

Przemysław Andrzejewski, Agata Dąbrowska, Lilla Fijolek, Filip Szweda

Dimetyloamina jako prekursor N-nitrozodimetyloaminy i formaldehydu w wodzie

Formaldehyd (FA) jest związkiem powszechnie występującym w środowisku. W wodzie może powstawać w sposób naturalny, np. podczas reakcji utleniania związków organicznych, tworzy się także podczas procesów gnilnych. Obok innych aldehydów, formaldehyd powstaje również jako produkt uboczny dezynfekcji wody [1]. Formaldehyd pojawia się, gdy do dezynfekcji stosuje się zarówno ozon, dwutlenek chloru, jak i chlor [2]. Jak wykazały badania własne, prekursorem formaldehydu w procesie dezynfekcji wody może być również dimetyloamina (DMA). Formaldehyd, który został uznany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) za związek rakotwórczy, powinien ze względów zdrowotnych być monitorowany w wodzie przeznaczonej do spożycia. Według wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia, jego zawartość w wodzie nie powinna przekraczać $0,9 \text{ g/m}^3$, a w Polsce (zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia) nie powinno być go więcej niż $0,05 \text{ g/m}^3$.

Do niebezpiecznych dla zdrowia i życia związków zaliczają się także nitrozoaminy. N-nitrozodimetyloamina (NDMA) jest wysoce mutagennym związkiem podejrzewanym o działanie rakotwórcze u ludzi. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) sklasyfikowała NDMA do grupy B2 – związków, które prawdopodobnie wykazują działanie rakotwórcze. Wyznaczyła również maksymalne dopuszczalne stężenie tego związku w wodzie przeznaczonej do spożycia (ekspozycja drogą pokarmową) w ilości $7 \mu\text{g/m}^3$, powiązany z ryzykiem rzędu 10^{-5} [3].

Reakcje powstawania N-nitrozodimetyloaminy w wodzie zawierającej dimetyloaminę z silnymi utleniaczami zostały jednoznacznie potwierdzone [4, 5], chociaż ustalenie wszystkich grup związków, które mogą być potencjalnymi prekursorami NDMA jest nadal przedmiotem badań. Jednakże DMA jest wskazywana jako ostateczny prekursor i substrat w reakcji tworzenia NDMA. Badania własne dowiodły możliwości powstawania NDMA w wodzie, która zawiera DMA i jest poddawana działaniu dwutlenku chloru [6], ozonu [7, 8], nadtlenku wodoru [9] oraz nadmanganianu potasu [10]. Stan wiedzy dotyczącej mechanizmu tworzenia NDMA został zaprezentowany w pracy przeglądowej [4], natomiast mechanizmy ozonowania katalitycznego opisano w pracy [11]. W pracach [12, 13] zaproponowano ostatnio nowy mechanizm powstawania NDMA w reakcji ozonowania wodnych roztworów DMA. Wskazano w nich

na zasadniczą rolę, jaką odgrywa obecność HA w procesie tworzenia NDMA i zaproponowano trój etapowy mechanizm:

- tworzenie hydroksyloaminy, jako wynik częściowego utlenienia DMA (poprzez dimetylohydroksyloaminę oraz metylohydroksyloaminę),
- tworzenie niesymetrycznej dimetylohydrazyny (UDMH), jako skutek reakcji DMA z hydroksyloaminą,
- utlenienie UDMH ozonem, co prowadzi do powstania NDMA,

potwierdzając występowanie drugiego i trzeciego etapu reakcji, tj. tworzenia oraz utleniania UDMH. Występowanie pierwszej z tych reakcji, tj. tworzenie hydroksyloaminy w wyniku częściowego utlenienia DMA ozonem zostało wcześniej wskazane jako prawdopodobne [14]. Tak więc mała cząsteczka dimetyloaminy (45 Da), nietoksyczna, przynajmniej w takich ilościach, w jakich występuje w wodzie ($<1 \text{ g/m}^3$), jest prekursorem dwóch niebezpiecznych ubocznych produktów dezynfekcji, tj. formaldehydu i N-nitrozodimetyloaminy. Z tego względu celem niniejszej pracy było skorelowanie ilości FA i NDMA powstających w reakcji dwutlenku chloru z wodnym roztworem DMA oraz zbadanie wpływu potencjalnych produktów utlenienia DMA (N-dimetylohydroksyloaminy, N-metylohydroksyloaminy i hydroksyloaminy) na potencjał tworzenia NDMA podczas chlorowania wody zawierającej DMA dwutlenkiem chloru. Dalszym celem badań było sprawdzenie, czy mechanizm tworzenia NDMA, zaproponowany w pracach [9, 10], w przypadku ozonu może również wyjaśnić powstawanie NDMA w reakcji dwutlenku chloru z DMA. Ponadto określono występowanie DMA w wodzie z Warty w rejonie Poznania i dokonano oceny wpływu niektórych dopływów Warty oraz poznańskich oczyszczalni ścieków na bilans DMA w tej rzece.

