

Andrzej Gierak, Roman Leboda

Analiza azotanów i bromianów powstających podczas dezynfekcji wody ozonem

Wody do picia powinny spełniać wiele różnych norm jakościowych, spośród których jedną z najważniejszych jest czyistość bakteriologiczna, tj. brak bakterii i wirusów chorobotwórczych [1,2]. Z tego powodu wody te muszą być poddawane dezynfekcji. Spośród wielu środków dezynfekcyjnych najczęściej stosowane są chlor i ozon, które – oprócz działania bakteriobójczego – mogą reagować ze składnikami wód, prowadząc do powstawania szkodliwych ubocznych produktów dezynfekcji.

W latach 70. stwierdzono, że w trakcie procesu chlorowania wód wytwarzane są substancje o działaniu kancerogennym, np. trihalometany i chlorofenole [2–4]. Wówczas podjęto energiczne działania nad opracowaniem nowych sposobów dezynfekcji wód, które eliminują lub ograniczają powstawanie trihalometanów. Jednym z proponowanych rozwiązań było zastąpienie chloru ozonem. Jakkolwiek zastosowanie ozonu do dezynfekcji wód jest znane od końca XIX wieku, to dopiero w latach 80. rozpoczęło się szerokie wykorzystanie tego środka do uzdatniania wód do picia. Podobnie jak w wypadku stwierdzenia szkodliwego działania chloru, w latach 90. odkryto, że w trakcie ozonowania powstają silnie kancerogenne substancje – głównie bromiany (BrO_3^-) oraz azotany (NO_3^-) i azotyny (NO_2^-) [6–10].

W niniejszym artykule przedstawiono problemy związane z oznaczaniem zawartości bromianów i azotanów w wodach wodociągowych przy wykorzystaniu metody wysokosprawnej chromatografii jonowymiennej (IC-HPLC) oraz odpowiednich technik wydzielenia i wzbogacania tych substancji przed ich analizą. Zagadnienie to jest bardzo istotne zarówno ze względu na coraz szersze wykorzystywanie ozonu do uzdatniania wód wodociągowych, jak i z powodu bardzo wysokiego zagrożenia kancerogennego, jakie stwarza obecność tych anionów w wodach do picia. Kontrolowanie procesów uzdatniania wód pozwoli wyeliminować lub znacznie ograniczyć ilości powstających anionów bromianowych i azotanowych i w ten sposób zmniejszyć negatywny wpływ ozonowania wód wodociągowych na ich jakość.

Problem bromianów i azotanów w wodach

Bromiany (BrO_3^-) są jednym z produktów dezynfekcji wody ozonem. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych oraz wiele innych organizacji zajmujących się czyistością środowiska, a zwłaszcza jakością wody do picia, dopuszczają jako górny poziom stężenia bromianów wartość

$10+50 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$. Bromiany mogą być formowane w reakcji utleniania bromków w czasie ozonowania lub stosowania innych utleniaczy podczas dezynfekcji wody [7,8,11,12]. Bromiany zaliczono do potencjalnych związków kancerogennych i są one zakwalifikowane do grupy 2B przez Międzynarodową Agencję ds. Badań Raka (*International Agency of Research on Cancer* – IARC). Stężenie bromianów w wodach do picia, które wywołuje zagrożenie chorobotwórcze na poziomie 10^{-5} (1/100 000 populacji ludności) wynosi około $0,5 \text{ mg/m}^3$ (tab.1) [5].

Tabela 1. Porównanie zagrożenia zachorowania na raka określonych populacji ludności przy kontakcie z substancjami kancerogennymi (mg/m^3) [8]

Poziom zagrożenia	Trichloroetylen	Tetrachlorowegiel	Bromiany
10^{-4}	260	27	5
10^{-5}	26	2,7	0,5
10^{-6}	2,6	0,27	0,05

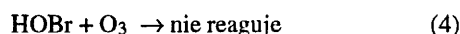
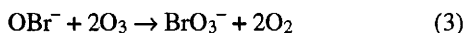
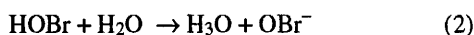
Poziom zagrożenia 10^{-5} oznacza, że prawdopodobnie 1 osoba na 100 tys. może zachorować na raka

