe^{2+} , As^{3+} ważną rolę odgrywa czas potrzebny na sorpcję związków arsenu na wytrącającym się koloidalnym Fe(OH)_3 . Potwierdza to wynik oznaczenia As w przesączonej badanej wodzie „surowej po 2 miesiącach jej przechowywania”. Zawartość As w tej wodzie była 19,5-krotnie mniejsza od zawartości wyjściowej i wynosiła $2,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ przy jej $\text{pH} = 6,79$.

Z przeprowadzonych badań wynika, że usuwanie z wody związków arsenu przy zastosowaniu ozonu nie powoduje istotnego obniżenia zawartości charakterystycznych składników wody takich jak wapń czy magnez.

WNIOSKI

1. Stosowanie mieszaniny powietrze – ozon (tlen-ozon) umożliwia skuteczną redukcję stężenia arsenu do wartości określonej jako bezpieczna.

2. Warunki napowietrzania wody z dodatkiem ozonu (ilość ozonu, czas ozonowania, czas kontaktu wody z ozonem), powinny być określone doświadczalnie dla każdej wody, z uwzględnieniem zawartości $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Mn}^{2+/4+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, pH wody, jej zasadowości i temperatury.

3. Jednorazowe zastosowanie ozonu umożliwiające skuteczną eliminację związków arsenu z badanej wody mineralnej w krótkim czasie, wymaga użycia dawki O_3 , która umożliwia zapewnienie ilości ozonu rozpuszczonego w wodzie na poziomie wymaganym przepisami ($50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Celowe byłoby przeprowadzenie badań z użyciem mniejszych dawek ozonu i wielostopniowego ozonowania wody.

M. Drobnik, T. Latour

INFLUENCE OF THE OZONATION ON THE ELIMINATION OF ARSENIC
FROM NATURAL MINERAL WATER INTENDED FOR BOTTLING

Summary

Mineral water – hydrogen carbonat-calcium naturally sparkling water – containing arsenic in concentration above 0.01 mg/dm³ was ozonated. There was experimentally determined the optimal ozonation parameters: ozone dose, a duration of the process and of the contact between ozone and water, concentration of dissolved ozon in water. There was, moreover, determined an exceeding of ozone residual permissible in the obligatory regulations for bottled mineral waters.

PIŚMIENNICTWO

1. *Balcerzak W., Kulakowski P., Luszczyk K.*: Wpływ procesu ozonowania na skuteczność działania filtrów węglowych. *Ochrona Środowiska*, 2005, 3, 57-60.
2. *Balcerzak W., Zymon W.*: Wstępne ozonowanie w uzdatnianiu wód zeutrofizowanych. *Ochrona Środowiska*, 1993, 4, 55-58.
3. *Balcerzak W., Zymon W.*: Wpływ wstępnego i pośredniego ozonowania wody na jej zapotrzebowanie na chlor. *Ochrona Środowiska*, 2004, 1, 17-19.
4. *Balneochemia – chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce*. Praca zbiorowa pod redakcją *Szmytówny M.*, PZWL, W-wa, 1970.
5. *Biłozor S., Dąbrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Świetlik J., Nawrocki J.*: Wpływ parametrów ozonowania wody podziemnej na charakterystykę substancji organicznych i powstawanie produktów ubocznych. *Ochrona Środowiska*, 2001, 3, 37-40.
6. *Charles L., Pepin D., Puig PH.*: Utilisation de l'ozone pour l'élimination du fer et du manganèse dans les eaux minérales: problèmes et stratégies de contrôle. *J. Europ. D'Hydrologie*. 1996, 2, 175-191.
7. Council Directive of 15 July 1980 r on approximation on the laws of the member states relating to the exploitation and marketing of the natural mineral waters (80/777/EEC), ze zmianami w 1996 i 2003 r.
8. *Driehaus W., Dupont F.*: Elimination de l'arsenic: solutions pour un problème mondial avec des adsorbants à base d'hydroxide de fer. *J. Europ. D'Hydrologie*. 2005, 36, 119-132.
9. *Drobnik M., Latour T.*: Badania wpływu procesów technologicznych w toku produkcyjnym wód butelkowanych na ich właściwości utleniająco-redukcyjne. *Roczn. PZH* 2003, 54, 3, 275-285.
10. *Drobnik M., Latour T.*: Usuwanie arsenu z naturalnych wód mineralnych przeznaczonych do butelkowania. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* – w druku.
11. *Górski J., Kubisz-Theuss E., Theuss T.*: Pomiar potencjału redukcyjno-oksydacyjnego wód podziemnych. *Tech. Poszuk. Geol.*, 1978, 2, 7-14.
12. *Jain C.K., Ali I.*: Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Wat. Res.*, 2000, 34, 4304-4312.
13. *Kalkowska I., Gienza B., Nawrocki J.*: Powstawanie aldehydów w procesie ozonowania wody. *Ochrona Środowiska*, 1995, 4, 37-39.
14. *Macioszczyk A.*: *Hydrogeochemia*. Wyd. Geologiczne, W-wa, 1987, 254-291.
15. *Nawrocki J.*: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska*, 2005, 4, 3-12.
16. Norma ISO -(6595:1982).
17. Norma PN/C-04543.00.

18. *Olsinka U.*: Wpływ konstrukcji komór kontaktowych na skuteczność ozonowania wody. *Ochrona Środowiska* 2001, 3, 53-56.
19. *Poleć-Pawlak K., Abramski K., Hołdak M., Latour T., Drobnik M., Lulek J., Jarosz M.*: Badanie specjacji arsenu w naturalnych wodach mineralnych metodą HPLC-ICP-MS. *Laboratoria, Aparatura, Badania* ; 2004, 1, 28-32.
20. *Prędoła M.*: Wybrane aspekty dezynfekcji wód przeznaczonych do dystrybucji w opakowaniach jednostkowych. *Gdańska Fundacja Wody*, 2000 r.
21. *Raczyk-Stanisławiak U., Świetlik J., Nawrocki J.*: Badania wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody. *Ochrona Środowiska*, 2005, 3, 33-37.
22. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29.4.2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. *Dz. U. Nr 120 poz. 1256* oraz 17.12.2004 r. *Dz. U. Nr 276 poz. 2738*.
23. *Singel P.C.*: Assessing ozonation research needs in water treatment. *Journal AWWA*, 1990, 10, 78-95.
24. *Sożański M.M., Jeż-Walkowiak J.*: *Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi” 1996*, Poznań, 388-397.
25. *Sroka M.*: Badania wpływu wstępnego uzdatniania z zastosowaniem flotacji ciśnieniowej na dawkę ozonu. *Ochrona Środowiska* 2004, 3, 21-24.
26. *Świetlik J., Dąbrowska U., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J.*: Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research* 2004, 38, 547-558.
27. *Wąsowski J., Piotrowska A.*: Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębio- nego utleniania. *Ochrona Środowiska* 2002, 2, 27-32.