

NAUKI INŻYNIERSKIE I TECHNOLOGIE

1

Redaktor naukowy

Elżbieta Kociołek-Balawejder



Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
Wrocław 2009

Spis treści

Wstęp	7
Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Recent developments in L(+)-lactic acid biotechnology	11
Franciszek Kapusta , Przemysł mięsny w Polsce – wybrane problemy.....	21
Franciszek Kapusta , Włókiennictwo i produkcja włókien naturalnych w Polsce	34
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Systemy zarządzania jakością i ich integracja w przemyśle żywnościowym – praca przeglądowa	47
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Trudności związane z funkcjonowaniem systemu HACCP i sposoby ich przewyżczenia w wybranym zakładzie piekarniczym	72
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Aspekty technologiczne a funkcjonowanie systemu HACCP w wybranym przedsiębiorstwie przemysłu mięsnego	101
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Przegląd metod otrzymywania aromatów stosowanych do aromatyzowania żywności	124
Katarzyna Górską, Jerzy Jan Pietkiewicz , Funkcje technologiczne i charakterystyka kwasów dodawanych do żywności	141
Joanna Harasym , Gryka jako źródło substancji organicznych i związków mineralnych	159
Andrzej Krakowiak , Rozkład beztlenowy jako proces mineralizacji odpadów organicznych i odzyskania energii w postaci biogazu	170
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 1. Klasyczne metody analizy.....	184
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 2. Analiza z wykorzystaniem wybranych metod instrumentalnych	196
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Nadchlorany – nowe mikrozanieczyszczenie środowiska naturalnego	216
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Środki odstraszające owady (<i>insect repellents</i>) w ochronie ludzi	230
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Brzoza – kierunki wykorzystania biomasy	252

Summaries

Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Najnowszy rozwój w biotechnologii kwasu L(+)-mlekowego.....	20
Franciszek Kapusta , Meat industry in Poland – selected problems	33
Franciszek Kapusta , Textile industry and production of natural fibres in Poland	46
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Quality management systems and their integration in food industry – the review.....	70
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Difficulties of system HACCP functioning and overcoming difficulties in a chosen bakery plant	100
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Technological Aspects and functioning of HACCP system in chosen meat industry company	123
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Review of the aromas' production methods applied in food aromatization	139
Katarzyna Górską, Jerzy Jan Pietkiewicz , Technological functions and characteristic of food acids	158
Joanna Harasym , Buckwheat as the source of organic compounds and minerals.....	169
Andrzej Krakowiak , Anaerobic digestion as a process for mineralization of organic wastes and energy recovery in the form of biogas.....	183
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 1. Classical analytical methods	195
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 2. Application of instrumental methods of analysis	214
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Perchlorate – the new micropollutant of the environment.....	229
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Insect repellents as the most effective protection of human against insect bites	251
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Birch tree biomass – the ways of its practical applications	265

Elżbieta Kociolek-Balawejder*, Łukasz J. Wilk

Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

NADCHLORANY – NOWE MIKROZANIECZYSZCZENIE ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Streszczenie: Nadchlorany są nowym mikrozanieczyszczeniem środowiskowym. Przyczyną skażenia środowiska naturalnego były głównie produkcja i zastosowanie nadchloranu amonu, który jest wykorzystywany jako utleniacz w stałych, heterogenicznych paliwach raketowych (ok. 90% produkcji nadchloranów ogółem stanowi nadchloran amonu). Większość soli kwasu nadchlorowego jest dobrze rozpuszczalna i niezwykle mobilna w wodach naturalnych. W rezultacie nadchlorany stały się wszechobecne w wodach powierzchniowych, podziemnych, a także ujęciach wody pitnej na terenie niektórych stanów USA, rozmiary i zasięg skażenia nie są jednak dokładnie poznane. Spożywanie nadchloranów wraz ze skażoną wodą może wywołać zaburzenia pracy tarczycy (nadchlorany ograniczają możliwość wchłaniania jodu, a przez to syntezy hormonów tarczycy). Jest to szczególnie niebezpieczne w życiu płodowym i dla noworodków, ponieważ hormony tarczycy odgrywają istotną rolę w rozwoju neurologicznym człowieka. Celem pracy jest przedstawienie podstawowych informacji dotyczących nadchloranów: przemysłowej produkcji, właściwości fizycznych i chemicznych, zastosowań, przyczyn skażenia środowiska naturalnego, toksyczności oraz nowych metod analitycznych wykorzystywanych do oznaczania tych związków w wodzie.

Słowa kluczowe: nadchlorany, produkcja oraz zastosowanie nadchloranów, nadchlorany w środowisku naturalnym, toksyczność, analiza.

1. Wstęp

W ostatnich 10 latach w światowej literaturze ukazało się wiele prac dotyczących zagrożenia środowiska naturalnego nadchloranami. Stwierdzono wysoce szkodliwy wpływ tych związków na organizm ludzki, szczególnie w okresie formowania się układu nerwowego w życiu płodowym i u noworodków, co może skutkować poważnym upośledzeniem rozwoju neurologicznego człowieka.

Ponadnormatywne stężenie soli kwasu nadchlorowego w środowisku naturalnym wykryto po raz pierwszy w Stanach Zjednoczonych. Stało się to możliwe dzięki opracowaniu w 1997 roku czulej metody analitycznej, która umożliwiła identyfikację nadchloranów w wodzie w stężeniach rzędu $\mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$. Badania przepro-

* Adres do korespondencji: elzbieta.kociolek-balawejder@ue.wroc.pl.

wadzone w Stanach Zjednoczonych przez EPA (Environmental Protection Agency) wykazały, że skażenie środowiska naturalnego dotyczy nie tylko miejsc związanych z produkcją i wykorzystaniem tych związków, ale także obszarów, na których takiej działalności nie prowadzono, w tym wód powierzchniowych i podziemnych stanowiących zasoby wody pitnej. Ze względu na powszechność stosowania nadchloranów do celów wojskowych, a także w różnych innych dziedzinach przemysłu problem zagrożenia środowiska naturalnego tymi związkami może dotyczyć regionów na całym świecie.

