

Rajmund MICHALSKI, Aleksandra ŁYKO

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN,
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, e-mail: michalski@ipis.zabrze.pl

Uboczne nieorganiczne produkty dezynfekcji wody. Problemy i wyzwania

Uzdatnianie wody w procesach dezynfekcji jest uważane za główne osiągnięcie w zakresie zdrowia publicznego w XX wieku. W latach 1970 stwierdzono, że chlorowanie wody do spożycia powoduje wytwarzanie niebezpiecznych dla zdrowia związków organicznych, takich jak trihalometany. Później stwierdzono obecność w chlorowanej wodzie ponad 500 takich ubocznych produktów dezynfekcji. Wkrótce rozpoczęto poszukiwanie alternatywnych do chlorowania metod dezynfekcji wody przeznaczonej do spożycia.

Interesującą alternatywą okazało się być zastosowanie ozonu i ditlenku chloru. Niestety metody te poza wieloma zaletami charakteryzują się powstawaniem nieorganicznych produktów ubocznych, takich jak chlorany(III), chlorany(V) i bromiany(V). Ozonowanie wody zawierającej bromki powoduje powstawanie rakotwórczych bromianów(V). Z kolei chlorany(III) i chlorany(V) powstają, gdy stosuje się ditlenek chloru. Najpopularniejszą instrumentalną metodą oznaczania jonów jest chromatografia jonowa, która zastąpiła większość dotychczas stosowanych metod mokrych. Metody oznaczania jonów ClO₂⁻, ClO₃⁻ i BrO₃⁻ oparte na chromatografii jonowej można podzielić na metody bezpośrednie, pośrednie oraz techniki łączone. Wybór odpowiedniej metody zależy od oczekiwanych granic oznaczalności, możliwości technicznych laboratorium oraz liczby i rodzaju próbek do analizy. W pracy przedstawiono warunki tworzenia się poszczególnych nieorganicznych produktów dezynfekcji wody, metody ich oznaczania oraz regulacje prawne związane z ich obecnością w wodach.

Słowa kluczowe: chlorany(III), chlorany(V), bromiany(V), chromatografia jonowa, woda do spożycia, dezynfekcja wody

Wprowadzenie

Celem dezynfekcji wody jest zniszczenie żywych i przetrwalnikowych form organizmów patogennych oraz ochrona sieci dystrybucyjnej przed ich wtórnym rozwojem. Dezynfekcja wody może być prowadzona metodami fizycznymi i/lub chemicznymi. Do procesów fizycznych zalicza się: pasteryzację, gotowanie, stosowanie ultradźwięków oraz promieniowania ultrafioletowego i gamma, a metody chemiczne polegają na wprowadzeniu do wody silnych utleniaczy, takich jak: chlor, chloran(III) sodu, brom, jod, chloraminy, ditlenek chloru lub ozon [1]. Substancje te w istotny sposób różnią się potencjałami normalnymi, a w konsekwencji wydajnością dezynfekcji, zachodzącymi reakcjami oraz tworzącymi się w ich wyniku produktami ubocznymi. Potencjały normalne redox oraz zachodzące reakcje dla najczęściej stosowanych dezynfektantów przedstawiono w tabeli 1, a w tabeli 2 podano ich efektywność wobec wybranych zanieczyszczeń.

Tabela 1

Potencjały normalne substancji dezynfekujących oraz ich reakcje w wodzie

Dezynfektant	Potencjał normalny, V	Zachodzące reakcje
Ozon	2,07	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$
	1,24	$O_3 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2OH^-$
Ditlenek chloru	1,71	$ClO_2 + 2H_2O + 5e^- \leftrightarrow Cl^- + 4OH^-$
	0,95	$ClO_{2(aq)} + e^- \leftrightarrow ClO_2^-$
Kwas chlorowy(I)	1,49	$HClO + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$
Chlor	1,36	$Cl_{2(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$
Chlorany(III)	0,90	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$
Monochloramina	1,40	$NH_2Cl + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + NH_4^+$
	0,75	$NH_2Cl + H_2O + 4e^- \leftrightarrow Cl^- + NH_3 + OH^-$
Dichloramina	1,34	$NHCl_2 + 3H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2Cl^- + NH_4^+$
	0,79	$NHCl_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 2Cl^- + NH_3 + 2OH^-$
Brom	1,09	$Br_{2(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$
Jod	0,54	$I_{2(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$

Tabela 2

Efektywność niektórych utleniaczy w zakresie zmiany wybranych parametrów dezynfekcji wody

