

Przemysław ANDRZEJEWSKI, Jacek NAWROCKI

Zakład Technologii Uzdatniania Wody,
Wydział Chemii,
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

N-NITROZODIMETYLOAMINA- PRODUKT UBOCZNY STOSOWANIA SILNYCH UTLENIACZY W TECHNOLOGII WODY

N-NITROSODIMETHYLAMINE- AS THE BY-PRODUCT OF
APPLICATION OF STRONG OXIDANTS IN THE WATER TREATMENT
TECHNOLOGY

NDMA (N,N-Dimethyl-N-Nitrosoamine) is the disinfection by-products, which is formed during nom's and other nitrogen containing precursors reaction with chlorine, ozone and other strong oxidants. Due to its potential carcinogenic and mutagenic properties NDMA was placed on the list of potentially health hazardous disinfection by-products. This compound occurs in drinking water at the PPT level.

An extensive review of literature was the background of the art concerns on NDMA properties, occurrence, precursors, formation mechanism and analysis in water.

1. Wprowadzenie

Skład chemiczny wód powierzchniowych i podziemnych przeważnie nie pozwala na bezpośrednie wykorzystywanie ich w celach konsumpcyjnych. Niezbędne jest więc stosowanie mniej lub bardziej rozbudowanych technologii uzdatniania celem uzyskania wody bezpiecznej zarówno pod względem chemicznym jak i biologicznym. Wymóg uzyskania pożądanego składu chemicznego wody przeznaczonej na cele gospodarcze i konsumpcyjne oraz utrzymania jej bezpieczeństwa biologicznego wody wymaga zastosowania silnych utleniaczy, zarówno do destrukcji wybranych zanieczyszczeń wody jak i do jej dezynfekcji. Sytuacja tak prowadzi jednak do tworzenia się ubocznych produktów dezynfekcji/utleniania, z których część może być nieobojętna lub wręcz szkodliwa dla zdrowia konsumenta.

Do tej grupy związków należy N-nitrozodimetyloamina (NDMA), jakkolwiek wcześniej tworzenie się nitrozoamin wiązano wyłącznie z reakcjami amin drugorzędowych z azotynami a ich obecność w wodzie pitnej tłumaczono przenikaniem ich wraz z wodą surową a nie tworzeniem się NDMA podczas procesu uzdatniania.

Przedstawiony poniżej przegląd stanu wiedzy ukierunkowano na informacje dotyczące charakterystyki i występowania NDMA, prekursorzy nitrozodimetyloaminy, mechanizm jej powstawania oraz metodyki analityczne oznaczania NDMA w wodzie. W literaturze przedmiotu, dużo miejsca poświęca się ponadto problemowi destrukcji nitrozodimetyloaminy przy zastosowaniu zarówno silnych utleniaczy, w tym zaawansowanych technik utleniania, jak i metod sorpcyjnych. Autorzy niniejszego przeglądu postanowili pominąć ten problem z uwagi na jego nie przystawanie do momentu tworzenia się NDMA w procesie uzdatniania wody. NDMA tworzy się przeważnie na etapie dezynfekcji wody, będącej ostatnim etapem procesu, bądź w sieci przesyłowej.

2. Charakterystyka i występowanie nitrozoamin.

Nitrozoaminy, jako grupa związków chemicznych, znane są od ponad 100 lat, ale początkowo nie zajmowano się nimi szczegółowo. Dopiero w roku 1956 odkrycie Johna Barnesa i Petera Magee przyczyniło się do szerszego zainteresowania tymi związkami. Wykazali oni wówczas kancerogenne działanie N-nitrozodimetyloaminy na szczurach. Odkrycie to przyczyniło się do podjęcia dalszych badań nad nitrozoaminami, w których udowodniono, że 90% z 300 przebadanych związków ma właściwości kancerogenne (Domański, 2003) [1]. Obecnie wiadomo, że nitrozoaminy, a w szczególności N-nitrozodimetyloamina (NDMA) są związkami o wysokiej aktywności kancerogennej, mutagennej oraz teratogennej. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) zaliczyła je do grupy B2, czyli do grupy związków prawdopodobnie kancerogennych dla człowieka (USEPA, 2007)[2]. Nitrozoaminy zostały zidentyfikowane w wielu produktach spożywczych, jak i w glebie, ściekach oraz wodach pitnych. Drugorzędowe N-nitrozoaminy będące przedmiotem zainteresowania USEPA to: N-nitrozodimetyloamina (NDMA), N-nitrozometyloetyloamina (NMEA), N-nitrozodietyletoamina (NDEA), oraz N-nitrozodi-n-propyloamina (NDnPA), N-nitrozodibutyloamina (NDBA) i N-nitrozodifenyloamina (NDPhA) (USEPA, 2007)[2]. Zauważalną cechą tej grupy nitrozoamin jest spadek właściwości kancerogennych wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego. Wyjątek stanowi tylko N-nitrozodietyletoamina, która charakteryzuje się wyższą kancerogennością niż N-nitrozodimetyloamina. Najwyższe dopuszczalne stężenia poszczególnych nitrozoamin w wodzie zostały przedstawione w tabeli 1.

Tab. 1. Charakterystyka drugorzędowych nitrozoamin będących przedmiotem zainteresowania USEPA (USEPA, 2007)[2]

Tab. 1. The properties of secondary nitrosamines (USEPA, 2007)[2]

	Wzór sumaryczny	Ciężar cząsteczkowy [g/mol]	Grupa wg. US EPA	NDS $R = 10^{-5}$ [ng/L]
NDMA	$C_2H_6N_2O$	74,082	B2	7
NMEA	$C_3H_8N_2O$	88,108	B2	20
NDEA	$C_4H_{10}N_2O$	102,135	B2	2
NDnPA	$C_6H_{14}N_2O$	130,188	B2	50
NDnBA	$C_8H_{18}N_2O$	158,241	B2	60
NDPHA	$C_{12}H_{10}N_2O$	198,221	B2	70000

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie dla ryzyka 10^{-5} . NDS- maximum contaminant level for risk 10^{-5} .

