

Przemysław ANDRZEJEWSKI, Lilla FIJOŁEK

Zakład Technologii Uzdatniania Wody
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

DIMETYLOHYDROKSYLOAMINA- NIETYPOWY PREKURSOR N-NITROZODIMETYLOAMINY (NDMA)

DIMETHYLHYDROXYLAMINE – UNTYPICAL
N-NITROSODIMETHYLAMINE (NDMA) PRECURSOR

Untypicality of dimethylhydroxylamine is connected with its two typically properties. During ozonation it produced NDMA, but only when hydroxylamine is present. Additionally this is only precursor of NDMA, which is oxidized form of dimethylamine (DMA), while early indicated precursors beyond DMA are tertiaryamines which relates DMA during its reactions whit strong oxidants. Mechanisms of NDMA formation, proposed so far, assumed presence DMA as substrate of reaction, which indicated on necessity of its verification.

1. Wprowadzenie

N-nitrozodimetyloamina (NDMA) jest jednym z najbardziej niebezpiecznych ubocznych produktów stosowania silnych utleniaczy w technologii uzdatniania wody, lub oczyszczania ścieków. Znalazło to odzwierciedlenie w zaleceniach Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), która określiła najwyższe dopuszczalne stężenie NDMA w wodzie pitnej na 100 ng/L. Dla porównania najbardziej znany uboczny produkt dezynfekcji tj. chloroform (jeden z THM) normowany jest na poziomie od 30 do 100 µg/L, czyli niemal trzy rzędy wyższym.

Dimetyloamina to pierwszy wskazany prekursor NDMA, który tworzy się podczas chloraminowania wody zawierającej ten związek. Równoległe badania dwóch zespołów badawczych Mitch i Sedlak [1] oraz Choi i Valentine [2] oparły wyjaśnienie przyczyn tworzenia się NDMA w trakcie chloraminowania wody na reakcji DMA z chloraminą. W 2005 Andrzejewski i in. wykazał, że również chloraminowanie dwóch innych amin drugorzędowych, tj. metyloetyloaminy i dietyloaminy prowadzi do utworzenia odpowiednio N-nitrozometyloetyloaminy i N-nitrozodietyleaminy [3]. Również pierwszy zaproponowany mechanizm tworzenia się N-nitrozodimetyloaminy wskazywał na dimetyloaminę jako prekursor NDMA [1,2]. Nie jest to zaskoczeniem zważywszy, że znany od lat mechanizm tworzenia się NDMA bazuje na reakcji dimetyloaminy z kwasem

azotawym (reakcja nitrozowania DMA) w pH 3-3,5 [4]. DMA wskazano również jako prekursor NDMA w reakcji „wspomaganego nitrozowania” zaproponowanej przez Choi i Valentine [5] a zachodzącej w obojętnym pH.

Jako że DMA nie jest związkiem potencjalnie groźnym dla człowieka jej stężenie w wodach naturalnych nie było monitorowane, jednak wskazanie jej jako prekursora NDMA (związku wpisanego przez US EPA na listę związków grupy B2 czyli potencjalnie szkodliwych) spowodowało zmianę sytuacji. DMA analizowana jest technikami GC lub HPLC poprzedzonymi wcześniejszą derywatyzacją, przeważnie w środowisku wodnym. Przeprowadzone analizy wykazały, iż DMA wykrywana jest w wodach naturalnych w stężeniach od kilkuset nanogramów na litr do kilkuset mikrogramów na litr [6-8]. Wyższe stężenia DMA zanotowano w ściekach i wodach zrzutowych, notowane tu stężenia DMA sięgały kilkuset mikrogramów na litr [6]. Stężenia dimetyloaminy w wodach naturalnych na poziomie kilkuset nanogramów do kilkunastu mikrogramów na litr mogą być istotne z punktu widzenia technologii uzdatniania wody i skutkować powstaniem NDMA w stężeniu od kilku do kilkuset nanogramów na litr.

Jak zaznaczono wyżej, wykazano, ponad wszelką wątpliwość, że dimetyloamina jest prekursorem groźnego dla zdrowia człowieka związku: NDMA. Istnieje zatem problem związków które pod działaniem czynników środowiskowych lub technologicznych mogą ulegać rozkładowi i uwalniać dimetyloaminę. Jeszcze przed odkryciem faktu tworzenia NDMA w czasie chloraminowania wód zawierających DMA, w roku 2000 Munoz i Sonntag opublikowali wyniki badań nad ozonowaniem wybranych amin trzeciorzędowych i związków strukturalnie zbliżonych w tym kwasu nitrylotriooctowego (NTA) i kwasu etylenodiaminotetraooctowego (EDTA). Wykazali oni że podczas ozonowania amin trzeciorzędowych tworzy się odpowiednia amina drugorzędowa oraz że reakcja destrukcji amin trzeciorzędowych ma charakter reakcji rodnikowej [9].