Parametr	Utleniacz				
	Powietrze	Cl ₂	ClO ₂	O ₃	KMnO ₄
Żelazo	++	++	++	+++	+
Mangan	0	+	++	+++	+++
Barwa	0	+	+	++	0
Zapach i smak	+	±	+	+++	0
Amoniak	0	+	0	0	0
Materia organiczna	0	+	+	+	0
Substancje redukujące	0	++	++	++	+
Biodegradowalność	0	-	-	++	0
Dezynfekcja	0	++	++	++	(+)

Objaśnienia:

+++ - efekt bardzo dobry

+ - efekt dostateczny

- - pogorszenie właściwości

++ - efekt średni

0 - brak efektu

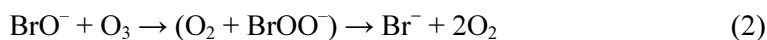
(+) - raczej niestosowany

Najpopularniejszym sposobem dezynfekcji wody do spożycia jest jej chlorowanie za pomocą gazowego chloru. Jest to metoda tania i skuteczna, jednakże wpływa na pogorszenie właściwości organoleptycznych wody oraz powoduje powstawanie szkodliwych dla zdrowia organicznych produktów ubocznych, takich jak m.in. trihalometany, kwasy halogenoocetowe czy chloraminy [2]. Stało się to powodem poszukiwania alternatywnych metod, spośród których najważniejsze to dezynfek-

cja ditlenkiem chloru lub ozonem. Ich główną zaletą jest wysoka efektywność, a wady to m.in. wybuchowość ClO_2 , koszty, a także tworzenie się niebezpiecznych dla zdrowia utlenionych nieorganicznych halogenopochodnych, takich jak bromiany(V), chlorany(III) i chlorany(V). Warto w tym miejscu dodać, że poza ozonowaną wodą do spożycia istnieją inne źródła zagrożeń dla ludzi ze strony bromianów(V), takie jak: uzdatniane wody mineralne zawierające bromki; wody chlorowane za pomocą różnych preparatów, czy pieczywo, do którego wyrobu stosuje się jako dodatek bromian(V) potasu. Wynika to z faktu, że wody mineralne często są ozonowane, niektóre preparaty „chlorowe” zawierają w swoim składzie znaczne ilości bromianów(V), a zgodnie z polskimi regulacjami do mąki stosowanej do produkcji pieczywa można legalnie dodawać do ... 70 mg KBrO_3/kg !

1. Bromiany(V)

Ze względu na wysoki potencjał utleniająco-redukcyjny oraz zdolność bezpośredniego utleniania przez cząsteczkę O_3 i utleniania pośredniego poprzez produkty rozpadu ozonu stosowanie tej technologii w procesie dezynfekcji wody umożliwia m.in. utlenianie związków żelaza i manganu oraz poprawę właściwości organoleptycznych. Ponadto dochodzi do całkowitego lub częściowego rozpadu substancji pochodzenia naturalnego. Mimo tych zalet istnieją pewne nierozpoznane jeszcze do końca zagrożenia związane z tym sposobem dezynfekcji wód. Należy do nich m.in. tworzenie się bromianów(V) w wodach zawierających bromki. Bromki przedostają się do wód powierzchniowych głównie ze ściekami przemysłu spożywczego, z infiltracji zasolonych wód oraz z powietrza wraz z opadami atmosferycznymi. Pierwsze próby stosowania ozonu miały miejsce już w XIX wieku [3], jednakże dopiero w latach 80. XX wieku został on powszechnie wprowadzony do dezynfekcji wody. W środowisku kwaśnym ozon występuje i reaguje ze składnikami zawartymi w wodzie jako cząsteczka O_3 , podczas gdy w środowisku zasadowym następuje jego rozkład pod wpływem jonów hydroksylowych, a jako czynnik utleniający występują rodniki $\text{OH}\cdot$. Prawdopodobny jest model utleniania bezpośredniego ozonem cząsteczkowym. Ozonowanie wód zawierających bromki prowadzi do wytworzenia kwasu HBrO , jonów BrO^- oraz BrO_3^- oraz bromowanych związków organicznych. Ozon molekularny utlenia bromki do HBrO^- i BrO^- , z których jony podbrominowe w obecności ozonu mogą być częściowo utleniane do jonów bromianowych(V), a częściowo odzyskiwane w postaci bromków:

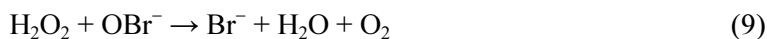


Przebieg tych reakcji jest zależny od wielu czynników, spośród których najważniejsze to: odczyn wody, początkowa ilość bromków i związków organicznych w wodach surowych oraz dawki ozonu oraz czas i temperatura w jakiej proces przebiega. Jedną z metod kontroli tworzenia się bromianów(V) w ozonowanej wodzie jest dawkowanie nadtlenu wodoru, który jest stosowany w zaawansowanych

procesach utleniania do zapoczątkowania rozkładu ozonu z wytworzeniem silnie reaktywnych, choć mało selektywnych, rodników wodorotlenowych OH° [4]. Mechanizm tego zjawiska wyjaśniają podane poniżej reakcje:



Dozowanie H_2O_2 może więc prowadzić do zwiększenia udziału wtórnych utleniaczy w formowaniu bromianów(V). Nadtlenek wodoru wykazuje również właściwości redukcyjne w stosunku do jonów OBr^- i kwasu HBrO :



W przeprowadzonych dotychczas badaniach nad powstawaniem bromianów(V) w procesie ozonowania wspomaganego dawkowaniem H_2O_2 uzyskano wyniki, które nie zawsze znajdują potwierdzenie w badaniach prowadzonych w stacjach pilotowych [5]. W wodach surowych nie notuje się obecności bromianów(V), lub ich zawartość nie przekracza granic detekcji znanymi metodami analitycznymi [6]. Istnieją metody umożliwiające usuwanie nieorganicznych ubocznych produktów dezynfekcji z wód. Najczęściej stosowane metody usuwania bromianów(V) to stosowanie odpowiednio przygotowanego węgla aktywnego [7], wymiany jonowej, promieniowania UV oraz metod katalitycznych [8].

Wzrost zainteresowania obecnością bromianów(V) w wodach do spożycia został spowodowany wynikami badań toksykologicznych, w wyniku których zostały one zakwalifikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) do potencjalnych kancerogenów (grupa B2). Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) oraz Północnoamerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) określiły początkowo dawkę bezpieczną dla człowieka na $0,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, lecz ze względu na niedostępność prostej i wiarygodnej metody analitycznej pozwalającej oznaczać tak niskie stężenia ustalono tymczasowe dopuszczalne zawartości bromianów(V) w wodach do spożycia na $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Postępy w analityce chemicznej pozwoliły wkrótce obniżyć te wartości i obecnie w większości krajów, które normują ten parametr w wodach do spożycia dopuszczalne stężenie bromianów(V) wynosi $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wartość tę traktować należy jako tymczasową, która z toksykologicznego punktu widzenia powinna zostać obniżona, jeśli tylko pozwolą na to możliwości techniczne. Obecnie możliwe jest oznaczanie bromianów(V) na poziomie stężeń

$< 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co z jednej strony może powodować dalsze obniżanie ich dopuszczalnych zawartości w wodach do spożycia, a z drugiej świadczy o tym, że możliwości

analityczne wyprzedzają uwarunkowania technologiczne związane z ograniczeniem powstawania bromianów(V) oraz ich usuwaniem z wód.

Metody oznaczania bromianów(V) oparte były dotychczas prawie wyłącznie na ich właściwościach utleniających [9]. Ogólnie można je podzielić na:

- metody miareczkowe (jodometryczne, z zastosowaniem m.in. arsenu(III) i kwasu askorbinowego);
- metody spektrofotometryczne (z zastosowaniem m.in. fuksyny, oranżu metylowego, kwasu o-aminobenzoowego);
- metody elektroanalityczne (potencjometryczne, amperometryczne, polarograficzne).

Ich wadą jest duża pracochłonność, konieczność stosowania drogich i toksycznych odczynników, mała precyzja i dokładność oznaczeń, a także brak zadowalającej powtarzalności, wpływ czynników przeszkadzających oraz, co najważniejsze, granice oznaczalności na poziomie stężeń niezadowalającym w stosunku do potrzeb. Trudności te pozwala w znacznym stopniu rozwiązać chromatografia jonowa, która umożliwia jednoczesne oznaczanie kilku jonów na poziomie ultraśladów, nawet w próbkach o złożonej matrycy [10]. Chromatografia jonowa szybko stała się metodą referencyjną oznaczania jonów w różnego rodzaju próbkach [11, 12], a US EPA wprowadziła w roku 1993 normę dotyczącą oznaczania nieorganicznych anionów, w tym halogenopochodnych produktów ubocznych dezynfekcji wody [13]. Metoda ta była nowelizowana dwukrotnie, w roku 1997 [14] oraz w roku 2000 [15].

