

Przemysław Andrzejewski, Łukasz Nawrocki, Jacek Nawrocki

Rola dwutlenku manganu (MnO_2) w powstawaniu N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) w reakcji dimetyloaminy (DMA) z wybranymi utleniaczami w roztworach wodnych

Wymóg uzyskania pożądanego składu chemicznego wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz utrzymania jej bezpieczeństwa biologicznego często wymaga stosowania w procesach oczyszczania silnych utleniaczy, zarówno do destrukcji wybranych zanieczyszczeń wody, jak i do jej dezynfekcji. Prowadzi to jednak do możliwości powstawania ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji, z których część jest szkodliwa dla zdrowia człowieka. Do tej grupy związków należy N-nitrozodimetyloamina (NDMA), jakkolwiek wcześniej powstawanie nitrozoamin wiązano wyłącznie z reakcjami amin drugorzędowych z azotynami, a ich obecność w wodzie do picia tłumaczono ich przenikaniem wraz z wodą surową, nie zaś tworzeniem się NDMA podczas procesów oczyszczania wody. W 2002 r. stwierdzono, że N-nitrozodimetyloamina powstaje podczas dezynfekcyjnego chloraminowania wody zawierającej dimetyloaminę (DMA) [1,2]. Mechanizm tworzenia się NDMA wyjaśniono w oparciu o kilkietapową reakcję chloroaminy (mono- lub di-) z dimetyloaminą [1–3]. W trakcie dalszych badań wykazano, iż NDMA tworzy się również podczas chloraminowania wielu innych prekursorów organicznych zawierających azot [4,5]. Jakkolwiek wydajność reakcji chloraminowania prowadzącej do tworzenia się NDMA jest bardzo mała (poniżej 1%), to szkodliwość powstającej N-nitrozodimetyloaminy uzasadnia ograniczenie jej obecności w wodzie przeznaczonej do spożycia do kilku nanogramów w litrze [6,7].

Podczas realizacji wcześniejszych badań wykazano, że utleniacze, takie jak dwutlenek chloru, ozon, nadtlenek wodoru, nadmanganian potasu oraz żelazian potasu również powodują powstawanie NDMA, jeśli prekursorem jest obecna w wodzie dimetyloamina [8–13]. Wyznaczona podczas tych badań stopień konwersji molowej DMA do NDMA był niewielki, około 0,5% w przypadku dwutlenku chloru, ozonu i nadtlenku wodoru lub jeszcze mniejszy w przypadku nadmanganianu potasu i żelazianu potasu. Jednak wartość ta skojarzona z notowanymi stężeniami DMA w wodach przeznaczonych do spożycia, wahającymi się od setek nanogramów do kilkunastu mikrogramów w litrze, może spowodować powstawanie NDMA w stężeniach nawet do kilkunastu/kilkudziesięciu nanogramów w litrze.

Mechanizm powstawania NDMA w reakcji DMA zarówno z dwutlenkiem chloru, ozonem, nadtlenkiem wodoru, jak i nadmanganianem potasu jest nadal nieznyany, ale

zdecydowanie inny od mechanizmu proponowanego podczas chloraminowania. Wyniki dotychczasowych badań wskazują na proces wspomaganego nitrozowania DMA, jako odpowiedzialny za tworzenie się NDMA w tych reakcjach [12,13]. Rezultaty uzyskane podczas badań nad reaktywnością DMA z nadmanganianem potasu wskazywały na wpływ obecności powstających w tej reakcji dwutlenku manganu (MnO_2) w postaci zawiesin na powstawanie NDMA [13]. Wyniki te stanowiły podstawę do podjęcia bardziej szczegółowych badań nad rolą MnO_2 w tworzeniu się NDMA podczas reakcji DMA z wybranymi utleniaczami w roztworach wodnych.

