

Przemysław Andrzejewski, Barbara Kasprzyk-Hordern, Henryk Jeleń, Jacek Nawrocki

N-nitrozodimetyloamina (NDMA) jako produkt ozonowania wodnych roztworów dimetyloaminy (DMA)

Nitrozoaminy, w tym głównie N-nitrozodimetyloamina (NDMA), N-nitrozometyloetyloamina (NMEA) i N-nitrozodietyleoamina (NDEA), są związkami silnie mutagennymi i podejrzanymi o kancerogenne oddziaływanie na organizm człowieka. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) sklasyfikowała te związki do grupy B2, czyli prawdopodobnie kancerogennych dla człowieka. U.S. EPA określiła również dopuszczalną zawartość tych związków w wodzie (skojarzoną z poziomem ryzyka 10^{-5}), odpowiednio w ilości $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (NDMA), $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (NMEA) i $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (NDEA) [1].

Mechanizm powstawania N-nitrozodimetyloaminy był początkowo kojarzony z reakcją amin drugorzędowych z azotynami. Aminy trzeciorzędowe nie reagują z azotynami, a w przypadku amin pierwszorzędowych reakcja biegnie dalej i prowadzi do powstania amoniaku. Tak więc tylko reakcja drugorzędowej aminy prowadzi do powstania odpowiedniej nitrozoaminy [2].

NDMA w wodzie do picia pierwszy raz zidentyfikowano w 1980 r. i 1990 r. w Ontario w Kanadzie. Możliwym źródłem NDMA mogą być zarówno zanieczyszczenia typu antropogenicznego, jak paliwo rakietowe, plastyfikatory, polimery, baterie i inne źródła przemysłowe [3], jak i mikrobiologiczna przemiana N-prekursorów lub częściowe utlenienie hydrazyny [4]. W 2002 r. Choi i Valentine [5] oraz niezależnie Mitch i Sedlak [6] wykazali, że N-nitrozodimetyloamina tworzy się podczas chloraminowania wód lub ścieków zawierających dimetyloaminę. Mechanizm tej reakcji zaproponowany w pracach [5,6] został następnie zmodyfikowany przez Schreiber i Mitch [8]. Zakłada on utworzenie niesymetrycznej dimetylohydrazyny (UDMH) [5,6] bądź niesymetrycznej chlorodimetylohydrazyny (UCDMH) [8] w reakcji chloroaminowania (monochloroaminą [5,6] lub dichloroaminą [8]) wodnych roztworów DMA. Związki te, tj. dimetylohydrazyna [5,6] lub chlorodimetylohydrazyna [8], ulegają następnie utlenieniu z wytworzeniem NDMA. W przypadku utleniania chlorodimetylohydrazyny wskazuje się na istotną rolę tlenu w tym procesie [8]. Jednakże wiarygodność mechanizmu przedstawionego w tej pracy obniża założenie autorów, że stosowanie słabszego utleniacza (tlenu), jako substratu reakcji redoks, spowoduje powstanie silniejszego utleniacza (HOCl).

Zużycie chloru do tworzenia NDMA ocenia się na poniżej 12% ogólnych strat chloru po tygodniowym czasie reakcji [7]. W badaniach własnych [9] wykazano, że chlorowanie wody zawierającej metyloetylaminę (MEA) lub dietyloaminę (DEA)

w obecności jonów amonowych prowadzi do powstania odpowiednio N-nitrozometyloetyloaminy (NMEA) lub N-nitrozodietyleoaminy (NDEA). W innych publikacjach wykazano, że NDMA może się tworzyć nie tylko na skutek dezynfekcji chlorem, ale również w reakcji DMA z dwutlenkiem chloru [10] i nadtlaniem wodoru [11]. Z uwagi na fakt, że reakcje z obu utleniaczami zachodzą zarówno w obecności jonów amonowych, jak i przy ich braku, mechanizm powstawania NDMA w reakcjach zarówno dwutlenku chloru, jak i nadtlenu wodoru z DMA jest różny od postulowanego w pracach [5,6].

Problem powstawania NDMA podczas reakcji DMA z jonami azotynowymi był badany w pracach [12,13], a także analizowany w oparciu o modele matematyczne [14]. W pracy [12] wykazano, że formaldehyd może katalizować reakcje amin drugorzędowych z azotynami, prowadzącą do powstawania NDMA, nawet w zakresie $\text{pH}=7+11$, jednakże wydajność tej reakcji malała wraz ze wzrostem pH [12]. W pracy [13] zaproponowano konkurencyjny mechanizm powstawania NDMA w reakcji chloru z DMA w obecności jonów amonowych. Zgodnie z zaproponowanym mechanizmem, HOCl reaguje z azotynami obecnymi w wodzie tworząc bardzo reaktywne pośrednie indywiduum chemiczne, tj. tetratlenek diazotu (N_2O_4), będący silnym czynnikiem nitrozującym, który następnie reaguje z dimetyloaminą tworząc NDMA. Stwierdzono jednak, że zaproponowany mechanizm, w przypadku chlorowania wody, jest zdominowany przez reakcję HOCl z amoniakiem, skutkującą tworzeniem chloramin [13]. Reaktywność DMA z jonami azotynowymi była także oceniana od strony teoretycznej w pracy [14], w której wykazano, że reakcja DMA z jonami azotynowymi jest możliwa w obecności dwutlenku węgla, który może katalizować tę reakcję. Reakcja bezpośredniego nitrozowania była także dyskutowana w pracach [5,6]. Mitch i Sedlak [5] odrzucili możliwość powstawania NDMA w reakcji DMA z jonami amonowymi z uwagi na małą wartość stałej szybkości reakcji DMA z jonami azotynowymi, jednakże Choi i Valentine w badaniach eksperymentalnych wykazali, że wydajność reakcji tworzenia NDMA podczas reakcji DMA z chloroaminą jest około 6-krotnie większa niż reakcji DMA z jonami amonowymi przy $\text{pH}=7$ i czasie kontaktu 24 godz. [6].