W Unii Europejskiej wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi ustalone zostały w Dyrektywie 98/83/EC [16], wydanej pod koniec roku 1998. W Polsce w ustawie „Prawo Wodne” zobowiązano Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej do określenia w drodze rozporządzenia warunków, jakim powinna odpowiadać woda do spożycia. Na bazie tych przepisów w roku 2000 ukazało się Rozporządzenie Ministra Zdrowia [18], określające dopuszczalne stężenie jonów bromianowych(V) w wodach do spożycia na poziomie $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, tak jak w innych krajach Unii Europejskiej. Nowe regulacje były efektem szerokiej dyskusji w gronie specjalistów, prowadzonej szczególnie intensywnie w latach 90. minionego wieku [19]. Jednakże po upływie zaledwie roku przystąpiono do jego nowelizacji, czego efektem było nowe rozporządzenie, którym podwyższono dopuszczalne zawartości bromianów(V) w wodach do spożycia z $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ponadto po raz pierwszy określono dopuszczalne stężenia chlorań(III) i chlorań(V). Wynikało to z faktu, że ówczesnie dostępne metody analityczne stosowane w polskich laboratoriach nie pozwalały na tak czułe i dokładne analizy, co czyniło poprzednie rozporządzenie fikcyjnym. Jednocześnie znalazła się w nim deklaracja, że dla jonów BrO_3^- wartość $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, będzie obowiązywała w Polsce od stycznia 2008 roku. Przedłużenie okresu przejściowego podyktowane było obawą, czy nasze krajowe laboratoria będą w stanie sprostać tym wymaganiom. Zgodnie z przepisami aktualnie obowiązującymi w Polsce [21] dopuszczalne stężenia bromianów(V) w wodach do spożycia wynoszą $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Pamiętać należy, że granica wykrywalności stosowanej metody analitycznej powinna stanowić

10% wartości dopuszczalnej stężenia, co obecnie stanowi zaledwie $1,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wymaga to stosowania odpowiednio czułych, dokładnych i powtarzalnych metod analitycznych. W praktyce metodą taką jest chromatografia jonowa [22, 23], która także w Polsce znajduje coraz szersze uznanie, czego dowodem są coroczne konferencje naukowe oraz wydawane przy tej okazji kolejne monografie poświęcone teorii i praktyce tej nowoczesnej instrumentalnej metody oznaczania jonów [24-29].

Procedury oznaczania bromianów(V) wykorzystujące chromatografię jonową można podzielić na metody [30]:

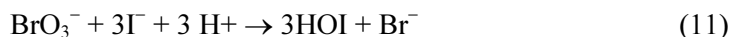
1. Bezpośrednie (detekcja konduktometryczna).
2. Pośrednie (detekcja UV/Vis po reakcji derywatywacji zakolumnowej).
3. Techniki łączone (detekcja MS, ICP-MS).

Metody bezpośrednie oparte są na selektywnym rozdzielaniu jonów BrO_3^- od innych anionów obecnych w próbce i ich wykrywaniu w detektorze konduktometrycznym. Są to metody proste i tanie, jednakże ich zasadniczą wadą są trudności z odpowiednim rozdzielaniem jonów BrO_3^- i Cl^- , których stężenia w próbkach rzeczywistych różnią się zasadniczo. Najważniejszymi jonami, które przeszkadzają w rozdzielaniu jonów BrO_3^- podczas ich oznaczania techniką chromatografii jonowej metodą bezpośrednią z detekcją konduktometryczną są właśnie jony chlorkowe. Niezależnie od warunków rozdzielania chlorki są wymywane tuż za jonami bromianowymi(V), a warunkiem koniecznym związanym z uzyskiwaniem granic oznaczalności na poziomie kilku $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ jest odpowiednie rozdzielanie pary jonów $\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-$. Istnieje kilka możliwości poprawy tej sytuacji, takich jak: usuwanie chlorków za pomocą odpowiednich kolumniek, stosowanie kolumn analitycznych o wysokiej pojemności czy stosowanie dużych objętości nastrzyków (np. 1000 μl).

Międzynarodowa Organizacja Standaryzacyjna (ISO) w roku 2001 opracowała normę ISO 15061 [31], opartą na chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Metoda ta w zależności od matrycy próbki i zakresu stężeń jonów bromianowych(V) wymaga stosowania odpowiednich procedur wstępnego zagęszczania próbki i/lub jej oczyszczania. Przez kilkanaście lat była to jedyna norma międzynarodowa dotycząca oznaczania bromianów(V) w wodach. Spełnia ona warunki związane z wymaganymi granicami wykrywalności i oznaczalności, jednakże w przypadku analizy próbek o złożonej matrycy, zawierających ponad $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ jonów chlorkowych o konieczne jest stosowanie kosztownych i komplikujących procedurę oznaczania kolumniek do usuwania chlorków, siarczanów(VI) i jonów metali.