Zakres i metodyka badań

W badaniach zastosowano wodę zdejonizowaną wzbogaconą dodatkiem dimetyloaminy. Wodę modelową przygotowano dodając bufor (Na_2HPO_4 , >99,5%, Fluka) i roztwór DMA (60%, Fluka) do wody o wysokiej czystości (Millipore), przy czym pH roztworu było regulowane dodatkiem roztworów H_3PO_4 (>85%, Fluka) lub NaOH (>98%, Fluka) w zakresie od pH=8,25 (reakcje z nadmanganianem potasu) do pH=9,5 (reakcje z ozonem). W trakcie poszczególnych doświadczeń w mieszaninie reakcyjnej wytworzono zawiesiny MnO_2 , powstałe jako produkt redukcji nadmanganianu potasu dimetyloaminą lub utlenienia siarczynu manganu ozonem. W innych doświadczeniach do mieszaniny reakcyjnej dodano zawiesiny MnO_2 wytworzone w drodze redukcji nadmanganianu potasu siarczynem sodu.

Badania nad wpływem obecności MnO_2 na ilość powstającej NDMA przeprowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze w warunkach ciągłego mieszania. Roztwór nadmanganianu potasu przygotowano rozpuszczając 1 g $KMnO_4$ (>99,5%, Fluka) w 100 cm³ wody o wysokiej czystości (Millipore). Stężenie nadmanganianu potasu wynosiło 1,27 mmol/dm³, a stosunek molowy $KMnO_4$ /DMA=0,29 (M/M). Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobrano w określonych odstępach czasu (czas reakcji 192 h). Pozostałą w próbce nieprzereagowaną część nadmanganianu potasu zredukowano dodatkiem Na_2SO_3 (>98%, Fluka). Powstałe brunatne zawiesiny, jako skutek redukcji nadmanganianu potasu usunięto z próbki metodą odwirowania. Rolę dwutlenku manganu powstałego podczas reakcji DMA z nadmanganianem potasu z określono w następujących doświadczeniach:

– zbadano wpływ mieszania mieszaniny reakcyjnej na wydajność reakcji tworzenia się NDMA,

– zbadano skutek przeniesienia zawiesin z mieszaniny reakcyjnej do roztworu zawierającego zbuforowaną dimetyloaminę,

– oceniono skutek wymienienia zawiesin z mieszaniny reakcyjnej na zawiesiny wytworzone oddzielnie drogą redukcji nadmanganianu potasu siarczynem sodu,

– zbadano wpływ zawiesin wytworzonych drogą redukcji nadmanganianu potasu siarczynem sodu na tworzenie się NDMA podczas reakcji wodnego roztworu DMA z azotynami i azotanami.

Badania ozonowania dimetyloaminy w obecności MnO_2 przeprowadzono w temperaturze $20^\circ C$ w reaktorze z ciągłym mieszaniem i nieprzerwanie poddawano ozonowaniu przez 15 min, 30 min, 45 min lub 60 min. Ozon był wytwarzany z czystego tlenu w laboratoryjnym generatore ozonu H-TU 500GE (Crystal, Kanada) i wprowadzany do reaktora przez dyfuzor ceramiczny. Całkowita dawka ozonu wahała się, w zależności od czasu ozonowania, od $7,7 gO_3/m^3$ do $32 gO_3/m^3$, przy stosunku molowym $O_3/DMA=1,1/11,4$ (M/M).

Próbki mieszaniny reakcyjnej pobrano w określonych odstępach czasu (czas reakcji 24 h). W celu usunięcia pozostałego ozonu do próbek dodano siarczyn sodu ($0,025 mol/dm^3$, $>98\%$, Fluka). W przypadku doświadczeń, w czasie których w mieszaninie reakcyjnej wytwarzano dwutlenek manganu (lub do niej dodawano) w postaci zawiesin, przed analizą zawiesiny usunięto z próbek przez odwirowanie.

Oceniono wpływ takich parametrów na powstawanie NDMA, jak stosunek molowy O_3/DMA , czas kontaktu DMA z ozonem, ilość i sposób wytworzenia MnO_2 w postaci zawiesin czy obecność azotynów. Rolę dwutlenku manganu, powstającego podczas reakcji ozonowania DMA w obecności $MnSO_4$ lub dodanego w postaci zawiesin do mieszaniny reakcyjnej, badano w następujących doświadczeniach:

– wpływ obecności siarczynu manganu na ilość powstającej NDMA,

– wpływ obecności dwutlenku manganu na ilość powstającej NDMA; oceniano również wpływ obecności azotynów na ilość powstającej NDMA.

