

Przemysław ANDRZEJEWSKI

Wydział Chemii
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

REAKTYWNOŚĆ REAGENTU FENTONA Z DIMETYLOAMINĄ (DMA) W ASPEKTCIE TWORZENIA SIĘ NITROZODIMETYLOAMINY (NDMA)

THE FENTON REAGENT REACTIVITY WITH DIMETHYLAMINE (DMA)
VS. NITROSODIMETHYLAMINE (NDMA) FORMATION

Thea in the paper is the evaluation of the possibility of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) formations as a result of dimethylamine (DMA) reactions with the fenton reagent as well as influence of several parameters on NDMA formation. Experiments with the fenton reagent were carried out in batch conditions at room temperature. N-Nitrosodimethylamine was formed as a result of the reaction of catalyzed hydrogen peroxide (Fenton reagent) with DMA in the presence of nitrite.

1. Wprowadzenie

Skład chemiczny wód powierzchniowych i podziemnych przeważnie nie pozwala na bezpośrednie wykorzystywanie ich w celach konsumpcyjnych. Niezbędne jest więc stosowanie mniej lub bardziej rozbudowanych technologii uzdatniania celem uzyskania wody bezpiecznej zarówno pod względem chemicznym jak i biologicznym. Wymóg uzyskania pożądanego składu chemicznego wody przeznaczonej na cele gospodarcze i konsumpcyjne oraz utrzymania jej bezpieczeństwa biologicznego wody wymaga zastosowania silnych utleniaczy (w tym tzw. Zaawansowanych Technik Utleniania), zarówno do destrukcji wybranych zanieczyszczeń wody jak i do jej dezynfekcji. Sytuacja tak prowadzi jednak do tworzenia się ubocznych produktów dezynfekcji/utleniania, z których część może być nieochojety lub wręcz szkodliwa dla zdrowia konsumenta. Do tej grupy związków dołączyła w 2002 r. N-nitrozodimetyloamina (NDMA), jakkolwiek wcześniej tworzenie się nitrozoamin wiązano wyłącznie z reakcjami amin drugorzędowych z azotynami a ich obecność w wodzie pitnej tłumaczono przenikaniem ich wraz z wodą surową a nie tworzeniem się NDMA podczas procesu uzdatniania.

Podczas wcześniejszych badań wykazano, iż reakcja dimetyloaminy z nadtlaniem wodoru prowadzi do tworzenia się niewielkich, lecz istotnych z technologicznego punktu

widzenia ilości NDMA. Zbadano wpływ szeregu parametrów (w tym pH oraz obecności azotynów) na przebieg i wydajność tej reakcji. Wykazano, iż reakcja ta zachodzi niezależnie od obecności azotynów w mieszaninie reakcyjnej oraz biegnie jedynie w bardzo wysokim pH tj. powyżej 10,5 [1,2]. Inne badania autora nad reaktywnością DMA, a prowadzącą do tworzenia się NDMA, z takimi utleniaczami jak dwutlenek chloru, ozon, nadmanganian potasowy czy żelazian potasowy wskazują na mechanizm nitrozowania DMA jako odpowiedzialny za tworzenie się NDMA w tych reakcjach [3-6]. Reakcja tworzenia się NDMA w tych reakcjach zachodziła również bez obecności azotynów w mieszaninie reakcyjnej. W przypadku dwóch z wymienionych wyżej utleniaczy, tj. nadmanganianu potasowego oraz żelazianu potasowego udowodniono, że źródłem czynnika nitrozującego jest zarówno jon azotynowy jak i ulegająca częściowemu utlenieniu dimetyloamina [6]. Taki mechanizm jest najprawdopodobniej odpowiedzialny za tworzenie się NDMA w reakcji nadtlenu wodoru z DMA. Wykryte w mieszaninie poreakcyjnej azotyny, azotany oraz kwas mrówkowy dowodzą częściowego utlenienia dimetyloaminy [1].