Celem pracy jest przedstawienie podstawowych informacji o przemysłowej produkcji nadchloranów, ich właściwościach i kierunkach wykorzystania, a także o przyczynach i skutkach przedostawania się tych związków do środowiska naturalnego. Zaprezentowano istotę nowych metod analitycznych umożliwiających oznaczanie śladowych ilości jonów ClO_4^- w wodach naturalnych. Należy dodać, że niektóre dane dotyczące omawianych związków są lakoniczne i mało aktualne, ponieważ ich produkcja ma ścisły związek z przemysłem zbrojeniowym.

2. Przemysłowe metody produkcji nadchloranów

Pierwsze przemysłowe instalacje produkujące nadchlorany uruchomiono pod koniec XIX wieku w Szwecji, we Francji, w Niemczech i Stanach Zjednoczonych. Do roku 1940 roczna światowa produkcja tych związków, wykorzystywanych do otrzymywania materiałów wybuchowych, nie przekraczała 2 tys. ton. Podczas II wojny światowej ze względu na duże zapotrzebowanie na materiały wybuchowe, a także zastosowanie nadchloranów do wytwarzania paliw rakietowych ich produkcja znacznie wzrosła – do ok. 20 tys. ton/rok [1].

Obecnie nadchlorany traktowane są jako związki o znaczeniu strategicznym. Z tego względu dane dotyczące zdolności produkcyjnych instalacji oraz ich lokalizacji są trudno dostępne i mało aktualne. Jednym z największych producentów są Stany Zjednoczone, w Europie nadchlorany wytwarzane są głównie we Francji, Włoszech i w Niemczech. Wiadomo także, że instalacje produkcyjne znajdują się w Chinach i na Tajwanie, w Japonii, Egipcie oraz Brazylii [2]. Szacuje się, że światowa produkcja tych związków wynosi kilkaset tysięcy ton w ciągu roku.

Przemysłowa produkcja nadchloranów obejmuje wytwarzanie kilku rodzajów soli i kwasu nadchlorowego. Wyjściowym związkiem stosowanym do otrzymywania innych pochodnych jest nadchloran sodu. Otrzymuje się go na skalę przemysłową prawie wyłącznie w procesie elektrolizy wodnego roztworu chloranu sodu (chloran sodu otrzymywany jest przez elektrolizę wodnego roztworu chlorku sodu w elektrolizerach bez przegrody umożliwiających kontakt między anodą i katodą, a w związku z tym między produktami reakcji elektrodowych). W procesie elektrolizy wodnego roztworu chloranu sodu stosuje się przeważnie elektrolizery wyposażone w anody z aktywną powłoką platynową na tytanowym podłożu i katody wykonane ze stali chromowo-niklowej lub niklu. Produktem procesu elektrolizy

przetwarzanym na produkty finalne może być wodny roztwór nadchloranu sodu lub sól ta wydzielona w postaci krystalicznej.

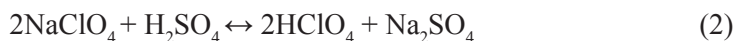
Gdy produkt nie jest wydzielany w postaci stałej, roztwór wprowadzany do elektrolizerów sporządzany jest przez rozpuszczenie chloranu sodu w wodzie do stężenia ok. 600 g NaClO₃/dm³ (co odpowiada stężeniu ok. 43% NaClO₃), dodatek dichromianu sodu w ilości 4-5 g/dm³ (Na₂Cr₂O₇ zapobiega niekorzystnym reakcjom katodowym i zwiększa wydajność procesu) oraz korektę pH do ok. 6,30 kwasem solnym. Po procesie elektrolizy i oczyszczeniu roztwór zawiera ok. 62% nadchloranu sodu. Jest on przesyłany do innych działów instalacji produkcyjnej (np. do otrzymywania nadchloranu potasu).

Korzystnym rozwiązaniem jest otrzymywanie NaClO₄ w postaci krystalicznej, ponieważ solanka krąży wówczas w obiegu zamkniętym w obrębie instalacji elektrolizy. Elektrolit otrzymuje się przez zmieszanie ługów pokrystalicznych z chloranem sodu i wodą do stężenia 25-30% NaClO₃ i 25-30% NaClO₄ oraz dodatek Na₂Cr₂O₇ i korektę pH. Roztwór odpływający z elektrolizerów oczyszcza się i zatęża do ok. 72% NaClO₄. Następnie obniża się temperaturę i oddziela wytrącony w wyniku krystalizacji nadchloran sodu (w temperaturze powyżej 52°C nadchloran sodu krystalizuje w postaci bezwodnej, poniżej tej temperatury wytrąca się jego jednowodny hydrat). Roztwór po oddzieleniu stałego NaClO₄ (ługi pokrystaliczne) jest dosycany i wprowadzany ponownie do procesu elektrolizy [1; 3; 4].

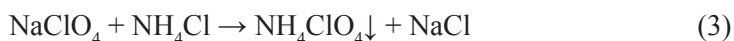
Pozostałe nadchlorany, w tym kwas nadchlorowy, nadchloran amonu oraz potasu, wytwarzane są głównie metodami nieelektrochemicznymi [1; 3; 4]. Kwas nadchlorowy otrzymuje się w reakcji nasyconego roztworu nadchloranu sodu z nadmiarem chlorowodoru lub stężonego kwasu solnego:



Wytrącony chlorek sodu oddziela się przez filtrację. Pozostały roztwór zawiera ok. 32% HClO₄. Zatęża się go w wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (poniżej 26 kPa). Najpierw oddestylowuje nieprzereagowany chlorowódór i para wodna, następnie para wodna, na końcu kwas nadchlorowy. Stężenie otrzymanego w ten sposób kwasu nadchlorowego wynosi ok. 71%. Reakcja ta może być także realizowana z wykorzystaniem stężonego kwasu siarkowego zamiast HCl, wówczas stężenie kwasu nadchlorowego zależy wyłącznie od ilości wody wprowadzanej do procesu:



Na skalę przemysłową nadchloran amonu oraz potasu otrzymuje się na zasadzie podwójnej wymiany:



lub zobojętniania:



3. Właściwości fizyczne i chemiczne oraz zastosowanie nadchloranów

Nadchlorany zwykle mają postać białych lub bezbarwnych kryształów, mogą krystalizować w postaci hydratów (np. nadchloran sodu) lub w postaci bezwodnej (np. nadchloran potasu). Związki te wykazują zróżnicowaną rozpuszczalność w wodzie (tab. 1). Sole krystalizujące w postaci hydratów charakteryzują się znaczną higroskopijnością i pod wpływem wilgoci przechodzą w postać płynną. Nadchlorany są mocnymi, lecz stabilnymi utleniaczami.