Innymi produktami utleniającego działania dezynfektantów, a zwłaszcza ozonu i chloru, są azotany i azotyny. Obecność azotanów w wodach do picia musi być ograniczona, ponieważ mogą one być przyczyną sinicy (methemoglobinemii) u niemowląt oraz nowotworów układu pokarmowego u ludzi i zwierząt. W Polsce maksymalna dopuszczalna zawartość azotu azotanowego w wodzie do picia nie może przekraczać 10 gN/m^3 , co odpowiada wartości około $44 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (w Niemczech dopuszczalna zawartość azotanów nie powinna przekraczać $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$). Także zawartość azotynów w wodach do picia powinna być ściśle kontrolowana, ponieważ jest to anion szkodliwie działający na organizm ludzki (w Niemczech dopuszczalna zawartość azotynów nie może przekraczać $100 \text{ mgNO}_2^-/\text{m}^3$). Jednocześnie azotyny i azotany są jeszcze często wykorzystywane jako dodatki do produktów żywnościowych [13]. Zasadniczym celem stosowania azotynów i azotanów jest zabezpieczenie żywności przed skażeniem biologicznym [13–16]. Mogą one także nadawać wędzonej żywności charakterystyczne zabarwienie i właściwości organoleptyczne (smak i zapach) [13]. Jednakże azotyny mogą reagować *in vivo* z aminami, tworząc kancerogenne nitrozoaminy, co wymusza określenie poziomu stężeń azotynów i azotanów w żywności, podobnie jak w wodzie do picia. Ponieważ jony NO_2^- i NO_3^- występują powszechnie w środowisku, dlatego też monitorowanie ich stężeń w próbkach wody, gleby, żywności itp. jest dość trudne.

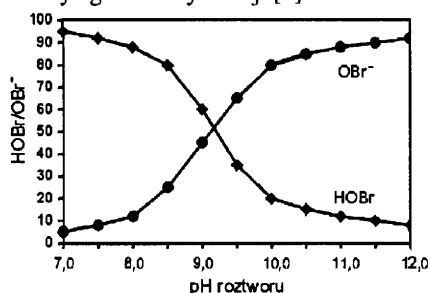
W ostatnich latach wzrosło też zainteresowanie pomiarami poziomu stężeń azotanów i azotynów w próbkach biologicznych [13–19]. Analiza jonów NO_2^- i NO_3^- , powstających poprzez metabolizm tlenu azotu, pozwala na badania nad uczestnictwem tego związku w wielu fizjologicznych

i patofizjologicznych procesach, takich jak rozkurczanie mięśni gładkich, regulacje immunologiczne organizmu, arterioskleroza, neurotransmisja, hypercholesterolemia, procesy diabetyczne, inhibicja komórek, nadciśnienie tętnicze, cukrzyca [17–19]. Tlenek azotu *in vivo* jest tworzony w organizmach żywych w małych ilościach i następnie bardzo szybko utleniany do azotynów i azotanów [18], co powoduje, iż bezpośrednie oznaczanie NO jest problematyczne. Dlatego też jednym z elementów badań metabolizmu tlenu azotu w próbkach tkanek stanowi określenie stosunku $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ w próbkach biologicznych.

Proces ozonowania wód jest przyczyną utleniania jednego z naturalnych ich składników, tj. bromków, w wyniku czego powstają bromiany zgodnie z reakcjami [8]:



Powyższe reakcje obrazują poszczególne etapy, według których przebiega proces utleniania jonów Br^- do BrO_3^- przy pomocy ozonu. Pokazują one także, że ozon nie utlenia niezdysocjowanego kwasu podbromowego (HOBr). Równowaga pomiędzy zdysocjowanym (OBr^-) i niezdysocjowanym (HOBr) kwasem podbromowym zależy od stężenia jonów wodorowych, czyli pH roztworu, tzn. im niższe pH roztworu (czyli wyższe stężenie jonów H^+), tym mniejsze stężenie zdysocjowanej formy OBr^- i mniejsze prawdopodobieństwo jej utlenienia ozonem do postaci BrO_3^- (rys.1). Końcowe stężenie bromianów jest także zależne od wyjściowego stężenia bromków w wodzie oraz od dawki ozonu użytego do dezynfekcji [8].



