

Jacek Nawrocki

## Nitrozoaminy – uboczne produkty dezynfekcji wody

Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody doczekały się wielu opracowań, tak w książkach, jak i w licznych pracach przeglądowych [1–8], jednakże badań nad tymi niepożądanymi substancjami absolutnie nie należy uważać za zakończone. Mimo już 30-letniej historii, wiedza dotycząca tych związków jest wciąż niewystarczająca, a znakomitym przykładem wielu znaków zapytania jest rola azotu organicznego w tworzeniu ubocznych produktów dezynfekcji. Według ostatnio opublikowanych rezultatów badań największe skutki genotoksyczne i cytotoksyczne należy przypisać halogenowanym pochodnym acetonitryli i nitrometanów [9]. Z drugiej strony – w literaturze naukowej od kilku lat toczy się dyskusja dotycząca powstawania nitrozoamin w procesie dezynfekcji wody. Wszystkie te produkty utleniania i dezynfekcji łączy obecność azotu w cząsteczce. Dlatego też zaczęto zwracać większą uwagę na obecność i rolę azotu organicznego w wodach przeznaczonych do spożycia. Niniejsza praca dotyczy wyłącznie nitrozoamin, natomiast azot organiczny jest przedmiotem prac Muellnera i in. [9] oraz przeglądowej pracy Pehlivanoglu-Mantas i Sedlaka [10], która podsumowuje dotychczasową wiedzę na ten temat.

Regulacji prawnych dotyczących N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) w zasadzie dotychczas nie ma. Jedynie w prowincji Ontario w Kanadzie wprowadzono ograniczenie zawartości NDMA do  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . W Kalifornii ustalono stężenie NDMA w ilości  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (notification level), ale jest to tylko wartość spełniająca rolę pomocniczą, a nie nieprzekraczalny standard [23]. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) ustaliła, że w przypadku zakładanego ryzyka zachorowania na nowotwór równego  $10^{-6}$  należałoby ustanowić dopuszczalne stężenie NDMA równe  $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Jednak, ze względu na brak odpowiednich procedur analitycznych, nie wydaje się możliwe wprowadzenie w najbliższym czasie tak niskiego stężenia dopuszczalnego. Oprócz NDMA, której dzisiaj poświęca się najwięcej uwagi, w wodach wodociągowych wykryto także inne nitrozoaminy, takie jak N-nitrozopiperidyna, N-nitrozopirrolidyna i N-nitrozodifenylamina [24]. Wykazano, iż stężenia tych nitrozoamin zwiększają się w sieci wodociągowej wraz z odległością od stacji oczyszczania wody. W innej pracy oznaczono także N-nitrozomorfolinę [25]. Zanim jednak nitrozoaminy zostaną uznane za powszechnie występujące zanieczyszczenie wody wodociągowej, a więc wymagające określenia dopuszczalnego stężenia maksymalnego, należy zbadać, jakie warunki sprzyjają powstawaniu tych związków oraz jakie są możliwości ich usuwania lub zapobiegania ich powstawaniu. Konieczne jest także opracowanie w miarę prostych i wiarygodnych metod analitycznych,

które zapewnią kontrolę NDMA w wodzie dostarczanej konsumentom.

### Właściwości dimetylonitrozoaminy

NDMA to najprostsza nitrozodialkiloamina o masie cząsteczkowej  $74,08 \text{ g}/\text{mol}$ . Jest oleistą, palną, żółtawą cieczą, łatwo rozpuszczalną w wodzie (rozpuszczalność wynosi ok.  $4 \text{ g}/\text{m}^3$ ). NDMA jest związkiem polarnym o bardzo niskim współczynniku podziału oktanol/woda ( $\log K_{ow} = -0,51$ ) oraz niskiej stałej Henry'ego ( $2,63 \cdot 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ). Te właściwości sprawiają, że NDMA nie może być skutecznie usuwana ani przez napowietrzanie (mała wartość stałej Henry'ego), ani przez adsorpcję czy koagulację, ani metodami membranowymi (mały ciężar cząsteczkowy). NDMA silnie absorbuje światło UV w zakresie  $225+250 \text{ nm}$ , z maksimum przy  $228 \text{ nm}$ . Molowy współczynnik absorpcji ( $\epsilon$ ) przy tej długości fali wynosi  $7380 \text{ l}/\text{M} \cdot \text{cm}$  [15]. Tę właściwość NDMA wykorzystuje się do jej bezpośredniej fotolizy. Polarność NDMA sprawia, iż nie jest ona bioakumulowana, ale też jest słabo biodegradowalna. Dobra rozpuszczalność w wodzie, a jednocześnie słaba zdolność do adsorpcji, ułatwia migrację NDMA do wód podziemnych [42].