Stężenie ozonu wprowadzanego do reaktora i ozonu pozostałego oznaczono metodą jodometryczną [14]. Gazowy ozon, zarówno dodany, jak i pozostały, był nieprzerwanie wprowadzany przez ceramiczny dyfuzor do dwóch zestawów szklanych butelek o pojemności $100 cm^3$ zawierających jodek potasu (2% , $>99,5\%$ AT, Fluka). Po cyklu badań roztwory jodku potasu zostały zakwaszone przy pomocy $10 cm^3$ kwasu solnego ($1 mmol/dm^3$, $>30\%$ T, Fluka), a wydzielony jod był miareczkowany roztworem $Na_2S_2O_3$ ($5 mmol/dm^3$, $>99,5\%$ RT, Fluka) wobec skrobi jako wskaźnika.

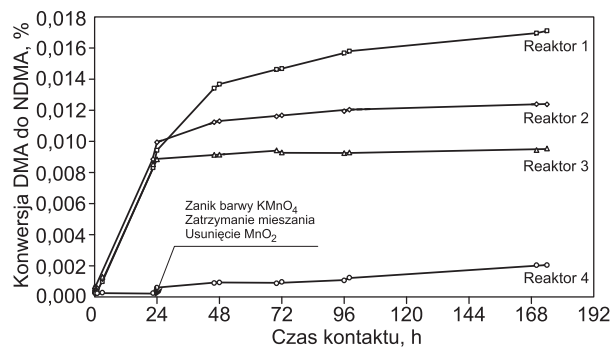
Ponieważ wcześniejsze badania wykazały, że NDMA tworzy się w reakcji DMA z ozonem [12] i nadmanganianem potasu [13], dlatego zarówno jakościową, jak i ilościową analizę NDMA oparto na nieznanie zmodyfikowanej technice chromatografii wykluczania jonowego połączonej z detekcją w układzie UV-VIS, wykorzystywanej wcześniej do oznaczania kwasów karboksylowych. Metodę tę z pozytywnym skutkiem stosowano podczas wcześniejszych badań opisanych w pracach [9–13]. Ta prosta i bardzo czuła metoda pozwala na oznaczenie nitrozoamin w ilościach od pojedynczych do kilkunastu mg/m^3 ($6 mgNDMA/m^3$, $10 mgNMEA/m^3$ i $15 mgNDEA/m^3$). Technika ta umożliwia, zgodnie z jej podstawowym zastosowaniem, na oznaczenie

także innych produktów utleniania dimetyloaminy, jak np. kwasu mrówkowego. Jedynie w celu pełnej identyfikacji NDMA z punktu widzenia obecności w niej nuklidu ^{15}N , wykorzystano technikę GC/MS. Przed analizą GC/MS analit został wzbogacony, zgodnie z procedurą zaproponowaną w pracy [1], przez ekstrakcję dichlorometanem. Otrzymane w ten sposób ekstrakty analizowano następnie techniką GC/MS. Metoda ta została szczegółowo opisana w pracach [9–13]. Stężenie nadmanganianu potasu w mieszaninie reakcyjnej zmierzono spektrofotometrycznie przy długości fali $\lambda=525 nm$. W przypadku pojawienia się zmętnienia (zawiesiny MnO_2), próbkę przed pomiarem odwirowano. Zastosowana metoda pozwalała na wykrycie nadmanganianu potasu w ilości $0,003 mmol/dm^3$.