Rys. 1. Równowaga pomiędzy niezdysocjowanym kwasem podbromowym i jonami podbromowymi w roztworach o różnym stężeniu jonów wodorowych w trakcie reakcji ozonowania [8]

Bromki mogą występować w niektórych wodach podziemnych i powierzchniowych, jako rezultat ich migracji z mórz i oceanów lub jako skutek zanieczyszczenia ściekami przemysłowymi. Typowe stężenia bromków w wodach gruntowych wynoszą około $2 \text{ gBr}^-/\text{m}^3$, w wodach powierzchniowych do około $0,8 \text{ gBr}^-/\text{m}^3$ oraz w wodach mórz i oceanów do około $80 \text{ gBr}^-/\text{m}^3$. Wysokie stężenie bromków może być skutkiem obecności glonów kumulujących w swoim składzie brom i jod w trakcie procesu biosyntezy. Również stosowanie bromopochodnych substancji organicznych, takich jak fungicydy, może być źródłem skażenia wód związkami bromu. W czasie dezynfekcji wody ozonem, a także chlorem, bromki mogą być utleniane do bromianów lub mogą być prekursorami trihalometanów.

Przy ustalaniu dopuszczalnego stężenia bromianów w wodzie do picia brano pod uwagę zarówno jego potencjalne zagrożenie zachorowania na raka przez ludzi lub zwierzęta,

jak i praktyczne możliwości analizowania poziomu jego stężenia w badanych próbkach wód wodociągowych. W tabeli 1 porównano dane ilustrujące stopień zagrożenia ludzi chorobami nowotworowymi spowodowanymi wybranymi substancjami kancerogennymi.

Biorąc po uwagę wyniki różnych badań, organizacje zajmujące się czystością środowiska, a zwłaszcza żywności (WHO, US EPA i in.), ustaliły maksymalne dopuszczalne stężenia bromianów w wodach na poziomie $10+50 \text{ mg/m}^3$ [6–12].

Analiza azotanów i bromianów w wodzie

Główne metody oznaczania jonów NO_2^- i NO_3^- opierają się na technikach spektroskopowych, podobnie jak klasyczna metoda Giessa [20]. Jednakże takie procedury są z reguły czasochłonne, bardzo podatne na interferencje, a także mogą być niemożliwe do zastosowania dla niektórych próbek żywności i preparatów biologicznych, z powodu problemów z otrzymaniem klarownych roztworów do końcowego pomiaru lub z powodu powszechnej obecności innych jonów, np. chlorkowych, zwłaszcza w próbkach biologicznych [16–19]. Czułość tej metody analizy w stosunku do jonów azotynowych jest stosunkowo niska i poziom śladowych zawartości tych jonów jest często niemożliwy do wykrycia [21]. W związku z tym bardzo atrakcyjne jest wykorzystanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), ponieważ jest to metoda znacznie szybsza, czulsza i bardziej selektywna, niż metody oparte na oznaczeniach kolorymetrycznych.

W ciągu ostatnich lat opracowano wiele metod rozdzielania i detekcji anionów nieorganicznych za pomocą chromatografii jonowymiennej lub chromatografii odwróconych faz i par jonowych (IC-HPLC lub RP-HPLC), przy wykorzystaniu detekcji anionów za pomocą detektora konduktometrycznego, odwróconej detekcji UV, absorpcyjnych detektorów promieniowania UV, detektorów fluorescencyjnych i chemiluminiscencyjnych lub detektorów elektrochemicznych (ED) [5,7–12].