Związkami odpowiedzialnymi za powstawanie NDMA są głównie monochloroamina i związki organiczne zawierające azot, takie jak dimetyloamina lub aminy trzeciorzędowe zawierające dimetylowe grupy funkcyjne. Reaktywność wybranych amin drugo- i trzeciorzędowych z ozonem i dwutlenkiem chloru badano w pracy [15], w której oceniono potencjał powstawania NDMA po wstępnym ozonowaniu lub utlenianiu dwutlenkiem chloru wodnych roztworów wybranych amin. Próbkę wodnych roztworów amin, po reakcji z wymienionymi

wyżej utleniaczami, były następnie chloraminowane, a oznaczone w nich końcowe stężenie NDMA było podstawą do wyznaczenia potencjału powstawania NDMA. Inne związki azoorganiczne, jak białka czy aminokwasy, nie tworzą znaczących ilości NDMA [16]. Gerecke i Sedlak [17] w 2003 r. poinformowali, że naturalne substancje organiczne, będące również prekursorami N-nitrozodimetyloaminy, mają znaczący wpływ na powstawanie NDMA. Fakt powstawania NDMA w reakcji chloru i dwutlenku chloru z DMA zwrócił uwagę autorów na inne utleniacze, w tym ozon, którego reakcje z dimetyloaminą nie były dotychczas szeroko badane [7]. Bazując na danych kinetycznych przedstawionych w pracy [18], von Gunten [19] wykluczył możliwość powstawania NDMA podczas ozonowania DMA. Jednak ta konkluzja bazowała na założeniu, że destrukcja DMA podczas ozonowania jest równoznaczna z jej całkowitą mineralizacją, co nie musi być do końca prawdziwe.

Pierwsze wstępne wyniki wskazujące na powstawanie NDMA w reakcji ozonowania DMA zostały przedstawione przez autorów niniejszej pracy w 2005 r. [20]. Problem reakcji silnych utleniaczy z DMA, w ujęciu tworzenia NDMA, łączy się nierozdzielnie z problemem obecności amin drugorzędowych w wodach naturalnych. Jakkolwiek nie ma zbyt wielu danych literaturowych dotyczących stężenia drugorzędowych amin w wodach powierzchniowych, to jednak bazując na różnych raportach można stwierdzić, że zawartość DMA w wodzie rzek i jezior może się zmieniać w szerokim zakresie, od rzędu $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ [21–23]. W pracy przedstawiono rezultaty badań nad powstawaniem nitrozoamin podczas ozonowania wodnych roztworów dimetyloaminy (DMA), metyloetyloaminy (MEA) i dietyloaminy.

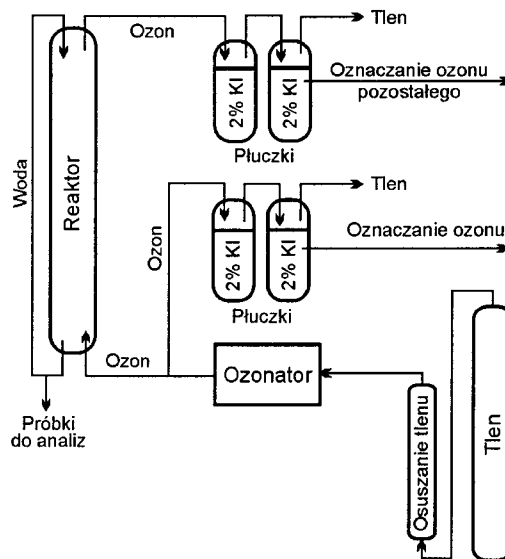
Przedmiot badań

Badania były początkowo prowadzone na zdejonizowanej wodzie modelowej wzbogaconej w DMA, a następnie na odżelazionej wodzie podziemnej wzbogaconej w DMA. Woda modelowa była przygotowywana poprzez dodatek buforu (Na_2HPO_4 , >99,5%, Fluka) i roztworu DMA (40%, Fluka) do wody o wysokiej czystości (Millipore), której pH było regulowane dodatkiem roztworów H_3PO_4 (>85%, Fluka) lub NaOH (>98%, Fluka) w zakresie od 6 do 11. Oprócz DMA, również metyloetyloamina (MEA, >97% GC, Fluka) i dietyloamina (DEA, >99,7% GC, Fluka) były stosowane w niektórych eksperymentach.

Związki żelaza usunięto z wody podziemnej poprzez jej napowietrzenie i filtrację przez uaktywnione złożo piaskowe, tak że średnie stężenie żelaza w wodzie nie przekraczało $0,05 \text{ gFe}/\text{m}^3$. Wartości innych wskaźników jakości odżelazionej wody podziemnej były następujące: pH wynosiło 7,4, ogólny węgiel organiczny – $2,67 \text{ gC}/\text{m}^3$, zawartość azotu amonowego – $0,2 \text{ gNH}_4^+/\text{m}^3$, azotanów – $0,6 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ i azotynów – $0,06 \text{ gNO}_2^-/\text{m}^3$. Tak przygotowana woda została następnie wzbogacona w DMA, a ewentualną korektę pH przeprowadzano przy pomocy H_3PO_4 lub NaOH . Badania przeprowadzono przy różnych stężeniach DMA w zakresie $35\text{--}700 \text{ g}/\text{m}^3$ ($0,78\text{--}15,5 \text{ mM}$). Reaktywność MEA i DEA z ozonem badano w takich warunkach pH i molowego stosunku ozon/amina, w których zaobserwowano wcześniej maksymalną konwersję DMA do NDMA.

Badania z ozonowaniem wybranych amin drugorzędowych przeprowadzono w temperaturze 20°C w systemie zamkniętego

obiegu próbki wody w urządzeniu przedstawionym na rysunku 1. Wodę modelową o objętości 400 cm^3 wprowadzono do kolumny kontaktowej o pojemności 500 cm^3 , po czym recykulowano i nieprzerwanie poddawano ozonowaniu (ilość ozonu gazowego dostarczanego do reaktora wynosiła $0,4 \text{ gO}_3/\text{m}^3\text{min}$) przez 1 godz. Ozon był wytwarzany z czystego tlenu przez laboratoryjny generator H-TU 500GE (Crystal, Kanada) i wprowadzany do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny w ilości $19,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Całkowita dawka ozonu wahała się w zakresie $30\text{--}200 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, przy stosunku molowym $\text{O}_3/\text{DMA}=0,01\text{--}4,3$ (M/M). Próbkę mieszaniny poreakcyjnej o objętości 2 cm^3 pobierano z reaktora co 15 min, a w celu usunięcia z nich pozostałości ozonu do próbek dodano $0,025 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ (>98%, Fluka).