Kwas nadchlorowy ma postać bezbarwnej, oleistej cieczy. Wodny roztwór zawierający 72,5% HClO_4 jest azeotropem i wrze w temperaturze 203°C . Kwas nadchlorowy można otrzymać w postaci bezwodnej (między innymi w wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem: 2,4 kPa w temperaturze 16°C), jednak wykazuje on wówczas tendencję do wybuchowego rozkładu. W handlu dostępne są roztwory o stężeniach 60-72% HClO_4 . Kwas nadchlorowy jest jednym z najmocniejszych znanych kwasów i trwałym, silnym czynnikiem utleniającym. Wartość standardowego potencjału reakcji: $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ jest bardzo wysoka i wynosi $E^0 = 1,287 \text{ V}$ [1; 4; 5].

Tabela 1. Podstawowe właściwości wybranych nadchloranów oraz kwasu nadchlorowego

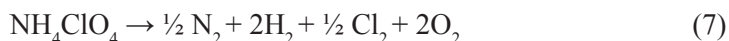
Nazwa	Wzór chemiczny	Masa molowa, g/mol	Rozpuszczalność, g/dm ³ H ₂ O, 25°C	Gęstość, g/cm ³	Temperatura topnienia, °C
Nadchloran amonu	NH_4ClO_4	117,49	200	1,95	150*
Nadchloran potasu	KClO_4	138,55	15	2,53	400
Nadchloran sodu	NaClO_4	122,44	2096	2,52	468
Nadchloran magnezu	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	223,23	993	2,2	251*
Kwas nadchlorowy	HClO_4	100,46	Mieszalny	1,768	-112

* Następuje rozkład.

Źródło: opracowanie własne.

Silne właściwości utleniające nadchloranów w znacznym stopniu wpłynęły na charakter ich zastosowań. W połączeniu z substancjami organicznymi były wykorzystywane jako stosunkowo bezpieczne i trwałe materiały wybuchowe, które eks-

plodowały pod wpływem silnych detonatorów (ładunki zawierające nadchloran potasu były między innymi wykorzystywane w górnictwie) [1; 6]. W późniejszym okresie nadchlorany zaczęto stosować głównie jako składniki paliw raketowych. Pierwsze złożone paliwo raketowe stanowiła mieszanina nadchloranu potasu i asfaltu z dodatkiem oleju. Współczesne, stałe, heterogeniczne paliwa raketowe zawierają nadchloran amonu (ocenia się, że jego produkcja stanowi ok. 90% produkcji nadchloranów ogółem [7]), który odgrywa w mieszanice paliwowej rolę nieorganicznego utleniacza (jego zawartość w paliwie wynosi 50-85%, rozmiary cząstek 200-400 μm). W warunkach spalania wybuchowego (w komorze silnika raketowego) nadchloran amonu rozkłada się z wydzieleniem tlenu w postaci tlenu aktywnego (34,2% tlenu aktywnego), który następnie reaguje z tzw. lepiszczem (składnikiem palnym paliwa). Związek ten uważany jest za optymalny utleniacz paliwa raketowego, ponieważ reakcja jego rozkładu jest silnie egzotermiczna ($\Delta H = -1114 \text{ kJ/kg}$) i wszystkie powstające w jej wyniku substancje są gazami [6; 8]. Termiczny rozkład nadchloranu amonu można przedstawić w następujący (uproszczony) sposób [9]:



Składnik palny, którego zawartość w paliwie może wynosić 10-35%, stanowi zwykle mieszanina syntetycznego kauczuku (np. polibutadienu zakończonego hydroksyłowymi lub karboksyłowymi grupami funkcyjnymi lub kopolimeru butadienu, akrylonitrylu i kwasu akrylowego), plastyfikatora i środka utwardzającego (sieciującego). Do mieszanki paliwowej dodaje się także środki poprawiające oddziaływania między nieorganicznym utleniaczem a organicznym lepiszczem (tzw. środki wiążące) oraz katalizatory spalania, które wpływają na szybkość spalania paliwa (np. pochodne ferrocenu). Paliwa takie stosowane są między innymi w kierowanych pociskach przeciwpancernych, raketach przeciwlotniczych, artyleryjskich i manewrujących pociskach raketowych, międzykontynentalnych raketach balistycznych oraz silnikach pomocniczych promów i raket kosmicznych [6; 8]. Nadchlorany wykorzystywane są również do produkcji mieszanin pirotechnicznych mających na celu wywołanie efektów świetlnych, dymnych, cieplnych lub zapalających. Flary, stosowane w ratownictwie morskim i drogowym, mogą zawierać do 10% KClO_4 , mieszaniny grzewcze (nagrzewacze pirotechniczne) złożone z proszków żelaza i chloranu potasu zawierają 12-20% KClO_4 . Związki te wykorzystywane są także do produkcji ogni sztucznych, w których zawartość NH_4ClO_4 lub KClO_4 może wynosić nawet 70%. Oprócz tego nadchlorany stosowane są jako dodatki do olejów technicznych, środki pomocnicze w produkcji tkanin, farb i lakierów, jako katalizatory procesów acetylowania, składniki kąpieli elektrochemicznych, baterii magnezowych oraz ładunków odpalających poduszki powietrzne. Ze względu na dobrą rozpuszczalność i znaczną higroskopijność niektóre sole (np. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) były i są stosowane jako czynniki suszące gazy (nadchloran amonu dostępny jest w handlu pod nazwą Anhydron) [7; 10-12].