Obecność NDMA w wodach pitnych odkryto już w 1980 i 1990 w prowincji Ontario w Kanadzie w stężeniu do 300 ng/L (Jobb et al., 1995)[3]. Analiza obecności NDMA w wodach pitnych w USA wykazała występowanie nitrozodimetyloaminy w chlorowanych wodach w stężeniu do 10 ng/L, jakkolwiek w wodach pościekowych dezynfekowanych chlorem stężenie NDMA sięgało 100 i więcej ng/L (Richardson, 2007)[4]. Rozważanymi źródłami obecności N-nitrozodimetyloaminy w wodzie miały być zarówno antropogenne zanieczyszczenia takie jak paliwo raketowe, plastyfikatory, polimery, baterie i inne źródła przemysłowe (Richardson, 2003)[5] jak mikrobiologiczna transformacja N-prekursorów w żywności czy niepełne utlenienie hydrazyn (Gunnison et al., 2000)[6].

Stężenie N-nitrozodimetyloaminy w wodzie pitnej nie jest dotychczas normowane w USA, jakkolwiek rozważane jest umieszczenie jej na tzw. Liście Kandydackiej Zanieczyszczeń (CCL), liście związanej z tzw. prawem o monitoringu zanieczyszczeń nie będących przedmiotem normowania (UCMR). Według stanu na rok 2007, NDMA nie znajdowała się jeszcze na tej liście. Jednak niektórych stanach USA, jak Kalifornia, ze względu na niekorzystne oddziaływanie NDMA na zdrowie ustalony został przez Departament Zdrowia najwyższy dopuszczalny poziom NDMA w wodzie pitnej wynoszący pierwotnie 2 ng/L a następnie podwyższony do 10 ng/L z uwagi na problemy analityczne z uzyskaniem tak niskiego poziomu detekcji (Richardson, 2007)[4].

W Kanadzie problem obecności NDMA w wodzie surowej jak i pitnej badała Charrois et al. Testując opracowaną przez siebie metodykę analityczną autorzy wykryli NDMA w wodzie pitnej w stężeniu od 2 do 180 ng/L (Charrois et al., 2004)[7]. Kontynuując badania na 20 systemach dystrybucyjnych wody pitnej w prowincji Alberta (Kanada) wykryto w nich obecność nitrozodimetyloaminy w stężeniu do 100 ng/L (Charrois et al., 2007)[8].

3. Prekursory NDMA

Dimetyloamina była pierwszym wskazanym prekursorem NDMA tworzącej się podczas chloraminowania wody zawierającej ten związek. Pionierskie badania dwóch zespołów badawczych Mitch i Sedlak (Mitch i Sedlak, 2002)[9] oraz Choi i Valentine (Choi i Valentine, 2002)[10] oparły wyjaśnienie przyczyn tworzenia się NDMA w trakcie chloraminowania wody na reakcji DMA z chloraminą. Reakcja ta, wskazująca dimetyloaminę jako prekursor nitrozodimetyloaminy, była również bazą pierwszego zaproponowanego mechanizmu tworzenia się NDMA (Mitch i Sedlak, 2002 oraz Choi i Valentine, 2002)[9,10]. Nie jest to zaskoczeniem zważywszy, że znany od lat mechanizm tworzenia się NDMA bazuje na reakcji dimetyloaminy z kwasem azotawym (nitrozowania DMA) w pH 3-3,5 (Wunsch i in. 1979)[11]. DMA wskazano również jako prekursor NDMA w reakcji „wspomagane nitrozowania” zaproponowanej przez Choi i Valentine (Choi i Valentine, 2003)[12] a zachodzącej w obojętnym pH. Również badania Andrzejewskiego i in. wskazały, iż DMA jest prekursorem NDMA w reakcji ozonowania (Andrzejewski i Nawrocki, 2007 i Andrzejewski et al., 2008)[13,14], reakcji z dwutlenkiem chloru (Andrzejewski et al., 2005)[15] nadtlenkiem wodoru (Andrzejewski i Nawrocki, 2007)[13], nadmanganianem potasowym (Andrzejewski i Nawrocki, 2009)[16] i żelazianem potasowym (Andrzejewski i Nawrocki, 2009b)[17].

Z uwagi na fakt, iż DMA, nie jest zaliczana do związków potencjalnie groźnych dla człowieka, jej stężenie w wodach naturalnych kontrolowane było sporadycznie. Dopiero wskazanie jej jako prekursora NDMA w reakcji chloraminowania wody spowodowało zwiększenie zainteresowania obecnością tego związku w środowisku. DMA podobnie jak i inne krótkołańcuchowe aminy alifatyczne analizowane są technikami GC lub HPLC poprzedzonymi derywatyzacją amin, przeważnie w środowisku wodnym. Przeprowadzone analizy wykazały, iż jeśli DMA wykrywana jest w wodach naturalnych występuje w stężeniach od kilkuset nanogramów na litr do kilkuset mikrogramów na litr (Sacher et al. 1997; Cai et al., 2003; Zhao et al. 2003)[18,19,20]. Wyższe stężenia DMA zanotowano w ściekach i wodach pościekowych, notowane tu stężenia DMA sięgały kilkuset mikrogramów na litr (Sacher et al. 1997)[18]. Pamiętać jednak należy, iż nawet stężenia dimetyloaminy w wodach naturalnych na poziomie kilkuset nanogramów do kilkunastu mikrogramów na litr mogą skutkować powstaniem NDMA w stężeniu od kilku do kilkuset nanogramów na litr.