Znacznie lepsze granice oznaczalności bromianów(V) uzyskiwane są z zastosowaniem metod pośrednich (metod derywatywacyjnych) polegających na przeprowadzeniu oznaczanej substancji przed, lub po rozdzielaniu w kolumnie analitycznej w pochodne, które mogą być wykrywane za pomocą detektora UV/Vis. Do reakcji derywatywacyjnych stosowane są takie odczynniki jak: fuksyna, o-diazydyna, chlorpromazyna i jej pochodne, bromek potasu czy jodek potasu. Najbardziej obiecująca okazała się być metoda oparta na reakcji bromianów(V) z jodkami w środowisku kwaśnym. Próbka może być bezpośrednio podawana do kolumny analitycznej bez przygotowania (poza filtrowaniem). Bromiany(V) są

wykrywane jako trijodki przy długości fali 352 nm. Reakcja ta przebiega w środowisku kwaśnym oraz w obecności katalizatora, którym jest heptamolibdenian amonowy [32]. Jony bromianowe(V) w obecności jodków w środowisku kwaśnym reagują zgodnie z równaniami:



W roku 2009 grupa robocza WG 33 Komitetu Technicznego 147 ISO dokończyła opracowanie nowej metody oznaczania bromianów(V) opartej na derywatywacji zakolumnowej z wykorzystaniem ww. reakcji z trijodkami. W roku 2010 norma ISO 11206 zatytułowana "Water quality - Determination of dissolved bromate - Method using liquid chromatography of ions and post column reaction (PCR)" była poddana procesowi weryfikacji w ramach europejskich badań biegłości [33]. W roku 2012 norma ta stała się oficjalnym dokumentem ISO [34] i w najbliższych latach powinna zostać przetłumaczona przez Polski Komitet Normalizacyjny.

Zdecydowanie najlepsze granice wykrywalności i oznaczalności bromianów(V) w wodach można uzyskać, stosując tzw. techniki łączone, z których najpopularniejsze to: chromatografia jonowa połączona z spektrometrem mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (IC-ICP-MS) oraz chromatografia jonowa połączona bezpośrednio z spektrometrem mas (IC-MS) [35-37].

Tabela 3

Zalety i ograniczenia metodyk oznaczania jonów BrO_3^-

Metodyka	Zalety	Ograniczenia
Bezpośrednia (detekcja konduktometryczna)	Norma PN-ISO 15061 Norma PN-ISO 10304-4 Dostępność przyrządów	Trudności w oznaczaniu BrO_3^- w próbkach o wysokich stężeniach chlor- ków ($> 50 \text{ mg/dm}^3$) Wysokie koszty analizy Słaba powtarzalność
Pośrednia (detekcja UV/Vis po reakcji derywatywacji zakolumnowej)	Lepsze niż w metodzie konduktometrycznej grani- ce wykrywalności Konieczny detektor UV/Vis Projekt normy ISO 11206: 2011 Chlorki nie przeszkadzają w oznaczeniach	Toksyczność niektórych odczynników (m.in. <i>o</i> -dianizydyna)
Techniki łączone (detekcja MS, ICP-MS)	Bardzo dobra wykrywal- ność ($< 0,01 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$) Bardzo dobra powtarzal- ność	Niedostępność i koszty przyrządów Wysokie koszty analiz Wysokie wymagania dla personelu

Detektory ICP-MS i MS sprzężone z chromatografem jonowym stwarzają nieznane dotąd możliwości zarówno w zakresie szybkości analiz, ich czułości, jak i zakresu stężeń oznaczanych analitów. Techniki łączone charakteryzują się bardzo dobrą wykrywalnością i precyzją oznaczeń, jednakże ze względu na wysokie koszty nie należy się spodziewać, że będą one stosowane rutynowo w laboratoriach. Zalety i ograniczenia tych trzech metodyk oznaczania jonów ClO_2^- , ClO_3^- i BrO_3^- w wodach do spożycia zestawiono w tabeli 3.

2. Chlorany(III) i chlorany(V)

Zagrożenie związane z obecnością chloranów(III) i chloranów(V) w wodach do spożycia związane jest przede wszystkim z stosowaniem ditlenku chloru do jej dezynfekcji [38, 39]. Ditlenek chloru z powodu słabej reaktywności w stosunku do materii organicznej obecnej w wodzie nie wykazuje tendencji do tworzenia chlorowcopochodnych, jest jednak bardziej efektywny od chloru, a także opóźnia wtórny rozwój bakterii w sieci wodociągowej. Rozkład dwutlenku chloru do chloranów(III) i chloranów(V) zachodzi w środowisku alkalicznym. Reakcja ta przebiega do końca przy $\text{pH} > 11$ i jest przyspieszana obecnością jonów węglanowych oraz fosforanowych. W obecności ozonu lub w mniejszym stopniu innych czynników utleniających chlorany(III) utleniają się do chloranów(V). W przypadku, gdy w wodzie zawierającej ClO_2 i chlorany(III), obecny jest chlor, zachodzą reakcje wtórne ClO_2 z Cl_2 i/lub ClO_2^- z Cl_2 , prowadzące do powstawania chloranów(V) [40]. Ilość chloranów(V) zwiększa się kosztem stężenia chloranów(III), gdy dodatkowo stosowane jest ozonowanie pośrednie. Ponadto podczas przebywania w sieci wodociągowej stężenie chloranów(III) zmniejsza się, podczas gdy stężenie chloranów(V) jest stałe.