Poprawa skuteczności utleniającej nadtlenu ozonu można osiągnąć poprzez wykorzystanie soli metali przejściowych, ozonu i promieniowania UV, które aktywuje nadtlenek wodoru skutkując tworzeniem się silnych utleniaczy – rodników hydroksylowych. Aktywacja nadtlenu wodoru przez sole żelaza jest zwykle określana jako chemia Fentona. Reakcja Fentona jest jedną z technik tzw. Zaawansowanych Techniek Utleniania (AOP), gdzie układ $Fe^{+2} + H_2O_2$ (reagent Fentona, samodzielnie lub np. wspomagany promieniowaniem UV tzw. Foto-Fenton) stosowany jest do destrukcji zanieczyszczeń organicznych głównie w ściekach ale także w wodzie. W reagentcie Fentona jon żelazawy przyczynia się do dysocjacji utleniacza i tworzenia się rodników hydroksylowych, które są krótko-żyjącymi reaktywnymi molekułami tlenu o wysokim potencjale utleniającym umożliwiającym szybki atak i niszczenie wielu grup związków organicznych. Warto zaznaczyć jest fakt, że jakkolwiek niskie pH (3-3,5) jest optymalne w celu generowania rodników hydroksylowych w reakcji Fentona, proces ten stosować można również w neutralnym pH. Obecnie, reagent Fentona jest z powodzeniem stosowany do oczyszczania ścieków przemysłowych zanieczyszczonych różnymi grupami zanieczyszczeń takimi jak fenole, formaldehyd, BTEX, pestycydów, środków konserwacji drewna i in. Tak więc kontynuując badania nad reaktywnością nadtlenu wodoru z DMA, obecnie skupiono się na reakcji tych dwóch związków katalizowanych obecnością jonu żelazawego Fe^{+2} [7].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad reaktywnością reagentu Fentona z obecną w wodzie dimetyloaminą w obecności jak i braku azotynów.

2. Metodyki i odczynniki

2.1. Woda modelowa

Eksperymenty były prowadzone na dejonizowanej wodzie modelowej wzbogaconej DMA. Woda modelowa była przygotowywana poprzez dodatek buforu (NaH_2PO_4 , >99,5%, Fluka lub H_3BO_3 >99 %, Fluka) i roztworu DMA (60%, Fluka) do wody wysokiej czystości (Millipore). pH roztworu było regulowane dodatkiem roztworów H_3PO_4 (>85%, Fluka) lub NaOH (>98%, Fluka) w celu osiągnięcia pH w zakresie 3,5-9,5. Do mieszaniny reak-

cyjnej opcjonalnie dodawano roztwór azotynów (NaNO_2 >99 %, Fluka). Roztwór ten dodawano bezpośrednio przed dodatkiem reagentu Fentona bądź jego komponentów.

2.2. Reagent Fentona

Reagent Fentona wytwarzano bezpośrednio w mieszaninie reakcyjnej dodając do mieszaniny roztwór żelaza Fe^{+2} a następnie roztwór nadtlenu wodoru zachowując stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ równy 10:1. W celu jednoznacznego stwierdzenia czy NDMA tworzy się w tej reakcji za sprawą reagentu Fentona do równoległych próbek dodawano tylko roztwór żelaza Fe^{+2} lub tylko roztwór nadtlenu wodoru. Ponadto przygotowywano próbkę odniesienia zawierającą tylko wodę preparowaną z dodatkiem DMA i opcjonalnie azotynów. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano w określonych odstępach czasu do 24 godziny reakcji. Pozostałą w próbce nieprzereagowaną część reagentu Fentona redukowano dodatkiem Na_2SO_3 (>98%, Fluka). Zawiesinę powstającą, jako skutek utlenienia jonu żelazawego usuwano z próbki drogą odwirowania i filtracji.

Oceniono wpływ parametrów takich jak pH czy obecność jonów azotynowych na powstawanie NDMA.

2.3. Metodyki analityczne

2.3.1. Stężenia składników reagentu Fentona

Z uwagi na skomplikowaną analitykę ilościowego oznaczania stężenia nadtlenu wodoru w wodzie, nie śledzono zmian stężenia składników reagentu Fentona w czasie procesu. Roztwory podstawowe jak i robocze jonu żelaza Fe^{+2} oraz nadtlenu wodoru wykonano, w pierwszym przypadku z nawózki siarczanu żelazawego (FeSO_4 > 99%, POCh), a w drugim rozcieńczając komercyjnie dostępny roztwór nadtlenu wodoru (H_2O_2 33%, r-r POCh)