Rys. 1. Schemat zestawu do ozonowania wody

W badaniach określono wpływ szeregu parametrów technologicznych, takich jak pH, stosunek molowy ozon/DMA oraz czas kontaktu ozon/DMA na powstawanie NDMA. W celu wyjaśnienia typu mechanizmu reakcji ozonu z DMA (cząsteczkowy lub rodnikowy) zbadano wpływ obecności w wodzie modelowej akceptora wolnych rodników (alkohol tert-butyłowy – TBA, >99,8% GC, Fluka) na tworzenie się NDMA w różnym zakresie pH. Oceniono również czy inne aminy drugorzędowe ulegają takim samym reakcjom ozonowania. W tym celu ozonowano wodne roztwory MEA lub DEA i badano produkty reakcji w kierunku tworzenia się odpowiednich nitrozoamin, tj. N-nitrozometyloetyloaminy (NMEA) i N-nitrozodietyleaminy (NDEA).

Metody analityczne

Ozon

Stężenie ozonu wprowadzanego do reaktora oraz ozonu pozostałego oznaczano metodą jodometryczną [24]. Gazowy ozon, zarówno dostarczany do układu, jak i pozostały, był nieprzerwanie wprowadzany poprzez ceramiczny dyfuzor do dwóch zestawów szklanych butelek o pojemności 100 cm^3 zawierających 2% KI (>99,5% AT, Fluka) (rys. 1). Po cyklu badań roztwory jodku potasu były zakwaszane przy pomocy 10 cm^3 1 N HCl (>30% T, Fluka), a uwolniony jod był miareczkowany roztworem $0,005 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (pięciowodny, >99,5% RT, Fluka) wobec skrobi jako wskaźnika.

NDMA

Głównym celem badań było stwierdzenie, czy NDMA, NMEA oraz NDEA powstają jako produkty reakcji ozonu z aminami drugorzędowymi. Przeprowadzono również analizy ilościowe w celu oceny stężenia tworzących się nitrozoamin i innych ubocznych produktów reakcji. Wymóg jakościowej identyfikacji produktów reakcji, jak i konieczność analizowania dużej liczby próbek wymusiła zastosowanie dwóch metod analitycznych.

Technika GC-MS została wybrana jako metoda identyfikacji NDMA, NMEA i NDEA. Analizę nitrozoamin, w tym szczególnie N-nitrozodimetyloaminy, oparto na wymogu identyczności czasu retencji standardu NDMA (5 mg/cm³ w metanolu, Fluka) i związku w ekstrakcie mieszaniny poreakcyjnej oraz prawdopodobieństwie identyczności widm mas standardu i badanego związku wynoszącym minimum 95%. Przed analizą w technice GC-MS analit z mieszaniny poreakcyjnej był wzbogacany drogą ekstrakcji ciecz-ciecz dichlorometanem, zgodnie z procedurą zaproponowaną w pracy [6]. Ekstrakty były następnie analizowane techniką GC-MS umożliwiającą otrzymanie pełnego widma mas. W badaniach wykorzystano chromatograf gazowy Hewlett-Packard 5890 (Hewlett-Packard) wyposażony w niskorozdzielczy detektor mas Hewlett-Packard 5971A (MSD) i kapilarną kolumnę chromatograficzną GC HP-1 (25 m × 0,25 mm × 1,0 μm). Zastosowano następujące parametry rozdzielania chromatograficznego: nastrzyk w systemie split-splitless, temperatura portu nastrzyku równa 170 °C, hel jako gaz nośny pod ciśnieniem 37,7 kPa, co odpowiadało natężeniu przepływu 0,7 cm³/min i prędkości liniowej 30,8 cm/s. Zastosowano następujący program temperaturowy: 40 °C(4 min)–15 °C/min–280 °C(5 min). Parametry pracy detektora mas (MSD) wynosiły: napięcie 1400 V, zakres analizowanych mas 30+400 Da, opóźnienie uruchomienia detektora (tzw. solvent delay) równe 4,00 min. Zastosowano system zbierania i przetwarzania danych MS Chem Station. Oprócz nitrozoamin, w oparciu o bibliotekę widm, tą techniką identyfikowano również inne produkty reakcji.

Technika wzbogacania analitu ekstrakcją ciecz-ciecz, z wykorzystaniem dichlorometanu jako ekstrahenta, nie zapewniła stopnia ekstrakcji wystarczającego do analizy ilościowej. Problem ten był już sygnalizowany w pracy [6], w której stopień tradycyjnej trzykrotnej ekstrakcji oceniono na 21 ± 10%. Tak więc metoda ta, jakkolwiek skuteczna w przypadku analizy jakościowej produktów reakcji, nie była wystarczająco szybka i powtarzalna, aby ją zastosować w analizie ilościowej nitrozoamin. Dlatego do analizy jakościowej wykorzystano nieznacznie zmodyfikowaną technikę chromatografii wykluczania jonowego połączoną z detekcją w układzie UV-Vis, wykorzystywaną wcześniej do oznaczania kwasów karboksylowych. Metodę tę z pozytywnym skutkiem stosowali autorzy podczas wcześniejszych badań [9-11]. Identyfikacja nitrozoamin w technice HPLC-UV-IE opierała się na dwóch czynnikach: związek w mieszaninie poreakcyjnej, identyfikowany jako NDMA (lub NMEA czy NDEA), powinien absorbować promieniowanie UV przy długości fali 230 nm i mieć identyczny czas retencji jak standard NDMA (lub NMEA czy NDEA). W badaniach wykorzystywano wysokosprawny chromatograf cieczowy WATERS 2690 HPLC z detektorem UV-VIS WATERS 2487, wyposażony w kolumnę chromatograficzną typu wykluczania jonowego marki BIO-Rad Aminex HPX-87H (300 mm × 7,8 mm). Zastosowano

następujące parametry rozdzielania chromatograficznego: roztwór kwasu siarkowego o pH=1,25 jako faza ruchoma z przepływem 0,7 cm³/min, objętość nastrzyku 20 μl, długość fali detektora UV-Vis 230 nm oraz temperatura kolumny 35 °C. Zastosowano system zbierania i przetwarzania danych chromatograficznych CSW (Czechy). Ta prosta i wysoce czuła metoda pozwala na oznaczanie nitrozoamin w ilości od pojedynczych do kilkunastu mg/m³ (6 mgNDMA/m³, 10 mgNMEA/m³ i 15 mgNDEA/m³). Z uwagi na poziom wykrywalności metoda ta nie nadaje się, przynajmniej bez dodatkowego procesu wzbogacania analitu, do analizy próbek środowiskowych, może być wykorzystywana w badaniach modelowych, gdzie z zasady używa się wyższych stężeń reagentów. Technika ta umożliwia – zgodnie z jej podstawowym zastosowaniem – na oznaczanie także innych produktów ozonowania, jak kwas mrówkowy i octowy.