### Występowanie NDMA w wodzie

Problem nitrozodimetyloaminy znany jest już od lat 60. ubiegłego wieku. Występowanie tego związku, w szczególności w piwie, mięsie konserwowanym azotynami, dymie tytoniowym i produktach gumowych, jest znane i szeroko opisane w literaturze naukowej [15]. Podobnie znany jest problem obecności NDMA w powietrzu [15]. Także na obecność NDMA w wodzie wodociągowej wskazano w pojedynczych pracach. Już w 1980 r. Kimoto i in. [11] donosili, że żywice anionowymienne dezynfekowane chlorem mogą być źródłem nitrozodimetyloaminy. Kationity także mogą powodować wzrost stężenia NDMA w wodzie, nawet bez obecności chloru [12]. Wykazano także, że zastosowanie kationowych flokulantów organicznych, po których stosowano chloraminowanie także prowadziło do powstania pewnych ilości NDMA, przekraczających jednak tymczasowo ustanowione bezpieczne stężenie [16]. Jednak najistotniejszym impulsem powodującym poważne badania nad zanieczyszczeniem wody wodociągowej nitrozoaminami było zanieczyszczenie wód podziemnych w Kalifornii wysokimi stężeniami NDMA. Winą za to obarczono paliwa raketowe zawierające niesymetryczną dimetylohydrazynę ( $\text{N-NH}_2(\text{CH}_3)_2$  – UDMH), której NDMA jest znanym zanieczyszczeniem. Szczegółowe badania wykazały, że proces dezynfekcji może być także odpowiedzialny za pojawianie się NDMA w ściekach oczyszczonych i wodzie

wodociągowej. Zanieczyszczenie wód podziemnych nitrozodimetyloaminą w Kalifornii doprowadziło do zamknięcia niektórych studni i do zainteresowania naukowców problemem powstawania (ewentualnie usuwania) NDMA w wodzie wodociągowej [13,14]. Ponieważ NDMA charakteryzuje się znaczną aktywnością kancerogenną, to wyznaczone na podstawie tej aktywności tymczasowe dopuszczalne stężenie wynosi kilka  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , co z kolei wymusiło prace na metodami analitycznymi.

### Prekursory NDMA w wodzie wodociągowej

Jest oczywiste, że prekursory NDMA muszą zawierać azot organiczny. Wydawałoby się, że najpoważniejszym prekursorem pozostaje dimetyloamina, ale – jak wykazują najnowsze badania – nie jest to jedyne źródło NDMA w wodzie wodociągowej. Tak więc za prekursory NDMA w wodzie wodociągowej należy uznać:

- dimetyloaminę występującą w wodach naturalnych,
- inne aminy, które pod wpływem utleniaczy powodują powstanie dimetyloaminy, takie jak trimetyloamina, dimetyloaminobenzen, 3-(dimetyloaminometylo)indol, 4-dimetyloaminoantypiryna [19],
- flokulanty kationowe [16],
- substancje organiczne naturalnie obecne w wodzie, a w szczególności niezdefiniowany do dzisiaj rozpuszczony azot organiczny [17,18],
- aniony stosowane do uzdatniania wody, szczególnie mające grupy dimetylo- i trimetyloaminowe [11,12].

Ponieważ substancje organiczne zawierające azot mogą być źródłem NDMA, obecnie obserwuje się w literaturze prace poświęcone ich usuwaniu z wody w procesach oczyszczania [18,20,21]. Większość azotu organicznego zawartego w substancjach organicznych pochodzi z oczyszczalni ścieków (azot wbudowuje się w substancje organiczne w procesach nityfikacji/denitryfikacji) [10], i to te substancje organiczne niosą ze sobą istotną część prekursorów NDMA. Prekursory NDMA są bardzo stabilne w wodach powierzchniowych, w odróżnieniu od NDMA, która łatwo ulega degradacji w procesach fotochemicznych [22].

### Powstawanie NDMA podczas dezynfekcji wody

Bardzo poważna część badań naukowych dotycząca NDMA poświęcona była w ostatnich latach mechanizmowi tworzenia tego związku. Dogłębne poznanie mechanizmu daje bowiem przesłanki do skutecznej kontroli powstawania tego niepożądanego produktu ubocznego dezynfekcji. Po wszechnie znana reakcja nitrozowania to reakcja zachodząca między aminą drugorzędową a kwasem azotawym. Nitrozowanie zachodzi przede wszystkim w kwasowym zakresie pH, ponieważ w tej reakcji udział bierze niezdsocjowana cząsteczka kwasu azotawego i sprotonowana amina. Jednak obserwowane reakcje tworzenia NDMA, szczególnie podczas chloraminowania wody, wykazują maksimum wydajności w okolicach pH obojętne [15]. Katalizowane reakcje nitrozowania znane są od dawna. Keefer i Roller [27] opisali nitrozowanie katalizowane formaldehydem, a Weerasooriya i Dissanayake [28] – kwasami fulwowymi. Według teoretycznej pracy Lv i in. [38] reakcję bezpośredniego nitrozowania dimetyloaminy katalizować może także dwutlenek węgla.

W latach 80. ubiegłego wieku opisano przypadek powstania NDMA podczas dezynfekcji ścieków zawierających UDMH podchlorynem sodu [15]. UDMH może także ulegać utlenieniu do NDMA pod wpływem wielu utleniaczy, takich jak jon miedziowy,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub  $\text{O}_2$  [15]. Jak z tego wynika, wtedy gdy powstaje UDMH może ona stosunkowo łatwo ulegać przemianom do NDMA, nawet pod wpływem słabych utleniaczy.