2.3.2. Analityka NDMA

Jakościową jak i ilościową analizę NDMA oparto na nieznacznie zmodyfikowanej technice chromatografii wykluczania jonowego połączonej z detekcją w układzie UV-Vis wykorzystywaną wcześniej do oznaczania kwasów karboksylowych. Metodę tę z pozytywnym skutkiem stosowali autorzy podczas wcześniejszych badań (Andrzejewski i in. [1-6]). Ta prosta i wysoce czuła metoda pozwala na oznaczenie nitroamin na poziomie od pojedynczych do kilkunastu mikrogramów na litr tj. 6 μg NDMA na 1 L, 10 μg NMEA na 1 L i 15 μg NDEA na 1 L. Technika ta umożliwia, zgodnie z podstawowym zastosowaniem, na oznaczenie innych produktów utleniania dimetyloaminy jak np. kwas mrówkowy.

Jedynie w celu potwierdzenia identyfikacji struktury NDMA wykorzystano technika GC-MS. Przed analizą w tej technice, analit z mieszaniny poreakcyjnej był wzbogacany, zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Mitch i Sedlak [8], drogą ekstrakcji ciecz-ciecz dichlorometanem. Ekstrakty były następnie analizowane techniką GC-MS umożliwiającą otrzymanie pełnego widma mas. Metodę tę szczegółowo opisano w poprzednich pracach [1-6].

2.3.3. Analityka nieorganicznych produktów reakcji

Nieorganiczne produkty reakcji ozonu z DMA analizowano techniką HPLC-wymiana jonowa (IEC) z wykorzystaniem detektora konduktometrycznego (CD). W badaniach wykorzystano wysokosprawnny chromatograf cieczowy DIONEX ICS 2500 z detektorem CD typu ED 50A, wyposażony w kolumnę analityczną IonPac AS19-HC (250mm x 4.0 mm). Parametry chromatograficzne przedstawiono poniżej: roztwór KOH (10 mM) jako faza ruchoma z przepływem 1.0 mL min^{-1} przy objętości nastrzyku równej $80 \mu\text{L}$. Ta metoda umożliwia oznaczenie azotynów i azotanów na poziomie dziesiątków mikrogramów na litr ($50 \mu\text{g NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ i $30 \mu\text{g NO}_3^- \text{ L}^{-1}$) przy bezpośrednim nastrzyku mieszaniny poreakcyjnej. Również tę metodę szczegółowo opisano w poprzednich pracach [1-6]

3. Uzyskane wyniki i ich dyskusja

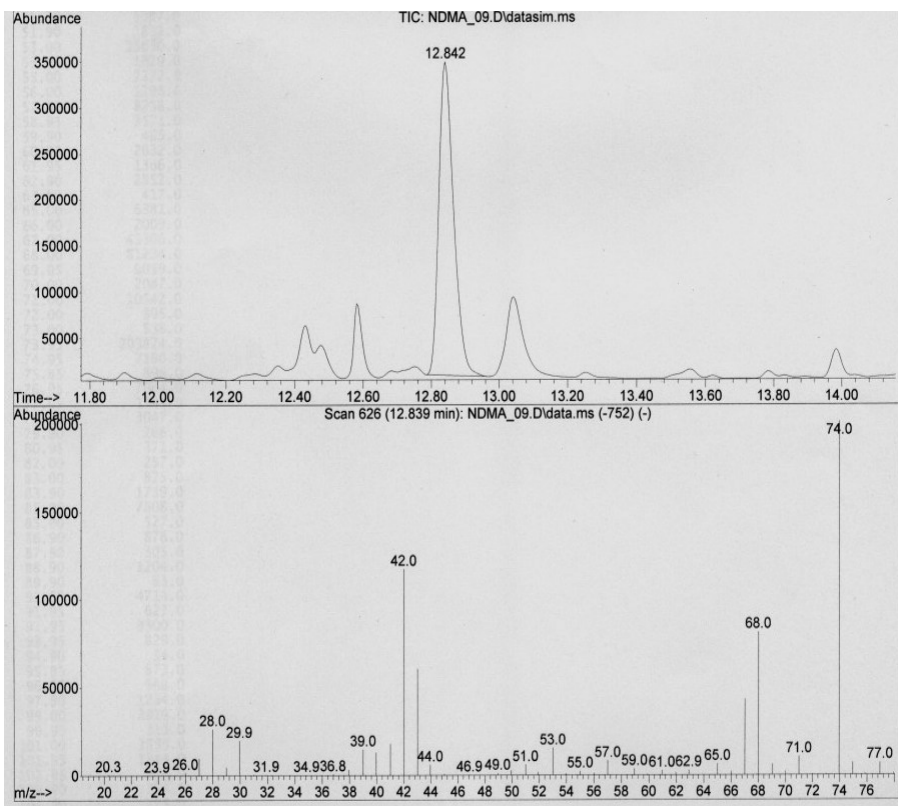
3.1. NDMA jako produkt reakcji Fentona z wodnym roztworem dime-tyloaminy