Aldehydy

W oparciu o technikę GC-ECD badano również proces powstawania aldehydów, typowych produktów ozonowania, jako produktów reakcji ozonu z DMA, MEA i DEA. Przed analizą chromatograficzną mieszanina poreakcyjna była derywatyzowana przy pomocy o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroksyloaminy (PFBOA), zgodnie z procedurą zaproponowaną w pracy [25]. Reakcja ta zachodzi bezpośrednio w wodzie, a oksymy, produkty derywatyzacji aldehydów przy pomocy PFBOA, są łatwo ekstrahowane przy pomocy heksanu. Metoda ta umożliwia oznaczanie aldehydów w próbkach wodnych na poziomie ppb (mg/m³). W badaniach wykorzystano chromatograf gazowy Fisons 8000 z detektorem ECD (stosowano azot jako tzw. make-up gaz), wyposażony w kolumnę RTX-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Zastosowano następujące parametry analityczne w technice GC-ECD: nastrzyk w systemie on-column, hel jako gaz nośny pod ciśnieniem 80 kPa. Rozdzielenie analitu dokonano według programu temperaturowego: 80 °C(2min)–5 °C/min–240–20 °C/min–280 °C(3 min).

Nieorganiczne produkty reakcji

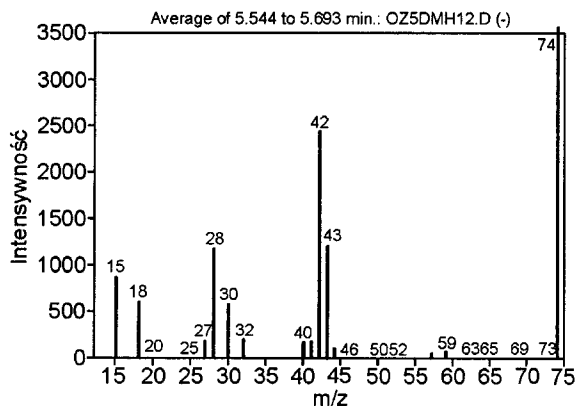
Nieorganiczne produkty reakcji ozonu z DMA, MEA oraz DEA analizowano techniką HPLC-wymiana jonowa (IEC) z wykorzystaniem detektora konduktometrycznego (CD). W badaniach wykorzystano wysokosprawny chromatograf cieczowy DIONEX ICS 2500 z detektorem CD typu ED 50A, wyposażony w kolumnę analityczną IonPac AS19-HC (250 mm × 4,0 mm). Parametry chromatograficzne były następujące: roztwór KOH (10 mM) jako faza ruchoma z przepływem 1,0 cm³/min, przy objętości nastrzyku równej 80 μl. Ta metoda umożliwia oznaczenie azotynów i azotanów na poziomie ppb (50 mgNO₂⁻/m³, 30 mgNO₃⁻/m³) przy bezpośrednim nastrzyku mieszaniny poreakcyjnej.

Dyskusja wyników

NDMA jako produkt ozonowania wodnych roztworów DMA

Wyniki wstępnych badań z wykorzystaniem techniki wykluczania jonowego jednoznacznie wskazywały, że NDMA jest produktem ozonowania wodnych roztworów DMA. Ponieważ najwyższą wydajność reakcji tworzenia NDMA obserwowano przy pH=10,5, powtórzono ozonowanie wodnego roztworu DMA stosując 1,6 mM DMA i molowy stosunek

$O_3/DMA=1:1$. W celu ostatecznego potwierdzenia obecności NDMA w mieszaninie poreakcyjnej, jej dichlorometanowy ekstrakt poddano analizie techniką GC-MS w trybie umożliwiającym uzyskanie pełnego widma związków. Widmo mas jednego ze związków wykrytych w ekstrakcie mieszaniny poreakcyjnej przedstawiono na rysunku 2.



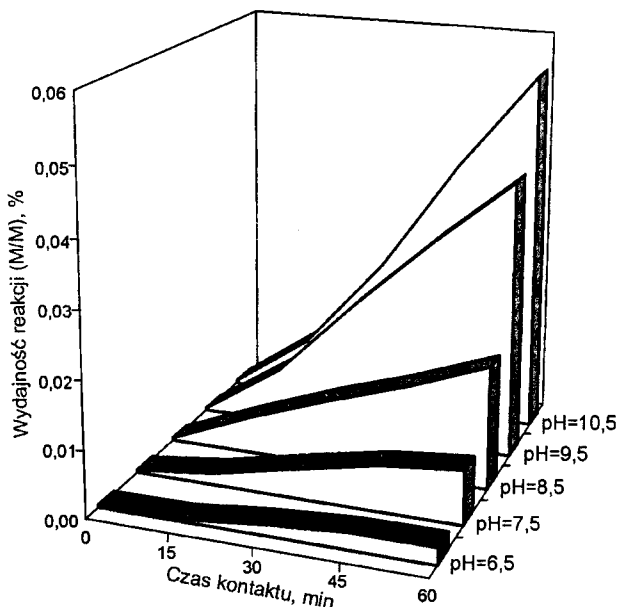
Rys. 2. Widmo mas związku pochodzącego z dichlorometanowego ekstraktu mieszaniny poreakcyjnej ozonowanej DMA

Analiza techniką GC-MS jednoznacznie potwierdziła, iż związek ten to N-nitrozodimetyloamina, czyli NDMA jest produktem reakcji ozonu z DMA. Tak więc stanowisko von Guntena [19], że ozon eliminuje prekursorzy NDMA, uniemożliwiając tym samym jej powstawanie, nie znalazło potwierdzenia w wynikach doświadczeń.

