

Maria Balcerzak\*, Jolanta Janiszewska\*

## WIELOANIONOWA ANALIZA MATERIAŁÓW ŚRODOWISKOWYCH TECHNIKĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

### MULTIANIONIC ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL MATERIALS BY ION CHROMATOGRAPHY

**Słowa kluczowe:** analiza środowiskowa, azotany, bromki, chlorki, fluorki, fosforany, siarczany, chromatografia jonowa.

**Key words:** environmental analysis, nitrates, bromides, chlorides, fluorides, phosphates, sulphates, ion chromatography.

#### Streszczenie

*Potencjalnie niekorzystne biologiczne oddziaływania nieorganicznych anionów:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  stwarzają w środowisku naturalnym konieczność monitorowania ich ilości. Zwiększone ilości anionów mogą pogarszać jakość wód środowiskowych, gleb oraz powietrza, a przez to warunki wzrostu i egzystencji organizmów żywych. Instrumentalną techniką analityczną dedykowaną do jednoczesnej wieloanionowej analizy różnorodnych materiałów, w tym środowiskowych, jest chromatografia jonowa (IC). Technika ta umożliwia oznaczanie substancji na niskich poziomach stężeń (granice wykrywalności rzędu  $\text{ng L}^{-1}$  i  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) w roztworach otrzymanych po ich ekstrakcji z badanych materiałów. W prezentowanym artykule omówiono źródła poszczególnych anionów w środowisku, ich biologiczne oddziaływania oraz możliwości zastosowań techniki IC w analizie materiałów środowiskowych.*

#### Summary

*Monitoring of inorganic anions:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , in the environment is necessary owing to their potential negative biological effects. Higher amounts of the*

---

\* Prof. dr hab. Maria Balcerzak, mgr inż. Jolanta Janiszewska – Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; tel.: 22 234 51 04, 22 234 54 45; e-mail: mbal@ch.pw.edu.pl; jjaniszewska@ch.pw.edu.pl

*anions can negatively affect the quality of environmental waters, soils and air, which can result in deterioration of conditions for growing up and existence of living organisms. Ion chromatography (IC) is an instrumental analytical technique particularly suitable for multi-anionic analysis of various, including environmental, materials. The technique allows the determination of the analytes at low concentrations (detection limits at  $\text{ng L}^{-1}$  and  $\mu\text{g L}^{-1}$  levels) in solutions obtained after their extraction from the examined materials. Environmental sources of the anions of interest, their biological activities and possibilities of the application of IC technique in analysis of environmental materials are described in the paper.*

## 1. WPROWADZENIE

Monitorowanie potencjalnie toksycznych chemicznych substancji, nieorganicznych i organicznych, w różnorodnych materiałach środowiskowych (wodach, powietrzu, glebach i roślinach) stanowi niezbędny warunek zmniejszania zagrożenia dla organizmów żywych. Do substancji występujących w środowisku naturalnym w konsekwencji naturalnych procesów przebiegających w przyrodzie oraz w znacznie większym stopniu w wyniku działalności ludzi (źródła antropogeniczne) i wymagających monitorowania należą aniony nieorganiczne: azotany (V i III), bromki, chlorki, fluorki, fosforany i siarczany. Źródłem nadmiernych ilości tych anionów w środowisku są najczęściej stosowane w nadmiarze nawozy (mineralne i naturalne), miejskie i przemysłowe ścieki, a także opady atmosferyczne (suche i mokre). Kumulowanie się anionów w środowisku może powodować pogorszenie warunków rozwoju organizmów żywych i stwarzać zagrożenie zdrowotne dla ludzi przez możliwość włączenia nadmiernych ich ilości do łańcucha żywieniowego. Szczególnej uwagi wymagają wody środowiskowe stanowiące źródła wód pitnych, rośliny (w tym uprawiane do celów spożywczych) oraz gleby.