Wskazanie amin trzeciorzędowych jako prekursorów DMA spowodowało iż w 2007 Lee i in. [10] również zajęli się zagadnieniem amin trzeciorzędowych jako prekursorów DMA i w przeprowadzonych badaniach wykazali także, iż również reakcje różnych strukturalnie amin trzeciorzędowych zawierających grupy dimetyloaminowe z ozonem lub dwutlenkiem chloru prowadzą do tworzenia NDMA a finalnym prekursorem jest dimetyloamina powstająca jako produkt destrukcji odpowiedniej aminy trzeciorzędowej. Potwierdzili tym samym wcześniejsze badania [9].

Mitch i Schreiber badając degradacje amin trzeciorzędowych w reakcji chlorowania jak i chloraminowania wykazali, że podczas chlorowania aminy trzeciorzędowe ulegają natychmiastowej degradacji do odpowiednich amin drugorzędowych i aldehydów [11]. Potwierdzili tym samym możliwość powstawania DMA z amin trzeciorzędowych.

Również aminy czwartorzędowe były przedmiotem badań jako potencjalne prekursory NDMA zarówno jako grupy aktywne anionitów [12, 13] jak i składniki szamponów czy detergentów [14].

Najm i Trussell zaobserwowali obecność NDMA w dejonizowanej wodzie po kontakcie z anionitem zawierającym grupy amonowe, jednakże czas kontaktu wynoszący cztery godziny znacznie odbiegał od technologicznego piętnastominutowego czasu kontaktu anionit-woda [12]. Kemper i in rozwinęli te badania badając silne aniony zawierające czwartorzędowe aminy. Badano ilość eluowanej, bądź powstającej, N-nitrozodimetyloaminy zarówno podczas normalnej pracy kolumny jonowymiennej jak i chlorowania/chloraminowania wód wchodzących bądź wychodzących z kolumny jono-

wymiennej. Podczas eksploatacji nowego jonitu zaobserwowano stężenia NDMA rzędu 2-10 ng/L i do 20 ng/L po regeneracji. Jednakże stężenia takie traktować należy jako fabryczne zanieczyszczenie jonitu, gdyż takich stężeń NDMA nie obserwuje się podczas eksploatacji jonitu w skali technicznej. Natomiast w 2009 roku Kemper i in. wskazali, iż chlorowanie lub chloraminowanie wód przed podaniem ich na jonit skutkuje znacznym wzrostem ilości NDMA w wycieku z anionitu sięgając 200 lub 400 ng/L w zależności od grup funkcyjnych jonitu. Wskazali tym samym aminy czwartorzędowe jako możliwe prekursory NDMA, jakkolwiek wydajność tej reakcji jest niewielka, a mechanizm tworzenia nieznany. W 2010 roku Kemper i in. wykazali, iż wstępne ozonowanie lub chlorowanie w przypadku obecności amin czwartorzędowych nie skutkuje obniżeniem ilości powstającej NDMA, co powinno mieć miejsce. Konsekwencją tych badań było rozszerzenie zakresu poszukiwań prekursorów NDMA w tym wskazanie toluilofluanidu, popularnego fungicydu jako prekursora NDMA w reakcji ozonowania. Badania Schmidta i Braucha wskazały iż ten związek, a właściwie jego produkt biodegradacji N,N-dimetylosulfamid (DMS) jest prekursorem NDMA ulegając podczas destrukcji z uwolnieniem dimetyloaminy [15]. Dalsze badania poszerzyły listę prekursorów NDMA o diuron - herbicyd należący do rodziny fenyloamidów stosowany do kontrolowania liścieni i usuwania chwastów. Pomimo że Schmidt i Brauch [15] wykazywali, iż diuron nie jest prekursorem NDMA, przynajmniej podczas ozonowania jego roztworów, Chen i Young [16] udowodnili, że jego biodegradacja prowadzi do powstania dichloroaniliny i uwolnienia dimetyloaminy, która w tej reakcji jest finalnym prekursorem NDMA zarówno podczas chlorowania jak i chloraminowania wody zawierającej te związki. Autorzy wskazują na szczególną rolę dichloroaniliny w tej reakcji: azot zawarty w grupie aminowej tego związku jest donorem azotu w grupie nitrozowej NDMA, co zdaniem autorów wyjaśnia fakt tworzenia NDMA również przy braku jonów amonowych w środowisku reakcji [16]. Lista prekursorów NDMA powiększyła się również o barwniki tekstylne. W 2008 roku Oya i in. ozonując barwniki zawierające grupy dimetyloaminowe w neutralnym pH stwierdzili, że w każdym przypadku utworzyła się N-nitrozodimetyloamina, bez względu na to czy barwniki rozpuszczono w wodzie wysokiej czystości czy dodano do próbek wody rzecznej [17] w pracy pomimo iż brak jest analizy innych produktów reakcji niż NDMA, to prawdopodobnie DMA tworząca się jako produkt utlenienia tych barwników, jest finalnym prekursorem NDMA w tej reakcji.