Wpływ warunków reakcji na powstawanie NDMA

Po potwierdzeniu obecności NDMA w mieszaninie poreakcyjnej, zbadano wpływ szeregu parametrów procesu, takich jak pH, stosunek molowy ozon/DMA czy czas kontaktu ozonu z DMA. W celu poznania typu mechanizmu reakcji ozonu z DMA (cząsteczkowy czy rodnikowy) zbadano wpływ obecności akceptora wolnych rodników (alkoholu tert-butyłowego) na ilość powstającej NDMA.

Stwierdzono istotny wpływ pH na proces powstawania NDMA. Wzrost ilości powstającej NDMA wraz ze wzrostem pH jasno pokazuje wykres przedstawiony na rysunku 3.

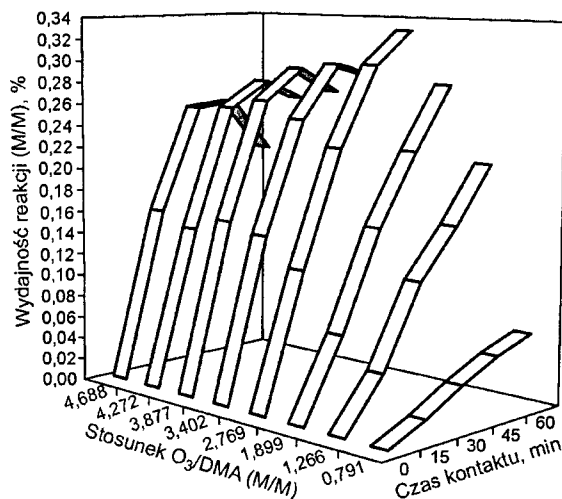


Rys. 3. Wpływ pH na powstawanie NDMA przy $O_3/DMA=0,87$ (M/M) i stężeniu ozonu $66 \text{ gO}_3/\text{m}^3$

Zaobserwowany wzrost ilości tworzącej się NDMA wraz ze wzrostem pH może wskazywać na następujące zjawiska:

- tylko wolna, nieprotonowana, amina reaguje z ozonem, tak więc początkowa destrukcja DMA (która dostarcza atom azotu do grupy nitrozowej) jest szybsza w wyższym pH [18]; fakt ten związany jest ze zmniejszeniem udziału protonowanej DMA w całkowitej ilości aminy, wraz ze wzrostem pH,
- reakcje wolnorodnikowe pełnią ważną rolę w reakcji destrukcji DMA,
- zachodzą równocześnie obie reakcje [18].

Wpływ molowego stosunku O_3/DMA na powstawanie NDMA badano przy $pH=10,5$, a wyniki przedstawiono na rysunku 4. Wydajność reakcji powstawania NDMA w badaniach przeprowadzonych na wodzie modelowej była mała i nie przekraczała 0,4%. Uzyskane rezultaty wskazują również na istnienie pewnego molowego stosunku O_3/DMA , przy którym tworzy się najwięcej NDMA oraz iż stosunek molowy O_3/DMA określa wielkość oraz pozycję maksimum konwersji NDMA w DMA, w zależności od czasu kontaktu amina/ozon. Po przekroczeniu tej krytycznej wartości molowego stosunku O_3/DMA , jak i przy dalszym zwiększaniu molowego stosunku O_3/DMA , należy oczekiwać dalszego spadku wydajności reakcji powstawania NDMA.



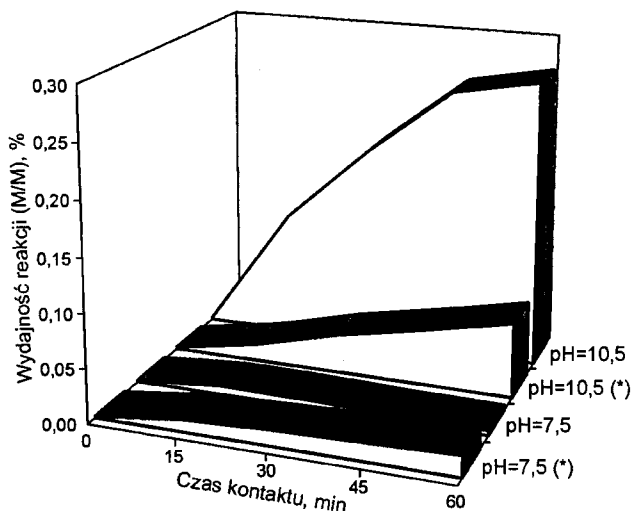
Rys. 4. Wpływ molowego stosunku O_3/DMA na powstawanie NDMA ($pH=10,5$, stężenie DMA $35,6 \text{ g/m}^3$)

W warunkach procesów oczyszczania wody molowy stosunek O_3/DMA jest dużo wyższy. Jednakże należy wziąć pod uwagę, że w naturalnych wodach wiele związków zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego współzawodniczy w dostępie do cząsteczki ozonu. Tak więc rzeczywisty stosunek molowy ozon/DMA może niewiele różnić się od stosowanego w badaniach.

Wpływ obecności akceptora wolnych rodników widoczny jest wyraźnie przy $pH=10,5$ (rys. 5). Jego obecność, polegająca na wychwytywaniu i destrukcji obecnych w środowisku reakcji wolnych rodników, wyraźnie obniża wydajność reakcji tworzenia NDMA. Wynik ten wskazuje, że wolne rodniki wpływają w znaczący sposób na ilość powstającej NDMA.