Techniką predysponowaną do oznaczania jonowych składników różnorodnych materiałów jest chromatografia jonowa (ang. *ion chromatography*, IC) [Michalski 2011]. Chromatografia jonowa jest odmianą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, umożliwiającą szybkie rozdzielanie i jednoczesne oznaczanie substancji jonowych (anionowych i kationowych) zawartych w badanych materiałach oraz innych substancji po ich uprzednim przeprowadzeniu do postaci jonowej. Atrakcyjne możliwości techniki IC, m.in. stosowanie tanich, bezpiecznych w użyciu oraz przyjaznych dla środowiska odczynników, a także możliwość jednoczesnego oznaczania kilkunastu anionów i kationów, jonów organicznych i nieorganicznych, zadecydowały o jej wyjątkowej przydatności w badaniach wielu materiałów, w tym szerokiej gamy materiałów środowiskowych. Technika IC jest konkurencyjna w stosunku do innych technik analitycznych, np. spektrofotometrycznych i elektroanalitycznych, także stosowanych do oznaczania wyżej wymienionych anionów w materiałach środowiskowych, szczególnie w aspekcie selektywności i czułości (granice wykrywalności IC na poziomie  $\text{ng L}^{-1}$  i  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) oznaczeń. Zastosowanie chromatografii jonowej w analizie materiałów

o złożonej matrycy wymaga odpowiednich etapów przygotowania próbek, zapewniających ilościowe przeprowadzenie do roztworu analitów i ich oddzielenie od przeszkadzających składników matrycy.

## 2. NIEORGANICZNE ANIONY W ŚRODOWISKU NATURALNYM I ICH BIOLOGICZNE ODDZIAŁYWANIE

Azotany, bromki, chlorki, fluorki, fosforany i siarczany należą do nieorganicznych anionów najczęściej oznaczanych w materiałach środowiskowych. Nadmierne ilości tych anionów w środowisku naturalnym mogą oddziaływać niekorzystnie na stan ekosystemów, na warunki wzrostu i egzystencji organizmów żywych, w tym roślinności, organizmów wodnych i ludzi. Ze względu na niekorzystne biologiczne oddziaływania zwiększonych ilości anionów poziom ich zawartości w różnorodnych materiałach środowiskowych, w tym szczególnie w materiałach włączanych do diety ludzi, może podlegać regulacjom prawnym (w Polsce odpowiednim rozporządzeniom Ministra Zdrowia). Przykładem takich regulacji jest aktualne Rozporządzenie dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi [Rozporządzenie Ministra Zdrowia... 2010] i wcześniejsze rozporządzenie dotyczące innych składników żywności [Rozporządzenie Ministra Zdrowia... 2003], z późniejszymi zmianami.

**Azotany.** Naturalnym źródłem azotanów(V i III) w środowisku jest przebiegający w przyrodzie cykl azotowy, przemiany związków zawierających azot pod wpływem mikroorganizmów, procesy rozkładu roślin i złoża mineralne. Ścieki miejskie i przemysłowe, nawozy sztuczne i naturalne, oraz opady atmosferyczne (kwaśne deszcze, pyły) stanowią główne antropogeniczne źródła azotanów w środowisku [Michalski, Kurzyca 2006]. Bardzo dobra rozpuszczalność azotanów w wodzie sprzyja ich migracji w środowisku. Nadmierna ilość azotanów stanowi zagrożenie dla środowiska, głównie gleb i wód, oraz dla zdrowia ludzi. W środowiskach wodnych nadmiar azotanów prowadzi do eutrofizacji. Jony azotanowe są przyswajane przez rośliny, w tym warzywa, które stanowią główne (80 – 90%) źródło azotanów(V i III) w diecie człowieka. Jony azotanowe(V) pod wpływem bakterii obecnych w przewodzie pokarmowym mogą ulegać redukcji do toksycznych azotanów(III). Azotany(III) mogą powodować objawy chorobowe określane mianem methemoglobinemii, związane z przemianą hemoglobiny w methemoglobinę, nieposiadającą zdolności przenoszenia tlenu we krwi. Są uznawane za prekursorzy nitrozoamin, związków o działaniu rakotwórczym i mutagennym. Ilość jonów azotanowych(V) w warzywach stanowi ważne kryterium oceny ich jakości. Jest ona uzależniona od stopnia nawożenia oraz rodzaju gleby, klimatu, rodzaju warzywa, czasu wegetacji i dojrzałości roślin podczas zbiorów [Santamaria 2006; Correia i in. 2010]. Problemem są zwiększone ilości azotanów(V) i obecność azotanów(III) w wodach pitnych w prywatnych studniach na obszarach wiejskich [Janiszewska i in. 2011].