Wyniki wstępnych eksperymentów z wykorzystaniem techniki wykluczania jonowego jednoznacznie wskazywały, że NDMA jest produktem reakcji Fentona z wodnymi roztworami DMA w typowym dla tego reagenta pH tj. 3,5 ale tylko w przypadku, gdy w mieszaninie reakcyjnej znajdowały się azotyny. Jednak NDMA wykryto również w próbkach odniesienia zawierającej tylko DMA i azotyny oraz próbkach zawierających DMA, jon Fe^{+2} oraz azotyny i DMA, H_2O_2 oraz azotyny. Ponieważ najwyższą wydajność reakcji tworzenia NDMA obserwowano przy $\text{pH}=3,5$, powtórzono te reakcje dla 1,6 mM DMA i molowego stosunku $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMA}$ równym 2,02:1. W celu potwierdzenia obecności NDMA w tych mieszaninach poreakcyjnych, ich dichlorometanowe ekstrakty poddano analizie w technice GC-MS w trybie umożliwiającym uzyskanie pełnego widma związku.

Analiza techniką GC-MS jednoznacznie potwierdziła, iż związek zidentyfikowany w mieszaninie poreakcyjnej reagentu Fentona, DMA oraz azotynów, to N-nitrozodimetyloamina, czyli NDMA mogłaby być produktem reakcji Fentona z DMA. Niemniej identyfikację NDMA potwierdzono również innych, opisanych wyżej próbkach. Powstała w ten sposób NDMA mogłaby być zarówno efektem „klasycznej” reakcji bezpośredniego nitrozowania zachodzącej z dużą wydajnością w $\text{pH}=3-3,5$ [9] jak i reakcji Fentona.

W celu minimalizacji wpływu reakcji bezpośredniego nitrozowania, powtórzono opisany wyżej eksperyment podwyższając jednakże pH do wartości 6,5. W otrzymanych ekstraktach dichlorometanowych NDMA zidentyfikowano jednoznacznie tylko w próbce mieszaniny poreakcyjnej reagentu Fentona, DMA i azotynów. Widmo mas NDMA wykrytej w ekstrakcie mieszaniny poreakcyjnej o $\text{pH}=6,5$ a zawierającej reagent Fentona, DMA i azotyny przedstawiono na rys. 1.

Rys. 1.



3.2. Wpływ obecności azotynów na ilość powstającej NDMA

W celu stwierdzenia wpływu azotynów na tworzenie się NDMA zbadano jego wpływ na tworzenie się NDMA w procesie Fentona ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{DMA}$) oraz próbkach odniesienia. Jako próbki odniesienia potraktowano próbki zawierające: DMA, $\text{Fe}^{+2} + \text{DMA}$ oraz $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DMA}$. Badania przeprowadzono w $\text{pH}=3,5$ i $6,5$. Nie stwierdzono obecności NDMA w żadnej z powyższych próbek.

Następnie eksperyment powtórzono przygotowując, w warunkach identycznego pH oraz molowego stosunku substratów, nowe mieszaniny zawierające wszystkie opisane wyżej komponenty ale wzbogacone o dodatek takiej samej dawki azotynów. W każdej mieszance stwierdzono obecność NDMA.

