

Jacek Nawrocki, Sławomir Biłozor, Iwona Kalkowska

## Uboczne produkty utleniania domieszek wód

Silne utleniacze stosowane w procesach uzdatniania wody mogą spełniać funkcję środka dezynfekującego i/lub czynnika technologicznego. W tym drugim przypadku następuje utlenianie niektórych domieszek wody lub też wspomaganie innych elementów układu technologicznego. Wśród związków określonych mianem silnych utleniaczy należy wymienić: nadmanganian potasu, chlor, dwutlenek chloru i ozon.

### Nadmanganian potasu

Nadmanganian potasu jest utleniaczem stosunkowo rzadko stosowanym w technologii uzdatniania wody. Utlenia on niektóre związki organiczne redukując się do dwutlenku manganu, który wytrąca się w postaci drobnoziarnistego osadu, posiadającego zdolność sorbowania niektórych substancji, np. powodujących nieprzyjemny smak i/lub zapach wody. Reagent ten stosowany bywa niekiedy jako czynnik utleniający w procesach odżelaziania i odmanganiania wody. Z uwagi na jego silne zabarwienie, nadmanganian potasu nie znalazł zastosowania do dezynfekcji wody. W literaturze brak informacji o ubocznych produktach utleniania nadmanganianem potasu, istotnych z punktu widzenia zdrowia człowieka.

### Chlor

Jest to utleniacz najczęściej stosowany w technologii wody, i to zarówno jako czynnik technologiczny, jak i środek do dezynfekcji. W reakcji z wodą tworzy kwas podchlorawy, a wskutek jego dysocjacji powstaje jon podchlorawy. Zarówno tworzenie kwasu podchlorawego, jak i jego dysocjacja zależne są od pH środowiska. Przy  $\text{pH} < 4$  w wodzie znajdują się znaczne ilości nieprereagowanego chloru wolnego, przy  $\text{pH}$  od 4 do 6 występuje praktycznie nie zdysocjowany kwas podchlorawy, natomiast w miarę podwyższenia  $\text{pH}$  powyżej 7 stopniowo wzrasta udział jonu podchlorawego. Najsilniejszym dezynfektantem jest niezdisocjowany kwas podchlorawy, co sprawia, że optymalne  $\text{pH}$  dezynfekcji chlorem wynosi od 6,5 do 7,5.

Jeśli w wodzie poddawanej chlorowaniu znajduje się azot amonowy, to wówczas kwas podchlorawy reaguje z nimi tworząc chloraminy. Chloraminy nieorganiczne są dezynfektantami o słabszym działaniu niż chlor, jednak będąc związkami o znacznej trwałości znajdują niekiedy zastosowanie w praktyce, gdyż za-

pewniają utrzymywanie pozostałości biocydu w dużych, rozgałęzionych sieciach wodociągowych.

We wszystkich zastosowaniach chlor powoduje powstawanie produktów ubocznych, najczęściej szkodliwych dla zdrowia człowieka i stanowiących *eo ipso* poważny problem technologiczny. Ich wykrycie związane jest z postępowaniem w dziedzinie analizy instrumentalnej i rozpoczęło się od szerokiego rozpoznania trihalometanów. Naturalną konsekwencją w dziedzinie badań było określenie możliwości obniżenia zawartości tej grupy związków w uzdatnianej wodzie. Wyróżnić tu można kilka sposobów podejścia do zagadnienia, z których najważniejsze to:

- usuwanie z wody już utworzonych trihalometanów,
- usuwanie z wody substratów organicznych, zwanych również prekursorami,
- stosowanie alternatywnych utleniaczy/dezynfektantów, przede wszystkim dwutlenku chloru i ozonu.

Również celowe tworzenie chloramin okazało się skuteczną niekiedy modyfikacją procesu chlorowania, zapobiegając tworzeniu nadmiernych ilości trihalometanów. Wśród produktów chlorowania, oprócz trihalometanów, wymienia się [1]:

- halogenoacetonitryle (np. dichloroacetonitryl),
- halogenoketony (np. 1,1-dichloroaceton; 1,1,1-trichloroaceton),
- kwasy halogenooctowe (dichlorooctowy-DCAA, trichlorooctowy - TCAA),
- trichlorobenzeny,
- 2,4,6-trichlorofenol.