**Bromki.** Do naturalnych źródeł bromków w środowisku należą nieliczne występujące w przyrodzie minerały, z których mogą być one uwalniane w procesie wietrzenia i odpro-

wadzone do zbiorników wodnych [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Źródła większych ilości bromków w glebach mogą stanowić pyły wulkaniczne, zawarta w glebach materia organiczna wiążąca brom i opady atmosferyczne, zwłaszcza w rejonach nadmorskich. Stężenia bromu w wodach morskich wielokrotnie przewyższają stężenia w wodach słodkich. Głównym źródłem bromków w roślinach są bromki zawarte w powietrzu, opady atmosferyczne, a także organiczne związki bromu stosowane do fumigowania gleby w warunkach szklarniowych. Większe ilości bromków absorbowanych przez rośliny mogą prowadzić do ich obumierania, tzw. chlorozy. W wodach słodkich bromki występują zwykle na niewielkich, rzędu  $\mu\text{g L}^{-1}$ , nietoksycznych stężeniach. Ważnym problemem jednak, związanym z poziomem zawartości bromków w wodach stanowiących źródła wód pitnych, jest ich utlenianie w procesach uzdatniania wód (z udziałem ozonowania lub chlorowania) do bardzo toksycznych dla organizmów żywych bromianów,  $\text{BrO}_3^-$  [Biń, Możaryn 1999; Kościelna 2004; Michalski 2009].

**Chlorki.** Wietrzenie skał krzemianowych, rozpuszczanie złóż soli kamiennej i innych soli zawierających chlorki stanowią naturalne źródła chlorków w środowisku [Sapek 2009]. Opad atmosferyczny (mokry i suchy) zawierający chlorki pochodzące z rozpylania wody morskiej, unoszenia pyłów i emisji chlorków ze źródeł przemysłowych stanowi dodatkowe, rozproszone źródło chlorków. Źródłem punktowych, znaczących ilości chlorków uwalnianych do środowiska są zrzuty zasolonych wód z kopalń i z zakładów przemysłu chemicznego. Istotnym antropogenicznym źródłem chlorków w środowisku są nawozy mineralne (głównie KCl) i naturalne oraz chlorek sodu i chlorek wapnia, stosowane do odmrażania nawierzchni dróg. Dobra rozpuszczalność soli chlorkowych w wodzie stanowi przyczynę ich występowania głównie w różnego rodzaju wodach środowiskowych.

Mimo znaczących ilości chlorków wprowadzanych do środowiska z różnych źródeł, generalnie nie są one postrzegane jako zagrożenie, aczkolwiek duże ilości chlorków w glebach, wodach i innych elementach środowiska mogą wywierać niekorzystny wpływ na roślinność. Są doniesienia o nadmiernym zasoleniu (NaCl) obszarów Ziemi o powierzchni  $4 \times 10^8$  ha [Flowers 2004; Wheal, Palmer 2010]. Utrzymujące się dłuższe zasolenie gleb może prowadzić do stresu osmotycznego u roślin, utrudniającego roślinom pobieranie wody, a w konsekwencji do ich obumierania (usychania). Nadmiar przyswajanych przez rośliny chlorków może prowadzić do obniżenia ich walorów smakowych poprzez zmniejszenie zawartości kwasów organicznych, cukrów, skrobi i białka. Stopień przyswajalności jonów chlorkowych przez rośliny jest różny w zależności od gatunku. Ziemniaki, cebula, sałata i ogórki są warzywami wrażliwymi na większe ilości chlorków. W organizmach ludzi jony chlorkowe spełniają ważne funkcje biologiczne w zachowaniu ciśnienia osmotycznego, biorą udział w procesach trawienia i w przenoszeniu ładunków elektrycznych, co wspomaga pracę układu nerwowego i funkcje błon komórkowych.

**Fluorki.** Istnieje wiele różnorodnych źródeł, z których fluorki mogą być uwalniane do środowiska naturalnego (atmosfera, wód i gleb) [Ozsvath 2009]. Źródłem fluorków w atmosferze są aerozole morskie, emisje gazów wulkanicznych i działalność przemysłowa. Naj-

większe ilości fluorków są wprowadzane do atmosfery ze źródeł przemysłowych w postaci gazów (np. HF, SiF<sub>4</sub>, F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) i pyłów (np. CaF<sub>2</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>). Znaczące ilości fluorków w środowisku mogą występować w okolicach źródeł wód termalnych. Fluor występuje w postaci licznych minerałów, głównie fluorytu (CaF<sub>2</sub>), fluoroapatytu (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F), kriolitu (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) i topazu (Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>), stanowiących geochemiczne źródła fluorków w środowisku.