Wilczak i in. w roku 2003 wskazali inne możliwe prekursory NDMA. Wykazali, że N-nitrozodimetyloamina tworzy się podczas kontaktu chlorowanej wody z chlorkiem diallilodimetyloamonowym, będącym popularnym koagulantem znanym pod nazwą DADMAC. Chlorowanie, bądź chloraminowanie wodnych roztworów tego związku skutkowało tworzeniem się wytworzenia znacznych ilości NDMA. Potwierdzenie, że DADMAC jest prekursorem NDMA odzwierciedliło się w wpływie ilości koagulanta podczas reakcji; spadek jego stężenia skutkowało spadkiem ilości powstającej N-nitrozodimetyloaminy [18].

Największe zagrożenie tworzeniem się NDMA łączy się z chloraminowaniem dezynfekcyjnym wody, jakkolwiek jak już wcześniej wspomniano ozonowanie wód też prowadzi do tworzenia się istotnych z technologicznego punktu widzenia ilości N-nitrozodimetyloaminy. Jest to szczególnie istotne z uwagi na fakt, że dezynfekcja wody jest ostatnim etapem procesu uzdatniania wody. Wskazano, iż poza chloraminą do powstania NDMA prowadzi także użycie innych silnych utleniaczy stosowanych w technologii uzdatniania wody jak: dwutlenek chloru [19 -21], ozon [20, 22-25], nadtlenek wodoru/reagent Fentona [24, 26], nadmanganian potasowy [27] i żelazian potasowy [28].

Mitch i in również wskazali na możliwość istnienia innych prekursorów NDMA podczas chlorowania/chloraminowania wód naturalnych i ścieków zawierających DMA [29]. Również Gerecke i Sedlak badając ilość tworzącej się NDMA podczas chloraminowania wód naturalnych wzbogaconych DMA [30] doszli do podobnych wniosków. Wyniki badań wskazały, iż ilość NDMA była wyższa niż ta, jaka mogłaby powstać z dodanej do wody dimetyloaminy.

Podczas procesu frakcjonowania na żywicach wód naturalnych poddawanych chloraminowaniu wskazano naturalną materię organiczną (NMO) jako prekursor NDMA. Zważywszy na wszechobecność naturalnej materii organicznej w wodach naturalnych jest to bardzo istotny czynnik mogący prowadzić do powstania NDMA. Tezę o naturalnej materii organicznej jako prekursorze NDMA potwierdzili w 2007 roku Chen i Valentine badając potencjał tworzenia się NDMA podczas chloraminowania naturalnej materii organicznej z rzeki Iowa wskazując na zależność ubytku zawartości NMO, mierzonej jako spadek absorpcji przy 272 nm (tzw. specyficzna absorpcja UV: SUVA), a ilością powstającej N-nitrozodimetyloaminy [31]. W tym kontekście pojawia się problem identyfikacji frakcji naturalnej materii organicznej (NMO) będącej prekursorem NDMA. Frakcja ta z pewnością zawiera tzw. rozpuszczalny azot organiczny (RAO). Jest to część całkowitego azotu rozpuszczalnego pomniejszona o stężenie azotynów, azotanów oraz amoniaku (jonu amonowego). Lee i Westerhoff cytując wyniki badań International Humic Substances Society wskazujące iż naturalna materia organiczna zawiera w przybliżeniu 40-60% wagowych węgla i 1-5% azotu uzupełniają je wynikami własnych i cytowanych badań 23 000 próbek wody powierzchniowej i podziemnej. Wyznaczone średnie stężenie rozpuszczonego azotu organicznego w wodach powierzchniowych wynosiło 0,37 mg N/L a w wodach podziemnych płytkich i głębokich to odpowiednio 0,24 mg N/L i 0,18 mg N/L [32]. Wartości te mogą być pomocne przy określeniu potencjału tworzenia się N-nitrozodimetyloaminy. Próbę skorelowania ilości całkowitego azotu rozpuszczalnego z ilością powstającej NDMA podczas chlorowania i chloraminowania wody podjął zespół Lee i in. NDMA tworzyła się w średniej ilości 0,26 nmoli na każdy mg rozpuszczalnego węgla organicznego (lub 4,5 nmola na każdy mg całkowitego rozpuszczalnego azotu) w reakcji materii organicznej z chloraminą. Ilość powstającej N-nitrozodimetyloaminy rosła ze spadkiem stosunku rozpuszczalnego węgla organicznego do rozpuszczalnego azotu organicznego. Nie stwierdzono natomiast powstawania NDMA podczas chlorowania materii organicznej. Przedstawione wyniki potwierdzają hipotezę, że rozpuszczalny azot organiczny jest odpowiedzialny z tworzenie się ubocznych, zawierających azot, produktów dezynfekcji w tym NDMA [10]. Niemniej wyznaczenie wielkości rozpuszczalnego azotu organicznego natrafia na problemy, ponieważ uzyskiwane wyniki wydają się zależeć również od zastosowanej techniki badawczej [33].