4. Nadchlorany w środowisku naturalnym

Sole kwasu nadchlorowego są stosunkowo mało rozpowszechnione w środowisku naturalnym. Wyjątek stanowią pokłady saletry sodowej w Ameryce Południowej, w których zawartość nadchloranów wynosi średnio 0,03%. Ze złóż tych, pochodzących przeważnie z pustyni Atakama w Chile, metodą ługowania produkuje się nawozy, których głównym składnikiem jest NaNO_3 (ok. 98%) zawierające także ok. 0,1% ClO_4^- . Ze względu na powszechne wykorzystanie azotanu sodu pochodzenia naturalnego w rolnictwie jest on brany pod uwagę jako źródło nadchloranów na obszarach, na których był stosowany. Szacuje się, że w latach 1830-1993 średnia wielkość eksportu saletry chilijskiej tylko do Stanów Zjednoczonych wynosiła 380 tys. ton/rok [10; 13; 14]. Udowodniono także, że nadchlorany mogą powstawać w sposób naturalny. Pewne ich ilości powstają między innymi w wyniku wyładowań elektrycznych w powietrzu zawierającym chlorki oraz w reakcji ozonu z chlorkami zaadsorbowanymi na powierzchni piasku [14; 15]. Może to tłumaczyć obecność tych związków w ekosystemach, w których nie prowadzono działalności związanej z ich produkcją i użytkowaniem ani nie stosowano saletry sodowej w celu nawożenia gleb.

Pomimo istnienia naturalnych źródeł nadchloranów ich zwiększone stężenie w środowisku wynika w głównej mierze z działalności człowieka i jest związane z wytwarzaniem i zastosowaniem tych soli w przemyśle zbrojeniowym. Szczegółowe badania przeprowadzone na obszarze Stanów Zjednoczonych wykazały, że skażenie środowiska naturalnego w różnych rejonach tego kraju powstało przede wszystkim na skutek funkcjonowania instalacji produkujących nadchlorany, zakładów, w których testowano i wytwarzano paliwo, pociski raketowe oraz materiały wybuchowe, fabryk ogni sztucznych, flar i mieszanin pirotechnicznych, a także zakładów zajmujących się utylizacją pocisków oraz odpadów zawierających te związki (nadchloran amonu ma limitowany okres wykorzystania i musi być systematycznie wymieniany). Największe zagrożenie stanowi obecność nadchloranów w wodach powierzchniowych i podziemnych, w szczególności w tych, które stanowią naturalny zasób wody pitnej. Problem ten w znacznej mierze dotyczy południowo-zachodniego obszaru Stanów Zjednoczonych, gdzie maksymalne wykryte stężenie nadchloranów w wodzie przeznaczonej do picia wynosiło $0,8 \text{ mg/dm}^3$ (w stanie Kalifornia), w wodzie powierzchniowej – $0,12 \text{ g/dm}^3$, a w wodzie gruntowej – aż $3,7 \text{ g/dm}^3$ (w stanie Nevada) [16; 17]. Duże znaczenie ekologiczne ma skażenie rzeki Kolorado, która jest naturalnym źródłem wody pitnej i irygacyjnej dla znacznej części ludności zamieszkującej Nevadę, Kalifornię i Arizony (na terenie tych trzech stanów mieszka ponad 40 mln ludzi). Udowodniono, że przyczyną ponadnormatywnego stężenia nadchloranów w rzece Kolorado była niewłaściwa gospodarka produkcyjna prowadzona w dwóch zakładach wytwarzających te związki: Pacific Engineering Production Company of Nevada (PEPCON) oraz Kerr-McGee Chemical Corporation (KMG). Oba zakłady znajdowały się w stosunkowo niewielkiej odległości od

siebie, w miejscowości Henderson, w południowej Nevadzie. Odpady zawierające sole kwasu nadchlorowego przedostawały się wraz z wodami naturalnymi do jeziora Mead utworzonego na rzece Kolorado przez budowę tamy Hoovera (największe odnotowane stężenie ClO_4^- w wodzie zasilającej jezioro wynosiło $1,7 \text{ mg/dm}^3$ [7]). W efekcie zarówno wody jeziora, jak i rzeki Kolorado zostały skażone nadchloranami, a ich stężenie w zależności od badania wynosiło $4\text{--}16 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Zakład PEPCON został zniszczony w 1988 roku w wyniku awarii i eksplozji, w instalacjach znajdujących się na terenie KMG produkowano nadchlorany aż do 1997 roku, kiedy to wykryto rozmiary skażenia. Obecnie według EPA nadchlorany są produkowane na terenie USA tylko w zakładzie American Pacific's Western Electro Chemical (WECCO) znajdującym się w Cedar City w stanie Utah, w odległości ok. 300 km od zakładu KMG (zakład WECCO został zbudowany po wybuchu PEPCON) [2; 7; 17].