Metody badawcze

Badania przeprowadzono stosując wodę zdejonizowaną, wzbogaconą w dimetyloaminę. Woda modelowa została przygotowana przez dodatek $0,5 \text{ mol/dm}^3$ roztworu buforowego (Na_2HPO_4 , $>99,5\%$, Fluka) oraz roztworu DMA (60% , Fluka) do wody o wysokiej czystości (Millipore). Następnie do wody modelowej dodano potencjalne produkty częściowego utlenienia DMA, tj. N-dimetylohydroksyloaminę (DMHA), N-metylohydroksyloaminę (MHA) lub hydroksyloaminę (HA). N-dimetylohydroksyloaminę (chlorowodorek 98% , Fluka), N-metylohydroksyloaminę (chlorowodorek 98% , Fluka) lub hydroksyloaminę (roztwór 50%

w wodzie, 99%, Fluka) dodano do wody modelowej w ilości 12% (M/M dimetyloaminy). Wartości pH roztworów korygowano do 8,5 za pomocą H_3PO_4 (>85%, Fluka) lub NaOH (>98%, Fluka).

Proces chlorowania wody dwutlenkiem chloru przeprowadzono w reaktorach szklanych o pojemności 1 dm^3 w temperaturze $20\text{ }^\circ\text{C}$, utrzymując stałe mieszanie badanego roztworu. Dwutlenek chloru wytwarzano w reakcji kwasu siarkowego (H_2SO_4 >98%, Chempur) z wodnym roztworem chlorku sodu ($NaClO_2$ cz.d.a., Sigma Aldrich) [12]. Reakcję zapoczątkowano przez dodatek dwutlenku chloru do wody modelowej w ilości zapewniającej osiągnięcie jego stężenia w wodzie wynoszącego $14\text{ gClO}_2/\text{m}^3$ przy stosunku molowym $[ClO_2]/[DMA]=0,43$. Proces prowadzono przez 28 h, pobierając w odpowiednich odstępach czasu próbki, które poddano analizie na zawartość NDMA oraz DMA. Ilość pozostałego ClO_2 określono za pomocą metody jodometrycznej [15].

Jakościową i ilościową analitykę NDMA oparto na zmodyfikowanej technice chromatografii wykluczania jonowego z detekcją UV-Vis. Zastosowana metoda HPLC-IE-UV została opisana w pracach [5–10].

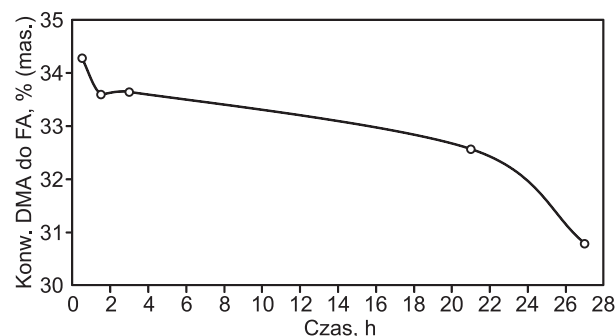
Stężenie dimetyloaminy w próbkach wody zmierzono zgodnie z nieznacznie zmodyfikowaną metodą opracowaną przez Sachera [16] do oznaczania pierwszo- i drugorzędowych amin w wodzie. Przed analizą GC mieszanina poroakcyjna została poddana procesowi upochodnienia chlorkiem benzenosulfonowym (BSC) (>99%, Fluka). Reakcja zachodziła bezpośrednio w wodzie, a produktami reakcji BSC z aminami były N-alkilobenzenosulfamidy. Produkty te wyekstrahowano następnie z wody za pomocą dichlorometanu. W niniejszej pracy zastąpiono dichlorometan n-heksanem, ze względu na wykorzystanie techniki GC-FID/ECD zamiast GC-MS, która była stosowana w pracy [16].