Z problemem DMA jako prekursora NDMA wiąże się problem związków, które pod działanie czynników środowiskowych lub technologicznych mogą ulegać rozkładowi i uwalniać dimetyloaminę. Jeszcze przed pojawieniem się problemu tworzenia NDMA w czasie chloraminowania wód zawierających DMA, w roku 2000 Munoz i Sonntag opublikowali wyniki badań nad ozonowaniem wybranych amin trzeciorzędowych w tym kwasu nitylotrioctowego (NTA) i kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). Wykazali oni, że podczas ozonowania amin trzeciorzędowych, szczególnie o strukturze $R_2N-CH_2-R_3$, tworzy się odpowiednia amina drugorzędowa (R_2NH) oraz aldehyd o strukturze R_3-CHO . Wykazali ponadto, że reakcja destrukcji amin trzeciorzędowych ma charakter reakcji rodnikowej (Munoz i Sonntag, 2000)[21]. W ślad za tymi badaniami w 2007 Lee i in. (Lee et al. 2007)[22] wskazali, że 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, potwierdzając tym wnioski Munoz i Sonntaga (Munoz i Sonntag, 2000)[21]. Degradację amin trzeciorzędowych w reakcji chlorowania i chloraminowania w aspekcie tworzenia NDMA badali również

Mitch i Schreiber. Wykazali oni, że podczas chlorowania aminy trzeciorzędowe ulegają natychmiastowej degradacji do odpowiednich amin drugorzędowych i aldehydów (Mitch i Schreiber, 2008)[23].

Aminy czwartorzędowe były również przedmiotem badań jako potencjalne prekursorzy NDMA zarówno jako grupy aktywne anionitów (Najm i Trussell, 2001 oraz Kemper et al., 2009)[24,25] jak składniki szamponów czy detergentów (Kemper et al., 2010)[26]. Obecność NDMA w dejonizowanej wodzie po jej czterogodzinnym kontakcie z anionitem zawierającym grupy aminowe zaobserwowali Najm i Trussell jakkolwiek czas kontaktu wody z anionitem znacznie przewyższał 15 minutowy technologiczny czas kontaktu anionit-woda. (Najm i Trussell, 2001)[24]. Badania te rozwinęli Kemper i in. badając silne anionity zawierające czwartorzędowe aminy. Badano ilość eluowanej, bądź powstającej, nitrozodimetyloaminy zarówno podczas normalnej pracy kolumny jonowymiennej jak i chlorowania/chloraminowania wód wchodzących bądź wychodzących z kolumny jonowymiennej. Podczas eksploatacji nowego jonitu zaobserwowano stężenia NDMA rzędu 2-10 ng/L i do 20 ng/L po regeneracji. Ponieważ takich stężeń NDMA nie obserwuje się podczas eksploatacji jonitu w skali technicznej, stwierdzone ilości NDMA należy traktować jako fabryczne zanieczyszczenie jonitu. Natomiast 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 (Kemper et al., 2009)[25]. Kemper i współpracownicy badając produkty reakcji chloraminowania i chlorowania amin czwartorzędowych wykazali, iż również one są prekursorami NDMA, jakkolwiek wydajność reakcji jest niewielka a mechanizm tworzenia nieznan. Ponadto wstępne ozonowanie lub chlorowanie obniżające zazwyczaj stężenie amin o niższej rzędowości, w przypadku obecności amin czwartorzędowych nie skutkuje obniżeniem ilości powstającej NDMA (Kemper et al., 2010)[26].

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 ten związek a właściwie jego produkt biodegradacji N,N-dimetylosulfamid (DMS) jest prekursorem NDMA ulegając podczas ozonowania degradacji z uwolnieniem dimetyloaminy (Schmidt i Brauch, 2008)[27]. Dalsze badania poszerzyły listę związków- prekursorów NDMA o diuron - herbicyd należący do rodziny fenyloamidów stosowany do kontrolowania liścieni i usuwania chwastów. Pomimo, że Schmidt i Brauch (Schmidt i Brauch, 2008)[27] wykazywali, iż diuron nie jest on prekursorem NDMA przynajmniej podczas ozonowania jego roztworów, Chen i Young 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 (Chen i Young, 2008)[28].

Oya i in. wskazali wybrane barwniki, w tym tekstylne, jako prekursorzy NDMA. Ozonując barwniki zawierające grupy dimetyloaminowe w neutralnym pH stwierdzili, że w każdym przypadku utworzyła się nitrozodimetyloamina, bez względu na to czy barwniki rozpuszczono w wodzie wysokiej czystości czy dodano do próbek wody rzecznej (Oya i in. 2008)[29]. Jakkolwiek autorzy tej pracy nie badali innych niż NDMA produktów reakcji (np. DMA) wydaje się, że to DMA, prawdopodobnie tworząca się jako produkt utlenienia tych barwników, jest finalnym prekursorem NDMA w tej reakcji.

W ten aspekt badań nad prekursorami NDMA wpisują się badania Wilczaka i in. którzy wykazali, że nitrozodimetyloamina tworzy się podczas kontaktu chlorowanej wody z chlorkiem diallilodimetyloamonowym, będącym popularnym koagulantem znanym pod nazwą DADMAC. Poddanie wodnego roztworu tego związku chlorowaniu bądź chloroaminowaniu skutkowało utworzeniem nitrozodimetyloaminy, przy czym chloraminowanie, w przeciwieństwie do chlorowania, przyczyniało się do wytworzenia znacznych ilości NDMA. Czynnikiem wpływającym na ilość powstającej NDMA była również ilość koagulanta; spadek jego stężenia skutkował spadkiem ilości powstającej nitrozodimetyloaminy (Wilczak et al., 2003)[30].