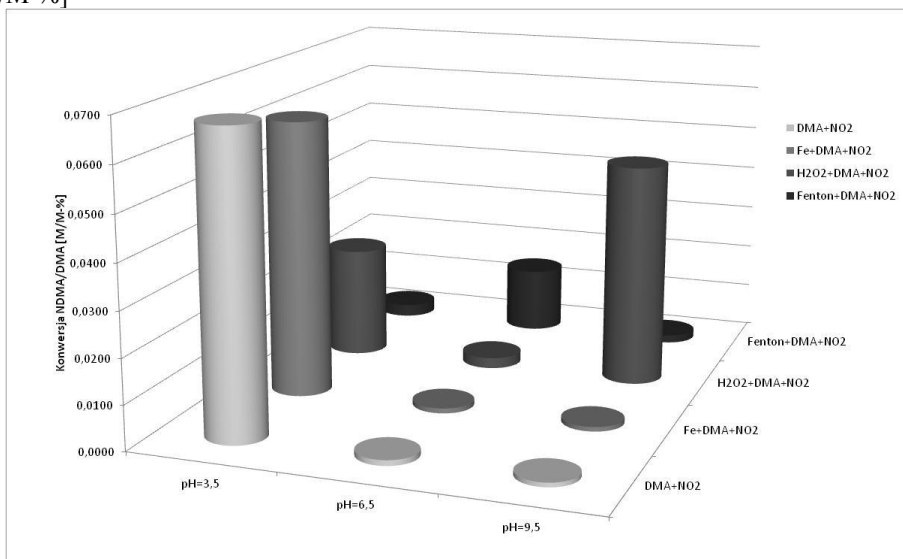
3.3. Wpływ pH na ilość powstającej NDMA

Po potwierdzeniu obecności NDMA w mieszaninach preakcyjnych, zbadano wpływ pH na ilość powstającej NDMA. Uwagę skoncentrowano na wpływie pH z uwagi na możliwość konkurencji dwóch reakcji: „klasycznej” reakcji bezpośredniego nitrozowania i reakcji reagentu Fentona.

Zbadano wpływ pH (3,5; 6,5 i 9,5) na ilość tworzącej się NDMA w procesie Fentona ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{DMA} + \text{NO}_2^-$). W tym celu porównano ilość powstającej NDMA w zależności od pH. Jako próbkę odniesienia potraktowano mieszaniny zawierające:

- $\text{DMA} + \text{NO}_2^-$
- $\text{Fe}^{+2} + \text{DMA} + \text{NO}_2^-$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DMA} + \text{NO}_2^-$

Eksperyment przeprowadzono w poniższych warunkach: NO_2^-/DMA 1:1 [M/M], $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMA} = 2,02$ [M/M], stężenie $\text{DMA} = 99,2 \text{ mg L}^{-1}$. Na rysunku 2 przedstawiono ilość powstałej NDMA w 24 godzinie reakcji jako wartość konwersji NDMA/DMA wyrażoną w [M/M-%]



Rys.2. Ilość powstałej NDMA w 24 godzinie reakcji jako wartość konwersji NDMA/DMA wyrażoną w [M/M-%]

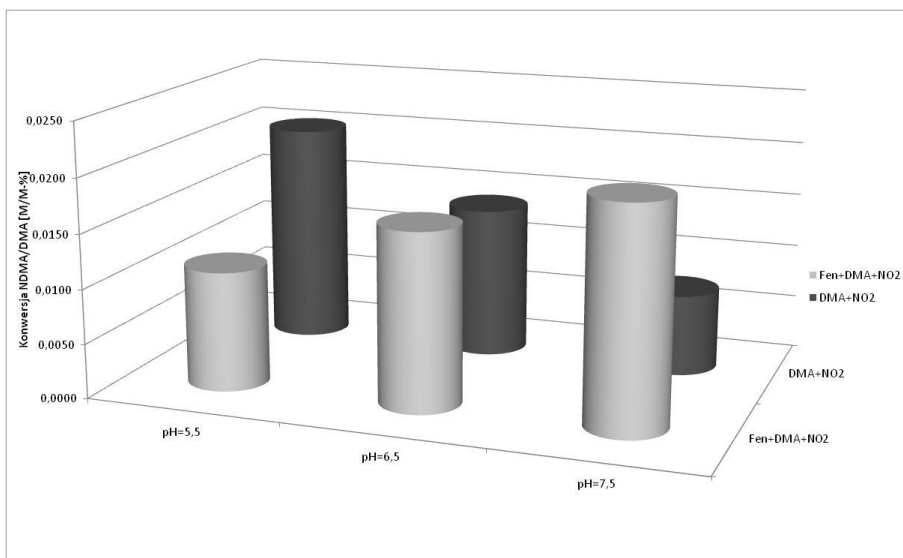
Fig. 2. An amount of NDMA formed at 24 hour of experiment and calculated as NDMA/DMA conversion rate [M/M-%]