Dyskusja wyników badań

Rola tlenku manganu w reakcji DMA z nadmanganianem potasu

Wyniki badań nad reaktywnością DMA z nadmanganianem potasu wykazały wpływ obecności powstającego w tej reakcji MnO_2 w postaci zawiesin na tworzenie się NDMA [13]. Mieszaninę reakcyjną zawierającą zbuforowaną DMA o $pH=8,25$ podzielono na cztery równe porcje i umieszczono w czterech reaktorach. Mieszaniny reakcyjne były nieprzerwanie mieszane i w tym czasie do pierwszych trzech reaktorów (1, 2 i 3) dodano te same ilości roztworu nadmanganianu potasu. Po całkowitej redukcji $KMnO_4$ (zanik charakterystycznej różowej barwy w reaktorach 1, 2 i 3) zatrzymano mieszanie w reaktorze 2. Jednocześnie z reaktora 3 usunięto przez odwirowanie zawiesiny MnO_2 i dodano je do reaktora 4 zawierającego zbuforowaną dimetyloaminę. Wyniki tego doświadczenia (stężenie $KMnO_4=1,27 mmol/dm^3$, stosunek molowy $KMnO_4/DMA=0,29/1$) przedstawiono na rysunku 1.

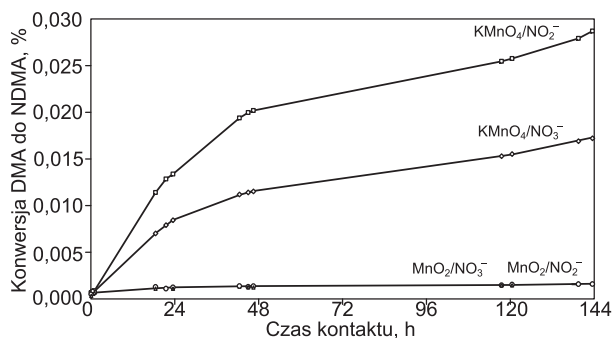


Rys. 1. Wpływ MnO_2 na przebieg powstawania NDMA podczas reakcji DMA z $KMnO_4$
Fig. 1. Effect of MnO_2 on the course of NDMA formation in the reaction of DMA with $KMnO_4$

Zatrzymanie mieszania reagentów w reaktorze 2 spowodowało wyraźne zmniejszenie ilości powstającej NDMA w stosunku do wyników uzyskanych w reaktorze wzorcowym (reaktor 1). Usunięcie MnO_2 z mieszaniny reakcyjnej (reaktor 3) zatrzymało reakcję powstawania NDMA na poziomie osiągniętym w chwili usunięcia MnO_2 . Jednocześnie przeniesienie MnO_2 z reaktora 3 do 4 spowodowało rozpoczęcie procesu tworzenia się NDMA. Wskazuje to na niezwykle istotną rolę MnO_2 w procesie powstawania NDMA w reakcji DMA z nadmanganianem potasu. W trakcie następnego doświadczenia zawiesiny MnO_2 powstające podczas reakcji DMA z $KMnO_4$ zostały zastąpione przez taką samą ilość zawiesin MnO_2 wytworzonych poza

środowiskiem reakcji, drogą redukcji nadmanganianu potasu siarczynem sodu. W tym przypadku nie zaobserwowano przyrostu stężenia NDMA, co wskazuje na niezwykle istotną rolę MnO_2 w tej reakcji. Oznacza to, że do powstania NDMA w reakcji DMA z $KMnO_4$ niezbędny jest MnO_2 , przy czym musi być on obecny (lub się tworzyć) w mieszaninie reakcyjnej przed zanikiem utleniacza.