Mitch et al. badając problem prekursorów NDMA w wodach naturalnych zawierających DMA stwierdził, iż tworzenie się NDMA podczas chlorowania ścieków lub wód naturalnych nie może być łączone tylko z obecnością dimetyloaminy (Mitch et al. 2003)[31]. Czyli istnieją inne niż DMA prekursory NDMA. Badania te kontynuowali Gerecke i Sedlak badając ilość tworzącej się NDMA podczas chloraminowania wód naturalnych wzbogaconych DMA (Gerecke i Sedlak, 2003)[32]. Wyniki badań wskazały, iż ilość NDMA była wyższa niż ta jak mogłaby powstać z dodanej do wody dimetyloaminy. Frakcjonowanie na żywicach wód naturalnych poddawanych chloraminowaniu wskazało naturalną materię organiczną jako następny i niezwykle ważny prekursor NDMA zaważywszy wszechobecność materii organicznej w wodach naturalnych. Też 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. Autorzy wykazali istnienie liniowej korelacji pomiędzy ubytkiem naturalnej materii organicznej mierzonej absorbancją przy długości fali 272 nm (tzw. specyficzna absorbancja UV: SUVA) a ilością powstającej nitrozodimetyloaminy (Chen i Valentine, 2007)[33].

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 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 to 0,37 mg N/L a w wodach podziemnych płytkich i głębokich wynoszą odpowiednio 0,24 mg N/L i 0,18 mg N/L (Lee i Westerhoff, 2006)[34]. Wartości te wyznaczają górne granice ilości mogącej potencjalnie powstać nitrozodimetyloaminy. Próbę skorelowania ilości całkowitego azotu rozpuszczalnego z ilością powstającej NDMA podczas chlorowania i chloraminowania wody podjął rozszerzony 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. Nie stwierdzono powstawania NDMA podczas chlorowania materii organicznej. Ilość powstającej nitrozodimetyloaminy rosła ze spadkiem stosunku rozpuszczalnego węgla organicznego do rozpuszczalnego azotu organicznego. Przedstawione wyniki potwierdzają hipotezę, że rozpuszczalny azot organiczny jest odpowiedzialny z tworzenie się ubocznych, zawierających azot, produktów dezynfekcji w tym NDMA (Lee i in., 2007)[35]. Niemniej wyznaczenie wielkości rozpuszczalnego azotu organicznego natrafia na problemy, ponieważ uzyskiwane wyniki wydają się zależeć również od zastosowanej techniki badawczej (Bronk et al. 2000)[36].

Największe zagrożenie tworzeniem się NDMA łączy się z chloraminowaniem dezynfekcyjnym wody, jakkolwiek ozonowanie wód też prowadzi do tworzenia się istotnych z technologicznego punktu widzenia ilości nitrozodimetyloaminy. Jest to szczególnie istotne z uwagi na fakt, że dezynfekcja wody jest ostatnim etapem procesu uzdatniania wody. Dlatego jedyną drogą minimalizacji zagrożenia tworzenia się NDMA jest eliminacja prekursorów NDMA.

Można wskazać dwie drogi eliminacji prekursorów: jedna zakładająca ich destrukcję z wykorzystaniem innych niż chlor/chloramina utleniaczy oraz proces koagulacji. Pierwszą z dróg zaproponował Lee i in. zmniejszając znacznie potencjał tworzenia NDMA w reakcji chloraminowania wody drogą destrukcji DMA nadmiarem ozonu lub dwutlenku chloru. Metoda ta okazała się skuteczna w badaniach na wodzie modelowej zawierającej DMA (Lee i in., 2007)[22]. Pamiętać jednak należy, iż DMA obecna w wodzie jest jednym z prekursorów NDMA w skomplikowanej matrycy jaką jest naturalna woda oraz że może się tworzyć w reakcji ozonu z m.in. aminami trzeciorzędowymi zawierającymi grupy dimetyloaminowe, co zresztą autorzy tej pracy wykazują (Lee i in., 2007)[22].

Skuteczność zmniejszenia ilości rozpuszczalnego azotu organicznego drogą koagulacji badali Lee i Westerhoff. Koagulując trzy różne wody naturalne siarczanem glinowym lub/i polimerem kationowy, oceniali wpływ rodzaju koagulantu jak i jego dawki na skuteczność usuwania rozpuszczalnego azotu organicznego (RAO). Koagulacja siarczanem glinowym usuwała podobne ilości rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO) i rozpuszczalnego azotu organicznego. Zastosowanie koagulantu glinowego w dawce 5 mg na mg RWO z dodatkiem polimeru kationowego poprawiało efekt usuwania RAO o 15-20%. Przy podwyższeniu dawki koagulantu glinowego (powyżej 8 mg siarczanu glinowego na mg RWO), dodatek polimeru kationowego skutkowało nieznacznym podwyższeniem skuteczności usuwania RAO. (Lee i Westerhoff, 2006)[34].

4. Mechanizm powstawania NDMA w reakcji silnych utleniaczy z DMA

W roku 2002 Choi i Valentine. (Choi i Valentine, 2002)[10] oraz Mitch i Sedlak (Mitch i Sedlak, 2002)[9] równoległe przedstawili wyniki badań wskazujące na fakt tworzenia się nitrozoamin w procesie dezynfekcyjnego chloroaminowania wody lub ścieków. Wykazali oni, iż w przypadku chloroaminowania wód zawierających dimetyloaminę tworzy się NDMA, przy czym jego stężenie jest funkcją stosunku stężenia chloru, jonu amonowego oraz dimetyloaminy. Na wzrost stężenia powstających nitrozoamin ma wpływ rosnące stężenia monochloroaminy, powstającej w reakcji chloru z jonami amonowymi, dimetyloaminy oraz czas reakcji. Ponadto zidentyfikowano azot w grupie nitrozowej nitrozodimetyloaminy jako azot z grupy amonowej dodawanej do mieszaniny reakcyjnej. Znamiennym jest fakt, iż maksimum tworzenia NDMA osiągnięte jest w obojętnym pH tj. 7-8. Ponadto wykazali, że NDMA tworzy się, jakkolwiek ze znacznie niższą wydajnością, również w reakcji chloru z dimetyloaminą (Mitch i Sedlak, 2002)[9] jak i azotynów z DMA (Choi i Valentine, 2002)[10].