Inne produkty ozonowania DMA zidentyfikowane w mieszaninie poreakcyjnej

Oprócz NDMA, w mieszaninie poreakcyjnej po ozonowaniu DMA zidentyfikowano szereg innych ubocznych produktów reakcji. Były to N-nitrodimetyloamina (zidentyfikowana techniką GC-MSD), formaldehyd (zidentyfikowany techniką

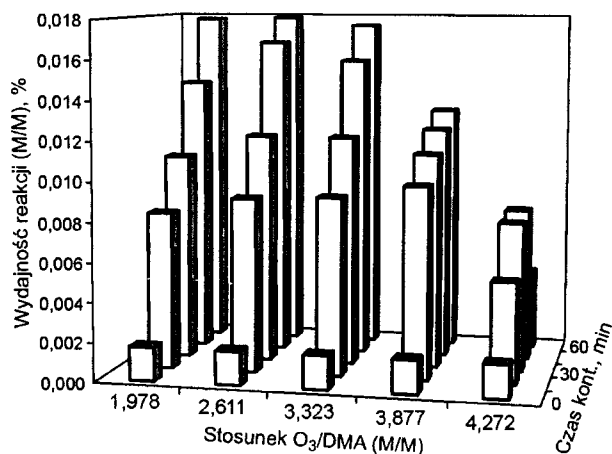


Rys. 5. Wpływ obecności akceptora wolnych rodników na powstawanie NDMA (stężenie DMA 35,6 g/m³, stężenie alkoholu tert-butyloвого 300 g/m³, stężenie molowe O₃/DMA=2,2 (M/M); (*) – dodany alkohol tert-butylovy jako akceptor wolnych rodników)

GC-ECD), kwas mrówkowy (techniką HPLC-IE (wykluczenia jonowego – UV)), azotany i azotyny (techniką HPLC-IE (wymiany jonowej – CD)). Obecność formaldehydu i kwasu mrówkowego jest wskaźnikiem utleniania DMA. Powstawanie formaldehydu podczas ozonowania DMA sygnalizowano w pracy [18]. Szczególną rolę ma jednak obecność azotynów, które mogą być odpowiedzialne za tworzenie się NDMA w reakcji ozonowania DMA.

Powstawanie NDMA w wodach naturalnych zawierających DMA

Wyniki badań przeprowadzonych nad wpływem naturalnych domieszek wody na powstawanie NDMA przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Wpływ stosunku molowego O₃/DMA na powstawanie NDMA w odżelazionej wodzie podziemnej (pH=7,67, stężenie DMA 35,6 g/m³)

W doświadczeniach zastosowano odżelazioną wodę podziemną wzbogaconą w DMA. Badano wpływ czasu kontaktu oraz molowego stosunku ozon/DMA na powstawanie NDMA. Uzyskane wyniki w pełni potwierdziły rezultaty otrzymane podczas badań na wodzie modelowej. Uzyskane wyniki wskazują na następujące tendencje:

- większy czas kontaktu skutkuje wyższą wydajnością reakcji tworzenia NDMA,
- większe stosunki molowe ozon/DMA (>2,6) skutkują zmniejszeniem ilości powstającej nitrozoaminy.

Ponieważ te doświadczenia przeprowadzono przy pH=7,67, wydajności reakcji tworzenia NDMA były wyraźnie mniejsze od uzyskanych – wprawdzie na wodzie modelowej – ale przy znacznie większym pH. Tak więc większy czas kontaktu sprzyja powstawaniu większych ilości NDMA, a zwiększający się (>2,6) stosunek molowy O₃/DMA skutkuje zmniejszeniem wydajności reakcji tworzenia NDMA.

Proponowany mechanizm powstawania NDMA w reakcji ozonowania DMA

Przedstawiony przegląd stanu wiedzy na temat powstawania nitrozoamin w wodzie pozwala wyróżnić dwie ścieżki ich tworzenia. Pierwsza, polegająca na swego rodzaju wspomaganym nitrozowaniu poprzez procesy katalityczne z użyciem formaldehydu [12] lub dwutlenku węgla [14] jako katalizatorów, bądź z utworzeniem reaktywnego produktu przejściowego – tetraatenu diazotu [13]. Możliwość tworzenia się NDMA w reakcji nitrozowania wodnych roztworów DMA została potwierdzona doświadczalnie [6], pomimo teoretycznych wyliczeń wykluczających taką opcję reakcji [5]. Druga ścieżka została zaproponowana w pracach [5,6] i zmodyfikowana w pracy [8]. Mieszanina reakcyjna użyta w doświadczeniach na wodzie modelowej była bardzo prosta – składała się z buforu fosforanowego, dimetyloaminy i ozonu. Brak jonów amonowych i chloru wyklucza mechanizm tworzenia się NDMA poprzez wytworzenie niesymetrycznej dimetylohydrazyny bądź niesymetrycznej chlorodimetylohydrazyny, przynajmniej ścieżką zaproponowaną w pracach [5,6,8]. Udowodniono bowiem, że grupa nitrozowa obecna w cząsteczce NDMA pochodzi z przekształcenia jonu amonowego [5]. Czyli jak wynika ze schematu tworzenia się niesymetrycznej dimetylohydrazyny, bądź niesymetrycznej chlorodimetylohydrazyny, przekształcony jon amonowy znajduje się również w cząsteczce UDMH (lub UCDMH). Tak więc na tym etapie stanu wiedzy ta ścieżka tworzenia się NDMA (*via* UDMH) w reakcji ozonowania DMA wydaje się być mało prawdopodobna, jakkolwiek niemożliwa do wykluczenia. Z drugiej strony obecność azotynów i azotanów w mieszaninie reakcyjnej zwróciła uwagę autorów na opisany wyżej mechanizm nitrozowania DMA, jako odpowiedzialny za tworzenie się N-nitrozodimetyloaminy. Tak więc NDMA, jako produkt ozonowania dimetyloaminy, mógłby się tworzyć na skutek wieloetapowej reakcji. W pierwszym etapie tworzą się azotyny, azotany, kwas mrówkowy i formaldehyd, jakkolwiek utworzenia innego niż azotyny reaktywnego nitrozującego produktu przejściowego nie można wykluczyć. W następnym etapie reakcji azotyny w reakcji katalitycznej, bądź z wytworzeniem reaktywnego nitrozującego produktu przejściowego, reagowałyby z pozostałą w roztworze DMA, tworząc NDMA.