Problem prekursorów N-nitrozodimetyloaminy w wodzie jest ściśle związany z mechanizmem jej powstawania. Bazując na wcześniej proponowanych mechanizmach tworzenia się NDMA Andrzejewski i in. [21] założyli że NDMA jako produkt ozonowania DMA powstaje w szeregu reakcji podobnie jak zaproponowali to Keefer i Roller [34], gdzie istotna była obecność formaldehydu i azotanów jako produktów ubocznych reakcji. Jednakże Yang i in. [35] zauważyli, że taki mechanizm nie tłumaczy zależności przebiegu reakcji od pH roztworu. Ostatnio Padhye i in. [36] zaproponowali nowy mechanizm reakcji tworzenia się NDMA podczas ozonowania DMA. Obie grupy [35, 36] wskazały na istotną rolę hydroksyloaminy w procesie tworzenia się NDMA. Trójeta-powy mechanizm zakładał: 1) tworzenie hydroksyloaminy jako produktu częściowego

utleniania DMA (poprzez N-dimetylohydroksyloaminę i N-metylohydroksyloaminę), 2) tworzenie się niesymetrycznej dimetylohydroksyloaminy (UMDH) jako produktu reakcji DMA z hydroksyloaminą, 3) utlenianie UMDH przez ozon, które ostatecznie prowadzi do powstania NDMA. W pracach tych [35, 36] potwierdzono występowanie drugiego i trzeciego etapu tj. tworzenie i utlenianie UMDH. W przeglądzie literaturowym von Gunten [37] wskazał hydroksyloaminę, jako produkt uboczny ozonowania DMA. Jednakże autor odnosił się do pracy „w przygotowaniu”, która nie została nigdy opublikowana. Yang i in. [35] założyli, że hydroksyloamina jest produktem ubocznym ozonowania DMA (ostatni etap sekwencji: DMA → N-dimetylohydroksyloamina → N-metylohydroksyloamina → hydroksyloamina). Tworzenie DMHA jest udokumentowane [37, 9], przy czym DMHA została także zidentyfikowana jako produkt fotokatalitycznego utleniania DMA w obecności fotokatalizatora- TiO_2 [38], jednakże tworzenie MHA i HA jest wątpliwe ponieważ oba związki są produktami raczej redukcji niż utleniania, jako że technologiczny proces wytwarzania HA polega na redukcji azotanów [39], ponadto podobne procesy obserwuje się w przyrodzie [40]. Dodatkowo MHA i HA nie zostały zidentyfikowane w pracy Kim i Choi [38] oraz Yang i in. [35]. W tym miejscu należy dodać iż procesy np. fotoutleniania (na TiO_2) związków zawierających w swojej cząsteczce azot są „wyjątkowe” gdyż związki takie są częściowo utleniane do azotanów, a częściowo redukują się do amoniaku [38]. Podczas gdy występowanie tych dwóch procesów może być łatwo wyjaśnione w przypadku fotokatalizy, tworzenie związków zawierających zarówno N^{+5} i N^{-3} w procesie utleniania takim jak ozonowanie trudno jest zrozumieć. Klare i in [41] zaobserwowali, że ozonowanie dimetyloaminy częściowo prowadzi do tworzenia amoniaku, około 4% początkowej ilości DMA uległo konwersji do amoniaku podczas ozonowania. Zatem tworzenie zredukowanych form związków zawierających azot może mieć racjonalne wytłumaczenie. Z drugiej jednak strony, dealkilowanie czwarto-,trzecio- i dwurzędowych amin jest procesem jaki zachodzi podczas procesu fotokatalitycznego [38]. Również etyloamina została wskazana jako główny produkt ozonowania dietyloaminy [41]. Ostatnio Andrzejewski i in. zbadali wpływ dodatku hipotetycznych produktów utlenienia DMA (tj. DMHA, MHA i HA) na ilość tworzącej się NDMA w reakcji ozonowania DMA. Tylko dodatek HA zwiększał ilość powstającej NDMA Tym samym potwierdzono wpływ HA na ilość powstającej NDMA, zaprzeczając jednocześnie tezie, iż tworzy się ona podczas ozonowania DMA [42].

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania nad możliwymi prekursorami N-nitrozodimetyloaminy w wodzie można stwierdzić, iż prekursorami NDMA oprócz dimetyloaminy mogą być także trzecio- i czwartorzędowe aminy zawierające w swojej cząsteczce grupy dimetyloaminowe, przy czym należy tu wskazać na istotną rolę jaką odgrywa obecność hydroksyloaminy w procesie tworzenia NDMA podczas ozonowania dimetyloaminy. Dotychczas zidentyfikowane prekursory NDMA powstającej na skutek stosowania silnych utleniaczy w technologii uzdatniania wody zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Dotychczas zidentyfikowane prekursory NDMA.

Tab. 1. Identified precursors of NDMA

Lp	Związek lub grupa związków	Pozycja literaturowa
1.	aminy trzeciorzędowe o strukturze R_2N-CH_2-R oraz związki pokrewne strukturalnie tj. kwas nitrylotrioctowy (NTA) i kwas etylenodiaminotetraoctowego (EDTA).	[9]
2.	dimetyloamina	[1, 2, 5]
3.	różne strukturalnie (alifatyczne i aromatyczne) amin trzeciorzędowe zawierające grupy dimetyloaminowe	[10]
4.	Aminy czwartorzędowe	[12-14]
5.	toluilofluorid	[15]
6.	diuron	[16]
7.	barwniki tekstylne zawierające grupy dimetyloaminowe	[17]
8.	chlorek dialilodimetyloamonowy (DADMAC)	[18]
9.	naturalna materia organiczna (NMO)	[29,30]
10.	rozpuszczalny azot organiczny (RAO)	[31]

Przedmiotem niniejszego opracowania jest przedstawienie nietypowego prekursora NDMA, tj utlenionej formy DMA czyli DMHA. Oceniono ponadto wpływ wybranych parametrów procesu ozonowania takich jak pH, stosunek molowy ozonu do DMHA, obecności HA, czy azotynów na ilość powstałej NDMA.