Obydwie grupy autorów skupiły się na wyjaśnieniu mechanizmu tworzenia się NDMA w najbardziej wydajnej z badanych reakcji tj. chloraminowaniu wód zawierają-

cych DMA. Podstawą przedstawionego mechanizmu była wykorzystywana w Niemczech podczas II w.ś. technologia produkcji niesymetrycznej dimetylohydrazyny (UDMH): paliwa do raket V2. UDMH powstaje w wyniku reakcji monochloraminy z dimetylaminą przy pH wyższym od 10. Mechanizm zaproponowany równocześnie przez Choi i Valentine (Choi i Valentine, 2002)[10] oraz Mitch i Sedlak (Mitch i Sedlak, 2002)[9] opierał się na reakcji chlorowania prowadzącej do powstania 1,1-dimetylhydrazyny, zwanej także niesymetryczną dimetylohydrazyną (UDMH). Powstała w ten sposób 1,1-dimetylhydrazyna w obecności monochloraminy ulega następnie utlenieniu do szeregu różnych produktów, w tym NDMA – N-nitrozodimetylaminy. NDMA stanowi poniżej 5% ogółu produktów reakcji (Mitch i Sedlak, 2002)[9]. Wydajność reakcji jest najwyższa przy pH z zakresu od 6 do 8, czyli przy pH w którym przeprowadza się chlorowanie dla celów dezynfekcji wody (Choi i Valentine, 2002 oraz Mitch i Sedlak, 2002)[10,9].

Zaprezentowany wyżej mechanizm został następnie zmodyfikowany przez Schreiber i Mitcha (Schreiber i Mitch, 2006)[37]. Autorzy wskazują w nim na rolę dichloroaminy i tlenu rozpuszczonego w wodzie na tworzenie się NDMA w reakcji DMA z chlorem w obecności jonów amonowych. Wykazano, że w pH reakcji i przy stosunku molowym chloru do jonu amonowego można oczekiwać tworzenia się znacznych ilości dichloroaminy, która reagując z dimetyloaminą utworzy niesymetryczną chlorodimetylohydrazynę. W ciągu następnych przemian niesymetryczna chlorodimetylohydrazyna ulega utlenieniu tlenem zawartym w wodzie tworząc NDMA (Schreiber i Mitch, 2006)[37]. Jednak wiarygodność zaproponowanego mechanizmu obniża teza autorów (Schreiber i Mitch, 2006)[37], iż w reakcji red-ox z zastosowaniem tlenu jako utleniacza – substratu reakcji, tworzy się silniejszy utleniacz tj. podchloryn oraz fakt, że autorzy nasycając badaną wodę tlenem znaczącym izotopem ^{18}O , nie wykryli tego izotopu w cząsteczce powstającej NDMA.

Próbę wyjaśnienia wątpliwości dotyczących mechanizmu tworzenia NDMA w reakcji chloraminowania DMA podjęli Schreiber i Mitch badając mechanizm tworzenia się NDMA w warunkach chlorowania do punktu przełamania. Autorzy proponują dwie ścieżki tworzenia NDMA w tych warunkach: relatywnie wolną reakcją dichloroaminy z prekursorami NDMA w obecności tlenu przy stosunku molowym $\text{Cl}_2/\text{NH}_3 \leq 1,5$ oraz szybką reakcją reaktywnych produktów pośrednich tworzących się w warunkach punktu przełamania. W drugim przypadku można wskazać dwie ścieżki tworzenia NDMA. Pierwsza zakłada powstawanie rodników nadtlenowych i dimeryzację nadtlenkowych produktów przejściowych prowadzących do powstania NDMA. Druga, nitrozowania DMA, zakłada tworzenie się kwasu nadtlendioazotynowego $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{OH}$ lub jonu nadtlendioazotynowego $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{O}^-$. Kwas ten ulega izomeryzacji do kwasu azotowego, jakkolwiek jego 28% ulega rozpadowi z uwolnieniem rodnika nitrowego $^*\text{NO}_2$ i rodnika hydroksylogowego HO^* . Następnie rodnik hydroksylogowy reagowałby z DMA tworząc rodnik aminowy, który mógłby ulegać nitrozowaniu przez rodnik nitrozowy $^*\text{NO}$ (powstający jako skutek jedno-elektronowego transferu podczas utleniania jonu NO^-) tworząc NDMA. Alternatywnie jon nadtlendioazotynowy $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{O}^-$ ulegałby szybkemu (<4 s) rozpadowi z utworzeniem rodnika nitrozowego $^*\text{NO}$ oraz rodnika nadtlenowego O_2^* . Powstały tym sposobem rodnik nitrozowy NO^* reagowałby z DMA tworząc NDMA. (Schreiber i Mitch, 2007)[38].