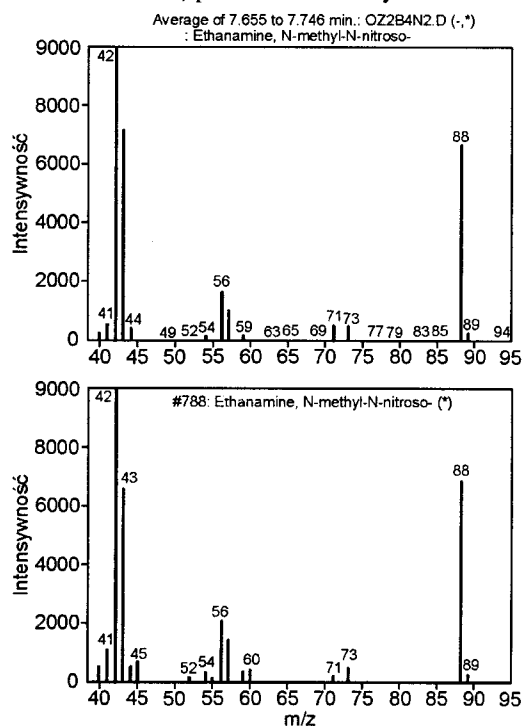
Wyniki badań nad tworzeniem się NDMA podczas ozonowania wód zawierających DMA wskazują, że N-nitrozodimetyloamina może być traktowana jako produkt częściowego utlenienia DMA, tj. przy istotnym niedostatkowi ozonu i dużym pH. Istotny brak utleniacza oznacza, iż brakuje go do stechiometrycznego utlenienia DMA. Mineralizacja DMA wymaga bowiem stosunku O₃/DMA=9. Jeśli więc stosunek ten będzie mniejszy, to istnieje możliwość zatrzymania reakcji na etapach pośrednich – np. tworzą się azotyny i w dalszej kolejności zachodzi możliwość powstawania NDMA.

Reasumując – zdaniem autorów – najbardziej prawdopodobny mechanizm powstawania NDMA w reakcji ozonowania DMA opiera się na reakcji wieloetapowej. W pierwszym etapie ozonowanie DMA prowadzi do powstania czynnika

nitrozującego (np. azotynów), który w następnie reaguje z pozostałą w roztworze dimetyloaminą. Ilość powstającej NDMA rośnie wraz ze wzrostem pH, tak więc podczas ozonowania wody zawierającej DMA przy obojętnym pH nie można oczekiwać tworzenia się znacznych ilości NDMA. Jednakże zastosowanie ozonowania przy większym pH może pociągnąć za sobą ryzyko tworzenia mierzalnych ilości NDMA. Tak więc N-nitrozodimetyloaminę należy traktować jako produkt uboczny ozonowania wód zawierających DMA, jakkolwiek tworzącą się przy wysokim pH i specyficznym – ale prawdopodobnym z technologicznego punktu widzenia – zakresie molowego stosunku O_3/DMA .

NMEA i NDEA jako produkty ozonowania wody zawierającej metyloetyloaminę i dietyloaminę

Doświadczenia nad ozonowaniem MEA i DEA przeprowadzono przy $pH=10,5$ przy dawce amin 1,6 mM i stosunku molowym ozon/amina równym 1:1 (M/M). Tworzenie się dwóch dalszych nitrozoamin, tj. N-nitrozometyloetyloaminy (NMEA) i N-nitrozodietyleaminy (NDEA), produktów ozonowania wodnych roztworów metyloetyloaminy lub dietyloaminy, potwierdzono w technice GC-MS. Widma mas związków zidentyfikowanych w ekstraktach odpowiednich mieszanin po reakcyjnych wraz z widmami mas NMEA i NDEA (zaczepniętymi z biblioteki widm) przedstawiono na rysunkach 7 i 8.

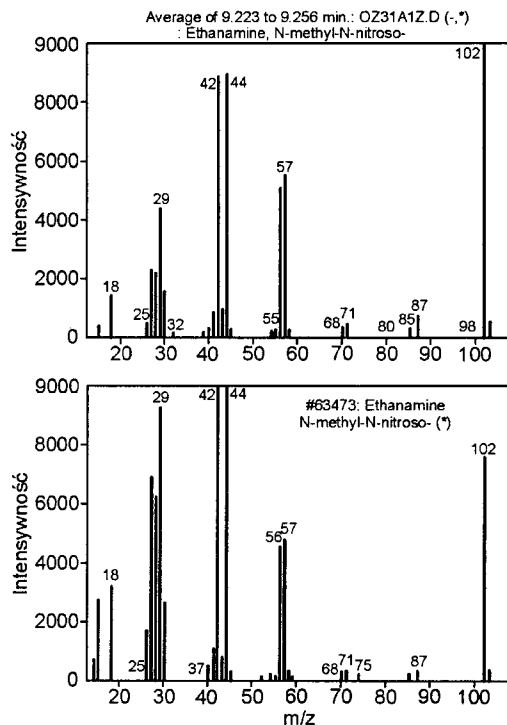


Rys. 7. Widmo mas związku wykrytego w dichlorometanowym ekstrakcie z mieszaniny poreakcyjnej ozonowanej MEA oraz widmo mas NMEA zaczerpnięte z biblioteki widm

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że NMEA i NDEA tworzą się na skutek reakcji ozonowania, odpowiednio metyloetyloaminy lub dietyloaminy.

Wnioski

♦ Ozonowanie wody, zarówno naturalnej, jak i modelowej, zawierającej dimetyloaminę, prowadzi do powstawania N-nitrozodimetyloaminy. Wydajność tej reakcji jest niewielka, poniżej 0,4%, nawet przy $pH=10,5$ i wyraźnie wzrasta wraz ze wzrostem pH oraz silnie zależy od molowego stosunku



Rys. 8. Widmo mas związku wykrytego w dichlorometanowym ekstrakcie z mieszaniny poreakcyjnej ozonowanej DEA oraz widmo mas NDEA zaczerpnięte z biblioteki widm

ozonu do dimetyloaminy. Oznacza to, iż ozonowanie wody zawierającej DMA przy obojętnym pH nie pociąga za sobą istotnych zagrożeń związanych z możliwością powstania NDMA.

♦ W reakcji powstawania NDMA, wolne rodniki mogą odgrywać istotną rolę, szczególnie przy $pH>8$.