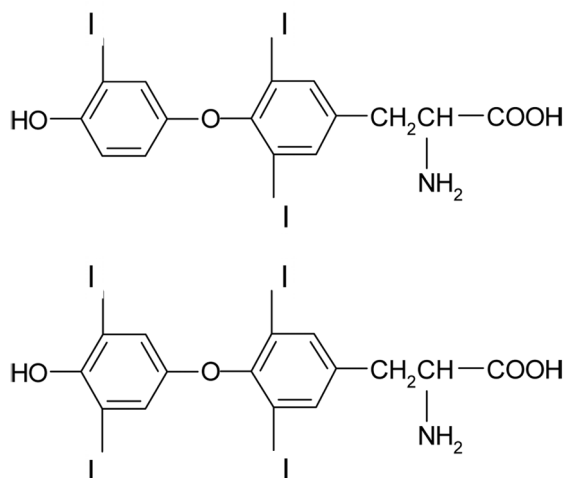
Sole kwasu nadchlorowego są w większości dobrze rozpuszczalne w wodzie i prawie całkowicie ulegają dysocjacji. Z tego względu po rozpuszczeniu ich szkodliwe działanie wynika wyłącznie z właściwości anionu nadchlorowego i jest niezależne od jego pierwotnego źródła. Pomimo silnych właściwości utleniających samej soli anion ClO_4^- jest nadspodziewanie stabilny w wodach naturalnych, jest to wynikiem między innymi specyficznego, przestrzennego ułożenia poszczególnych atomów w jego strukturze. Atomy tlenu są równomiernie rozłożone wokół centralnie położonego atomu chloru, ograniczając tym samym dostęp cząsteczek substancji redukujących (jon nadchlorowy ma tetraedryczną budowę, atom chloru wykazuje hybrydyzację sp^3 , wiązania Cl-O mają długość ok. $0,147 \text{ nm}$, odległość pomiędzy atomami tlenu wynosi ok. $0,24 \text{ nm}$ [18]). Redukcja jonu chloru z $+7$ do -1 stopnia utlenienia wymaga stosunkowo dużego nakładu energii lub katalizatora (np. enzymu bakteryjnego), który umożliwiłby przemianę. Anion nadchlorowy wykazuje właściwości hydrofobowe, jego energia hydratacji jest stosunkowo niewielka i wynosi -205 kJ/mol [19]. Pomimo tendencji to tworzenia kompleksów z dużymi hydrofobowymi kationami ze zdelokalizowanym ładunkiem anion ClO_4^- praktycznie nie ulega adsorpcji w glebie i jest niezwykle mobilny w środowisku naturalnym [5; 7; 20]. Badania wykazały, że niektóre rośliny (np. ogórek i sałata) mają zdolność do bioakumulacji anionu nadchlorowego. Zjawisko to jest niekorzystne, gdy pola uprawne, na których rosną, nawadniane są wodą zawierającą nadchlorany (np. wodą z rzeki Kolorado). Mogą one bowiem stanowić dodatkowe źródło ClO_4^- dla organizmów leżących wyżej w łańcuchu troficznym, w tym dla człowieka [21; 22].

5. Wpływ nadchloranów na organizm ludzki

Anion nadchloranowy ma niekorzystny wpływ na funkcjonowanie jednego z najważniejszych gruczołów dokrewnych, jakim jest tarczyca. Jego toksyczne działanie objawia się przez ograniczenie możliwości wchłaniania jodu niezbędnego do syntezy hormonów tarczycy. Wynika to w pewnym stopniu z podobieństwa obu jo-

nów, które mają pojedynczy, ujemny ładunek, stosunkowo duży promień, który w przypadku I^- ma wielkość ok. 0,2 nm oraz hydrofobowe właściwości. Anion ClO_4^- jest wychwytywany z krwioobiegu, transportowany przez tzw. przekaźnik jodkowy i zagęszczany w komórkach tarczycy zamiast anionu jodkowego (wbrew znacznemu gradientowi elektrochemicznemu). Nie wpływa on jednak na metabolizm jodu (konkretnie jego organifikację), tylko ogranicza ilość tego pierwiastka w komórkach gruczołu. Jon ClO_4^- jest zatem kompetencyjnym inhibitorem transportu I^- . Ocenia się, że ok. 95% ClO_4^- jest wydalone z organizmu ludzkiego wraz z moczem, w niezmienionej postaci, po 3 dniach od spożycia [2; 18; 23].

W przypadku zbyt małej ilości jodu wywołanej działaniem ClO_4^- tarczyca wytwarza niewystarczającą do prawidłowego funkcjonowania ilość hormonów, 3,5,3'-trijodotyroniny (T_3) i 3,5,3',5'-tetrajodotyroniny (tyroksyny, T_4) [23]:



Trijodotyronina i tyroksyna spełniają funkcję katalizatora reakcji utleniania i regulują większość procesów metabolicznych. Przez obniżenie lub zwiększenie transkrypcji odpowiednich genów zwiększają lub hamują syntezę białek. Pobudzają wydzielanie somatotropiny (hormonu wzrostu). Wzmagają przemianę węglowodanów i wpływają na metabolizm tłuszczów. Hormony tarczycy są również ważnymi regulatorami procesów rozwoju organizmu ludzkiego, uczestniczą między innymi w procesach tworzenia płuc i kości (w tym szpiku kostnego), naczyń krwionośnych i erytropoezie, dojrzewaniu gonad, a także rozwoju ośrodkowego układu nerwowego. Niedobór T_3 i T_4 , spowodowany spożywaniem wody lub żywności skażonej ClO_4^- , jest szczególnie niebezpieczny w okresie formowania układu nerwowego w życiu płodowym i u noworodków. Może bowiem powodować poważne zmiany w rozwoju neurologicznym dziecka, co objawia się licznymi upośledzeniami i opóźnieniem umysłowym [2; 18; 23-25].

Ze względu na szkodliwość ClO_4^- naukowcy z US EPA określili maksymalną zalecaną dawkę RfD (*Reference Dose for Chronic Oral Exposure*) spożycia nadchloranów na poziomie 0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ masy ciała w ciągu dnia, co przy masie ciała 70 kg i średnim dziennym spożyciu wody wynoszącym 2 dm^3 odpowiada zawartości ClO_4^- w wodzie w stężeniu 24,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [26]. Ponieważ źródło nadchloranów dla organizmu ludzkiego mogą stanowić także między innymi warzywa, mleko, ryby, używki oraz suplementy diety [27-29], **maksymalne stężenia tych związków w wodzie pitnej** określane przez władze poszczególnych stanów są znacznie niższe niż wynika to z RfD. Oficjalną wartością graniczną zawartości nadchloranów w wodzie pitnej MCL (*Maximum Contaminant Level*) dla stanu Kalifornia jest 6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [30], natomiast dla stanu Massachusetts – 2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [31].