W 2002 r. Mitch i Sedlak [29] i równolegle Choi i Valentine [26,30,31] zaproponowali mechanizm powstawania NDMA podczas chloraminowania poprzez powstawanie UDMH z dimetyloaminy i chloraminą. Szybkość tworzenia NDMA w takiej reakcji rośnie wraz ze wzrostem pH, przy czym tworzenie NDMA przy  $\text{pH}=8,5$  może być 2÷5-krotnie szybsze niż przy  $\text{pH}=6,5$  [32]. Ponieważ jednak powstawanie UDMH jest reakcją bardzo wolną, to również tworzenie NDMA mierzone jest czasem liczoną w dobach. Zaproponowany mechanizm tworzenia NDMA został wkrótce zrewidowany przez tę samą grupę autorów [33]. Wykazano, że utlenianie UDMH zależy od zawartości tlenu w wodzie, a stężenia niższe od 0,3 mM (tj.  $<10 \text{ g}/\text{m}^3$ ) powodują zmniejszenie wydajności reakcji. Słabością tej propozycji jest założenie wbudowania  $\text{O}_2$  w wiązanie N–Cl, co nie znalazło potwierdzenia w literaturze [33]. Ta sama praca wskazywała na istotną rolę dichloroaminy, której powstawanie skutkuje wzrostem wydajności tworzenia NDMA. Podobny wpływ dichloroaminy na wzrost wydajności reakcji tworzenia NDMA podczas chlorowania ścieków oczyszczonych opisano w pracy [37]. Uogólniając te doniesienia należałoby więc unikać takich warunków chlorowania, które sprzyjają tworzeniu dichloroaminy. Z kolei Choi i Valentine [34] zbadali także reakcję bezpośredniego nitrozowania, stwierdzając, że możliwe jest także tworzenie NDMA poprzez reakcję DMA z azotynami w obecności HOCl poprzez tworzenie wysoce reaktywnego tetratlenku diazotu ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Reakcja ta przebiega w obojętnym pH. Wykazano, że reakcja ta zależy od ilości azotynów w wodzie, ale jej maksymalna wydajność nie przekraczała 0,2% w stosunku do aminy. Konkludując autorzy piszą, że chlorowanie wody w obecności DMA i azotynów prowadziło do powstania mierzalnych ilości NDMA poprzez reakcję bezpośredniego nitrozowania. W warunkach rzeczywistych, gdy nie stwierdzono DMA, a dodano azotyny, zidentyfikowano niewielkie ilości NDMA po chlorowaniu, natomiast chloraminowanie tej samej wody prowadziło do powstania NDMA w ilości  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$  [34].

Modelowanie reakcji tworzenia NDMA podczas chloraminowania wody zawierającej różne ilości substancji organicznych pochodzenia naturalnego (Natural Organic Matter – NOM) wykazało, że głównymi czynnikami sprzyjającymi ograniczeniu powstawania nitrozoaminy są większa wartość pH i większa zawartość  $\text{NH}_3$ . Większa zawartość substancji organicznych sprzyja powstawaniu większych ilości NDMA [17]. Ponieważ chloraminowanie stanowi najistotniejszą przyczynę powstawania NDMA podczas oczyszczania wody, można się także spodziewać, że zakłady wodociągowe wykorzystujące chlorowanie do punktu przełamania będą narażone na powstawanie nitrozoaminy w wodzie. Właśnie w takim układzie, w którym do wody zawierającej jony amonowe dodawany jest chlor, powstają stosunkowo największe ilości NDMA [43]. Do podobnych wniosków doszli także Schreiber i Mitch [37], postulując prowadzenie chloraminowania w taki sposób, aby najpierw wprowadzać chlor do wody, a dopiero potem amoniak. Istotną rolę w ograniczaniu tworzenia NDMA pełni jednak pH, przy czym im mniejsza jest wartość pH, tym

więcej powstaje dichloroamina, która sprzyja powstawaniu NDMA. Przy  $\text{pH}=6,9$  obecność dichloroaminy może zwiększyć powstawanie NDMA nawet o rząd wielkości, w porównaniu z sytuacją, w której obecna jest tylko monochloroamina. Należy więc tak prowadzić procesy chloraminowania lub chlorowania do punktu przelamania, aby unikać powstawania dichloroaminy [37].