Jednak już w roku 2003 Choi i Valentine zaproponował konkurencyjny mechanizm tworzenia się NDMA w reakcji chloru z DMA w obecności jonów amonowych bazujący na termodynamicznych rozważaniach Johnsona i Margeruma dotyczących mechanizmu tworzenia się czynnika nitrozującego w reakcji azotynów z podchlorynem sodowym

(Johnson i Margerum, 1991)[39]. Zgodnie z zaproponowanym mechanizmem HOCl reaguje z azotynami obecnymi w wodzie tworząc bardzo reaktywne pośrednie indywiduum chemiczne tj. tetratlenek diazotowy (N_2O_4) będący silnym czynnikiem nitrozującym, który następnie reaguje z dimetyloaminą tworząc NDMA. Autorzy jednak zdają sobie sprawę, że zaproponowany przez nich mechanizm, w przypadku chlorowania wody, jest zdominowany przez reakcje HOCl z amoniakiem skutkującą tworzeniem się chloramin (Choi i Valentine, 2003)[12]. Reakcja bezpośredniego nitrozowania była także dyskutowana przez Mitch i Sedlak, oraz Choi i Valentine. Mitch i Sedlak odrzucili możliwość tworzenia się NDMA w reakcji DMA z jonami amonowymi z uwagi na niską stałą szybkości reakcji DMA z jonami azotynowymi ($k = 1.5 \times 10^{-5} M^{-2} s^{-1}$) (Mitch i Sedlak, 2002)[9]. Jednakże Choi i Valentine w badaniach eksperymentalnych wykazali, że wydajność reakcji tworzenia NDMA podczas reakcji DMA z chloroaminą jest około 6 razy wyższa niż reakcji DMA z jonami amonowymi w pH=7 przy 24 h czasie kontaktu (Choi i Valentine, 2002)[10].

Takie podejście do problemu tworzenia się NDMA nie dziwi zważywszy, że mechanizm tworzenia N-nitrozodimetyloaminy pierwotnie łączono tylko z reakcją dimetyloaminy z azotynami. Aminy trzeciorzędowe nie wchodzi w reakcję, a w przypadku amin pierwszorzędowych reakcja biegnie dalej, aż do utworzenia amoniaku. Tylko reakcja z aminami drugorzędowymi zatrzymywała się na etapie odpowiednich nitrozoamin (Wunsch i in. 1979)[11].

Problem powstawania NDMA podczas reakcji DMA z jonami azotynowymi był analizowany przez Keefer i Roller (Keefer i Roller, 1973)[40], Lee i Yoon (Lee i Yoon, 2007)[41], Andrzejewski i in. (Andrzejewski i Nawrocki, 2007; Andrzejewski i in., 2008; Andrzejewski i Nawrocki, 2009 oraz Andrzejewski i Nawrocki, 2010)[13,14,16,42] oraz w oparciu o modele matematyczne, przez Lv et al. (Lv et al., 2007 oraz Lv et al., 2009)[43,44], Keefer i Roller wykazali, że formaldehyd może katalizować reakcje amin drugorzędowych z azotynami prowadzącą do tworzenia się NDMA nawet w pH w zakresie 7 - 11. Jednakże wydajność tej reakcji malała ze wzrostem pH (Keefer i Roller, 1973)[40]. Lee et al. wykazali, że NDMA tworzy się wyniku fotochemicznej reakcji DMA z azotynami a bezpośrednim czynnikiem nitrozującym jest tetratlenek diazotowy (N_2O_4) powstający w trakcie wolnorodnikowej reakcji (Lee i Yoon, 2007)[41]. Andrzejewski i in. wykazali, iż NDMA tworzy się w wyniku reakcji dimetyloaminy z utleniaczami takimi jak dwutlenek chloru (Andrzejewski i in., 2005)[15], nadtlenek wodoru (Andrzejewski i Nawrocki, 2007)[13], ozon (Andrzejewski i Nawrocki, 2007 oraz Andrzejewski i in., 2008)[13,14], nadmanganian potasowy (Andrzejewski i Nawrocki, 2009)[16] czy żelazian potasowy (Andrzejewski i Nawrocki, 2009b)[17]. We wszystkich tych reakcjach powstawała NDMA zarówno w obecności jak i baraku jonów amonowych lub azotynowych. Obecność azotynów w mieszaninie poreakcyjnej wskazuje na mechanizm nitrozowania DMA jako odpowiedzialny za tworzenie NDMA. Dalsze badania z wykorzystaniem znaczonych izotopów ^{15}N wykazały, że przynajmniej w wypadku nadmanganianu potasowego i żelazianu potasowego, azot w grupie nitrozowej nitrozodimetyloaminy pochodzi z azotynów tworzących się jako produkt utlenienia DMA, bądź dodanych do mieszaniny reakcyjnej (Andrzejewski i Nawrocki, 2010)[42].

Reaktywność DMA z jonami azotynowymi była także oceniana od strony teoretycznej przez Lv et al. Wykazali oni, że reakcja DMA z jonami azotynowymi jest możliwa tylko w obecności dwutlenku węgla (Lv et al., 2007)[43], lub innych związków zawierających wiązanie C=O, jak fluoral, formaldehyd, chloral, acetaldehyd czy aceton (Lv et al., 2009)[44], które mogą katalizować tę reakcję.

Inny mechanizm tworzenia się NDMA w reakcji ozonowania DMA zaproponowali Yang i in. adaptując elementy mechanizmów zaproponowane przez Mitch i Sedlak, Schreiber i Mitch oraz Choi i Valentine (Mitch i Sedlak, 2002; Schreiber i Mitch, 2006 oraz Choi i Valentine, 2002)[9,37,10] dla tworzenia się NDMA w reakcji chloraminowania DMA. Wskazują oni na tworzenie się niesymetrycznej dimetylohydrazyny w reakcji z DMA z hydroksyloaminą. Ta ostatnia tworzy się drogą utlenienia DMA ozonem. Powstała w ten sposób UDMH utleniana jest rozpuszczonym w wodzie tlenem z utworzeniem NDMA (Yang i in., 2009)[45]. Wadą tego mechanizmu jest brak dowodów na możliwość utlenienia UDMH przez rozpuszczony w wodzie tlen, jakkolwiek rolę tę mógłby spełniać pozostały w wodzie ozon.