W trakcie wcześniejszych badań [13] wykazano, że podczas reakcji DMA z nadmanganianem potasu tworzą się azotyny i azotany, co – wraz ze stwierdzoną równoległą obecnością kwasu mrówkowego – pozwala je zidentyfikować jako produkty utlenienia dimetyloaminy. Ponadto wcześniejsze badania wskazały na mechanizm nitrozowania DMA, jako odpowiedzialny za powstawanie NDMA w reakcji z takimi utleniaczami, jak dwutlenek chloru, ozon, nadtlenek wodoru czy nadmanganian potasu [9–13]. W celu wyjaśnienia roli MnO_2 w procesie powstawania NDMA zbadano reaktywność DMA z azotynami i azotanami zarówno w obecności, jak i przy braku zawiesin dwutlenku manganu. MnO_2 wytworzony drogą redukcji nadmanganianu potasu siarczynem sodu usunięto z mieszaniny poreakcyjnej poprzez odwirowanie i dwukrotnie przepłukano wodą o wysokiej czystości w celu usunięcia pozostałości siarczynu sodu. Następnie MnO_2 w postaci zawiesin dodano do mieszanin reakcyjnych zawierających zbuforowaną DMA oraz azotyny lub azotany. Wydajność reakcji tworzenia NDMA porównano z rezultatami uzyskanymi w reakcji zbuforowanej DMA z nadmanganianem potasu w obecności azotynów lub azotanów. Doświadczenia przeprowadzono w następujących warunkach: $pH=8,25$, $KMnO_4$ i MnO_2 w ilości $1,27 \text{ mmol/dm}^3$, stosunek molowy $KMnO_4$ (lub MnO_2) do DMA równy $0,29$ i stężenie azotanów (azotynów) wynoszące $0,96 \text{ mmol/dm}^3$. Nie zaobserwowano tworzenia się NDMA w bezpośredniej reakcji zbuforowanej DMA z azotynami lub azotanami przy braku MnO_2 . Wynik ten nie dziwi, gdyż wysoka wydajność reakcji bezpośredniego nitrozowania dimetyloaminy osiągana jest tylko przy pH pomiędzy $3,0$ a $3,5$. Wyniki doświadczeń, w których zaobserwowano tworzenie się NDMA przedstawiono na rysunku 2.

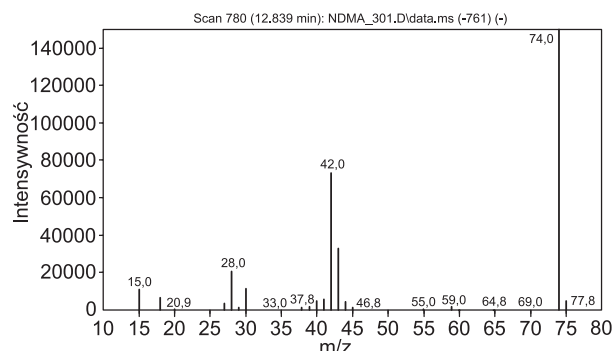


Rys. 2. Wpływ azotynów i azotanów na przebieg powstawania NDMA podczas reakcji DMA z $KMnO_4$ oraz MnO_2

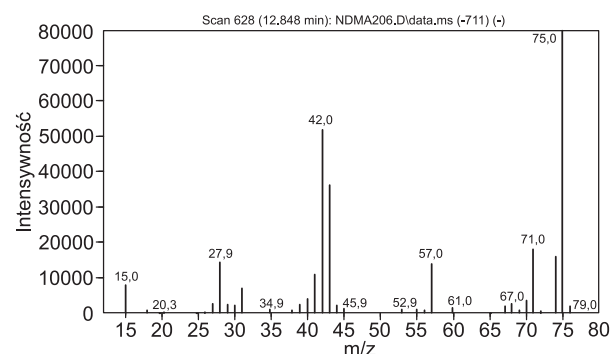
Fig. 2. Effect of nitrites and nitrates on the course of NDMA formation in the reaction of DMA with $KMnO_4$ and MnO_2

Reakcja zbuforowanej DMA z azotynami lub azotanami w obecności MnO_2 w postaci zawiesin prowadziła do utworzenia podobnych ilości NDMA. Jednakże wydajność tych reakcji była mała, ponad 10-krotnie mniejsza niż zbuforowanej DMA z nadmanganianem potasu w obecności azotynów. Obecność azotanów w mieszaninie reakcyjnej DMA z nadmanganianem potasu nie wpłynęła na wydajność reakcji tworzenia się NDMA (podobna konwersja $KMnO_4/NO_3^-$ na rys. 2 i 1). Wyniki tego doświadczenia