♦ Mechanizm powstawania NDMA, jako produktu ozonowania DMA, nie jest do końca wyjaśniony, jednak najbardziej prawdopodobny wydaje się mechanizm nitrozowania DMA. W pierwszym etapie, drogą destrukcji części dimetyloaminy, tworzą się azotyny (lub inne zawierające grupę nitrozową produkty przejściowe), które następnie reagują z pozostałą DMA.

♦ NDMA należy uważać za produkt ozonowania wody zawierającej DMA, powstający przy dużym pH i specyficznym, ale racjonalnym, zakresie molowego stosunku ozonu do DMA.

♦ Powstawanie NDMA (podczas procesu ozonowania, przy dużym pH, w obecności DMA), nawet z wydajnością poniżej 0,4%, w przypadku obecności DMA w wodzie na notowanym w literaturze poziomie dziesiątków ppb (mg/m^3), może prowadzić do obecności nitrozoaminy w wodzie na poziomie ppt ($\mu g/m^3$).

♦ Ozonowanie wodnych roztworów metyloetyloaminy lub dietyloaminy przy dużym pH skutkuje powstaniem odpowiednio N-nitrozometyloetyloaminy i N-nitrozodietyleaminy.

LITERATURA

1. U.S. EPA, 2007. www.epa.gov/iris/subst/index.html.
2. K.-H. WUNSCH, R. MIETHCHEN, D. EHLERS: Organische Chemie. Grundkurs. PWN Warszawa, 1979.
3. S.D. RICHARDSON: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. Trends in Analytical Chemistry, 2003, Vol. 22, pp. 666–684.

4. D. GUNNISON, M.E. ZAPPI, C. TEETER, J. PENNINGTON, R. BAJPAI: Attenuation mechanisms of N-nitrosodimethylamine at operating intercept and treat groundwater remediation system. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, Vol. B73, pp. 179–197.
5. W.A. MITCH, D.L. SEDLAK: Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environmental Science and Technology*, 2002, Vol. 36, pp. 588–595.
6. 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.
7. W.A. MITCH, J.O. SHARP, R.R. TRUSSELL, R.L. VALENTINE, L. ALVAREZ-COHEN, D.L. SEDLAK: N-nitrosodimethylamine (NDMA) as drinking water contaminant: Review. *Environmental Engineering and Science*, 2003, Vol. 20, pp. 389–404.
8. M. SCHREIBER, W.A. MITCH: Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Env. Sci. Technol.*, 2006, Vol. 40, pp. 6007–6014.
9. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: The N-nitrosomethylethylamine (NMEA), new disinfection by-products, formation during water disinfection with chlorine. Proc. 9th International Conference on Environmental Science and Technology (9CEST 2005), Rhodes, Greece, 2005, pp. 19–26.
10. 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.
11. 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 (10CEST 2007), 2007 (in press).
12. L.K. KEEFER, P.P. ROLLER: N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium. *Science*, 1973, Vol. 181, pp. 1245–1247.
13. J. CHOI, R.L. VALENTINE: N-nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine. *Environmental Science and Technology*, 2003, Vol. 37, pp. 4871–4876.
14. C.L. LV, Y.D. LIU, R. ZHONG, Y. WANG: Theoretical studies on formation of N-nitrosodimethylamine. *Journal of Molecular Structures: Theochem*, 2007, Vol. 802, pp. 1–6.
15. 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. *Environmental Science and Technology*, 2007, Vol. 41, pp. 2056–2063.
16. W.A. MITCH, A. GERECKE, D.L. SEDLAK: N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Water Research*, 2003, Vol. 37, pp. 3733–3741.
17. A.C. GERECKE, D.L. SEDLAK: Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters. *Environmental Science and Technology*, 2003, Vol. 37, pp. 1331–1336.
18. F. MUÑOZ, C. VON SONNTAG: The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. *Journal of Chemical Society. Perkin Trans.*, 2000, Vol. 2, pp. 2029–2033.
19. U. VON GUNTEN: Review: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-products formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research*, 2003, Vol. 37, pp. 1469–1487.
20. P. ANDRZEJEWSKI, B. KASPRZYK-HORDERN: Secondary nitrosamines – new disinfection byproducts. Conf. proc. "Soil and Ground Water Contamination by Oil Products and Other Anthropogenic, Organic Compounds: Analytics, Monitoring and Remediation", Ustronie Morskie 2005, pp. 165–177.
21. L. CAI, Y. ZHAO, S. GONG, L. DONG, C. WU: Use of a novel sol-gel dibenzo-18-crown-6 solid-phase microextraction fiber and a new derivatizing reagent for determination of aliphatic amines in lake water and human urine. *Chromatographia*, 2003, Vol. 58, No. 9/10, pp. 615–622.
22. 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 A*, 1997, Vol. 764, pp. 85–93.
23. J. PIETSCH, F. SACHER, W. SCHMIDT, H.-J. BRAUCH: Polar nitrogen compounds and their behaviour in the water treatment process. *Water Research*, 2001, Vol. 35, pp. 3537–3544.
24. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 15th edition, APHA, Washington DC 1980.
25. H. YAMADA, I. SOMIYA: Determination of carbonyl compounds in ozonated water by the PFBOA method. *Ozone Science and Engineering*, 1989, Vol. 11, No. 2, pp. 127–141.

Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., Jeleń, H., Nawrocki, J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a Product of the Ozonation of Dimethylamine (DMA) Containing Water Solutions. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 4, pp. 11–17.

Abstract: It has been demonstrated that the ozonation of dimethylamine (DMA) containing aqueous solutions gives rise to the formation of nitrosodimethylamine (NDMA). The yield of the reaction is low (per mille in relation to the initial DMA concentration) and increases with the pH; other contributory factors in the reaction yield being contact time, ozone/DMA

molar ratio and the presence of scavengers. Literature data, as well as the detected products of DMA ozonation, suggest that the formation of nitrosamine should be attributed to the nitrosation of DMA with nitrites, although the potentiality for the nitrosation of DMA with other nitrosating compounds cannot be excluded. The reaction can be of major significance for the technology of water treatment, provided that the concentration of the DMA in raw water does not exceed several dozen ppb.

Keywords: N-nitrosodimethylamine, NDMA, disinfection by-products, ozone, water disinfection, water treatment.