Specyficzne właściwości anionu nadchlorowego były wykorzystywane w medycynie w latach 50. i 60. ubiegłego wieku w Stanach Zjednoczonych. Stosunkowo niewielkie dawki nadchloranu potasu stosowano w celu leczenia nadmiernej, niekontrolowanej biosyntezy hormonów tarczycy wywołanej między innymi chorobą Gravesa. Zaprzestano wykorzystywania nadchloranu potasu w celach terapeutycznych po śmierci kilku pacjentów, którzy przyjmowali KClO_4 w dawkach 400-1000 mg/dzień (9-14 mg/kg masy ciała na dobę) przez okres od 2 do 8 miesięcy. Przyczyną śmierci były głównie anemia aplastyczna objawiająca się niedoborem wszystkich morfologicznych składników krwi, konkretnie erytrocytów, limfocytów i trombocytów, wywołanym zanikiem funkcji (aplazją) szpiku kostnego oraz agranulocytoza objawiająca się niedoborem krwinek białych [2; 18].

6. Wybrane metody wykrywania nadchloranów

Tradycyjne metody wykrywania nadchloranów (stosowane przed rokiem 1997) charakteryzowały się niewielką czułością i nie umożliwiały wykrycia tych związków w wodzie w stężeniach wyrażonych w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ lub mniejszych. W celu oznaczenia nadchloranów stosowano między innymi analizę grawimetryczną polegającą na strąceniu anionu nadchlorowego nitronem, chlorkiem tetrafenyloarsoniowym lub tetrafenylofosfoniowym, metody spektrometryczne, w których wykorzystywano zdolność anionu nadchlorowego do tworzenia barwnych kompleksów z błękitem metylenowym, fioletem krystalicznym oraz zielenią malachitową lub brylantową, metody potencjometryczne z uwzględnieniem elektrod jonoselektywnych, a także elektroforezę kapilarną [5; 32; 33].

Wykrycie podwyższonego stężenia nadchloranów w środowisku naturalnym oraz rozmiarów i zasięgu skażenia stało się możliwe w 1997 roku, kiedy opracowano i zastosowano odpowiednio czułą metodę analityczną do badania zawartości nadchloranów w wodach. Metoda ta została opracowana w Stanach Zjednoczonych przez naukowców z California Department of Health Services (CDHS). Zakładała wykrywanie ClO_4^- przez chromatografię jonową z detekcją konduktometryczną i supresją (chemicznym wygaszeniem przewodnictwa elektrycznego fazy rucho-

mej). Nadchlorany były oddzielane od innych anionów zawartych w badanej wodzie w wyniku przepuszczenia przez złożę wypełniające anionitową kolumnę analityczną (*anion separator column*) Dionex AS5. Metoda CDHS miała minimalny limit detekcji (MDL – *Method Detection Limit*) wynoszący ok. $1 \mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$ oraz limit, który uważało się za wiarygodny (MRL – *Minimum Reporting Level*), wynoszący $4 \mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$. W 1999 roku metoda ta, po ulepszeniu, została zatwierdzona przez US EPA i opublikowana jako metoda nr 314.0 (oznaczanie nadchloranów w wodzie do picia z wykorzystaniem chromatografii jonowej) [7; 34].

Obecnie istnieje kilka metod oficjalnie zatwierdzonych i zalecanych przez US EPA do wykrywania nadchloranów w wodzie pitnej. W miarę ich opracowywania i ulepszania rosła czułość metod, a zastosowane rozwiązania techniczne ograniczały wpływ innych jonów znajdujących się w badanej wodzie na wynik analizy (dotyczy to zwłaszcza siarczanów, chlorków i wodorowęglanów). Większość z proponowanych metod polega na chromatograficznym rozdzieleniu badanej próbki, a następnie detekcji ClO_4^- w wyniku pomiaru przewodności eluentu lub wykonaniu pomiaru zawartości analitów w fazie ruchomej opuszczającej złożę chromatograficzne metodą spektrometrii masowej.

Metoda 314.0 zakładała zastosowanie kolumny wstępnej (*anion guard column*) Dionex AG16, kolumny analitycznej Dionex AS16 oraz konduktometryczną detekcję anionu nadchlorowego z wygaszeniem przewodności fazy ruchomej. Analizie poddawano próbkę wody o objętości 1 cm^3 . Jako eluent zastosowano wodorotlenek sodu o stężeniu $0,05 \text{ M}$, natężenie przepływu eluentu wynosiło $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Minimalny limit detekcji metody (MDL) wynosił ok. $0,5 \mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$, natomiast MRL metody – $4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [35].

W roku 2005 opublikowano metodę 314.1, która zakładała wstępne zagęszczenie jonów nadchloranowych na kolumnie koncentracyjnej (*concentration column*) Dionex Cryptand C1. Kolumna ta była włączana do układu chromatograficznego, a jony ClO_4^- były wmywane do kolumny wstępnej Dionex AG16 pod wpływem roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $0,5 \text{ mM}$. Stężenie eluentu zwiększano wówczas do $0,065 \text{ M NaOH}$, a ostateczne oddzielenie jonów ClO_4^- następowało w kolumnie analitycznej Dionex AS16. Jony nadchlorowe były wykrywane konduktometrycznie z supresją przewodności tła. Analizie poddawano próbkę wody o objętości 2 cm^3 . Natężenie przepływu eluentu (niezależnie od jego stężenia) wynosiło $0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$. W przypadku wykrycia nadchloranów w wodzie badanie potwierdzano z wykorzystaniem kolumn Dionex AG20 i AS20. Minimalny limit detekcji metody wynosił $0,03 \mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$, natomiast LCMRL (*Lowest Concentration Minimum Reporting Limit*) wynosił $0,13 \mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$ [36].

Kolejną modyfikację metody polegającą na wykrywaniu nadchloranów przez chromatografię jonową z detekcją konduktometryczną i supresją przewodności fazy ruchomej opublikowano w 2008 roku. Metoda 314.2 zakładała oddzielenie jonów ClO_4^- od innych anionów w wyniku przepuszczenia badanej wody przez układ złożony z dwóch części i czterech kolumn (*two-dimensional ion chromatography*).