Zawartość formaldehydu oznaczono metodą chromatografii gazowej, poprzedzonej upochodnieniem próbki przy pomocy O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksylaminy (PFBOA). Powstały oksym wyekstrahowano z wody heksanem. Formaldehyd zidentyfikowano techniką chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD). Zastosowana technika analityczna pozwoliła osiągnąć wykrywalność około $3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. Szczegółowy opis procesu analitycznego zawarto w pracach [2, 17, 18].

Dyskusja wyników

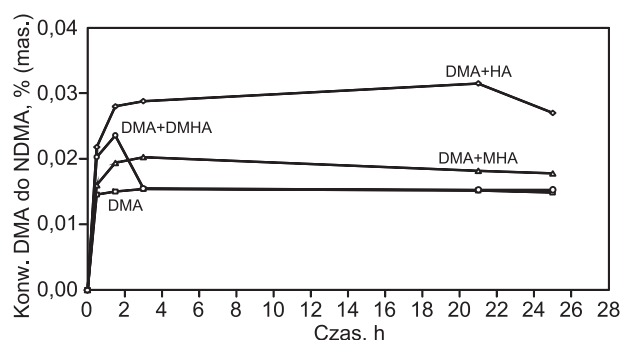
Powstawanie NDMA i FA w reakcji ClO_2 z DMA

Ilość FA tworzącego się podczas reakcji dwutlenku chloru z wodnym roztworem DMA przedstawiono na rysunku 1, natomiast na rysunku 2 przedstawiono ilość tworzącej się w tej reakcji NDMA. Konwersję DMA do FA określono jako wysoką (do 35%), przynajmniej w porównaniu z ilością tworzącej się NDMA (do 0,032%). Obserwowany od 30. minuty, wraz ze wzrostem czasu kontaktu, spadek ilości formaldehydu (do poniżej 31%) wskazuje na pojawiającą się w trakcie procesu dominację procesu destrukcji formaldehydu (utlenianie do kwasu mrówkowego) nad jego tworzeniem. Podobne zjawisko, ale znacznie przesunięte w czasie, zaobserwowano w przypadku tworzenia się NDMA. Oceniając zagrożenia płynące z tworzenia się obu związków należy pamiętać, że FA w wodzie normowany jest w Polsce w ilości $0,05\text{ g}/\text{m}^3$, a NDMA wg zaleceń U.S. EPA w ilości $7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, czyli niemal 5 rzędów mniej. Z drugiej jednak strony wartości molowych konwersji



Rys. 1. Wpływ czasu kontaktu dwutlenku chloru z dimetyloaminą na powstawanie formaldehydu

Fig. 1. Effect of chlorine dioxide/dimethylamine contact time on formaldehyde formation



Rys. 2. Wpływ dodatku hydroksyloamin oraz czasu kontaktu dwutlenku chloru z dimetyloaminą na powstawanie NDMA

Fig. 2. Effect of hydroxylamine addition and chlorine dioxide/dimethylamine contact time on NDMA formation

DMA do FA i NDMA wynoszą odpowiednio 35% i 0,03% czyli konwersja DMA do FA jest o około trzy rzędy większa. To zestawienie wyników wskazuje, że NDMA jest bez porównania groźniejszym ubocznym produktem reakcji dwutlenku chloru z wodnymi roztworami DMA.