W niedawnych badaniach własnych [35] wykazano, iż DMA pod wpływem utleniania dwutlenkiem chloru także tworzy NDMA. Mechanizm tej reakcji musiał być inny, niż zaproponowany przez Mitcha i Sedlaka [29]. Ponieważ inne utleniacze podobnie reagują z dimetyloaminą, zanalizowano mieszaninę poreakcyjną wykrywając w niej azotany, azotyny i formaldehyd [36]. Dochodziło więc do utlenienia części dimetyloaminy powodującego rozpad związku. Założono więc, że NDMA powstaje zgodnie z mechanizmem opisanym wcześniej przez Keefera i Rollera [27] poprzez bezpośrednią reakcję nitrozowania katalizowaną przez formaldehyd. Jednak próba potwierdzenia tego mechanizmu tworzenia NDMA z dostarczonych substratów nie powiodła się. Lee i in. [44] badali, jak ozon i dwutlenek chloru wpływają na prekursorzy NDMA. Aminy mogące potencjalnie tworzyć nitrozodimetyloaminę poddawali utlenianiu ozonem lub dwutlenkiem chloru, a następnie badali zdolność takich produktów utleniania do tworzenia NDMA podczas chloraminowania. Dawki, jakie zastosowali, były znacznie wyższe niż w przypadku badań własnych, poza tym eksperymenty zostały przeprowadzone przy obojętnym  $\text{pH}$ . Rezultaty wskazywały na zdecydowane zmniejszenie potencjału tworzenia NDMA pod wpływem ozonu, natomiast dwutlenek chloru w znacznie mniejszym stopniu ograniczył zdolność badanych amin do tworzenia nitrozoaminy [44]. W eksperymentach tych nie badano, czy po reakcji utleniania tworzy się NDMA. Należy jednak pamiętać, że DMA stanowi tylko jeden – i to nie najważniejszy – prekursor NDMA, ponieważ wydajność reakcji tworzenia NDMA z DMA jest niewielka i ocenia się ją tylko na ok. 0,5% [15,18,20]. Przegląd literatury dotyczącej mechanizmów tworzenia NDMA pozwala na stwierdzenie, że chloraminowanie jest niewątpliwie przyczyną powstawania mierzalnych ilości NDMA. Tworzenie nitrozoaminy zachodzi najprawdopodobniej poprzez tworzenie UDMH, ale już sposób utleniania UDMH budzi kontrowersje. Inne mechanizmy, takie jak bezpośrednie nitrozowanie czy katalizowane nitrozowanie, mogą prawdopodobnie prowadzić do powstawania NDMA, ale ich znaczenie w procesach oczyszczania wody nie jest jeszcze jasne.

Dezynfekcyjne chloraminowanie oczyszczonych ścieków prowadzi do powstawania bardzo znacznych stężeń NDMA, sięgających kilku  $\text{mg/m}^3$  [20]. Chlorowanie typowych ścieków oczyszczonych biologicznie prowadzi zwykle do powstania NDMA w ilości  $20+100 \mu\text{g/m}^3$  [15], chociaż niektóre ścieki przemysłowe mogą w istotny sposób powodować zwiększenie stężenia nitrozoaminy. W przypadku ścieków zwraca się szczególną uwagę na konieczność skutecznego prowadzenia procesu nitryfikacji, ponieważ decydujące znaczenie w tworzeniu NDMA podczas chlorowania mają nieusunięte jony amonowe.

### Usuwanie NDMA z wody

Nitrozodimetyloamina jest substancją bardzo trudno usuwalną z wody, ponieważ dzięki swojej polarności i małej masie cząsteczkowej jest dobrze rozpuszczalna w wodzie.

Zdecydowanie największe ilości NDMA powstają podczas dezynfekcyjnego chloraminowania wody, co z kolei niemal uniemożliwia prowadzenie procesów usuwania tego ubocznego produktu dezynfekcji. Ozonowanie wody okazuje się nieskuteczne w usuwaniu NDMA. Stała szybkości reakcji NDMA z ozonem jest bardzo mała i wg Hoigné i Badera [40] wynosi  $10 \text{ l/M}\cdot\text{s}$ , a wg nowszej pracy von Guntna i in. [19] – tylko  $0,05 \text{ l/M}\cdot\text{s}$ . Reakcje wolnorodnikowe są znacznie szybsze ( $4,3 \cdot 10^8 + 4,5 \cdot 10^8 \text{ l/M}\cdot\text{s}$ ) [19,41], ale prowadzą do oderwania atomu wodoru z cząsteczki NDMA. Podkreśla się jednak, że NDMA może się regenerować poprzez reakcje takiego rodnika z substancjami organicznymi naturalnie obecnymi w wodzie [19]. Ten wniosek potwierdzają też obserwacje własne, wskazujące na istotny wzrost tworzenia NDMA pod wpływem ozonu przy dużym  $\text{pH}$  [36]. Jedynie proces pogłębionego utleniania (Peroxon –  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) był w stanie usunąć ok. 50% nitrozoaminy [19].

Wody podziemne zanieczyszczone NDMA proponuje się oczyszczać poprzez katalityczną redukcję wodorem na żelazie ( $\text{Fe}^0$ ) lub żelazie dotowanym niklem [39]. W zasadzie jedyną metodą skutecznie usuwającą NDMA z wody jest proces destrukcji związku promieniowaniem nadfioletowym. Najlepiej dostosowanym do usuwania NDMA z wody jest pulsacyjna lampa ksenonowa UV, dająca światło o widmie ciągłym w zakresie  $185+1000 \text{ nm}$  z maksimum emisji przy ok.  $230 \text{ nm}$  [43]. Takie bowiem światło pokrywa się najlepiej z widmem absorpcji NDMA w zakresie UV. Czynnikiem przeszkadzającym mogą okazać się azotany, które absorbują światło UV w bardzo podobnych zakresach co NDMA. Badania przeprowadzone przez Lianga i in. [43] wykazały, że bezpośrednia fotoliza pulsacyjna jest bardzo skutecznym narzędziem pozwalającym usunąć ponad 95% NDMA, a niewielki dodatek nadtlenu wodoru wspomaga usuwanie nitrozoaminy. Duża zawartość substancji organicznych i obecność azotanów w wodzie mogą ograniczyć skuteczność usuwania NDMA [43]. Produktami fotolizy NDMA są aminy (metylo- i dimetyloamina), azotyny oraz w mniejszym stopniu – azotany, formaldehyd i kwas mrówkowy [45]. W pracy [47] wykazano, że tlen rozpuszczony znacznie ułatwia fotolizę NDMA. Badano także fotokatalityczny rozkład NDMA na dwutlenku tytanu [46].