Analizę azotanów i bromianów w wodzie do picia obecnie najczęściej wykonuje się za pomocą wysokosprawnej chromatografii jonowymiennej (IC-HPLC). W trakcie wykonywanej analizy tych anionów na poziomie stężeń $10+50 \text{ mg/m}^3$ występują dwa problemy:

- wspólna elucja jonów BrO_3^- i NO_2^- lub współelucja jednego z nich z jonami Cl^- , występującymi w wodach na wielokrotnie wyższym poziomie stężeń ($1000+100000$ -krotnie),

- uzyskanie wysokiej czułości i selektywności detekcji jonów BrO_3^- i NO_2^- na odpowiednio niskim poziomie stężeń.

Do uzyskania dobrego rozdzielu jonów BrO_3^- od jonów Cl^- , występujących w dużym nadmiarze w wodach naturalnych, wykorzystuje się najczęściej eluenty boranowy lub italanowy. Wysokie stężenia chlorków obniża się poprzez przepuszczanie badanej próbki wody przez kolumnienkę kationowymienną obsadzoną jonami srebrowymi, na której są one zatrzymywane. Z kolei nadmiar jonów SO_4^{2-} usuwa się poprzez zastosowanie kolumnienki z jonami Ba^{2+} . W niektórych badaniach obniża się też zawartość jonów HCO_3^- , jeżeli występują w dużym stężeniu w wodach do picia, poprzez zastosowanie kolumnienki kationowymienną obsadzonej jonami H^+ . Przyłączenie jonu HCO_3^- do jonu H^+ powoduje przeprowadzenie go w bardzo słabo zdysocjowaną formę kwasu węglowego. Obniżenie stężeń powyższych jonów daje możliwość dozowania większej próbki wody na układ chromatograficzny

(IC-HPLC), co z kolei pozwala na obniżenie poziomu detekcji jonów BrO_3^- do stężeń około 1 mg/m^3 . Opracowane dotychczas metody analizy jonów BrO_3^- i NO_2^- opierają się na:

- wykorzystaniu wysokosprawnych i wysokoselektywnych kolumn jonowymiennych o dużych pojemnościach jonowymiennych, pozwalających na oddzielenie oznaczanych jonów przy ich śladowych stężeniach (do 10 mg/m^3) od występujących w dużym stężeniu ($100+150 \text{ g/m}^3$) jonów chlorowych i innych jonów,

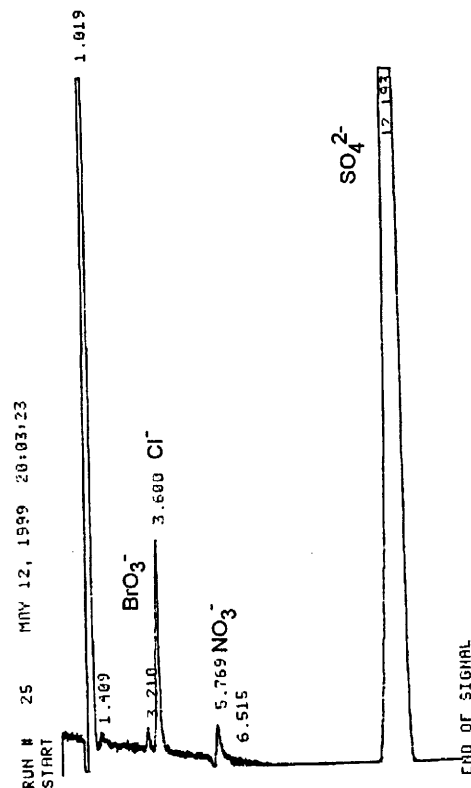
- selektywnym wydzieleniu i zateżeniu bromianów z badanej próbki wody metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE), przy wykorzystaniu kolumnienek z materiałem anionowymyennym,

- usuwaniu lub obniżeniu stężenia innych jonów przeszkadzających (interferujących) w analizie bromianów, które występują w dużym nadmiarze, poprzez ich związanie na powierzchni kolumnienki zawierającej jony zdolne do wymiany chemicznej, np. Ba^{2+} w celu związania jonów SO_4^{2-} ($\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \downarrow \text{BaSO}_4$), jonów Ag^+ dla związania jonów Cl^- ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$) oraz jonów H^+ w celu związania w formie niezdyssocjowanej jonów HCO_3^- ($\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{CO}_3$),