wskazują na ważną rolę MnO_2 (jako katalizatora) w tworzeniu się NDMA. Znaczne różnice w wydajności reakcji powstawania NDMA z użyciem $KMnO_4$ i MnO_2 sugerują dwójką rolę nadmanganianu potasu w tej reakcji – utleniacz ten dostarczał reakcji zarówno katalizatora (MnO_2), jak również stymulował powstawanie czynnika nitrozującego. Aby udowodnić istotną rolę azotynów w reakcji DMA z nadmanganianem potasu zastosowano znaczący izotop ^{15}N w cząsteczce azotynu sodu. Wykazano wbudowanie się tego izotopu w powstającą NDMA jako część grupy nitrozowej związku. Wynik doświadczenia w postaci widma mas wzorca NDMA oraz NDMA z wbudowanym atomem azotu ^{15}N przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Widoczne na rysunku 3 jony fragmentacyjne o $m/z=30$ i $m/z=74$ odpowiadają odpowiednio jonowi fragmentacyjnemu $^{14}N=O$ i jonowi molekularnemu $(CH_3)_2^{14}N-^{14}N=O$. Jon fragmentacyjny o $m/z=31$ ($^{15}N=O$) nie jest widoczny na widmie, a wielkość jonu molekularnego o $m/z=75$ ($(CH_3)_2^{14}N-^{15}N=O$) odpowiada naturalnej obecności nuklidu ^{15}N w środowisku. Widoczne na rysunku 4 jony fragmentacyjne o $m/z=31$ i $m/z=75$ odpowiadają odpowiednio jonowi fragmentacyjnemu $^{15}N=O$ i jonowi molekularnemu $(CH_3)_2^{14}N-^{15}N=O$



Rys. 3. Widmo mas NDMA
Fig. 3. Mass spectrum of NDMA



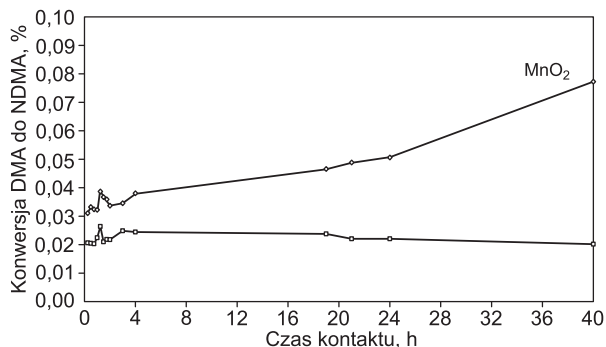
Rys. 4. Widmo mas NDMA z wbudowanym atomem azotu ^{15}N
Fig. 4. Mass spectrum of NDMA with a built-in nitrogen atom, ^{15}N

Rola dwutlenku manganu w reakcji DMA z ozonem

W kolejnych doświadczeniach zbadano rolę dwutlenku manganu, powstającego podczas reakcji ozonowania DMA w obecności $MnSO_4$ lub dodanego w postaci zawiesin do mieszaniny reakcyjnej. Określono wpływ obecności siarczynu manganu(II) na ilość powstającej NDMA. Badania te były symulacją procesu ozonowania wody podziemnej zawierającej DMA i bogatej w jony $Mn(II)$. Mieszaniny reakcyjne zawierające zbuforowaną DMA i różne dawki siarczynu manganu(II) ($pH=9,5$) umieszczono w reaktorach. W celu osiągnięcia optymalnego rozproszania

ozonu w mieszaninie reakcyjnej były one nieprzerwanie mieszane i poddane ozonowaniu dawkami, które nie przekraczały stosunku molowego $O_3/DMA=3$. W badaniach nad ozonowaniem DMA wykazano, iż stosunek molowy $O_3/DMA=2,8$ sprzyjał maksymalnej konwersji DMA do NDMA [11]. Podczas ozonowania zbuforowanego roztworu DMA zawierającego jony Mn(II) nie stwierdzono katalitycznego wpływu powstającego MnO_2 na tworzenie się NDMA, przynajmniej w przypadku, gdy stosunek molowy $O_3/DMA \leq 3$. Nie zaobserwowano również przyrostu ilości NDMA po zakończeniu ozonowania. Wizualne porównanie szybkości pojawiania się zawiesin MnO_2 w testach z użyciem mieszanin zawierających zbuforowaną DMA i $MnSO_4$ oraz zawierających tylko zbuforowany roztwór $MnSO_4$ wykazało natomiast, że MnO_2 w postaci zawiesin znacznie szybciej pojawił się w doświadczeniu z ozonowaniem w obecności $MnSO_4$. Czas do pojawienia się zawiesin MnO_2 był w przypadku braku DMA o około połowę krótszy niż w przypadku jej obecności. Mogło to wskazywać na konkurencyjność reakcji ozonowania DMA z ozonowaniem $MnSO_4$. To opóźnienie w powstaniu zawiesin MnO_2 może tłumaczyć brak katalitycznego wpływu MnO_2 na powstającą NDMA. Pojawiający się zbyt późno dwutlenek manganu nie mógł zostać nośnikiem czynnika nitrozującego, który najprawdopodobniej tworzył się głównie w obecności utleniacza. Wyniki te korelują z danymi uzyskanymi wcześniej podczas analizy procesu tworzenia się NDMA w reakcji DMA z nadmanganianem potasu.