Do oznaczania tlenowych anionów chloru wykorzystywane mogą być metody grawimetryczne, spektrofotometryczne oraz elektrochemiczne, jednakże podobnie jak w przypadku bromianów(V) najczęściej stosowaną i zalecaną techniką analityczną jest chromatografia jonowa. Po raz pierwszy metodę jednoczesnego oznaczania jonów bromianowych(V), chloranowych(III) i chloranowych(V), a także anionów: F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Br^- i PO_4^{3-} opisano w roku 2000 [41]. Do tego typu oznaczeń wykorzystywane mogą być również układy z detektorem masowym [42], które podobnie jak w przypadku oznaczania jonów BrO_3^- charakteryzują się bardzo dobrą wykrywalnością i powtarzalnością analiz, jednak ze względu na wysokie koszty sprzętu nie należy się szybko spodziewać ich powszechnego stosowania. Inne możliwości oznaczania utlenionych nieorganicznych pochodnych chloru stwarzają reakcje derywatyzycyjne [33], a także elektroforeza kapilarna [43].

Zawartość chloranów(V) może być szczególnie wysoka w wodach basenów kąpielowych [44]. Bardziej niebezpieczne od przypadkowego zachłyśnięcia wodą z basenów kąpielowych są ewentualne reakcje alergiczne kąpiących się osób. Aniony te są stabilne w wodzie i podobnie jak w przypadku bromianów(V) do ich

usuwania stosuje się najczęściej odpowiednio przygotowany węgiel aktywny, a także sole żelaza oraz metody biologiczne [45]. Zalecaną metodą oznaczania chloranów(III) i chloranów(V) w wodach do spożycia oraz wodach z basenów kąpielowych jest chromatografia jonowa z detekcją konduktometryczną oparta na normie PN-ISO 10304-4 [46]. W tabeli 4 zestawiono dopuszczalne stężenia jonów ClO_2^- , ClO_3^- i BrO_3^- w wodach do spożycia, obowiązujące w Polsce w minionych latach.

Tabela 4

Dopuszczalne maksymalne zawartości [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] wybranych nieorganicznych ubocznych produktów dezynfekcji wody do spożycia w Polsce w latach 2000-2013

Rozporządzenie	ClO_2^-	ClO_3^-	BrO_3^-
Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 roku w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do spożycia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej (DzU Nr 82, poz. 93.			
Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 listopada 2002 r., w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Załącznik nr 3	200	200	25
Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU z dnia 6 kwietnia 2007 r.)	-		25
Nowelizacja Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniająca rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU z dnia 29 kwietnia 2010 r.)	700		10

Podsumowanie

Dezynfekcja wody jest uważana za jedno z najważniejszych osiągnięć ludzkości w XX wieku. Wiele stacji uzdatniania zamiast podstawowego dotychczas chlorowania stosuje inne dezynfektanty, takie jak ozon, ditlenek chloru czy chloraminy. Ogranicza to tworzenie się organicznych ubocznych produktów dezynfekcji (np. trihalometanów), lecz może powodować wzrost stężeń innych substancji, takich jak: bromiany(V), chlorany(III) i chlorany(V). Niektóre z nich są klasyfikowane jako prawdopodobnie rakotwórcze dla ludzi. Najważniejsze z nich są bromiany(V), które tworzą się podczas ozonowania wód zawierających bromki. Najbardziej

obietującą metodą oznaczania jonów BrO_3^- , ClO_2^- i ClO_3^- , biorąc pod uwagę wymagane parametry jakościowe (granice wykrywalności i oznaczalności, powtarzalność, precyzje i dokładność analiz), jest chromatografia jonowa. Zastosowanie odpowiednich kolumn jonowymiennych, metod przygotowania próbek oraz metod detekcji pozwala na oznaczanie tych anionów na poziomie $\mu\text{g/l}$. Dotychczas przedmiotem uregulowań prawnych w tym zakresie nie są inne potencjalnie szkodliwe nieorganiczne pochodne chloru i bromu, takie jak np. chlorany(VII), bromiany(III) czy bromiany(VII).