2. Metodyki i odczynniki

2.1. Woda modelowa

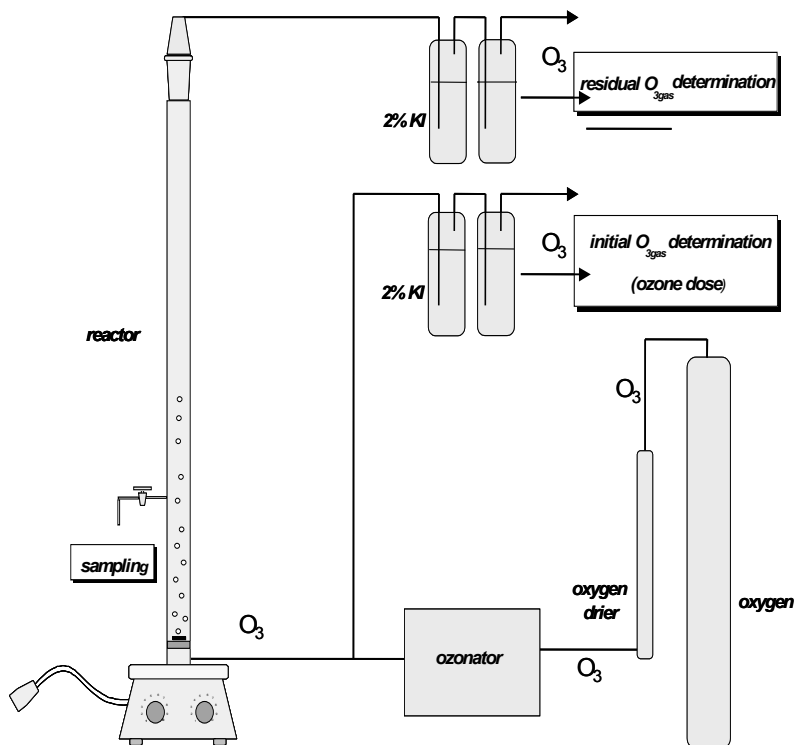
Eksperymenty przeprowadzono na wodzie dejonizowanej wzbogaconej N-dimetylohydroksyloaminą (DMHA). Woda modelowa została przygotowana przez dodatek 0,5 M roztworu buforowego (Na_2HPO_4 , >99.5%, Fluka) oraz roztworu DMHA (produktu częściowego utleniania dimetyloaminy, jako chlorowodorek 98%, Fluka) do wody wysokiej czystości (Millipore). Opcjonalnie dodano hydroksyloaminę HA (jako 50% roztwór wodny 99% Fluka) lub azotyny (Fluka >99%). W oddzielnej serii eksperymentów zbadano wpływ obecności DMHA, MHA lub HA w roztworze DMA na kinetykę tworzenia się NDMA podczas ozonowania tych roztworów.

pH przygotowanych roztworów korygowano za pomocą H_3PO_4 (>85%, Fluka) lub NaOH (>98%, Fluka) w zakresie od 7 do 9.

2.2. Proces ozonowania

Proces ozonowania przeprowadzono w układzie statycznym w reaktorze szklanym (temperatura pokojowa 20 °C), jaki pokazano na rysunku 1. 1170ml wody modelowej umieszczono w kolumnie reakcyjnej i poddano procesowi ozonowania, stale mieszając przez okres 20 minut. Ozon generowano za pomocą ozonatora H-TU 500GE (Crystal, Canada), a następnie wprowadzono do kolumny reakcyjnej przez ceramiczny dispenser. Dawki ozonu odpowiednio po 5, 10, 15 i 20 minutach wynosiły w przybliżeniu 4.1, 8.5, 13.1 oraz 18 mg O_3 /l. Dawki ozonu w poszczególnych eksperymentach mieściły się w zakresie od 16 do 20 mg O_3 /l. Stosunek molowy O_3 do DMHA wynosił od 0,8- 2,5% (mol/mol), a HA do DMHA 6-40% (mol/mol). 40ml próbki pobierano co 5min, ozon powstały w wodzie usuwano za pomocą 0.025 M Na_2SO_3 (>98%, Fluka), a następnie próbkę poddano analizie na zawartość NDMA.

Podczas eksperymentów badano wpływ takich parametrów jak pH, stosunek molowy ozon/DMHA oraz stosunek molowy HA/ DMHA na proces tworzenia NDMA.



Rys. 1. Układ wykorzystany podczas procesów ozonowania.

Fig. 1. System used during ozonation processes.