Zbadano również wpływ obecności dwutlenku manganu(IV) na ilość powstającej NDMA. W trakcie tego doświadczenia oceniono także wpływ azotynów na ilość powstającej NDMA. Mieszaniny reakcyjne zawierające zbuforowaną DMA i różne dawki zawiesin MnO_2 o $pH=9,5$ umieszczono w reaktorach. Opcjonalnie do tych mieszanin dodano zmienne ilości azotynów. Nieprzerwanie mieszane roztwory poddano ozonowaniu dawkami, które nie przekraczały stosunku molowego $O_3/DMA=3$. Na rysunku 5 przedstawiono wyniki doświadczenia przeprowadzonego w następujących warunkach: $pH=9,5$, dawka ozonu – $7,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, dawka MnO_2 – 0,75 dawki ozonu (M/M), dawka azotynów – 0,25 dawki ozonu (M/M), a stosunek molowy $O_3/DMA=1,1$.



Rys. 5. Wpływ MnO_2 i azotynów na przebieg powstawania NDMA podczas reakcji DMA z ozonem

Fig. 5. Effect of MnO_2 and nitrites on the course of NDMA formation in the reaction of DMA with ozone

Podczas ozonowania zbuforowanej DMA w obecności MnO_2 stwierdzono zarówno większą konwersję DMA do NDMA, jak i większy przyrost ilości powstającej NDMA, trwający nawet do 24 h po zakończeniu ozonowania. Przyrostu tego nie zaobserwowano w przypadku braku zawiesin MnO_2 . Wykazana w badaniach istotna rola MnO_2 w tworzeniu się NDMA była zbieżna z wynikami doświadczeń

nad syntezą NDMA drogą reakcji kwasów jodowych lub soli nadsiarczanowych (wszystkie te związki są silnymi utleniaczami) z aminami drugorzędowymi w obecności azotynu sodu na katalizatorze heterogenicznym (wilgotny SiO_2), które opisano w pracach [15,16]. Podkreślono w nich ważną rolę wilgotnego (50%) SiO_2 w tej reakcji.

Otrzymane wyniki wskazują na potencjalny wpływ zarówno MnO_2 w postaci wytrąconych zawiesin, jak i MnO_2 obecnego w katalitycznych złożach filtracyjnych na powstawanie NDMA w wodzie.

Wnioski

♦ Dwutlenek manganu w postaci zawiesin, powstający jako produkt reakcji DMA z nadmanganianem potasu, jest niezbędny do tworzenia się NDMA w tej reakcji. NDMA tworzy się również w wyniku reakcji DMA z azotynami i azotanami w obecności MnO_2 , nawet przy $pH=8,25$, bardzo odległym od optymalnego pH reakcji bezpośredniego nitrozowania DMA (3,0÷3,5).

♦ Obecność dwutlenku manganu w postaci zawiesin podczas ozonowania wody zawierającej dimetyloaminę wyraźnie zwiększa konwersję DMA do NDMA. Efekt ten występuje również w przypadku obecności w mieszaninie reakcyjnej azotynów. Dodatkowym skutkiem obecności azotynów jest przyrost ilości NDMA również po zakończeniu ozonowania.