W związku z ogromną ilością i różnorodnością produktów chlorowania wody istnieją do dziś nierozwiązane problemy z ich identyfikacją i ilościowym oznaczaniem. W związku z tym w powszechnym użyciu znalazło się pojęcie ogólnego chloru w związkach organicznych (TOX), a aparatura do oznaczania tego zastępczego parametru jest coraz częściej stosowana do oznaczeń rutynowych na dużych stacjach wodociągowych. Lotne produkty chlorowania stanowią 20+30 % TOX, natomiast nielotne 70+80 % [2, 3]. Wśród produktów lotnych dominują trihalometany. Oddzielnie należy wymienić chlorofenole o bardzo niskim progowym stężeniu zapachowym. Analityka produktów chlorowania jest dość skomplikowana. Generalnie lotne związki halogeno pochodne (THM-y, halogenoacetonitryle, halogenoketony i chloropikryna) oznacza się albo przez ekstrakcję ciecz-ciecz (pentanem) z roztworu wysyconego NaCl albo metodami "head space" (analiza fazy nadpowierzchniowej) lub "purge and trap".

Kwasy TCAA i DCAA mogą powstawać w ilościach porównywalnych do sumy trihalometanów (tj. rzędu dziesiątek  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), natomiast trichloroaceton i dichloroacetonitryl występują na po-

ziomie  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Oprócz wyżej wymienionych związków analizuje się cały szereg połączeń halogenopochodnych, będących typowymi zanieczyszczeniami antropogennymi środowiska, a mogącymi powstawać także w trakcie chlorowania. Do tej grupy związków należą przede wszystkim różne chloro- i bromopochodne alkanów i alkenów, które zwykle zatają się metodą "purge and trap" i następnie analizuje chromatograficznie na kolumnach kapilarnych z detekcją ECD lub MS.

Również jedną z metod oznaczania produktów chlorowania, będących wynikiem reakcji chloru z substancjami humusowymi, jest chlorowanie roztworów kwasów huminowych i fulwowych oraz identyfikacja powstałych połączeń. W wyniku chlorowania kwasów fulwowych i huminowych zidentyfikowano następujące związki: chloroform, dichloroacetonitryl, trichloroaceton, pentachloroaceton, trichlorofenol, heksachlorocyklopentadien, a także dodatkowo przy chlorowaniu kwasów huminowych mogą powstawać: bromodichlorometan, chlorofenol, dichlorofenol oraz cyjanek benzylu. Wiele z tych związków wykazuje aktywność mutageną. W zasadzie trudno wyjaśnić jakie związki chemiczne są odpowiedzialne za tę aktywność, wiadomo jednak, że chlorowanie wody generuje jej wzrost. W połowie lat osiemdziesiątych odkryto i zidentyfikowano związek o bardzo wysokiej aktywności mutagennej w stosunku do szczepów bakterii *Salmonella typhimurium* [4]. Jest to chlorowany hydroksyfuran oznaczany symbolem MX. Związek ten wykrywano w produktach chlorowania niektórych aminokwasów i substancji humusowych, a także w wodach wodociągowych w Finlandii, RFN, Wielkiej Brytanii, USA i Japonii [5].

## Dwutlenek chloru

Dwutlenek chloru (alternatywa chloru), zarówno jako środek do dezynfekcji o 2,5-krotnie silniejszym działaniu niż chlor, jak i czynnik technologiczny praktycznie niemal wcale nie tworzy trihalometanów i innych ubocznych produktów chlorowania. Jest on – z uwagi na silne właściwości wybuchowe – wytwarzany w miejscu stosowania. Reagent ten stosowany jest do usuwania nieprzyjemnego smaku i zapachu wody, powodowanego obecnością substancji smakowo-zapachowych, będących metabolitami organizmów planktonowych. W przypadku zakwitów spełnia podobną funkcję jak chlor, ułatwiając usuwanie planktonu z wody podczas koagulacji, na skutek zatrzymania jego czynności życiowych. Dwutlenek chloru utlenia również jony żelaza i manganu, a także mangan i żelazo w związkach organicznych.