Literatura

- [1] Nawrocki J., Biłozor S., Uzdatnianie wody, PWN, Warszawa, 2000.
- [2] Nieuwenhuijsen M.J., Toledano M.B., Eaton N.E., Fawell J., Elliott P., Chlorination disinfection by-products in water and their association with adverse reproductive outcomes: A review, *Occ. Environ. Med.*, 2000, 57, 73–85.
- [3] Camel V., Bermond A., The use of ozone and associated oxidation process in drinking water treatment (Review), *Wat.Res.*, 1998, 32, 1998, 3208-3222.
- [4] Michalski R., Olsińska U., The determination of bromates in water by means of ion chromatography, *Acta Chromatogr.*, 1996, 6, 127–134.
- [5] Michalski R., Inorganic Oxyhalide By-Products in Drinking Water: Ion Chromatographic Methods, [w:] *Encyclopedia of Chromatography*, Ed. J. Cazes, Taylor & Francis, CRC Press, Third Edition, 2010, Vol. II, 1212-1217.
- [6] Olsińska U., Michalski R., Wpływ dawki ozonu i nadtlenu wodoru na stężenie bromianów(V), *Arch. Ochr. Środ.*, 1997, 23, 45–54.
- [7] Kirstis M. J., Snoeyink V. L., Kruithof J. C., The reduction of bromate by granular activated carbon, *Wat. Res.*, 2000, 34, 4250-4260.
- [8] Mills A., Belghazi A., Rodman D., Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis, *Wat. Res.*, 1996, 30, 1973-1978.
- [9] Williams J., Oznaczanie anionów, PWN, Warszawa 1985.
- [10] Michalski R., *Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania*, SWSZ, Katowice 2011.
- [11] Michalski R., Ion chromatography as a reference method for the determination of inorganic ions in water and wastewater, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2006, 36, 107-127.
- [12] Michalski R., Application of ion chromatography for the determination of inorganic cations, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2009, 39, 230-250.
- [13] US EPA, (1993), *The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography*, Method 300.0.
- [14] US EPA, (1997), *Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography*, Method 300.1.
- [15] US EPA, (2000), *Determination of Inorganic Oxyhalide Disinfection By-products in Drinking Water Using Ion Chromatography with the Addition of a Postcolumn Reagent for Trace Bromate Analysis*, Method 317.0.
- [16] Council Directive 98/83/EC of November 1998 on The water intended for human consumption, *O. J. L. 330*, 5.12.1998, p. 32.
- [17] Ustawa z dnia 27.04.2001, Prawo wodne, DzU nr 115, poz. 1229.
- [18] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 roku w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do spożycia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej, DzU nr 82, poz. 937.

- [19] Roman, M., Ewolucja wymagań dotyczących jakości wody do spożycia w prawie polskim, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1993, 67, 105-110.
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 roku w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, *DzU* nr 82, poz. 937.
- [21] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, *DzU* 2010 nr 72 poz. 466.
- [22] Michalski R., Łyko A., Bromate determination. state of the art, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2013, 43, 100-122.
- [23] Michalski R., Inorganic oxyhalide by-products in drinking water and ion chromatographic determination methods (Review), *Pol. J. Environ. Stud.*, 2005, 14, 257-268.
- [24] Chromatografia jonowa - nowoczesna metoda oznaczania anionów i kationów w wodach i ściekach, Michalski R. (red.), *Prace i Studia, IPIŚ PAN*, 70, Zabrze 2007.
- [25] Zastosowania chromatografii jonowej w analityce środowiskowej, pod red. R. Michalskiego, *Prace i Studia, IPIŚ PAN* 74, Zabrze 2008.
- [26] Chromatografia jonowa - stan obecny i perspektywy rozwojowe pod red. R. Michalskiego, *Prace i Studia, IPIŚ PAN*, 77, Zabrze 2009.
- [27] Wybrane zastosowania chromatografii jonowej, Michalski R. (red.), ŚWSZ, Katowice 2010.
- [28] Chromatografia jonowa 2011, Michalski R. (red.), ŚWSZ, Katowice 2011.
- [29] Chromatografia jonowa 2012, Michalski R. (red.), IPIŚ PAN Zabrze 2012.
- [30] Michalski R., Ion chromatography determination of bromate - state of the art, *Trend. Chromatogr.*, 2009, 5, 27-46.
- [31] PN-ISO 15061: (2003). Jakość wody - Oznaczanie rozpuszczonych bromianów(V) - metoda chromatografii cieczowej.
- [32] Michalski R., Lyko A., Determination of bromate in water samples using post column derivatization method with triiodide, *J. Environ. Sci. Health A*, 2010, 45, 1275-1280.
- [33] Cordeiro, F., Robouch, P., Calle, M. B., Emteborg, H., Charoud-Got, J., Schmitz, F., Determination of dissolved bromate in drinking water by ion chromatography and post column reaction: Interlaboratory study. *J. AOAC Int.* 2012, 95, 932-932.
- [34] ISO 11206:2012. Water Quality-Determination of Dissolved Bromate-Method Using Ion Chromatography (IC) and Post Column Reaction (PCR). ISO: Geneva, 2012.
- [35] Michalski R., Jablonska M., Szopa S., Łyko A., Application of ion chromatography with ICP-MS or MS detection to the determination of selected halides and metal/metalloids species, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2011, 41, 133-150.
- [36] Michalski R., Application of IC-MS and IC-ICP-MS in environmental research, *Current Trends in Mass Spectrometry, LC-GC North America Suppl. S*, October 2012, 32-36.
- [37] Michalski R., Jablonska M., Szopa S., Łyko A., Hyphenated methods for speciation analysis, [w:] *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. 2013 (w druku).
- [38] Weinberg H.S., Delcomyn C.A., Unnam V., Bromate and chlorinated drinking waters: Occurrence and implications for future regulations, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 3104-3110.
- [39] Gunten U., Driedger A., Gallard H., Salhi E., By-products formation during drinking water disinfection: a tool to assess disinfection efficiency?, *Wat. Res.*, 2001, 35, 2095-2099.
- [40] Gautier J.P., Pouillot M., Produkty uboczne reakcji ditlenku chloru. Tworzenie i reaktywność w sieci wodociągowej, [w:] *Dezynfekcja wody*, Politechnika Warszawska, Warszawa, 1998.
- [41] Schminke G., Seubert A., Simultaneous determination of inorganic disinfection by-products and the seven standard anions by ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2000, 890, 295-301.
- [42] Pansar-Kallio M., Manninen P.K.G., Speciation of halogenides and oxyhalogens by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1998, 360, 161-166.
- [43] Biesaga M., Kwiatkowska M., Trojanowicz M., Separation of chlorine-containing anions by ion chromatography and capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, 1997, 777, 375-381.