- wykorzystaniu selektywnych detektorów, które wykazują obecność jonów bromianowych, a nie reagują na obecność innych jonów obecnych w roztworze, np. detektory spektrofotometryczne UV lub ICP MS,

- wykorzystaniu specyficznych reakcji przeprowadzających jony bromianowe w inne jony o takich właściwościach, które pozwalają detektorom reagować selektywnie na nie w obecności innych jonów, występujących w znacznym nadmiarze. Jako przykład może posłużyć przemiana jonów BrO_3^- w jony Br_3^- . Jon tribromu może być oznaczany za pomocą detektora spektrofotometrycznego UV przy długości fali 267 nm , przy której to długości promieniowania UV inne jony (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) nie wykazują właściwości absorbujących [21]. Metoda ta jest bardzo czuła w stosunku do bromianów – pozwala oznaczać ich stężenia nawet $0,2 \text{ mg/m}^3$. Ponadto jest ona bardzo selektywna; nie obserwuje się interferencji innych jonów występujących w badanych wodach w znacznym nadmiarze ($100+100\,000$ -krotnie wyższe stężenia).

W ramach badań nad możliwością oznaczania śladowych zanieczyszczeń wód, przy wykorzystaniu technik chromatograficznych, wykonano doświadczenia w celu ustalenia możliwości bezpośredniego oznaczania azotanów i bromianów w wodzie. Pomiary wykonano przy użyciu wysokosprawnej kolumny jonowymiennej IonoSpher A (CHROMPACK) o sprawności około 7000 pól teoretycznych. Do oznaczania zawartości anionów NO_3^- i BrO_3^- użyto odwróconej detekcji absorpcyjnej UV. Jako fazę ruchomą stosowano 10 mM roztwór wodny kwaśnego ftalanu potasu ($\text{pH}=3,9$) [22]. Badania przeprowadzono na lubelskiej wodzie wodociągowej skażając ją bromianami o określonym stężeniu (do dezynfekcji wody stosuje się chlor). Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest bezpośrednie oznaczenie bromianów o stężeniach powyżej $200 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, zaś azotanów o stężeniach powyżej $2 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy chromatogram wody wodociągowej zawierającej około $4,6 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ i około $200 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$. Jako najniższe stężenie możliwe do oznaczenia przyjęto takie stężenie badanego jonu, którego pik na chromatogramie był trzykrotnie wyższy niż poziom szumów (dryf linii zerowej detektora UV).



Rys. 2. Chromatogram lubelskiej wody wodociągowej (kolumna IonSpher A ($100 \times 3 \text{ mm}$, $d_p=5 \text{ m}$), detektor UV (odwrócona detekcja) 300 nm , faza ruchoma wodny roztwór kwaśnego ftalanu potasu (10 mM , $\text{pH}=3,9$), natężenie przepływu $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$)

Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad oznaczaniem azotanów i bromianów w wodach wodociągowych wykazały, że przy użyciu wysokosprawnej chromatografii jonowymiennej (IC-HPLC) i odwróconej detekcji UV możliwe było bezpośrednie oznaczenie zawartości azotanów przy stężeniu powyżej $2 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (przy dopuszczalnym stężeniu w wodach do picia $44 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$). W warunkach tych możliwe było także oznaczenie zawartości bromianów przy stężeniu powyżej $200 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$. Zawartość bromianów w wodach wodociągowych w Polsce nie jest do tej pory normowana, ale światowe organizacje kontroli czystości środowiska, w tym i wody do picia (WHO, US EPA i in.) dopuszczają maksymalne stężenie tej substancji na poziomie $10+50 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$. Wyniki badań sugerują, że odpowiednie instytucje w Polsce powinny zainteresować się opracowaniem odpowiednich metod oznaczania bromianów w wodach, wobec coraz szerszego wykorzystania ozonu do ich dezynfekcji.

Niniejszy artykuł zawiera część wyników badań z projektu nr 3 TO9A 03611, sfinansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 04-05-1990, Dz. U. nr 35.
2. Normy Światowej Organizacji Zdrowia. WHO, 1984.
3. J. ROOK: Haloforms in drinking water. Journal AWWA, 1976, 68, p. 168.