LITERATURA

1. W.A. MITCH, D.L. SEDLAK: Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Env. Sci. Techn.* 2002, Vol. 36, pp. 588–595.
2. J. CHOI, R.L. VALENTINE: Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloroamine: A new disinfection by-product. *Water Research* 2002, Vol. 36, pp. 817–824.
3. M. SCHREIBER, W.A. MITCH: Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environmental Science and Technology* 2006, Vol. 40, pp. 6007–6014.
4. W.A. MITCH, A. GERECKE, D.L. SEDLAK: N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Wat. Res.* 2003, Vol. 37, pp. 3733–3741.
5. A.C. GERECKE, D.L. SEDLAK: Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters. *Environmental Science and Technology* 2003, Vol. 37, pp. 1331–1336.
6. www.epa.gov/iris/subst/index.html.
7. S.D. RICHARDSON: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 2003, Vol. 22, pp. 666–684.
8. 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
9. P. ANDRZEJEWSKI, N. KULIK: The hazard of N-nitrosamines formation during short chain secondary amines (DMA, MEA and DEA) reactions with catalyzed and non-catalyzed hydrogen peroxide. Proc. "10th International Conference on Environmental Science and Technology – CEST 2007", Greece, Kos Island 2007, A45.
10. P. ANDRZEJEWSKI, J. NAWROCKI: N-nitrosodimethylamine formation during treatment with strong oxidants of dimethylamine containing water. *Water Science and Technol.* 2007, Vol. 56, pp. 125–131.

11. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, H. JELEŃ, J. NAWROCKI: N-nitrosodimetyloamina (NDMA) jako produkt ozonowania wodnych roztworów dimetyloaminy (DMA). *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 4, ss. 11–17.
12. 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.
13. P. ANDRZEJEWSKI, J. NAWROCKI: N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a product of potassium permanganate reaction with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Water Research* 2009.
14. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF, 21th Edition, 2005.
15. M.A. ZOLFIGOL, A.G. CHOGHAMARANI, F. SHIRINI, H. KEYPOUR, S. SALEHZADEH: Chemoselective N-nitrosation of secondary amines under mild and heterogeneous conditions. *Synthetic Communication* 2001, Vol. 31, pp. 359–365.
16. M.A. ZOLFIGOL, M. BAGHERZADEH, A.G. CHOGHAMARANI, H. KEYPOUR, S. SALEHZADEH: N-nitrosation of secondary amines under mild and heterogeneous conditions. *Synthetic Communication* 2001a, Vol. 31, pp. 1161–1166.

Andrzejewski, P., Nawrocki, L., Nawrocki, J. The Role of Manganese Dioxide (MnO₂) in the Process of N-nitrosodimethylamine (NDMA) Formation During Reaction of Dimethylamine (DMA) with Some Oxidants in Water Solutions. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 4, pp. 25–29.

Abstract: Owing to its carcinogenic and mutagenic properties, N-nitrosodimethylamine (NDMA) has been classified into the group of the most hazardous and undesired by-products that form during oxidation of water pollutants. Although chloramination seems to be the principal contributor to the formation of NDMA in the water being treated, the underlying mechanism is still far from being well understood. In this paper an explanation is proposed for the mechanism governing the formation of NDMA in the reaction of DMA with potassium permanganate or ozone. It has been demonstrated that when use is made of these oxidants, the reaction of DMA nitrosation is catalyzed either by the manganese dioxide that forms as the product

of KMnO₄ reduction, or by the MnO₂ added to the water being ozonized. The manganese dioxide suspension, a product of the reaction of DMA with potassium permanganate, was found to be indispensable for the formation of NDMA in this reaction. It has been observed that NDMA also formed during the reaction of DMA with nitrites and nitrates in the presence of MnO₂ even at the pH of 8.25, which is noticeably higher than the optimal value of 3.0–3.5 for the direct nitrosation of DMA. The presence of the MnO₂ suspension during ozonation of DMA-containing water evidently increased the conversion of DMA to NDMA. The same was found to occur when nitrites were present in the reaction mixture. The results obtained substantiate the potential influence of MnO₂ (regardless of whether added in the form of suspension, or when present in the catalytic filter beds) on the formation of NDMA in the water.

Keywords: N-nitrosodimethylamine (NDMA), dimethylamine (DMA), ozone, potassium permanganate, manganese dioxide, oxidation, water treatment.