### Występowanie i przemiany NDMA w ściekach

Ścieki nieoczyszczone są bardzo bogate w prekursorzy NDMA – przede wszystkim aminy, tak dwu- jak i trzyczłonowe. Prekursorzy NDMA są skutecznie usuwane (śr. ok. 60%) w biologicznych oczyszczalniach ścieków [15]. Wykazano także, że znaczna część prekursorów NDMA związana jest z zawiesinami obecnymi w ściekach po oczyszczaniu metodą osadu czynnego. Mitch i Sedlak [48] pokazali, że prekursorzy NDMA znajdują się we wszystkich przedziałach ciężarów cząsteczkowych substancji występujących w takich ściekach. Dimetyloamina i inne aminy są stosunkowo łatwo biodegradowalne i są w dużym stopniu usuwane ze ścieków w oczyszczalniach biologicznych. Mimo to ścieki zachowują duży potencjał tworzenia NDMA nie tylko pod wpływem chloraminowania, ale także pod wpływem chlorowania oczyszczonych ścieków. Wszędzie tam, gdzie oczyszczone ścieki poddawane są chlorowaniu, konieczne jest zwrócenie uwagi na przebieg nitryfikacji, gdyż skuteczne usunięcie jonów amonowych w istotny sposób zmniejsza niebezpieczeństwo tworzenia NDMA. Oczyszczalnie ścieków winny też rozważyć zmianę

flokulantów poliakrylamidowych zawierających DMA na inne, które nie zawierają grup dimetyloaminowych. Najbardziej skuteczną metodą usuwania prekursorów NDMA okazuje się odwrócona osmoza [48]. Wprowadzanie ścieków zawierających NDMA do środowiska może stanowić zagrożenie wód podziemnych. Wykazano, że NDMA jest słabo biodegradowalna, nie adsorbuje się na składnikach gleby i w niewielkim stopniu przyswajana jest przez rośliny [49]. Zachodzi więc obawa, że oczyszczone ścieki stosowane do nawadniania, a będące źródłem NDMA, mogą zanieczyszczać wody podziemne. Eksperymenty polowe jednak wykazują, że mimo tych niekorzystnych właściwości, NDMA w środowisku jest bardzo szybko usuwana, a głównym mechanizmem odpowiedzialnym za ten korzystny efekt jest parowanie [50,51]. Ponieważ jednak eksperymenty przeprowadzono w Kalifornii, to należy sądzić, iż w destrukcji NDMA ma swój udział bezpośrednia fotoliza światłem słonecznym.

### Analityka nitrozoamin

Zainteresowanie analityką nitrozoamin (a w szczególności NDMA) datuje się od lat 60. XX w., kiedy to stwierdzono ich obecność w produktach spożywczych. Szereg procedur proponowanych analiz prowadzono poprzez destrukcję nitrozodimetyloaminy i derywatyzację powstałej dimetyloaminy. Przykładem takiej analizy może być praca [53], w której do derywatywacji DMA wykorzystuje się chlorek 5-dimetyloamino-1-naftalenosulfonowy. Derywatywacja daje produkt wykazujący fluorescencję, którą wykorzystuje się do detekcji w HPLC. Metody prowadzące do destrukcji NDMA nie mogą być wykorzystane w analizie wody, ponieważ DMA występuje w wodach powierzchniowych w ilości kilku  $\text{mg}/\text{m}^3$  i istnieje także prawdopodobieństwo, iż może wystąpić w wodzie czystej. Stężenia DMA w wodach powierzchniowych są więc o ok. 3 rzędy wielkości wyższe niż stężenia ewentualnie powstającej NDMA. Ze względu na dużą szkodliwość NDMA można się spodziewać, iż ewentualne dopuszczalne stężenie tego związku w wodzie wodociągowej będzie rzędu pojedynczych  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . To oczywiście nakłada obowiązek opracowania metod analitycznych, których poziom detekcji byłby rzędu setek  $\text{ng}/\text{m}^3$  ( $\text{pg}/\text{dm}^3$ ). Trudność analizy NDMA przy tych stężeniach wynika z polarnego charakteru nitrozodimetyloaminy, jej dobrej rozpuszczalności w wodzie i stosunkowo niskiej masy cząsteczkowej. Te właściwości powodują, iż NDMA słabo się ekstrahuje do rozpuszczalników organicznych, jak i słabo się adsorbuje na niepolarnych powierzchniach sorbentów (solid phase extraction). Inne kłopoty związane z analityką NDMA wynikają z trudności w przygotowaniu tzw. ślepej próbki – w kilku pracach podkreśla się, że wody destylowane lub zdejonizowane mogą zawierać NDMA nawet w ilości kilku  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [15].