Występowanie obszarów, które charakteryzują znaczące stężenia fluorków w wodach stanowiących źródła wód pitnych i w glebach, na których są uprawiane warzywa, stanowi problem zdrowotny lokalnych społeczności.

Fluorki pełnią ważne funkcje biologiczne, wpływają korzystnie na jakość tkanki zębowej i kostnej przez uczestnictwo w procesach wiązania wapnia, magnezu i fosforu podczas mineralizacji tkanek. Wbudowują się w strukturę hydroksyapatytu (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) z utworzeniem fluoroapatytu (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>) i Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)F, osadzającego się na włóknach kolagenowych tkanek kostnych, co prowadzi do zmniejszenia objętości kryształów, zmniejszenia rozpuszczalności i zwiększenia stabilności. Zbyt duża ilość fluoroapatytu w tkankach kostnych powoduje jednak ich przebudowę oraz zmiany właściwości fizykochemicznych. Może prowadzić do fluorozy, osteoporozy, zmian szkieletowych i blokady niektórych enzymów przez eliminowanie fizjologicznie ważnych jonów metali z biologicznego obiegu i pełnionych przez nie funkcji metabolicznych. Nagromadzenie w tkankach twardych trudno rozpuszczalnych fluorków metali może być toksyczne, a nawet mutagenne. Nadmiar fluorków w organizmie może powodować zmiany w zachowaniach ludzi, nadaktywność i predyspozycje do przemocy [Seavey 2005].

Nieszkodliwa dzienna dawka fluoru dla dorosłego człowieka wynosi ok. 1 mg. Zachowanie optymalnych dla organizmu stężeń fluoru wymaga kontroli źródeł ekspozycji, w tym szczególnie zawartości w wodach pitnych stanowiących główne źródło fluorków wprowadzanych do organizmów ludzi. Zawartość fluorków w wodach pitnych podlega regulacjom prawnym, w Polsce maksymalna dopuszczalna ilość to 1,5 mg L<sup>-1</sup> [Rozporządzenie Ministra Zdrowia... 2010]. Stężenie ok. 2 mg L<sup>-1</sup> fluorków w wodach pitnych jest uważane za chroniczną ekspozycję. Problem nadmiaru fluorków w wodach pitnych jest poważny na obszarach o znacznie większych naturalnych stężeniach w wodach stanowiących źródło wód pitnych przy braku innych źródeł (niektóre rejony Afryki i Indii). Niestety ciągle niedoceniają się inne niż wody pitne źródła fluorków. Napoje herbaciane stanowią drugie po wodach ważne źródło fluorków.

**Fosforany.** Fosforany(V) stanowią najczęściej występującą w środowisku postać fosforu, pierwiastka o dużym znaczeniu biologicznym [Ruiz-Calero, Galceran 2005]. Związki fosforu, nieorganiczne i organiczne, biorą udział w podstawowych dla organizmów żywych procesach metabolicznych. Wchodzą w skład m.in. kwasów nukleinowych, fosfolipidów i fosfoprotein.

Naturalnymi źródłami fosforanów w środowisku naturalnym są minerały, z których są one wymywane do hydrosfery, i procesy rozkładu matryc organicznych, np. alg. Znaczne

ilości fosforanów przedostają się do środowiska ze źródeł antropogenicznych. Szeroko stosowane nawozy mineralne oraz ścieki miejskie i przemysłowe, zawierające znaczące ilości detergentów, stanowią główne antropogeniczne źródła fosforanów w środowisku.

Nadmiar fosforanów w środowisku jest niekorzystny. Problemem jest zanieczyszczenie wód powierzchniowych prowadzące do eutrofizacji ekosystemów. Do organizmów ludzi największe ilości fosforanów są wprowadzane w postaci dodatków do żywności spełniających rolę regulatorów pH, emulgatorów, substancji teksturotwórczych, czynników kompleksotwórczych i bakteriostatyków. Nadmiar fosforanów wprowadzany do organizmu człowieka może być źródłem poważnych problemów zdrowotnych.