W pH=3,5 reakcja reagentu Fentona z DMA jest całkowicie zdominowana przez reakcję bezpośredniego nitrozowania DMA przez azotyny, a właściwie przez niezdysonowany w tym pH kwas azotawy [8]. Dodawane oddzielnie do mieszaniny DMA i azotynów składniki reagentu Fentona obniżają konwersję DMA w NDMA, przy czym wpływ jonu Fe^{+2} jest nieznaczny, natomiast wpływ dodatku nadtlenu wodoru wyraźnie obniża wydajność reakcji. Wyraźne obniżenie ilości powstającej NDMA pod dodatku H_2O_2 jest najprawdopodobniej związane z faktem utleniania przez nadtlenek wodoru azotynów do azotanów, redukując tym samym ilość dostępnego czynnika nitrozującego. Natomiast dodatek reagentu Fentona dramatycznie obniża ilość wykrytej NDMA. Fakt ten należy łączyć z doniesieniami o skutecznej destrukcji NDMA (powstającej w reakcji bezpośredniego nitrozowania DMA) przez reagent Fentona w niskim pH [10] albo, jak w przypadku stosowania H_2O_2 , utlenianiu przez nadtlenek wodoru azotynów do azotanów.

Podwyższenie pH do wartości 6,5 skutkuje dramatycznym spadkiem ilości powstającej NDMA we wszystkich trzech próbkach odniesienia oraz zdecydowanym przyrostem ilości NDMA w reakcji Fentona. Dalsze podnoszenie pH do wartości 9,5 skutkuje dalszym obniżeniem się ilości powstającej NDMA w dwóch próbkach odniesienia nie zawierających nadtlenu wodoru. Potwierdza to tezę, że w pH=3,5 reakcją dominującą jest reakcja bezpośredniego nitrozowania DMA, której wydajność zdecydowanie spada ze wzrostem pH [9]. Wyjaśnienia wymaga natomiast zaobserwowany w pH=9,5 gwałtowny przyrost ilości NDMA powstałej w reakcji $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DMA} + \text{NO}_2^-$ oraz dramatyczny spadek ilości powstającej NDMA w reakcji Fentona. Fakt tworzenia się NDMA w reakcji nadtlenu wodoru z DMA w wysokim pH potwierdza wcześniejsze obserwacje autora [1] a obecność azotynów dodatkowo stymuluje tę reakcję. Natomiast spadek ilości powstającej NDMA w reakcji Fentona autor łączy z utratą przez reagent swych właściwości w wysokim pH: np. nieodwracalnym utlenieniem Fe^{+2} do Fe^{+3} przez obecny w wodzie nadtlenek wodoru. Wiadomym bowiem jest, że podwyższenie pH stymuluje tę reakcję [11].

Badania powtórzono w węższym zakresie pH tj. 5,5; 6,5 i 7,5, porównując tylko reagent Fentona z bezpośrednią reakcją DMA z azotynami. W tym eksperymencie zmodyfikowano stosunek molowy H_2O_2 do DMA. Parametry reakcji przedstawiono poniżej: NO_2^-/DMA 1:1 [M/M], $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMA} = 4,49$ [M/M], stężenie DMA= 99.2 mg L^{-1} .

Na rysunku 3 przedstawiono ilość powstałej NDMA w 24 godzinie reakcji jako wartość konwersji NDMA/DMA wyrażoną w [M/M-%]



Rys.3. Ilość powstałej NDMA w 24 godzinie reakcji jako wartość konwersji NDMA/DMA wyrażoną w [M/M-%]: pH=5,5; 6,5 i 7,5.

Fig. 3. An amount of NDMA formed at 24 hour of experiment and calculated as NDMA/DMA conversion rate [M/M-%]: pH=5,5; 6,5 and 7,5.

Badania w węższym zakresie pH w pełni potwierdziły wcześniejsze rezultaty uzyskane w szerszym zakresie pH, przy czym wykazano, że przyrost ilości powstającej NDMA w funkcji pH utrzymywał się co najmniej do $\text{pH}=7,5$. Na opisane wyżej trendy nie miała wpływa zmiana stosunku molowego reagentu Fentona do DMA.