Dzisiejsze metody analityczne pozwalają na oznaczenie NDMA w ilości ok.  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Już w 1994 r. opisano metodę oznaczania NDMA w wodzie na tym poziomie wykorzystującą ekstrakcję ciecz–ciecz, metodę rozcieńczenia izotopowego i oznaczanie za pomocą GC/HRMS [52]. Wysokorozdzielcza spektrometria mas, wykorzystywana tu do identyfikacji i oznaczania NDMA powodowała, iż metoda ta nie nadawała się do rutynowej analizy. Współcześnie raczej rezygnuje się z ekstrakcji ciecz–ciecz jako metody zateżenia NDMA, ze względu na jej niewielką skuteczność, choć można ją poprawić wykorzystując efekt wysalania [15] lub ewentualnie

stosując ciągłą ekstrakcję [20]. Obecnie powszechnie do zateżenia NDMA wykorzystuje się ekstrakcję na adsorbentach węglowych. Takie zateżenie może prowadzić do wysokich odzysków, nawet 98+100%. Inne adsorbenty, typu  $\text{C}_{18}$  i polimeryczne, nie nadają się do zateżenia NDMA i innych nitrozoamin [54]. Procedury izolacji i zateżenia kilku nitrozoamin wykrywanych w wodach opisano bardzo szczegółowo w pracy Chenga i in. [23]. Rozdział i oznaczanie nitrozoamin prowadzi się niemal wyłącznie metodą kapilarnej chromatografii gazowej. Do detekcji wykorzystuje się spektrometrię mas. Jednakże, ze względu na stosunkowo małą masę cząsteczkową NDMA, jonizacja elektronowa i niskorozdzielczy spektrometr mas nie są wystarczające do identyfikacji i ilościowego oznaczenia tego związku. Do detekcji NDMA proponuje się więc wykorzystanie jonizacji chemicznej, np. amoniakiem. Wtedy identyfikację i ocenę ilościową wykonuje się na podstawie jonu  $[\text{M}+\text{NH}_4^+]$ , natomiast jonem potwierdzającym jest zwykle jon  $[\text{M}+\text{H}^+]$  [25,54]. Wadą tego rozwiązania jest stosunkowo mała intensywność jonu  $[\text{M}+\text{H}^+]$ , która w przypadku NDMA sięga zaledwie 23% jonu  $[\text{M}+\text{NH}_4^+]$ . Inne proponowane rozwiązanie to układ MS/MS, który zapewnia detekcję subnanogramowych stężeń NDMA (zakładając ok. 1000-krotne zateżenie analizowanej aminy podczas procedury SPE) [54].

### Podsumowanie

Współczesna literatura dostarcza bardzo przekonujących dowodów na obecność nitrozodimetyloaminy w wodzie wodociągowej, którą dezynfekowano metodą chloraminowania. Oprócz NDMA w wodzie wykrywa się także inne nitrozoaminy. Okazuje się więc, że chloraminowanie wody, które miało zapobiegać powstawaniu nadmiernych ilości innych ubocznych produktów dezynfekcji (takich jak trihalometany, kwasy halogenooctowe) staje się przyczyną powstawania innego, bardzo niebezpiecznego produktu ubocznego. Reakcja tworzenia NDMA jest reakcją bardzo wolną, w związku z czym powszechnie obserwuje się wzrost stężenia NDMA w wodzie wraz ze wzrostem czasu jej przetrzymania w sieci wodociągowej [24]. W oczyszczaniu wody wskazuje się także na inne procesy, które mogą stanowić potencjalne źródło prekursorów NDMA, takie jak wymiana jonowa (szczególnie aniony), stosowanie niektórych flokulantów opartych o polimery amidoakrylowe oraz chlorowanie do punktu przełamania wykorzystywane przez niektóre wodociągi do usuwania azotu amonowego. Badania własne wykazały także, że utleniacze mogą powodować powstawanie nitrozoaminy z amin drugorzędowych. Jednakże rola tej drogi tworzenia NDMA w oczyszczaniu wody wymaga współobecności amin i utleniacza, przy czym wydajność tych reakcji jest niewielka. Chlorowanie wody także powoduje powstawanie NDMA, lecz istotne ilości NDMA powstają tylko w przypadku chlorowania ścieków. W środowisku naturalnym NDMA ulega dość szybko degradacji fotochemicznej albo parowaniu. Ocenia się więc, że powstające w ten sposób nitrozoaminy nie prowadzą do zanieczyszczenia wód podziemnych.

Prekursorami nitrozoamin są aminy drugo- i trzeciorzędowe, lecz należy podkreślić, że istotną rolę spełniają też inne, niezidentyfikowane dzisiaj, źródła azotu organicznego. Ponieważ inne produkty uboczne dezynfekcji zawierające azot okazują się być także stosunkowo niebezpieczne dla organizmów żywych, należy oczekiwać większego zainteresowania

azotem organicznym w najbliższych latach. Jest także prawdopodobne, iż nitrozodimetyloamina zostanie uznana przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) za powszechnie występujące zagrożenie dla zdrowia i wprowadzona do rejestru ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji, których zawartość w wodzie jest ściśle kontrolowana.