**Siarczany.** Siarczany są najbardziej mobilnymi związkami siarki w środowisku. Są przyswajane przez rośliny (systemy korzeniowe) i mikroorganizmy, ulegają kumulacji na dodatnio naładowanych aktywnych centrach powierzchniowych gleb [Karmarkar, Tabatabai 2000]. Gleby zawierające duże ilości siarczanów są nieurodzajne i w zasadzie nie są uprawiane. W wodach naturalnych siarczany występują w ilościach od kilku do kilku tysięcy mg L<sup>-1</sup>. W wodach pitnych ich ilość jest limitowana (maksimum 250 mg L<sup>-1</sup>) [Rozporządzenie Ministra Zdrowia... 2010].

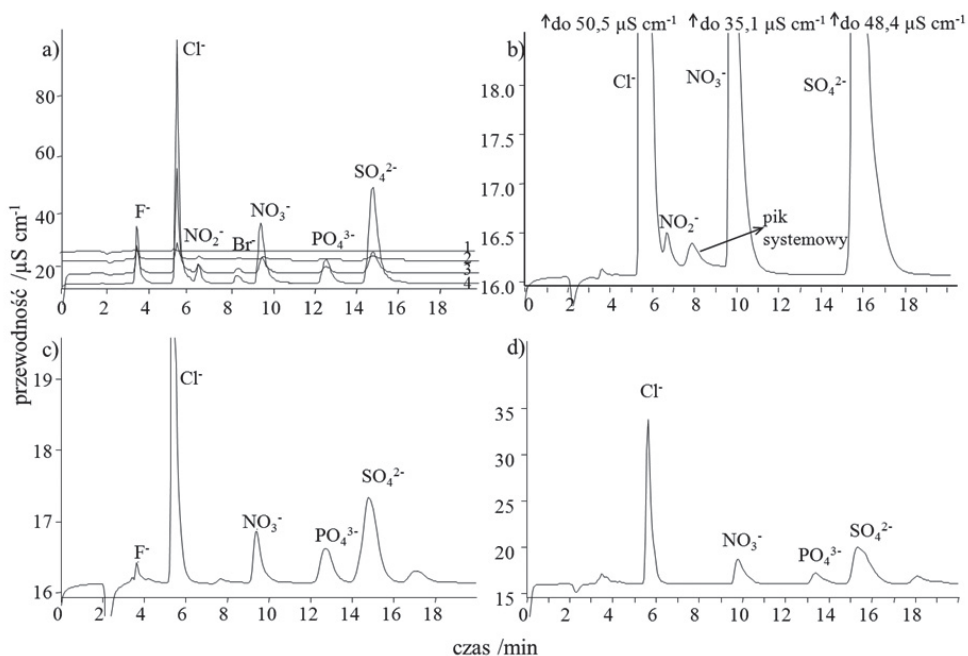
### 3. OZNACZANIE ANIONÓW W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH TECHNIKĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

Do oznaczania nieorganicznych anionów w materiałach środowiskowych najczęściej są stosowane metody spektrofotometryczne, chromatograficzne i elektroanalizyczne. Chromatografia jonowa jest konkurencyjna w porównaniu do innych technik instrumentalnych, szczególnie w aspekcie selektywności i czułości [Bruzzoniti i in. 2011]. Chromatografia jonowa znalazła szerokie, bezpośrednie zastosowanie w analizie wód i ścieków, osiągając status techniki referencyjnej [Michalski 2006].

Oznaczanie nieorganicznych anionów w złożonych materiałach środowiskowych techniką IC wymaga odpowiednich etapów przygotowania próbek zapewniających możliwość przeprowadzenia ich do roztworu, który może być poddany analizie chromatograficznej [Michalski 2010]. W analizie wód, szczególnie wód pitnych, na ogół wystarcza filtracja przez standardowy filtr membranowy o wielkości porów 0,45 μm. W badaniach bardziej złożonych próbek oznaczanie chromatograficzne poprzedza etap ekstrakcji z użyciem odpowiednio dobranego ekstrahenta. Szeroko stosowanym ekstrahentem składników jonowych jest woda. Mogą być stosowane także inne ekstrahenty, np. woda + rozpuszczalnik organiczny czy eluent. Przy oznaczaniu nieorganicznych anionów unika się wprowadzania do badanych roztworów kwasów nieorganicznych zawierających te aniony. Kwasy nieorganiczne mogą być stosowane przy dużych różnicach w czasach retencji oznaczanych i wprowadzanych anionów lub jeżeli istnieje możliwość usuwania anionów wprowadzonych na etapie rozkładu przez zastosowanie np. pośredniego etapu strącenia anionów chlorkowych