W pierwszej części układu znajdowały się kolumny Dionex AG20 i AS20 oraz supresor, eluentem był wodorotlenek potasu o stężeniu 0,035 M, natężenie przepływu wynosiło 1 cm³/min. Następnie eluent o objętości 5-6 cm³ był automatycznie wprowadzany do kolumny koncentracyjnej Dionex UTAC ULP1, kolumny wstępnej Dionex AG16, kolumny analitycznej Dionex AS16, supresora i detektora przewodności drugiej części układu. Eluentem w drugiej części był KOH o stężeniu 0,065 M, natężenie przepływu wynosiło 0,25 cm³/min. Analizie poddawano próbkę o objętości 2 lub 4 cm³. Limit detekcji metody wynosił 0,018 µg ClO₄⁻/dm³ w przypadku próbki o objętości 2 cm³ i 0,012 µg ClO₄⁻/dm³ w przypadku analizy 4 cm³ wody. LCMRL wynosił odpowiednio 0,060 i 0,038 µg ClO₄⁻/dm³ [37].

W 2005 roku zostały opublikowane dwie metody, które zakładały rozdział badanej próbki na poszczególne składniki w wyniku przepuszczenia jej przez złożę wypełniające kolumnę chromatograficzną, a następnie oznaczenie ilości ClO₄⁻ w eluencie przez spektrometrię masową (*electrospray ionization mass spectrometry*). W metodzie 331.0 wykorzystano chromatografię cieczową. Zastosowano kolumnę Dionex AS21, fazą ruchomą był roztwór metyloaminy o stężeniu 0,2 M. Natężenie przepływu wynosiło 0,35 cm³/min. Badano próbkę o objętości 0,1 cm³. W zależności od zastosowanego trybu pomiaru (MRM – *Multiple Reaction Monitoring* lub SIM – *Selected Ion Monitoring*) limit detekcji wynosił 0,005 lub 0,008 µg ClO₄⁻/dm³, natomiast LCMRL – 0,022 lub 0,056 µg ClO₄⁻/dm³. W metodzie 332.0 rozdział mieszaniny następował w wyniku chromatografii jonowej z wygaszeniem przewodności tła. Zastosowano między innymi kolumny Dionex AG16 i AS16. Badano 0,2 cm³ wody. Eluentem był KOH o stężeniu 0,065 lub 0,075 M. Natężenie przepływu wynosiło 0,3 cm³ na minutę. Limit detekcji metody wynosił 0,02 µg ClO₄⁻/dm³, natomiast LCMRL – 0,1 µg ClO₄⁻/dm³ [38; 39].

W oznaczaniu anionu nadchloranowego zastosowanie znalazła także metoda kolorymetryczna opublikowana w 2004 roku. Wykorzystano w niej zdolność ClO₄⁻ do tworzenia barwnego kompleksu z zielenią brylantową. Zakładała ona wstępną koncentrację anionu nadchloranowego w zbiorniku o pojemności 3 cm³ wypełnionym złożem materiału chromatograficznego modyfikowanego bromkiem decylo-trimetyloamoniowym (DTAB), który wykazywał duże powinowactwo względem ClO₄⁻ (materiał chromatograficzny miał postać ziaren styreno-diwinylbenzenowych o średnicy ok. 50 µm, jego modyfikację uzyskano przez przepuszczenie 1 cm³ roztworu DTAB o stężeniu wynoszącym 0,025 M). Objętość badanej próbki wody przepuszczanej przez złożę wynosiła 0,5 dm³. Usunięcie zanieczyszczeń oraz jonów zakłócających analizę zaadsorbowanych na materiale chromatograficznym uzyskano w wyniku działania 5 cm³ 2,5-molowego roztworu DTAB w acetonie (15%) i wodzie. Aniony nadchlorowe, które ulegały sorpcji, były następnie eluowane do pojemnika zawierającego zielen brylantową w wyniku działania 1 cm³ acetonu. Do pojemnika była także dodawana woda zdeminalizowana oraz dostępna w handlu mieszanina izomerów ksylenu (po 1 cm³). Zawartość mieszaniny, a po ok. 15 minutach, gdy następowało rozdzielanie faz, mierzono absorbcją kompleksu barwnik-

$-\text{ClO}_4^-$ w fazie ksylenowej przy długości fali 640 nm. Czulość scharakteryzowanej metody kolorymetrycznej ocenia się na ok. $1 \mu\text{g ClO}_4^-/\text{dm}^3$ [40].

7. Podsumowanie

Stosowanie nadchloranów w różnych gałęziach przemysłu, niewystarczająca wiedza o ich toksycznych właściwościach oraz brak adekwatnych aktów prawnych regulujących metody postępowania i utylizacji odpadów zawierających te związki stały się przyczyną skażenia środowiska naturalnego o nieznannej jeszcze skali. Ze względu na szkodliwe właściwości anionu nadchlorowego, jego dużą mobilność i małą reaktywność w środowisku wodnym, a także znikomą tendencję do naturalnej degradacji oraz adsorpcji w glebie skażenie to stanowi obecnie poważny problem ekologiczny. Poszukuje się skutecznych i ekonomicznie efektywnych metod wyodrębnienia nadchloranów z wód, a następnie metod ich degradacji. Proponowane rozwiązania zakładają przede wszystkim zastosowanie wymiany jonowej (także z wykorzystaniem jonitów selektywnych względem ClO_4^-) oraz adsorpcji nadchloranów na zmodyfikowanych adsorbentach. Degradacja wyodrębnionego anionu nadchlorowego do chlorku może następować w wyniku procesów chemicznych, elektrochemicznych oraz redukcji biologicznej [41].