Reasumując: dla reakcji tworzenia NDMA w reakcji silnych utleniaczy z DMA zaproponowano aż trzy mechanizmy wyjaśniające przebieg tych reakcji:

- poprzez tworzenie się niesymetrycznej dimetylohydrazyny (lub chloro dimetylohydrazyny) w reakcji monochloraminy (lub dichloroaminy) z DMA a następnie utlenieniu UDMH (lub CIUDMH) przy pomocy nadmiaru monochloroaminy (lub rozpuszczonego w wodzie tlenu) prowadzącym do powstania NDMA (Choi i Valentine, 2002; Mitch i Sedlak, 2002 oraz Schreiber i Mitch, 2006)[10,9,37].
- również poprzez tworzenie się niesymetrycznej dimetylohydrazyny ale w reakcji hydroksyloaminy z DMA. UDMH jest następnie utleniana przez rozpuszczony w wodzie tlen do nitrozodimetyloaminy (Yang i in., 2009)[45].
- drogą nitrozowania DMA przez czynnik nitrozujący tworzący się w reakcji wolnych rodników z azotynami (Lee i Yoon, 2007)[41], podchlorynu z azotynami (Choi i Valentine, 2003)[12] czy zgodnie z innym, nieznanym jeszcze, mechanizmem (Andrzejewski i in. 2008; Andrzejewski i Nawrocki, 2009 oraz Andrzejewski i Nawrocki, 2010)[14,16,42].

Ten nieznanym mechanizm tworzenia się czynnika nitrozującego może wyjaśnić cytowane wyżej badania Schreiber i Mitch (Schreiber i Mitch, 2007)[38]. W reakcji silnego utleniacza, również innego niż chlor, z dimetyloaminą w obecności azotynów mogą tworzyć się, w zależności od pH, kwas nadtlenoazotynowy $O=N-O-OH$ lub jon nadtlenoazotynowy $O=N-O-O^-$, stając się następnie prekursorem czynnika nitrozującego dimetyloaminę. Mechanizm ten mógłby również wyjaśniać tworzenie się NDMA nawet przy braku jonu azotynowego w mieszaninie substratów, bowiem azotyny powstają podczas reakcji DMA z silnymi utleniaczami (Andrzejewski et al. 2007, 2008, 2009)[13,14,16]. Ponadto tworzenie się „wtórnego utleniacza” tj. kwasu nadtlenoazotynowego $O=N-O-OH$ lub jonu nadtlenoazotynowego $O=N-O-O^-$, wyjaśniałoby zaobserwowane przez Andrzejewskiego i Nawrockiego powstawanie NDMA nawet w kilkadziesiąt godzin po zaniknięciu utleniacza (Andrzejewski i Nawrocki, 2009)[16].

5. Metodyki analityczne oznaczania NDMA w wodzie.

Wykrywanie N-nitrozoamin takich jak NDMA, NMEA i NDEA w wodzie natrafia na poważne trudności z uwagi na występowanie tych związków w wodzie w stężeniach od kilku do kilkuset nanogramów na litr oraz z powodu zalecenia niskiego maksymalnego dopuszczalnego stężenia tych nitrozoamin w wodzie pitnej. Ponadto NDMA, NMEA i NDEA charakteryzują się niekorzystnie niskim współczynnikiem podziału oktanol/woda. Współczynnik podziału oktanol woda dla NDMA, NMEA i NDEA wyrażony

jako $\log P_{o/w}$ wynosi odpowiednio - 0.57, 0.04 oraz 0.48 (Chemfinder, 2007)[46]. W analityce nitrozoamin powszechnie wykorzystywana jest detekcja MS, jakkolwiek, należy pamiętać o ograniczeniach tej metody wynikających z ubogiej fragmentacji tych związków, szczególnie NDMA.

Poniżej przedstawiono szereg metodyk analitycznych, które w opinii autorów przeglądu umożliwiają zarówno identyfikację nitrozamin jak i osiągnięty poziom wykrywalności jest niższy niż maksymalne dopuszczalne stężenia tych nitrozoamin w wodzie pitnej. Prawie wszystkie opisane niżej metodyki bazują na zastosowaniu techniki ekstrakcji do fazy stałej (SPE) jako etapu zateżnienia analitu oraz zastosowaniu detektora mas jako techniki detekcji nitrozoamin.

Standardowa metodyka analityczna oznaczania amin w wodzie została opracowana dla USA przez US EPA jako US EPA Method 521 (EPA Document # EPA/600/R-05/054)[47] i dotyczy analizy siedmiu nitrozoamin tj. N-nitrozodimetyloaminy (NDMA), N-nitrozometyloetyloaminy (NMEA), N-nitrozodietylaminy (NDEA), N-nitrozopirolidyny (NPyr), N-nitrozopiperidyny (NPip), N-nitrozo-n-dipropylaminy (NDPA) i N-nitrozo-n-dibutyloaminy (NDBA).

Metoda ta obejmuje wstępne zateżnienie analitu techniką ekstrakcji do fazy stałej (SPE) a następnie analizę dużej objętości zateżnionej próbki techniką chromatografii gazowej z detektorem mas pracującym w systemie selektywnej detekcji metodą wtórnej fragmentacji (GC-MS/MS) z wykorzystaniem chemicznej jonizacji metanolem lub acetonitrylem.

Próbka wody o objętości 500 ml jest na wstępie dechlorowana i do próbki dodawany jest tzw. zastępczy standard (deuterowana NDMA-d6). Następnie przepuszczana jest kolumnę wypełnioną węglem aktywnym. Po zakończeniu cyklu filtracji analit z kolumny jest eluowany dichlorometanem. Następnie ekstrakt dichlorometanowy jest wzbogacany o standard wewnętrzny (deuterowaną N-nitrozo-n-dipropylaminę: NDPA-d14) i zateżniony do finalnej objętości.