w postaci AgCl i siarczanowych w postaci BaSO<sub>4</sub>. Ewentualne etapy mineralizacji badanych materiałów w celu oznaczenia całkowitej ilości pierwiastków kwasotwórczych przeprowadza się w obecności odpowiednio dobranego utleniacza, np. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, z niewielkim dodatkiem kwasu organicznego, np. kwasu mrówkowego lub octowego.

Ekstrakcja analitów z badanych próbek jest poprzedzana na ogół optymalizacją stosowanych warunków, w tym odpowiednim rozdrobieniem badanego materiału umożliwiającym maksymalną ekstrakcję oznaczanych składników do fazy ciekłej, ilością próbki poddawanej pojedynczej analizie w zastosowanych warunkach, ilością ekstrahenta, czasem i temperaturą ekstrakcji. Wstępne suszenie próbek sprzyja lepszej precyzji wyników. Stosuje się także wstępne spalanie próbek w celu usunięcia matrycy organicznej. Matryca organiczna może być usuwana z roztworów ekstrakcyjnych także innymi metodami, np. przez filtrację z użyciem sorbentu C18, strącanie z solami metali lub dodatek rozpuszczalnika organicznego.



**Rys. 1.** Chromatogramy: a) roztworów kalibracyjnych (1–4) zawierających różne ilości (mg L<sup>-1</sup>) anionów: 0,4–10 F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i Br<sup>-</sup>; 1–50 Cl<sup>-</sup>; 0,6–50 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 0,8–75 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, b) wiejskiej wody studziennej, c) ekstraktu wodnego ziemniaka, d) ekstraktu wodnego marchewki

**Fig. 1.** Chromatograms of: a) calibration solutions (1–4) with various anion concentrations (mg L<sup>-1</sup>): 0,4–10 F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>; 1–50 Cl<sup>-</sup>; 0,6–50 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 0,8–75 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, b) country well water, c) aqueous extract of potato sample, d) aqueous extract of carrot sample

W badaniach próbek warzyw (ziemniaków i marchewek) najlepsze warunki ekstrakcji omawianych anionów zapewniało użycie wody jako ekstrahenta w temp. 50°C i zastosowaniu płuczki ultradźwiękowej [Sowa i in. 2011; Ubyszewska i in. 2010]. Aniony w otrzymanych ekstraktach oznaczano po rozdzieleniu na kolumnie METROSEP A Supp 5 (długość 150 mm, średnica wewnętrzna 4,0 mm, wypełnienie – alkohol poliwinylowy z czwartorzędowymi grupami amoniowymi, średnica cząstek 5 µm). Aniony wymywano z kolumny mieszaniną 3,2 mmol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz 1,0 mmol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> (eluent). W badaniach stosowano chromatograf jonowy 761 Compact IC (Metrohm AG, Herisau, Szwajcaria) wyposażony w supresor MSM i detektor konduktometryczny. Na rysunku 1 przedstawiono przykłady chromatogramów próbek ziemniaków i marchewek otrzymane w zastosowanych warunkach. Szczegółowe wyniki oznaczeń anionów w badanych próbkach warzyw są przedstawione w pracach [Sowa i in. 2011; Ubyszewska i in. 2010].

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Ilości nieorganicznych anionów: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, w środowisku naturalnym, wymagają monitorowania z powodu potencjalnie niekorzystnego oddziaływania na jakość wód środowiskowych, gleb, roślinności (w tym warzyw) i powietrza, a przez to warunki egzystencji organizmów żywych. Szczególnej uwagi wymaga występowanie zwiększonych ilości azotanów(V) w wodach pitnych w prywatnych studniach na obszarach wiejskich, przekraczających obowiązujące przepisy prawne. Technika chromatografii jonowej umożliwia szybkie i jednoczesne oznaczanie jonowych składników różnych materiałów środowiskowych z dużą czułością i selektywnością. Jest szczególnie dedykowana do oznaczania anionów w próbkach wód i ścieków, także z racji możliwości bezpośredniego stosowania. Oznaczanie anionów w materiałach o bardziej złożonej matrycy poprzedza etap ich wydzielenia, najczęściej poprzez ekstrakcję odpowiednim ekstrahentem. Dobre warunki ekstrakcji zapewnia użycie wody jako ekstrahenta w warunkach wspomaganych ultradźwiękami. Sposób pobrania próbki i przygotowania do badań może mieć znaczący wpływ na otrzymywane wyniki.