3.4. Inne produkty zidentyfikowane w mieszaninach poreakcyjnych

Oprócz NDMA, w mieszaninie poreakcyjnej próbowano przede wszystkim zidentyfikować kwas mrówkowy. Obecność tego kwasu jest wskaźnikiem utleniania DMA. W przeciwieństwie do wcześniej przebadanych utleniaczy, w żadnej z mieszanin poreakcyjnych tj. $\text{DMA} + \text{NO}_2^-$, $\text{Fe}^{+2} + \text{DMA} + \text{NO}_2^-$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{DMA} + \text{NO}_2^-$ oraz Fenton + DMA + NO_2^- nie stwierdzono obecności kwasu mrówkowego. Zakładając, że mechanizm nitrozowania jest odpowiedzialny za tworzenie się NDMA w reakcji Fentona z DMA, źródłem czynnika nitrozującego jest wyłącznie jon azotynowy a nie również DMA jak w przypadku innych utleniaczy [1,2,4-6]

4. Podsumowanie

Reagent Fentona, zarówno w typowym dla siebie pH tj. 3-3,5 jak i wyższym nie tworzył NDMA w reakcji z DMA przy braku jonu azotynowego. Nie zaobserwowano również tworzenia się azotynów, azotanów czy kwasu mrówkowego dowodzących częściowego utlenienia dimetyloaminy. Nie zaobserwowano ponadto ubytku stężenia samej dimetyloaminy. Natomiast obecność jonu azotynowego powodowała tworzenie się NDMA. Podczas badań nad wpływem pH na wydajność tej reakcji zaobserwowano, iż ilość powstającej NDMA jest najprawdopodobniej wypadkową konkurujących ze sobą reakcji. Te reakcje to nitrozowanie DMA zachodzące z maksymalną wydajnością przy pH ok.3. (jej wydajność gwałtownie spadała ze wzrostem pH) oraz reakcji rozszerzonego nitrozowania (obserwowanego wcześniej np. podczas reakcji nadmanganianu lub żelazianu potasowego z DMA w obecności azotynów [6]) stymulowanego reagentem Fentona, której wydajność rosła do osiągnięcia obojętnego pH.

5. Wnioski

1. NDMA tworzy się w reakcji DMA z reagentem Fentona głównie w neutralnym pH.
2. W niskim pH reakcja reagentu Fentona jest całkowicie zdominowana przez konkurującą z nią reakcją bezpośredniego nitrozowania.

Praca finansowana z projektu badawczego MNiSzW nr NN 204 247 335

Bibliografia

- [1] Andrzejewski P., Kulik N.: The hazard of N-nitrosamines formation during short chain secondary amines (DMA, MEA and DEA) reactions with catalyzed and non-catalyzed hydrogen peroxide *Proceedings of 10th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST 2007), Kos Island, Greece, September 5-7.*, pp. 45-54
- [2] Andrzejewski P., Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine formation during treatment with strong oxidants of dimethylamine containing water. *Water Science and Technology*, 2007, 56, 125–131
- [3] Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. *Desalination*, 2005, 176, 37-45.
- [4] Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water Research*, 2008, 42, 863-870
- [5] Andrzejewski P., Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a product of potassium permanganate reaction with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Water Research*, 2009, 43, 1219-1228.
- [6] Andrzejewski P., Nawrocki J. Mechanism of NDMA formation during ferrate or permanganate reactions with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Desalination and Water Treatment*, 2010, in press.
- [7] Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B98(1-3), 33-50.
- [8] Mitch W.A., Sedlak D.L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, 588-595
- [9] Wunsch K-H. Miethchen R., Ehlers D. *Organische Chemie Grundkurs*, 1979, PWN, Warszawa
- [10] Hiramoto K., Ryuno Y., Kikugawa K. Decomposition of N-nitrosamines, and concomitant release of nitric oxide by Fenton reagent under physiological conditions. *Mutation Research* 2002, 520, 103-111
- [11] Nawrocki J., Biłozor S. (pod redakcją). *Uzdatnianie Wody: Procesy Chemiczne i Biologiczne*, WN PWN 2000, Warszawa-Poznań