Dwutlenek chloru rozkłada szereg organicznych zanieczyszczeń wody, np. fenole utlenia do chinonu i kwasu maleinowego; wśród produktów utlenienia fenolu znaleziono również kwas szczawiowy [6]. Z danych literaturowych wynika, że utleniacz ten nie reaguje z nasyconymi węglowodorami alifatycznymi, natomiast z alkenami reaguje kwas podchloryny tworząc m.in. chlorohydryny, aldehydy, a także alfa-chloro i alfa-nienasycone ketony. Reakcja dwutlenku chloru z azotem amonowym nie prowadzi do tworzenia chloramin, lecz aldehydów. W reakcjach ze związkami aromatycznymi powstają chinony, natomiast nie powstają obdarzone silnym zapachem chlorofenole. Również końcowym produktem reakcji dwutlenku chloru z fenolem mogą być kwasy karboksylowe [7, 8]. Oprócz produktów utleniania dwutlenkiem chloru ubocznymi substancjami jego stosowania są: chlor (w przypadku niedoskonałości urządzeń do wytwarzania dwutlenku chloru z chlorynu sodu i chloru), a także jon chlorynowy i chloranowy. W pierwszym przypadku może to być efekt reakcji utleniania, a w drugim – dysmutacji.

Aktywność mutagenna wody w wyniku dawkowania dwutlenku chloru jest nieznaczna w porównaniu do skutków jej chlorowania, a nawet chloraminowania [9]. Jony chlorynowy i chloranowy uważane są za toksyczne, brak jednak danych o ich szkodliwości w stężeniach, w jakich mogą pojawić się w wodzie w wyniku jej uzdatniania dwutlenkiem chloru. Ogólnie uboczne produkty stosowania dwutlenku chloru w technologii uzdatniania i odnowy wody są jeszcze stosunkowo mało poznane i zagadnienie to wymaga dalszych badań z uwagi na rosnące zainteresowanie tym utleniaczem.

## Ozon

Ozonowanie wody jest procesem wykorzystywanym od dawna, a zasadniczym celem stosowania ozonu była eliminacja uciążliwego zapachu i smaku wody. W praktyce wodociągowej jest on wykorzystywany zarówno jako czynnik technologiczny, jak i środek dezynfekcyjny. W tym drugim przypadku ozon jest biocydem silniejszym i znacznie szybciej działającym niż chlor, przy stosunkowo krótkich czasach kontaktu, nie przekraczających 8 min. Jego nietrwałość uniemożliwia zabezpieczenie odpowiedniej jakości wody w sieci wodociągowej, w związku z tym bardzo rzadko stosowany jest bez następującego po nim dodatku środka dezynfekcyjnego o większej trwałości (chlor, dwutlenek chloru).

O ile produkty chlorowania poznane są przynajmniej częściowo, o tyle produkty ozonowania poznane są bardzo powierzchownie. Produktami rozpadu ozonu w środowisku wodnym – zależnie od pH i rodzaju domieszek wody – mogą być: rodniki hydroksylowe  $\text{OH}^\bullet$ , rodniki hydroksynadtlenkowe  $\text{HO}_2^\bullet$ , tlen *in statu nascendi*, ozonidki  $\text{O}_3$ . Rozkład ozonu następuje szybciej w środowisku zasadowym, natomiast w środowisku kwasowym lub w obecności substancji wyłapujących wolne rodniki  $\text{OH}^\bullet$  (np. węglany, wodorowęglany, fosforany, jony octanowe) jest stosunkowo trwałe. Spośród różnego typu reakcji ozonu z domieszkami wody wymienić należy przede wszystkim bezpośrednie utlenianie oraz reakcje z wysoce reaktywnymi produktami rozkładu (rodnikami). Bezpośrednie utlenianie ozonem jest mechanizmem silnie selektywnym i podlegają mu związki żelaza i manganu dwuwartościowego, siarkowódor oraz niektóre grupy związków organicznych obdarzonych określonymi grupami funkcyjnymi, np. olefinowymi (klasyczna ozonoliza).