#### PIŚMIENICTWO

- BIŃ A.K., MOŻARYN W. 1999. Problem bromianów – współczesny stan badań oraz modyfikacje technologii uzdatniania wody do picia. *Ochrona Środowiska* 74: 49–56.
- BRUZZONITI M.C., DE CARLO R.M., SARZANINI C. 2011. The challenging role of chromatography in environmental problems. *Chromatographia* 73 (Suppl. 1): 15–28.
- CORREIA M., BARROSO A., BAROSSO M.F., SOARES D., OLIVEIRA M.B.P.P., DELE-RUE-MATOS C. 2010. Contribution of different vegetable types to exogenous nitrate and nitrite exposure. *Food Chem.* 120: 960–966.



- FLOWERS T.J. 2004. Improving crop salt tolerance. *J. Exp. Bot.* 55: 307–319.
- JANISZEWSKA J., BORKOWSKA A., SOWA A., BALCERZAK M. 2011. Aniony nieorganiczne w wodach pitnych z indywidualnych studni na obszarach wiejskich. *Analityka* 2: 21–24.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- KARMARKAR SHREEKANT V., TABATABAI M.A. 2000. Sulfate, sulfite and sulfide. [W:] Nollet L.M.L. (red.), *Handbook of water analysis*, Marcel Dekker: 195–199.
- KOŚCIELNA H. 2004. Determination of bromate(V) in drinking water. A review. *Chem. Anal. (Warsaw)* 49: 445–457.
- MICHALSKI R. 2006. Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 36: 107–127.
- MICHALSKI R. 2009. Ion chromatography determination of bromate. *Trends Chromatogr.* 5: 27–46.
- MICHALSKI R. 2010. Sample preparation for ion chromatography. [W:] *Encyclopedia of Chromatography, Third Edition*. Taylor & Francis, London 1: 1, 2106–2110.
- MICHALSKI R. 2011. *Podstawy chromatografii jonowej*. Wydawnictwa Śląskiej Wyższej Szkoły Zarządzania im. Gen. J. Ziętka, Katowice.
- MICHALSKI R., KURZYCA I. 2006. Determination of nitrogen species (nitrate, nitrite and ammonia ions) in environmental samples by ion chromatography. *Pol. J. Environ. Stud.* 15: 5–18.
- OZSVATH D.L. 2009. Fluoride and environmental health: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 8: 59–79.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U., Nr 72, poz. 466).**
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 roku w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności (Dz. U., Nr 37, poz. 326).**
- RUIZ-CALERO V., GALCERAN M.T. 2005. Ion chromatographic separations of phosphorus species: a review. *Talanta* 66: 376–410.
- SANTAMARIA P. 2006. Review. Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation. *J. Sci. Food Agric.* 86: 10–17.
- SAPEK A. 2009. Współczesne źródła chlorków w środowisku wód śródlądowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 40: 455–464.
- SEAVEY J. 2005. Water fluoridation and crime in America. *Fluoride* 38: 11–22.
- SOWA A., JANISZEWSKA J., BALCERZAK M. 2011. Ziemniaki – chemicznie, nieorganicz-

nie i jonowo. [W:] Michalski R. (red.). Chromatografia jonowa 2011: 90–101. Wydawnictwa Śląskiej Wyższej Szkoły Zarządzania im. Gen. J. Ziętka, Katowice.

UBYSZEWSKA M., JANISZEWSKA J., BALCERZAK M. 2010. Oznaczanie nieorganicznych anionów w próbkach warzyw techniką chromatografii jonowej. [W:] Michalski R. (red.). Wybrane zastosowania chromatografii jonowej: 43–52. Wydawnictwa Śląskiej Wyższej Szkoły Zarządzania im. Gen. J. Ziętka, Katowice.

WHEAL M.S., PALMER L.T. 2010. Chloride analysis of botanical samples by ICP-OES. J. Anal. At. Spectrom. 25: 1946–1952.