Wpływ potencjalnych produktów utlenienia DMA na ilość powstającej NDMA

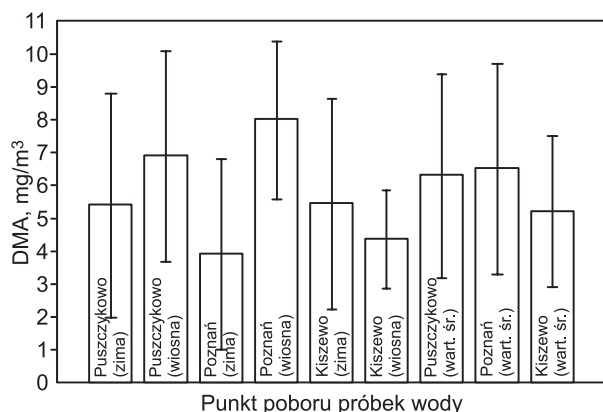
N,N-dimetylohydroksyloamina, N-metylohydroksyloamina oraz hydroksyloamina są związkami, które potencjalnie mogą powstawać podczas ozonowania dimetyloaminy [14], jakkolwiek brak jest danych literaturowych o istnieniu ścieżki przemian $DMA \rightarrow DMHA \rightarrow MHA \rightarrow HA$ podczas reakcji dwutlenku chloru z wodnym roztworem dimetyloaminy. Z drugiej jednak strony wykazano, że obecność HA w roztworze dimetyloaminy poddanym ozonowaniu wielokrotnie zwiększa ilość powstającej NDMA [12, 13]. W oparciu o te założenia postanowiono zbadać wpływ N,N-dimetylohydroksyloaminy, N-metylohydroksyloaminy i hydroksyloaminy na ilość powstającej N-nitrozodimetyloaminy w reakcji dwutlenku chloru z wodnym roztworem dimetyloaminy. Jeśli HA tworzyła się w reakcji DMA z dwutlenkiem chloru, to również produkty pośrednie tej reakcji, to jest N,N-dimetylohydroksyloamina i N-metylohydroksyloamina powinny również ulegać konwersji do HA, czyli zwiększyć ilość powstającej NDMA (rys. 2).

Dodatek każdej z hydroksyloamin, tj. DMHA, MHA i HA, skutkował zwiększeniem ilości tworzącej się N-nitrozodimetyloaminy, przy czym obecność HA skutkowała większą niż w przypadku DMHA i MHA konwersją DMA do NDMA. Zaskakujący był także przebieg krzywej zależności ilości powstającej NDMA od czasu reakcji ClO_2

z DMA w obecności DMHA. Po szybkim przyroście NDMA w ciągu pierwszych 1,5 h reakcji nastąpił spadek jej ilości odnotowanej w przypadku DMA bez dodatku hydroksyloamin. Wyniki te nie dały jasnej odpowiedzi na pytanie o ścieżkę przemian $\text{DMA} \rightarrow \text{DMHA} \rightarrow \text{MHA} \rightarrow \text{HA}$ pod wpływem reakcji z dwutlenkiem chloru, tym samym nie wykluczając możliwości tworzenia się HA jako produktu utleniania DMA. Należy jednak stwierdzić, że niezależnie od źródła pochodzenia, obecna w roztworze dimetyloaminy hydroksyloamina zdecydowanie wpływała na ilość powstającej NDMA w reakcji dwutlenku chloru z wodnym roztworem DMA.

Występowanie dimetyloaminy w wodzie i ściekach

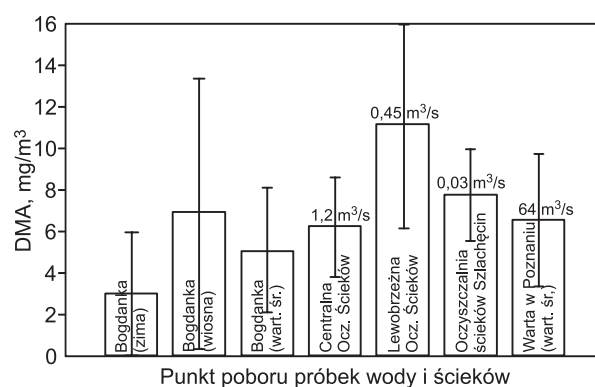
Przeanalizowano występowanie DMA w wodzie z Warty i jej dopływów oraz w ściekach oczyszczonych, odprowadzanych z poznańskich oczyszczalni komunalnych do Warty. Zawartość dimetyloaminy w wodzie z Warty określono zarówno zimą, jak i wiosną 2010 r. w trzech punktach pomiarowych usytuowanych w rejonie Poznania (Puszczykowo, Poznań oraz Kiszewo k/Obornik). Stwierdzone ilości DMA wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono na rysunku 3. Zawartość DMA w wodzie z Warty w dwóch punktach pomiarowych usytuowanych w Puszczykowie (przed Poznaniem) oraz Kiszewie (za Poznaniem) charakteryzowała się małymi wahaniami sezonowymi, natomiast większe wahania sezonowe ilości DMA zanotowano w punkcie pomiarowym w Poznaniu. Średnia roczna ilość DMA wynosiła od $5,2 \text{ mg/m}^3$ (Kiszewo) do $6,5 \text{ mg/m}^3$ (Poznań). Z analizy uzyskanych wartości wynika, że gospodarka wodno-ściekowa Poznania nie przyczynia się do zwiększenia ilości DMA w wodzie z Warty.