2.3. Metodyki analityczne

2.3.1. Stężenie ozonu

Stężenie ozonu w fazie gazowej wyznaczano metodą jodometryczną (Standards Methods) [43]. Ozon wprowadzono do zestawu szklanych płuczek, zawierających po 100ml 2% KI (>99.5% AT, Fluka), po zakończonym procesie roztwory zakwaszono 10 ml 1 N H₂SO₄ (>30% T, Fluka), a wydzielony jod oznaczano metoda miareczkowania za pomocą normalizowanego 0.025 N Na₂S₂O₃ (pentahydrate, >99.5%, Fluka), wykorzystując skrobie jako wskaźnik.

2.3.2. Analityka NDMA

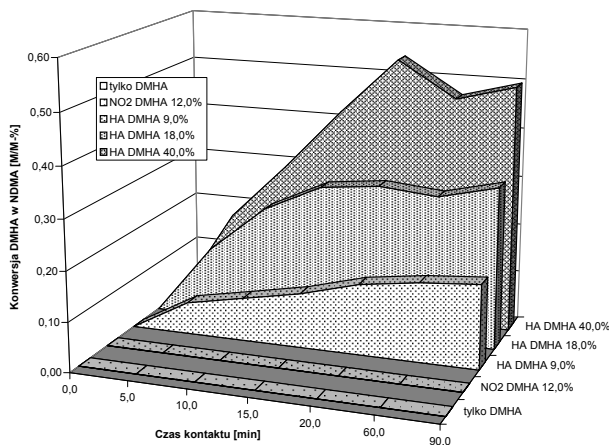
Do ilościowej analizy NDMA wykorzystano zmodyfikowaną metodę oznaczania tego związku za pomocą chromatografii wykluczania jonowego z detekcją UV-Vis, metoda ta została opisana we wcześniejszych pracach [19,21,22,24-26]

3. Wyniki i ich omówienie

Wyniki uzyskane podczas analizy poddanej ozonowaniu mieszaniny zawierającej DMHA i HA jednoznacznie wskazują, że w tej reakcji powstaje NDMA. Potwierdziła to również analiza dichlorometylowego ekstraktu uzyskanego z mieszaniny poreakcyjnej a analizowana techniką GC-MS. Tak więc DMHA może być uznana za następnego prekursor NDMA.

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ ilości dodanej hydroksyloaminy na ilość powstającej NDMA.

WPŁYW ILOŚCI DODANEJ HYDROKSYLOAMINY NA POWSTAWANIE NDMA



Rys. 2. Wpływ ilości dodanej hydroksyloaminy oraz czasu kontaktu DMHA/ozon na ilość powstającej NDMA w pH=9

Fig. 2. An influence of the dose of added hydroxylamine and DMHA/ozone contact time on amount of NDMA formed at pH=9

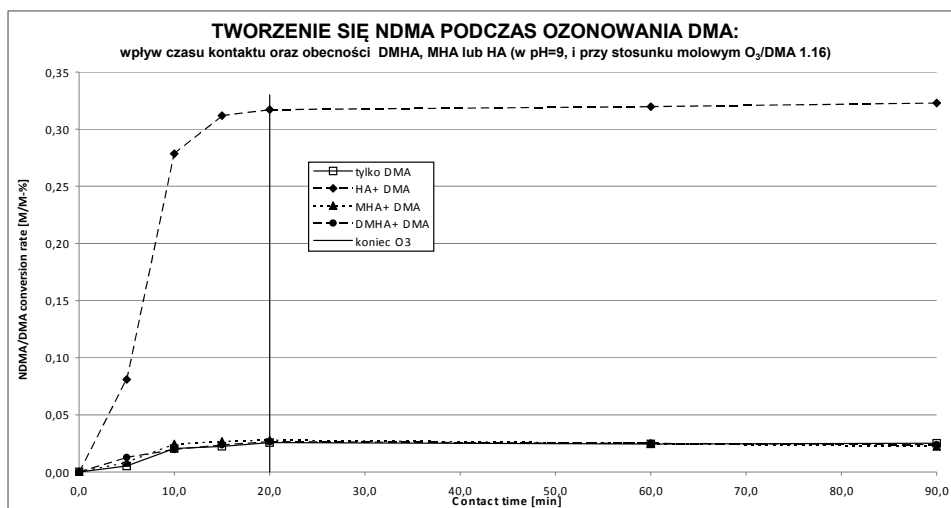
Wzrost ilości dodawanej hydroksyloaminy w sposób jednoznaczny skutkuje wzrostem ilości powstającej NDMA. Ponadto czas kontaktu (a co za tym idzie wzrost dawki ozonu) również stymuluje tworzenie się NDMA.

Jednak to, co odróżnia ją od reakcji DMA z ozonem to:

- NDMA nie tworzy się podczas ozonowania samej DMHA

- NDMA nie tworzy się podczas ozonowania mieszaniny zawierającej DMHA i jony azotynowe
- NDMA tworzy się tylko podczas ozonowania mieszaniny zawierającej DMHA i HA

W trakcie dalszych eksperymentów oceniono wpływ dodatku DMHA (jak i jej hipotetycznych produktów utlenienia tj. MHA i HA) na ilość powstającej NDMA podczas ozonowania wodnych roztworów DMA. Tym razem celem badań była głównie ocena wpływu czasu kontaktu ozon/DMA na kinetykę tworzenia się NDMA w tej reakcji. Wyniki przedstawiono na rysunku 3.