Literatura

- [1] *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology (perchloric acid and perchlorates)*, John Wiley & Sons, wersja elektroniczna, stan na 26.01.2009.
- [2] Soldin O.P., Braverman L.E., Lamm, S.H., *Perchlorate Clinical Pharmacology and Human Health: A Review*, Ther. Drug Monit. 2001, **23**, 316.
- [3] Dylewski R., Gnot W., Gonet M., *Elektrochemia przemysłowa. Wybrane procesy i zagadnienia*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [4] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (Vol. 8, 315-321)*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [5] Urbansky E.T., *Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation*, Biorem. J. 1998, **2**, 81.
- [6] Urbański J., *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Radom 1992.
- [7] Motzer W.E., *Perchlorate: Problems, detection, and solutions*, Environ. Forensics 2001, **2**, 301.
- [8] <http://www.witu.mil.pl/www/biuletyn/zeszyty/20060098p/67.pdf>.
- [9] Politzer P., Lane P., *Energetics of ammonium perchlorate decomposition steps*, J. Mol. Struct. 1998, **454**, 229.
- [10] Dasgupta P.K., Dyke J.V., Kirk A.B., Jackson W.A., *Perchlorate in the United States. Analysis of relative source contributions to the food chain*, Environ. Sci. Technol. 2006, **40**, 6608.
- [11] Czajka B., *Mieszanki pirotechniczne jako źródło energii cieplnej*, Przem. Chem. 2008, **87**, 1039.
- [12] Jeyakumar K., Chand D.K., *Copper perchlorate: Efficient acetylation catalyst under solvent free conditions*, J. Mol. Catal. A: Chem. 2006, **255**, 275.

- [13] Susarla S., Collette T.W., Garrison A.W., Wolfe N.L., McCutcheon S.C., *Perchlorate identification in fertilizers*, Environ. Sci. Technol. 1999, **33**, 3469.
- [14] Dasgupta P.K., Martinelango P.K., Jackson W.A., Anderson T.A., Tian K., Tock R.W., Rajagopalan S., *The origin of naturally occurring perchlorate: The role of atmospheric processes*, Environ. Sci. Technol. 2005, **39**, 1569.
- [15] Kang N., Jackson W.A., Dasgupta P.K., Anderson T.A., *Perchlorate production by ozone oxidation of chlorine in aqueous and dry systems*, Sci. Total Environ. 2008, **405**, 301.
- [16] <http://www.epa.gov/fedfac/pdf/percocc0403.pdf>.
- [17] <http://www.epa.gov/tio/download/remed/542-r-05-015.pdf>.
- [18] Wolff J., *Perchlorate and the thyroid gland*, Pharmacol. Rev. 1998, **50**, 89.
- [19] Gu B., Brown G.M., Chiang C-C., *Treatment of perchlorate-contaminated groundwater using highly selective, regenerable ion-exchange technologies*, Environ. Sci. Technol. 2007, **41**, 6277.
- [20] Urbansky E.T., Schock M.R., *Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water*, J. Environ. Manage. 1999, **56**, 79.
- [21] Urbansky E.T., Magnuson M.L., Kelty C. A., Brown S.K., *Perchlorate uptake by salt cedar (Tamarix ramosissima) in the Las Vegas Wash riparian ecosystem*, Sci. Total Environ. 2000, **256**, 227.
- [22] Yu L., Canas J.E., Cobb G.P., Jackson W.A., Anderson T.A., *Uptake of perchlorate in terrestrial plants*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 2004, **58**, 44.
- [23] Murray R.K., Granner D.K., Mayes P.A., Rodwell V.W., *Biochemia Harpera*, PZWL, Warszawa 2006.
- [24] Konturek S., *Fizjologia człowieka – układ trawienny i wydzielanie wewnętrzne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2000.
- [25] Kirk A.B., *Environmental perchlorate: Why it matters*, Anal. Chim. Acta 2006, **567**, 4.
- [26] <http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/1007.htm>.
- [27] Sanchez C.A., Crump K.S., Krieger R.I., Khandaker N.R., Gibbs J.P., *Perchlorate and nitrate in leafy vegetables of North America*, Environ. Sci. Technol. 2005, **39**, 9391.
- [28] Aribi H.E., Le Blanc Y.J.C., Antonsen S., Sakuma T., *Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS)*, Anal. Chim. Acta 2006, **567**, 39.
- [29] Snyder S.A., Pleus R.C., Vanderford B.J., Holady J.C., *Perchlorate and chlorate in dietary supplements and flavor enhancing ingredients*, Anal. Chim. Acta 2006, **567**, 26.
- [30] <http://ww2.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/Perchlorate.aspx>.
- [31] <http://www.mass.gov/dep/water/laws/perchlorate-310CMR22-07282006.pdf>.
- [32] Williams W.J., *Oznaczanie anionów*, PWN, Warszawa 1985.
- [33] Marczenko Z., Balcerzak M., *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1998.
- [34] Tikkanen M.W., *Development of a drinking water regulation for perchlorate in California*, Anal. Chim. Acta 2006, **567**, 20.
- [35] <http://www.epa.gov/safewater/methods/pdfs/methods/met314.pdf>.
- [36] http://www.epa.gov/safewater/methods/pdfs/methods/method_314_1.pdf.
- [37] http://www.epa.gov/safewater/methods/pdfs/methods/methods_314-2.pdf.
- [38] http://www.epa.gov/safewater/methods/pdfs/methods/met331_0.pdf.
- [39] http://www.epa.gov/microbes/m_332_0.pdf.
- [40] http://www.crrel.usace.army.mil/techpub/CRREL_Reports/reports/TR04-8.pdf.
- [41] Kociołek-Balawejder E., Wilk Ł.J., *Przegląd metod usuwania nadchloranów z wód*, Przem. Chem. 2009, **88** (przekazane do druku).

PERCHLORATE – THE NEW MICROPOLLUTANT OF THE ENVIRONMENT

Summary: Perchlorate is an emerging environmental contaminant. The contamination has been attributed mostly to the production and use of ammonium perchlorate – the oxidizer in solid rocket propellants (approximately 90% of all perchlorate salts are manufactured as ammonium perchlorate). The majority of perchlorate salts are extremely soluble and mobile in natural water. As a result they have become ubiquitous in surface, ground and drinking water in several states of the USA, but the scale and the range of the contamination is not yet known. The ingestion of perchlorate from contaminated water can interfere with the production of thyroid hormones because perchlorate competes with iodide uptake by the thyroid gland. It is especially dangerous for fetuses and neonates because thyroid hormones play a significant role in neurodevelopment. The goal of this article is to reveal fundamental information about perchlorate: industrial production, physical and chemical properties, uses, the reasons of environmental contamination, toxicity and also the new analytical methods used to detect perchlorate in water.