## LITERATURA

1. Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control [Eds. R.A. MINEAR & G.L. AMY]. CRC Press Inc., Boca Raton 1996.
2. Y.F. XIE: Disinfection Byproducts in Drinking Water. Formation, Analysis and Control. Lewis Publ., Boca Raton 2004.
3. J. DOJLIDO [red.]: Uboczne produkty dezynfekcji wody. PZITS, Wyższa Szkoła Ekologii i Zarządzania, Warszawa 2002.
4. S.D. RICHARDSON: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Tr. Anal. Chem.*, 2003, 22(10), p. 666.
5. S.D. RICHARDSON, J.E. SIMMONS, G. RICE: Disinfection byproducts: The next generation. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(9), 198A.
6. H. WEINBERG: Disinfection byproducts in drinking water: The analytical challenge. *Anal. Chem.*, 1999, 71, 801A.
7. E.T. URBANSKY, M.L. MAGNUSON: Analyzing drinking water for disinfection byproducts. *Anal. Chem.*, 2002, 74(9), 260A.
8. J. NAWROCKI: Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 3–12.
9. M.G. MUELLNER, E.D. WAGNER, K.N. MC CALLA, S.D. RICHARDSON, YIN-TAK WOO, M.J. PLEWA: Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic? *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, pp. 645–651.
10. E. PEHLIVANOGLU-MANTAS, D.L. SEDLAK: Wastewater-derived dissolved organic nitrogen: Analytical methods, characterization and effects – a review. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 2006, 36, pp. 261–285.
11. W. IKIMOTO, C.J. DOOLEY, J. CARRE, W. FIDDLER: Role of strong ion exchange resins in nitrosamine formation in water. *Water Res.*, 1980, 14, pp. 869–876.
12. I. NAJM, R.R. TRUSSELL: NDMA formation in water and wastewater. *J. Am. Water Works Assoc.*, 2001, 93(2), pp. 92–99.
13. [www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/ndma/studies/default.htm](http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/ndma/studies/default.htm).
14. [www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/ndma/history/default.htm](http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/ndma/history/default.htm).
15. W.A. MITCH, J.O. SHARP, R.R. TRUSSELL, R.L. VALENTINE, L. ALVAREZ-COHEN, D.L. SEDLAK: N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review. *Env. Eng. Sci.*, 2003, 20(5), p. 389.
16. A. WILCZAK, A. ASSADI-RAD, H.H. LAI, L.L. HOOVER, J.F. SMITH, R. BERGER, F. RODIGARI, J.W. BELAND, L.J. LAZZELLE, E.G. KINCANNON, H. BAKER, C.T. HEANY: Formation of NDMA in chloraminated water coagulated with DAMAC cationic polymer. *J. Am. Water Works Assoc.*, 2003, 95(9), pp. 94–106.
17. Z. CHEN, R.L. VALENTINE: Modeling the formation of N-nitrosodimethylamine from the reaction of natural organic matter (NOM) with monochloramine. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, pp. 7290–7297.
18. A.C. GERECKE, D.L. SEDLAK: Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, pp. 1331–1336.
19. C. LEE, J. YOON, U. VON GUNTEN: Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. *Water Res.*, 2007, 41, pp. 581–590.
20. W.A. MITCH, A.C. GERECKE, D.L. SEDLAK: A N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Water Res.*, 2003, 37, pp. 3733–3741.
21. W. LEE, P. WASTERHOFF: Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. *Water Res.*, 2006, 40, pp. 3767–3774.
22. E. PEHLIVANOGLU-MANTAS, D.L. SEDLAK: The fate of wastewater derived NDMA precursors in the aquatic environment. *Water Res.*, 2006, 40, pp. 1287–1293.
23. R.C. CHENG, C.J. HWANG, C. ANDREWS-TATE, G. YINGBO, S. CARR, I.H. SUFFET: Alternative methods for the analysis of NDMA and other nitrosamines in water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 2006, 98 (12), pp. 82–96.
24. Y.-Y. ZHAO, J. BOYD, S.E. HRUDEY, X.-F. LI: Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40 (24), pp. 7636–7641.
25. J.W.A. CHARROIS, M.W. AREND, K.L. FROESE, S.E. HRUDEY: Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (18), pp. 4835–4841.
26. J.H. CHOI, S.E. DUIRK, R.L. VALENTINE: Mechanistic studies of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation in chlorinated drinking water. *J. Env. Monit.*, 2002, 4, pp. 249–252.
27. L.K. KEEFER, P.P. ROLLER: N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium. *Science*, 1973, 181, pp. 1245–1247.
28. S.V.R. WEERASOORIYA, C.B. DISSANAYAKE: The enhanced formation of N-nitrosamines in fulvic acid mediated environment. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1989, 25, pp. 57–62.
29. W.A. MITCH, D.L. SEDLAK: Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(4), pp. 588–595.
30. J.H. CHOI, R.L. VALENTINE: Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by reaction of monochloramine in a model water: A new disinfection by-product. *Water Res.*, 2002, 36(4), pp. 817–824.
31. J.H. CHOI, R.L. VALENTINE: A kinetic model of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water chlorination/chloramination. *Water Sci. Technol.*, 2002, 46(3), pp. 65–71.
32. B. NICHOLSON: NDMA – an emerging issue for the water industry. *Water*, 2006, 33(6), pp. 46–51.
33. I.M. SCHREIBER, W.A. MITCH: Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, pp. 6007–6014.
34. J.H. CHOI, R.L. VALENTINE: N-nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(21), pp. 4871–4876.
35. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. *Desalination*, 2005, 176(1–3), pp. 37–45.
36. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of aqueous solutions of dimethylamine. *Water Res.* (submitted 2007).
37. I.M. SCHREIBER, W.A. MITCH: Influence of the order of reagent addition on NDMA formation during chloramination. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(10), pp. 3811–3818.