Rys.3. Tworzenie się NDMA podczas ozonowania DMA: wpływ czasu kontaktu oraz obecności DMHA, MHA lub HA (w pH=9 i przy stosunku molowym O_3/DMA 1.16)

Fig. 3. NDMA formation during DMA ozonation: an influence of the contact time and DMHA, MHA or HA presence (at pH=9 and molar ratio of O_3/DMA 1.16)

Zaskakującym wynikiem tego eksperymentu jest ustanie procesu tworzenia się NDMA po zakończeniu procesu podawania ozonu tj. w 20 minucie. Jest to wynik odmienny od przebiegu procesu utleniania DMA przy pomocy np. nadmanganianu potasowego, gdzie przyrost stężenia NDMA notowano wiele godzin po zaniknięciu utleniacza [27]. Zanik procesu tworzenia się NDMA po zakończeniu procesu podawania ozonu zaobserwowano również w przypadku dodatku HA, jakkolwiek już w 10 min ozonowania zaobserwowano znacznie zmniejszenie szybkości przyrastania stężenia NDMA. Przedstawione na tym rysunku dane ponadto potwierdzają wcześniejsze ustalenia autorów, że dodatek DMHA jak i MHA nie wpływa, w przeciwieństwie do HA, na ilość powstającej NDMA. Fakt ten czyni mało prawdopodobnym istnienie sekwencji utleniania biegnącej od DMA poprzez DMHA i MHA do HA. Wątpliwości te autorzy tego wystąpienia przedstawili w jednej z wcześniejszych publikacji [42]. Hydroksyloamina w tej reakcji ozonowania DMA pełni analogiczną rolę jak chloraminy podczas chloraminowania DMA, będąc (zewnętrznym wobec DMA) źródłem azotu w grupie nitrozowej. Jednak chloraminy

tworzą się w reakcji chloru z obecnym w wodzie jonem amonowym. Ta analogia nie dotyczy jednak reakcji tworzenia się hydroksyloaminy. Z drugiej jednak strony wyniki te potwierdzają wyjątkowy wpływ hydroksyloaminy na tworzenie się NDMA.

Tak więc dimetylohydroksyloamina, utleniona forma DMA, jest bez wątpienia nietypowym prekursorem NDMA. Otwartym, na razie, pozostaje pytanie czy istnieją inne potencjalnie obecne w wodzie związki, które mogą również z tego produktu częściowego utlenienia DMA uczynić prekursor NDMA.

4. Wnioski

1. Dimetylohydroksyloamina, utleniona forma DMA, jest bez wątpienia nietypowym, niemniej faktycznym prekursorem NDMA.
2. Jej nietypowość polega m.in. na fackie tworzenia, podczas reakcji ozonowania, NDMA tylko w obecności hydroksyloaminy.
3. Otwartym, na razie, pozostaje pytanie czy istnieją inne potencjalnie obecne w wodzie związki, które mogą z tego produktu częściowego utlenienia DMA (lub związków zawierających grupy dimetyloaminowe) uczynić prekursor NDMA.

Bibliografia

- [1] Mitch W.A., Sedlak D.L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, 588-595
- [2] Choi J., Valentine R.L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloroamine: a new disinfection by-product. *Water Research*, 2002, 36, 817-824
- [3] Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. N-nitrosomethylethylamine (NMEA) and N-nitrosodiethylamine (NDEA), two new potential disinfection byproducts; formation during water disinfection with chlorine. *Global NEST Journal*, 2005, 7, 17-26.
- [4] Wunsch, K-H. Miethchen R., Ehlers D. *Organische Chemie Grundkurs*, 1979, PWN
- [5] Choi J., Valentine R.L.: N-nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37, 4871-4876.
- [6] Sacher F., Lenz S., Brauch H.-J. 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 Benzenosulfonyl Chloride, *Journal of Chromatography A*, 1997, 764, pp. 85-93.