4. J. ROOK: Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Water Treat. Exam.*, 1974, 23, p. 234.
5. A. GIERAK, B. CHARMAS, R. LEBODA: Oznaczenie trihalometanów w wodzie. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 4(51), ss. 23–29.
6. Revision of the WHO guidelines for drinking water quality. WHO, Genève 1991.
7. K. KOHLER, M. NOWAK, A. SEUBERT: Determination of nitrite and bromate in disinfected water samples at the low $\mu\text{g/l}$ level by means of a high-capacity anion exchanger. *Fresenius Journal Anal. Chem.*, 1997, 358, p. 551.
8. R. R. JOYCE, H. S. DHILSON: Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography. *J. Chromatogr.*, 1994, 671, p. 165.
9. J. PATEL: Review of ozone and by-products criteria documents. USEPA, Washington DC.
10. H. WEINBERG: Pre-concentration techniques for bromate analysis in ozonated waters. *Journal Chromatogr.*, 1994, 671, p. 141.
11. L. CHARLES, D. PEPIN: Analysis of oxyhalides in water by ion chromatography-ion spray mass spectrometry. *Journal Chromatogr.*, 1998, 804, p. 105.
12. U. BÜHME, W. SCHMIDT, P. G. DIETRICH, A. MATSCHI, F. SACHER, H. J. BRAUCH: Trace analysis of bromate and bromide with ion chromatography on coated reversed phase materials. *Fresenius Journal Anal. Chem.*, 1997, 357, p. 629.
13. V. Di MATTEO, E. ESPOSITO: Methods for the determination of nitrate by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal Chromatogr.*, 1997, 788, p. 213.
14. J. SADECKA, J. POLONSKY: Determination of inorganic ions in food and beverages by capillary electrophoresis. *J. Chrom.*, 1999, 834, p. 401.
15. P. BLATNY, F. KVASNICKA: *J. Chromatogr.*, 1999, 834, p. 419.
16. D. C. SIU, A. HENSHALL: *J. Chromatogr.*, 1998, 804, p. 157.
17. R. P. SINGH, S. A. SMESKO, N. M. ABBAS: *Journal Chromatogr.*, 1997, 774, p. 21.
18. J. M. MONAGHAN, K. COOK, D. GARA et al.: *Journal Chromatogr.*, 1997, 770, p. 134.
19. M. R. L. STATFORD, M. F. DENNIS, R. COCHRANE et al.: *Journal Chromatogr.*, 1997, 77, p. 151.
20. J. P. GRIESS: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1979, 12, p. 426.
21. H. S. WEINBERG, H. YAMADA, R. J. JOYCE: New, sensitive and selective method for determination of sub- $\mu\text{g/l}$ levels of bromate in drinking water. *Journal Chromatogr.*, 1998, 804, p. 137.
22. A. GIERAK: Analiza jonów nieorganicznych w wodzie metodą chromatografii jonowej. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 2(65), ss. 19–27.

Analysis of Pollutants Found in Municipal Water and of Those Forming in the Course of Ozon Disinfection

When the surface water to be treated contains bromides and ammonium salts, ozonation will stimulate the formation of bromates, nitrites and nitrates, which have been identified as potential cancerogenic species. The admissible concentration of nitrates defined in Polish Standards is 10 gN/m^3 (which corresponds to ca. $44 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$). In Germany, the admissible concentration of nitrites must not exceed 0.1 gN/m^3 . In Poland, the admissible concentration of bromates has not been established yet. The maximal admissible concentrations of bromates in drinking water recommended by US EPA and WHO range

between 10 and $50 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$. Moreover, it is postulated that, in future, these levels should be decreased to 5 mg/m^3 , as soon as appropriate methods have been developed to enable determination of such low bromate levels. The objective of the present study was to discuss the problems that have to be tackled when determining bromate and nitrate concentrations in municipal water by high-performance ion-exchange chromatography (IC-HPLC) or other techniques. Our investigations have shown that direct determinations of nitrates and bromates are feasible at concentrations of $2 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ and over $0.2 \text{ gBrO}_3^-/\text{m}^3$, respectively.