Cyjanki utleniają się do wodorowęglanów i azotu, siarkowódor do siarczanów, a azotyny do azotanów. Z higienicznego punktu widzenia produkty te nie budzą zastrzeżeń. Produktami ozonowania związków organicznych są zwykle związki wykazujące polarność (np. kwasy), które są lepiej rozpuszczalne w wodzie i mniej lotne. Szybkość procesu bezpośredniego utleniania ozonem zależy głównie od dawki ozonu oraz stężenia substancji zawartych w wodzie, a także form ich występowania (jony, związki kompleksowe). Reakcja pośrednia z rodnikami jest mechanizmem mało selektywnym; rodniki hydroksylowe mogą reagować z mikro-zanieczyszczeniami organicznymi odrywając atom wodoru, przyłączając się do wiązania podwójnego  $\text{C}=\text{C}$  lub wchodząc w reakcje polegające na przeniesieniu elektronu (e-transfer). Rezultatem reakcji rodnikowych są często bardzo labilne produkty pośrednie, które ulegają dalszym przemianom prowadzącym do powstawania nadtlenków, aldehydów, kwasów, nadtlenku wodoru. Powoduje to spowolnienie rozpadu ozonu i jest zjawiskiem korzystnym w selektywnej reakcji z  $\text{O}_3$ , np. przy dezynfekcji lub rozkładzie substancji humusowych. Gdy o skuteczności działania

ozonu decydują rodniki hydroksylowe, to obecność węglanów i wodorowęglanów jest niekorzystna.

Ozon oddziałując na barwne związki humusowe powoduje znaczne obniżenie barwy wody, jednakże tylko nieznaczna ich część ulega utlenieniu do dwutlenku węgla. Większość przechodzi w bezbarwne produkty rozkładu, wśród których dominują kwasy krenowe i nadkrenowe. Ozonowanie w szczególności sposób działa na substancje humusowe; powoduje tworzenie wyraźnie wykształconych miceli (koloidów), które następnie łatwo flokuluje. Proces ten znany jako metoda micelizacji–demicelizacji (M–D) i znalazł już zastosowanie w praktyce [10]. Oprócz produktów reakcji ozonowania substancji humusowych w wodzie ozonowanej mogą się pojawić związki, które wcześniej zostały zinkcludowane w struktury kwasów huminowych i fulwowych, np. efektem ozonowania może być pozorne podwyższenie stężenia DDT w wodzie lub pojawienie się n-alkanów.

Substancje nadające wodzie niekorzystne cechy organoleptyczne, takie jak zapachy ziemiste, pleśni, rybne, czy tzw. "apteczne", są stosunkowo łatwo rozkładane ozonem, szczególnie jeśli ozonowanie jest poprzedzone chlorowaniem, koagulacją i filtracją. Z kolei na skutek procesu ozonowania powstaje zapach owocowy lub następuje wzrost jego intensywności. Przypuszczalnie za zapach owocowy wody odpowiedzialne są aldehydy, które powstają w procesie ozonowania [11].

Większość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a także substancje powierzchniowo czynne, benzen i fenole oraz pestycydy z grupy związków fosforoorganicznych są podatne na rozkład za pomocą ozonu. Produktami ozonowania np. WWA są dialdehydy.