38. C.L. LV, Y. D.LIU, R. ZHONG, Y. WANG: Theoretical studies on formation of N-nitrosodimethylamine. *J. Mol. Struct. Thechem.*, 2007, 802, pp. 1–6.
39. M.G. DAVIE, M. REINHARD, J.R. SHAPLEY: Metal-catalysed reduction of N-bitrosodimethylamine with hydrogen in water. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40(10), pp. 7329–7335.
40. J. HOIGNÉ, H. BADER: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II. Dissociating organic compounds. *Water Res.*, 1983, 17, pp. 185–194.
41. S.P. MEZYK, W.J. COOPER, K.P. MADDEN, D.M. BARTELS: Free radical destruction of N-nitrosodimethylamine in water. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(11), pp. 3161–3167.
42. S. LIANG, J.H. MIN, M.K. DAVIS, J.F. GREEN, D.S. REMER: Use of pulsed-UV processes to destroy NDMA. *J. Am. Water Works Assoc.*, 2003, 95(9), pp. 121–131.
43. J.W.A. CHARROIS, S.E. HRUDEY: Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations. *Water Res.*, 2007, 41(3), pp. 674–682.
44. C. LEE, C. SCHMIDT, J. YOON, U. VON GUNTEN: Oxidation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide: Kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(6), pp. 2056–2063.
45. C. LEE, W. CHOI, Y. G.KIM, J. YOON: UV photolytic mechanism of N-nitrosodimethylamine in water: Dual pathways to methylamine versus dimethylamine. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(7), pp. 2101–2106.
46. C. LEE, W. CHOI, J. YOON: Photocatalytic degradation of N-nitrosodimethylamine: Mechanism, product distribution, and TiO<sub>2</sub> surface modification. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(17), pp. 6800–6807.
47. C. LEE, W. CHOI, J. YOON: UV photolytic mechanism of N-nitrosodimethylamine in water: Roles of dissolved oxygen and solution pH. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(24), pp. 9702–9709.
48. W. A.MITCH, D.L. SEDLAK: Characterization and fate of N-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(5), pp. 1445–1454.
49. W.C. YANG, J. GAN, W.P. LIU, R. GREEN: Degradation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in landscape soils. *J. Environ. Qual.*, 2005, 34, pp. 336–341.
50. J. GAN, S. BONDARENKO, F. ERNST, W. YANG, S.B. RIES, D.L. SEDLAK: Leaching of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in turfgrass soils during wastewater irrigation. *J. Env. Quality*, 2006, 35(1), pp. 277–284.
51. M. ARIENZO, J. GAN, F. ERNST, S. QIN, S. BONDARENKO, D.L. SEDLAK: Loss pathways of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in turfgrass soils. *J. Environ. Quality*, 2006, 35(1), pp. 285–292.
52. V.Y. TAGUCHI, S.W.D. JENKINS, D.T. WANG, J.-P.F. PALMENTIER, E.J. REINER: Determination of N-nitrosodimethylamine by isotope dilution, high-resolution mass spectrometry. *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 1994, 39(3), pp. 87–93.
53. N.V. KOMAROVA, A.A. VELIKANOV: Determination of volatile N-nitrosamines in food by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Anal. Chem.*, 2001, 56(4), pp. 359–363.
54. J.W. MUNCH, M.V. BASSETT: Method development for the analysis of N-nitrosodimethylamine and other N-nitrosamines in drinking water at low nanogram/liter concentrations using solid-phase extraction and gas chromatography with chemical ionization tandem mass spectrometry. *J. AOAC International*, 2006, 89(2), pp. 486–497.

**Nawrocki, J. Nitrosamines – Troublesome By-products of Water Disinfection. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 3, pp. 13–18.**

**Abstract:** Owing to their undesired toxicological, mutagenic and/or carcinogenic properties, nitrogen-containing water disinfection by-products have recently become a matter of growing concern. This paper provides not only a review of recent knowledge about the mechanisms underlying the formation of nitrosamines (specifically nitrosodimethylamine, NDMA) in tap water and wastewaters, but also an account of the methods that are in use for their analysis. Since nitrosamines are classified as carcinogenic species, any report on relevant issues is examined

with great interest by both scientists and potable water producers. The paper specifies the controversies about the mechanisms governing the formation of NDMA, a species occurring primarily in water that has been made subject to chloramination. Consideration is also given to other oxidation processes regarded as potential contributors to the formation of nitrosamines. In addition, the paper summarizes the latest views and opinions regarding the removal of, and the analytical methods for, the nitrosamines formed.

**Keywords:** Nitrogen compounds, nitrosamines, NDMA, disinfection by-products, water treatment.