- [44] Michalski R., Mathews B., Occurrence of chlorite, chlorate and bromate in disinfected swimming pool water, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2007, 16, 237-241.
- [45] Griese M.H., Kaczur J.J., Gordon J., Combining methods for the reduction of pxychlorine residuals in drinking water, *J.A.W.W.A.*, 1992, 84, 69-77.
- [46] PN-ISO 10304-4: (1998), Jakość wody - oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej - Arkusz 4: Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych.

Inorganic Water Disinfection by-Products. Problems and Challenges

Water treatment by disinfection processes is considered a major public health achievement of the twentieth century. In the 1970s, it was discovered that chlorination of drinking water produces carcinogens, such as trihalomethanes. Since 1974, the presence of more than 500 disinfection by-products has been determined in drinking water. Since that time, environmental regulatory agencies as well as drinking water treatment technologists have been carrying out extensive research for alternative disinfection methods that minimize the generation of by-products posing significant health risks. Another disinfection process which has emerged as the most promising alternative to chlorination technique is using of ozone or chlorine dioxide. In spite of undeniable advantages, there are certain undefined hazards resulting from this method of water treatment. Main hazardous inorganic oxyhalide disinfection by-products are: bromate, chlorite and chlorate. The ozonation of water containing bromide can cause the formation of bromate. Chlorite is formed when chlorine dioxide is used, whereas chlorate is formed when chlorine, chlorine dioxide, hypochlorite or chloramine is used to disinfect raw water.

Bromate has been identified as animal and possible human carcinogen. International Agency for Research on Cancer (IARC) classified bromate into group B-2 as the agent is possibly carcinogenic to humans. The United States Environmental Protection Agency, as well as the Commission of the European Communities have issued rules that require public water supplies to control previously unregulated microorganisms and cancer-causing disinfection by-products in finally treated drinking water. According to these regulations Maximum Admissible Level (MAL) is 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ for bromate and 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ for chlorite.

Recently the commonly used analytical method for the determination of inorganic anions and cations is ion chromatography, which has almost replaced most of the wet chemical methods used in water and waste water analyses. The methods of chlorite, chlorate and bromate determination employing ion chromatography can be generally divided into:

1. Direct methods (suppressed conductivity detection).
2. Indirect methods (UV/Vis detection after post-column derivatization).
3. Hyphenated techniques (ICP-MS and MS detection).

All the three groups of recently developed ion chromatography methods yield comparable results and comply with the requirements of the international directives concerning inorganic oxyhalide by-products in drinking water. The future application and choice of a method will depend on the equipment available in laboratories, as well as the number and kinds of samples to be analyzed. The paper presents the formation, determination and legal regulation of these inorganic oxyhalides disinfection by-products in drinking water.

Keywords: chlorite, chlorate, bromate, ion chromatography, drinking water, water disinfection