Mechanizm ozonowania fenoli nie jest do końca poznany. Wiadomo, że wśród związków, przez które przebiega proces utleniania fenoli znalazły się: rezorcyna, pirokatechina, hydrochinon, kwas mrówkowy, kwas szczawiowy, kwas cis-cis mukonowy, glioksal, kwas glioksalowy, formaldehyd. Proces ozonowania przebiegać może zarówno w przypadku niezdysocyjowanych form fenoli, jak i form anionowych, jednak reakcja jest  $10^6$ -krotnie szybsza, gdy występuje forma zdysocjowana. Oznacza to, że wraz ze wzrostem pH rośnie szybkość reakcji. Wynika stąd istota wartości pH dla procesu ozonowania fenoli. Interesujący jest fakt, że kiedy fenole występują w wodzie w obecności bromków, ozonowanie nie powoduje powstawania bromofenoli, gdyż rozkład fenoli przebiega szybciej, niż utlenianie ozonem jonu bromkowego. Z kolei odporność na działanie tego utleniacza wykazują produkty ropopochodne i większość pestycydów z grupy chlorowanych węglowodorów.

Roztwory wodne alkoholi alifatycznych są odporne na działanie ozonu, a szybkość reakcji może wzrosnąć w środowisku zasadowym. Produktami ozonowania roztworów niewodnych alkoholi w niskich temperaturach są hydroksynadtlenki, które mogą ulegać rozpadowi w zależności od ich struktury. W wyniku oddziaływania ozonu na domieszki i zanieczyszczenia w wodzie pojawiają się produkty rozkładu tych substancji, których obecność może nie być obojętna dla zdrowia. Ozonowanie wody o znacznej zawartości bromków, w obecności podwyższonych stężeń węgla organicznego, prowadzi do tworzenia bromoformu, kwasów bromooctowych i bromoacetonitryli, które mogą budzić poważne zastrzeżenia, choć zagrożenia wynikające z ich obecności w wodzie nie zostały dostatecznie poznane [6].

Aktywność mutagenna wody poddanej ozonowaniu z reguły poważnie obniża się w porównaniu z wodą surową [6], zanotowano jednak przypadki wyraźnego podwyższenia tego wskaźnika [12]. Podobne wątpliwości budzi obecność wśród

produktów ozonowania takich związków, jak nienasycone aldehydy, epoksydy oraz nadtlenki organiczne [12]. Wyniki badań wskazują bowiem na działanie kancerogenne w przypadku epoksydów oraz hepatotoksyczne nienasyconych aldehydów. Okazuje się również, że istnieje ścisła korelacja pomiędzy obecnością substancji humusowych w wodzie a aktywnością mutagenną stwierdzoną po procesie ozonowania. Wśród produktów ozonolizy znajdują się np. takie mutageny jak: glioksal, metylglioksal, acetaldehyd i formaldehyd. Aldehydy te identyfikowano również w produktach ozonowania substancji humusowych, gdy proces ten był poprzedzony chlorowaniem. W wielu publikacjach podaje się jednak, że ozon użyty w kombinacji z chlorowaniem redukuje aktywność mutagenną wody w przypadku zastosowania preozonowania [12].

Należy też zwrócić uwagę na zależność mutagenności wody od warunków procesu ozonowania. Istotną rolę odgrywa dawka ozonu; w przypadku zbyt małej dawki zauważono wzrost aktywności mutagennej, który nie występował przy dawce optymalnej. Filtracja konwencjonalna, a jeszcze bardziej sorpcja na węglu aktywnym, może znacznie zmniejszyć mutagenność wody.

Chlorowanie wody uprzednio ozonowanej na ogół prowadzi do tworzenia niższych stężeń trihalometanów niż w przypadku wody surowej, notuje się jednak przypadki odwrotnego skutku ozonowania [13,14]. W niektórych przypadkach ozonowanie wody zawierającej dużo substancji organicznych prowadzi do tworzenia znacznych ilości związków organicznych o niższych ciężarach molowych, które mogą być bardziej podatne na biodegradację. W takim przypadku następuje obniżenie biostabilności wody jako skutek ozonowania; w usuwaniu tego ubocznego efektu pomocne są biologiczne metody uzdatniania z wykorzystaniem filtrów polwolnych, czy też biologicznie aktywnych filtrów węglowych [6].