- [7] Cai L., Y., Gong S., Dong L., Wu C. 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, 58, 615-621.
- [8] Zhao Y.Y., Cai L-S., Jing Z-Z., Wang H., Yu J-X., Zhang H-S. Determination of aliphatic amines using *N*-succinimidyl benzoate as a new derivatization reagent in gas chromatography combined with solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1021, 175-181
- [9] 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, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, 2000, 2029-2033.
- [10] Lee C., Schmidt C., Yoon J., von Gunten U. Oxidation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide: Kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 2056-2063
- [11] Mitch W., Schreiber M. Degradation of Tertiary Alkylamines during Chlorination/Chloramination: Implications for Formation of Aldehydes, Nitriles, Halonitroalkanes, and Nitrosamines. *Environmental Science and Technology*, 2008, 41, 2056-2063
- [12] Najm I., Trussell R.R. NDMA formation in water and wastewater. *Journal of American Water Works Association*, 2001, 93, 92-98.
- [13] Kemper J., Westerhoff P., Dotson A., Mitch W.A. Nitrosamine, Dimethylnitramine, and Chloropicrin Formation during Strong ase Anion-Exchange Treatment. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43, 466-472
- [14] Kemper J., Walse S.S., Mitch W.A. Quaternary Amines As Nitrosamine Precursors: A Role for Consumer Products. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44 (4), 1224-1231
- [15] Schmidt C.K., Brauch H-J. *N,N*-Dimethylsulfamide as Precursor for *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42 (17), 6340-6346
- [16] Chen W-H, Young T.M. NDMA Formation during Chlorination and Chloramination of Aqueous Diuron Solutions. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42, 1072-1077
- [17] Oya M., Kosaka K., Asami M., Kunikane S. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds. *Chemosphere*, 2008, 73, 1724-1730
- [18] 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. Kinicannon, H. Baker, C.T. Heaney, Formation of NDMA in chloraminated water coagulated with DADMAC cationic polymer, *Journal of American Water Works Association.*, 2003, 95, 94-106.

- [19] P. Andrzejewski, B. Kasprzyk-Hordern, J. Nawrocki, The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants, *Desalination*, 176, 2005, 37-45.
- [20] Y.-Y. Zhao, J. M. Boyd, M. Woodbeck, R. C. Andrews, F. Qin, S. E. Hrudey, X.-F. Li, Formation of N-Nitrosamines from Eleven Disinfection Treatments of Seven Different Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 4857-4862.
- [21] Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. *Desalination*, 2005, 176, 37-45.
- [22] P. Andrzejewski, B. Kasprzyk-Hordern, J. Nawrocki, N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters, *Water Res.* 42 (2008) 863-870.
- [23] M. Asami, M. Oya, K. Kosaka, A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan. *Sci. Total Environ.*, 2009, 407, 3540-3545
- [24] Andrzejewski P., Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine formation during treatment with strong oxidants of dimethylamine containing water. *Water Science and Technology*, 2007, 56, 125-131.
- [25] Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water Research*, 2008, 42, 863-870
- [26] Andrzejewski P. Reaktywność reagentu Fentona z dimetyloaminą (DMA) w aspekcie tworzenia się nitrozodimetyloaminy (NDMA), w M. Sozański, pod edycją: *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód – zagadnienia współczesne* T I, 2010, 305-313
- [27] Andrzejewski P., Nawrocki J. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a product of potassium permanganate reaction with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Water Research*, 2009, 43, 1219-1228
- [28] Andrzejewski P., Nawrocki J. Mechanism of NDMA formation during ferrate or permanganate reactions with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Desalination and Water Treatment*, 2010, 23, 101-109
- [29] Mitch W.A., Sharp J.O, Trussell R.R., Valentine R.L. Alvarez-Cohen L., Sedlak D.L. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as drinking water contaminant: Review, *Environmental Eng. and Science*, 2003, 20, 389-404
- [30] Gerecke A.C., Sedlak D.L. A; Precursors of N-Nitrosodimethylamine in Natural Waters; *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 1331-1336
- [31] Chen Z., Valentine R.L. Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Humic Substances in Natural Water. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 6059-6065
- [32] Lee W., Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. *Water Research*, 2006, 40, 3767- 3774

- [33] Bronk D.A., Lomas M.W., Glibert P.M., Schukert K.J., Sanderson M.P. Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods. *Marine Chemistry*, 2000, 69, 163–178
- [34] Keefer L.K., Roller P.P. N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium. *Science*, 1973, Vol. 181, pp. 1245-1247.
- [35] Yang L., Chen Z., Shen J., Xu Z., Liang H., Tian J., Ben Y., Zhai X., Shi W., Li G. Reinvestigation of the Nitrosamine-Formation Mechanism during Ozonation. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43, 5481–5487
- [36] L. Padhye , Y. Luzinova , M. Cho , B. Mizaikoff., J. Kim , C.-H. Huang, Poly-DADMAC and Dimethylamine as Precursors of N-Nitrosodimethylamine during Ozonation: Reaction Kinetics and Mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 4353-4359
- [37] U. Von Gunten Review: Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.*, 2003, 37, 1443-1467
- [38] S. Kim, W. Choi , Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4-n + (\text{O}^{<n<4})$ in TiO_2 Suspension: The role of OH Radicals, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 2019-2025
- [39] *Organic Syntheses, Coll.*, 1923, 3, 61; 1941, 1, 318.
- [40] Ye R.W, Thomas S. M., Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications, *Current Opinion in Microbiology*, 2001, 4, 307–312
- [41] M. Klare , G. Waldner , R. Bauer, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert, Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation, *Chemosphere*. 1999, 38 , 2013-2027.
- [42] Andrzejewski P., Fijolek L., Nawrocki J., An influence of hypothetical products of dimethylamine ozonation on N-nitrosodimethylamine formation. *Journal of Hazardous Materials* ,2012, 229– 230 ,340– 345
- [43] Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition. 1992, APHA, Washington DC.