Rys. 3. Zawartość dimetyloaminy w wodzie z Warty w rejonie Poznania

Fig. 3. Dimethylamine content of the Warta river water in the area of the city of Poznań

Zawartość dimetyloaminy w wodzie z Bogdanki (dopływ Warty) zbadano zarówno zimą, jak i wiosną 2010 r., zachowując podział sezonowy pobranych próbek. Próbki ścieków z trzech poznańskich oczyszczalni (Centralna Oczyszczalnia Ścieków, Lewobrzeźna Oczyszczalnia Ścieków oraz Oczyszczalnia Ścieków w Szlachęcinie) pobrano w obu sezonach, jednak z uwagi na fakt, że ewentualne wahania ilości DMA w ściekach oczyszczonych należałoby łączyć bardziej z problemami technicznymi niż sezonową zmiennością temperatury, uśredniono uzyskane wyniki. Średnią zawartość DMA wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Porównanie zawartości dimetyloaminy w wodach powierzchniowych i ściekach oczyszczonych

Fig. 4. Comparison of DMA concentrations in surface water and treated wastewater

Zawartość DMA w wodzie z Bogdanki charakteryzowała się zarówno znacznymi wahaniami sezonowymi, jak i w obrębie poszczególnych sezonów (szczególnie wiosną) i wynosiła $2,96 \text{ mg/m}^3$ (zimą) i $6,87 \text{ mg/m}^3$ (wiosną), przy amplitudzie wahań od $0,98 \text{ mg/m}^3$ do $15,8 \text{ mg/m}^3$. Wyniki takie nie dziwią zważywszy na fakt, iż Bogdanka jest małą rzeką, tym samym znacznie narażoną na wpływ otoczenia. Spośród poznańskich oczyszczalni, najmniejszą średnią ilość DMA zanotowano w ściekach odprowadzanych z Centralnej Oczyszczalni Ścieków – $6,2 \text{ mg/m}^3$, przy czym zawartość DMA w tych ściekach była zbliżona do wartości stwierdzonej w wodzie z Warty. Nieco większą średnią zawartość DMA zanotowano w ściekach z oczyszczalni Szlachęcin – $7,7 \text{ mg/m}^3$, przy nieporównywalnie mniejszej ilości odprowadzanych ścieków ($0,03 \text{ m}^3/\text{s}$, w porównaniu z $1,2 \text{ m}^3/\text{s}$). W odpływie z Lewobrzeźnej Oczyszczalni Ścieków stwierdzono średnią ilość DMA większą niż w obu tych oczyszczalniach – $11,1 \text{ mg/m}^3$, przy ilości odprowadzanych ścieków $0,45 \text{ m}^3/\text{s}$. Średnia zawartość DMA w ściekach ze wszystkich oczyszczalni, skorelowana z ilością ścieków odprowadzanych do Warty i zestawiona ze średnim przepływem wody w rzece ($64 \text{ m}^3/\text{s}$), wskazuje na pomijalny wpływ trzech poznańskich oczyszczalni ścieków i Bogdanki na bilans DMA w Warcie.

Wnioski

♦ Dimetyloamina jest prekursorem co najmniej dwóch ubocznych produktów utleniania (FA i NDMA), których zawartość jest normowana w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Zestawienie konwersji molowych DMA do FA i NDMA z ich wartościami dopuszczalnymi w wodzie wskazuje, że NDMA jest znacznie groźniejszym ubocznym produktem reakcji dwutlenku chloru z DMA.

♦ Dodatek każdej z hydroksyloamin skutkowało zwiększeniem ilości NDMA, przy czym obecność HA skutkowało większą niż w przypadku DMHA i MHA konwersją DMA do NDMA. Niezależnie od źródła pochodzenia, HA obecna w roztworze DMA istotnie wpływała na ilość powstającej NDMA w reakcji dwutlenku chloru z DMA.

♦ Obecność dimetyloaminy w wodzie z Warty, nawet w ilości $5\text{--}6 \text{ mg/m}^3$, wskazuje na potencjalne niebezpieczeństwo powstawania FA i NDMA podczas stosowania w technologii oczyszczania wody silnych utleniaczy, takich jak dwutlenek chloru. Należy podkreślić, że procesy oczyszczania wody mogą wpływać na zawartość DMA, a tym samym zwiększać bądź zmniejszać ryzyko tworzenia się obu produktów ubocznych utleniania.