Warto wspomnieć o procesach, które w Polsce nie znalazły dotąd zastosowania, natomiast za granicą są już wykorzystywane w technologii uzdatniania wody. Polegają one na łączeniu ozonu z promieniowaniem UV (255 nm, niskociśnieniowe lampy rtęciowe). Promieniowanie UV powoduje rozkład ozonu cząsteczkowego w środowisku wodnym. Dalszym etapem jest powstawanie rodników  $\text{OH}^\bullet$  w wyniku reakcji  $\text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Reakcja ta przebiega z lepszą wydajnością w zakresie powstawania wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych przy wartościach pH około 6 oraz promieniowaniu o niższej intensywności. Przy niższych wartościach pH oraz wyższej intensywności promieniowania ozon rozkłada się całkowicie tworząc nadtlenek wodoru, co uniemożliwia dalszą reakcję pomiędzy  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{O}_3$ . Połączenie ozonu z promieniowaniem UV może być szczególnie efektywne w przypadku zanieczyszczeń o wysokiej absorpcji promieniowania UV. Zaawansowane są również badania nad jednoczesnym stosowaniem ozonu i nadtlenku wodoru.

Niektóre zidentyfikowane związki, powstałe wskutek ozonowania wody o wysokim stężeniu OWO, to m.in.: alkanal, kwas alkanokarboksyłowy, kwas benzoowy, alifatyczne związki karbonylowe, kwasy alkilo- i etylobenzoowe, 4-hydroksy-3-metoksyacetofenon, rozgałęziony oktadekanon [15, 16]. Wśród produktów ozonowania wykryto także formaldehyd i aldehyd octowy (powstający tylko przy bardzo dużych dawkach ozonu). Wiadomo również, że proces koagulacji nie usuwa aldehydów z wody. Formaldehyd wykrywano w ilościach  $2+11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , pod-

czas gdy w Polsce jego najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej wynosi  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W badaniach Autorów stwierdzono, że pod wpływem ozonowania niektóre substancje znikają, lecz w to miejsce powstaje bardzo wiele różnych związków. Wśród zidentyfikowanych (GC/MS) połączeń są ftalany, kwasy karboksylowe, a w tym kwas palmitynowy i stearynowy oraz nienasycone kwasy tłuszczowe  $\text{C}_{16}$  i  $\text{C}_{18}$  [17].

Analityka produktów ozonowania jest bardzo trudna ze względu na stężenia (zwykle rzędu  $\text{ng}/\text{dm}^3$ , tj. ppt), dużą polarność produktów i ich wysoką reaktywność. Produkty ozonowania bada się podobnie jak produkty chlorowania; określa się związki powstające w reakcjach ozonolizy pojedynczych substancji, które mogą występować w wodzie surowej (np. bardzo dobrze poznano kinetykę utleniania fenoli), bądź też w reakcjach ozonu z substancjami humusowymi.

W analizie produktów ozonowania stosuje się zasadniczo trzy techniki: ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja gazem w układzie zamkniętym (CLSA) oraz ekstrakcja na żywicy typu XAD. Istotne stają się wszelkie techniki zatężania oraz izolacji tych substancji z wody. Bardzo pomocną metodą okazuje się derywatywacja, dość rzadko stosowana w rutynowych analizach wody. Derywatywacja podwyższa wykrywalność związków przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) poprzez zwiększenie ilości atomów węgla w cząsteczce. Jeśli do modyfikacji zastosuje się odczynnik zawierający chlor w cząsteczce, to można detektor FID zastąpić znacznie czulszym detektorem wychwytu elektronów (ECD).

Do oznaczania lekkich aldehydów  $\text{C}_1+\text{C}_3$  wykorzystuje się tworzenie pochodnych z chlorowodorkiem o-pentafluorobenzoiłohydroksyloaminy lub 2,4-dinitrohydrazyną. W pierwszym przypadku produkty analizuje się metodą GC (GC/MS), a w drugim przypadku wykorzystywano HPLC. Celem blokowania aktywnych grup  $\text{OH}^-$  i  $\text{COOH}^-$  związków organicznych stosuje się silylowanie, natomiast metylowanie prowadzi się w celu zablokowania grup  $\text{OH}^-$ . Jednak w analizie produktów ozonowania, ze względu na obecność szeregu kwasów karboksylowych, związków hydroksylowych i innych połączeń o znacznej polarności, coraz większą rolę odgrywać będzie metoda derywatywacji [15].

## LITERATURA

1. S. W. KRASNER, M. J. MCGUIRE, J. G. JACANGELO, N. L. PATTANIA, K. M. REAGAN, E. MAIETA: The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *Journal AWWA*, 1989, Vol. 81, No. 8, pp. 41-53.
2. S. J. FLEISCHACKER, S. J. RANDTKE: Formation of organic chlorine in public water supplies. *Journal AWWA*, 1983, Vol. 75, No. 3, pp. 132-138.
3. P. C. SINGER, S. D. CHANG: Correlations between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment. *Journal AWWA*, 1989, Vol. 81, No. 8, pp. 61-65.
4. J. HEMMING, B. HOLMBOM, M. REUNANNEN, L. KRONBERG: *Chemosphere*, 1986, Vol. 54, No. 15.
5. J. NAWROCKI: Struktura i właściwości związku mutagennego MX zidentyfikowanego w wodzie pitnej. *Ochrona Środowiska*, 1992, nr 2-3(46-47), ss. 11-18.
6. E. MAIETA, J. D. BERG: A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *Journal AWWA*, 1986, Vol. 78, No. 6, pp. 62-72.
7. A. D. STEVENS: *Environmental Health Perspectives*, Vol. 46, 1982.
8. U. GLABISZ: Wydawnictwa Politechniki Szczecińskiej, Monografia nr 44, 1968.
9. B. W. LYKINS Jr., W. KOFFSKY, R. G. MILLER: Chemical products and toxicologic effects of disinfection. *Journal AWWA*, 1986, Vol. 78, No. 11, pp. 66-75.
10. I.L. GUILLARD: *Techniques et Sciences Municip.*, 1968.
11. C. ANSELME, I. H. (MEL)SUFFET, J. MALLEVIALLE: Effects of ozonation on tastes and odors. *Journal AWWA*, 1988, Vol. 80, No. 10, pp. 48-51.
12. H. MATSUDA, Y. OSE: *Sci. Total Env.*, 117/118, 1992.
13. P. DOLARA, V. RICCI, D. BURRINI, O. GRIFFINI: *Bull. Env. Cont. Toxicol.*, 27, 1981.
14. R. HYDE, J. WALKER, J. RIDGWAY, S. DENNY.: Organics removal from lowland surface water. *Interim Progress Report*, WRC, Stevenage 1988.
15. S. D. KILLOPS: Volatile ozonation products of aqueous humic material. *Water Research*, 1986, Vol. 20, No. 2, pp. 153-165.
16. S. D. KILLOPS: Action of ozone on methyl octadec-9-enoate in polar solvents. *Water Research*, 1986, Vol. 20, No. 2, pp. 167-171.
17. J. NAWROCKI: Produkty ozonowania wody. *Mat. konf. "Zaopatrzenie w wodę miast i wsi"*, PZITS, Poznań 1992.

## BY-PRODUCTS OF THE OXIDATION OF WATER POLLUTANTS

*In water treatment use is made of the following strong oxidants: potassium permanganate, chlorine, chlorine dioxide and ozone. In this study, consideration was given to their chemistry in the aquatic medium, to the potential by-products coming from the reaction of the oxidants with the water pollutants, to the implications they may have on human health, as*

*well as to the methods by which the by-products of strong oxidation can be concentrated (closed-loop stripping, adsorption on non-ionic resins, liquid extraction) and detected (gas chromatography - FID, ECD, MS). The advantages of using derivatization in case of very low by-product concentrations were emphasized.*