LITERATURA

1. S. D. RICHARDSON: Drinking Water Disinfection By-products. In: R.A. MEYERS [Ed.]: The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. John Wiley & Sons, New York 1998.
2. A. DĄBROWSKA, B. KASPRZYK HORDERN, J. NAWROCKI: Aldehydes formation during water disinfection by ozonation and chlorination process. *Global NEST Journal* 2005, Vol. 7, No. 1, pp. 61–71.
3. www.epa.gov/iris/subst/index.html.
4. J. NAWROCKI, P. ANDRZEJEWSKI: Nitrosamines and water. *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol. 189, pp. 1–18.
5. P. ANDRZEJEWSKI, Ł. NAWROCKI, J. NAWROCKI: Rola dwutlenku manganu (MnO₂) w powstawaniu N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) w reakcji dimetyloaminy (DMA) z wybranymi utleniaczami w roztworach wodnych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 25–29.
6. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. *Desalination* 2005, Vol. 176, pp. 37–45.
7. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 863–870.
8. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, H. JELEŃ, J. NAWROCKI: N-nitrozodimetyloamina (NDMA) jako produkt ozonowania wodnych roztworów dimetyloaminy (DMA). *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 4, ss. 11–17.
9. P. ANDRZEJEWSKI, J. NAWROCKI: N-nitrosodimethylamine formation during treatment with strong oxidants of dimethylamine containing water. *Water Science and Technology* 2007, Vol. 56, pp. 125–131.
10. P. ANDRZEJEWSKI, J. NAWROCKI: N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a product of potassium permanganate reaction with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 1219–1228.
11. J. NAWROCKI, L. FIJOLEK: Mechanizmy i skuteczność ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 3–16.
12. L. YANG, Z. CHEN., J. SHEN, Z. XU, H. LIANG, J. TIAN, Y. BEN, X. ZHAI, W. SHI, G. LI: Reinvestigation of the nitrosamine-formation mechanism during ozonation. *Environmental Science and Technology* 2009, Vol. 43, pp. 5481–5487.
13. L. PADHYE, Y. LUZINOVA, M. CHO, B. MIZAIKOFF, J. KIM, C.-H. HUANG: PolyDADMAC and dimethylamine as precursors of N-nitrosodimethylamine during ozonation: Reaction kinetics and mechanisms. *Environmental Science and Technology* 2011, DOI: 10/1021/es104255e.
14. U. Von GUNTEN: Review: Ozonation of drinking water. Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 1443–1467.
15. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Edition, APHA, Washington DC 1992.
16. F. SACHER, S. LENZ, H.-J. BRAUCH: Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 2,4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride. *Journal of Chromatography* 1997, Vol. 764, pp. 85–93.
17. A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Formation of aldehydes upon ClO₂ disinfection. *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 1161–1169.
18. A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Controversies about the occurrence of chloral hydrate in drinking water. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 2201–2208.

Andrzejewski, P., Dąbrowska, A., Fijolek, L., Szweda, F. Dimethylamine as a Precursor to N-nitrosodimethylamine and Formaldehyde in Water. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 25–28.

Abstract: The quantities of formaldehyde (FA) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) generated in the reaction of chlorine dioxide with the aqueous solution of dimethylamine (DMA) were assessed. Consideration was also given to the problem of how the DMA oxidation products may affect the potential of NDMA formation in the course of the chlorine dioxide oxidation process. It has been demonstrated that DMA is a precursor to at least two oxidation by-products (FA and NDMA), whose concentrations in the water intended for human consumption are subject

to regulations. The comparison of molar conversions of DMA to FA and NDMA with their permissible values for water shows that of the two by-products NDMA is far more hazardous. The presence of DMA detected in the Warta river water (5 to 6 mg/m³) suggests potential risk that FA and NDMA will form when the treatment train involves strong oxidizers such as chlorine dioxide. It is essential to note that the treatment process applied impacts on the DMA content of the water, and thus increases or reduces the risk of generating both the oxidation by-products.

Keywords: Dimethylamine, dimethylhydroxylamine, methylhydroxylamine, N-nitrosodimethylamine, formaldehyde, chlorine dioxide.