Próbki zawierające nitrozoaminy są następnie analizowane z wykorzystaniem techniki GC-MS/MS w systemie jonizacji chemicznej metanolem lub acetonitrylem. Jony fragmentacyjne $[M+1]^+$ pierwszej jonizacji są głównie wykorzystywane jako jony wtórnej fragmentacji.

Uzyskany dla wymienionych wyżej siedmiu nitrozoamin poziom wykrywalności jest bardzo niski i mieści się w zakresie od 0.26 ng/L dla NDEA do 0.66 ng/L dla N-nitrozopiperidyny. Dla N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) i N-nitrozodietylaminy (NMEA), osiągnięto poziom wykrywalności 0.28 ng/L.

Inne metodyki analityczne umożliwiają tylko oznaczanie NDMA (Taguchi et al., 1994; Tomkins i Greist, 1996 oraz Raksit i Johri, 2001)[48,49,50] lub dodatkowo innych nitrozoamin jak N-nitrozometyloetyloamina (NMEA), N-nitrozodietylaminy (NDEA), N-nitrozopirolidyna (NPyr), N-nitrozopiperidyna (NPip), N-nitrozomorfolina (NMor), N-nitrozo-n-dipropylaminy (NDPA) i N-nitrozo-n-dibutyloaminy (NDBA) (Charrois et al., 2004)[7] lub N-nitrozodietylaminy (NDEA), N-nitrozopirolidyna (NPyr), N-nitrozopiperidyna (NPip) i N-nitrozomorfolina (NMor) (Perez-Ruiz et al., 2005)[51].

Objętość próbki wody waha się, w zależności od metodyki, od 250 ml (Perez-Ruiz et al., 2005)[51] do 1000 ml (Taguchi et al., 1994; Tomkins i Greist, 1996)[48,49]. Do próbek wody dodawana jest też deuterowana NDMA-d6, jako standard zastępczy, w technice tzw. rozcieńczenia izotopowego (Taguchi et al., 1994; Raksit i Johri, 2001 oraz Charrois et al., 2004)[48,50,7].

Do zateżania analitu przeważnie wykorzystywana jest technika SPE. Charrois et al. zaproponował zastosowanie trzywarstwowego złoża w kolumnie SPE (Charrois et al., 2004)[7] natomiast Perez-Ruiz et al. wykorzystywali adsorbent Strata X w całkowicie zautomatyzowanym układzie analitycznym (Perez-Ruiz et al., 2005)[51]. Tomkins et al. zaproponował zastosowanie dysków ekstrakcyjnych w technice SPE (Tomkins i Greist, 1996)[49] a Taguchi et al. też zastosowali adsorbent węglowy wykorzystywany w technice SPE ale w tej metodyce adsorbent był dodawany do próbki wody i ekstrakcje prowadzono metodą wytrząsania próbki z adsorbentem. Następnie adsorbent był usuwany z próbki wody drogą filtracji (Taguchi et al., 1994)[48].

Raksit i Johri zaproponowali zastosowanie techniki ekstrakcji ciecz-ciecz (LLE) jako etap zateżania analitu. Próbka wody była ekstrahowana dichlorometanem a otrzymany ekstrakt był następnie zateżany przy pomocy wyparki próżniowej (Raksit i Johri, 2001)[50].

Dichlorometan był wykorzystywany jako ekstrahent przez niemal wszystkich cytowanych wyżej autorów. Jedynie Perez-Ruiz et al. zaproponowali użycie wyłącznie acetonu (Perez-Ruiz et al., 2005)[51] a decyzja ta najprawdopodobniej wynikała z zastosowania, jako techniki rozdziału analitu, wysokosprawnej chromatografii cieczowej pracującej w technice odwróconych faz (RP-HPLC). Po etapie zateżania analitu a przed przeprowadzeniem ekstrakcji dichlorometanem złoże adsorbenta było suszone podciśnieniowo (Taguchi et al., 1994; Charrois et al., 2004)[48,7] lub przemywane wodą wysokiej czystości i powietrzem (Perez-Ruiz et al., 2005)[51].

Ekstrakt dichlorometanowy jest często wzbogacany o standardy wewnętrzne jak NDEA (Raksit i Johri, 2001)[50] lub NDPA-d14 (Charrois et al., 2004)[7], jakkolwiek zaproponowano również metodyki nie zakładające użycia standardów (Tomkins i Greist, 1996; Perez-Ruiz et al., 2005)[49,51]. W tym miejscu należy jednak zaznaczyć, że w przypadku metodyki opisanych przez Tomkins i Greist oraz Perez-Ruiz et al., z uwagi na użycie innych niż detektor masowy, detektorów zastosowanie NDMA-d6 jako standardu zastępczego było niecelowe (Tomkins i Greist, 1996; Perez-Ruiz et al., 2005)[49,51]. Ekstrakty dichlorometylowe, najczęściej po dodatku standardu wewnętrznego, i/lub metanolu (Charrois et al., 2004)[7] były zateżane do finalnej objętości strumieniem azotu w pokojowej lub nieco wyższej temperaturze. Charrois et al. wyliczyli, że analit w zaproponowanej przez ich metodzie zateżany jest 2500-krotnie (Charrois et al., 2004)[7].

Ekstrakty dichlorometanowe zawierające nitrozoaminy były analizowane głównie techniką chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem mas, często wysokorozdzielczym, ponieważ głównym problemem analityki NDMA jest prawidłowa identyfikacja piku tej nitrozoaminy. Taguchi et al. zastosowali technikę chromatografii gazowej z wysokorozdzielczą detekcją mas pracującą w technice jonizacji elektronowej opartej o monitorowanie wybranych jonów (SIM). Metoda umożliwia osiągnięcie poziomu wykrywalności dla N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) na poziomie 2.4 ng/L (Taguchi et al., 1994)[48]. Taką samą technikę rozdziału (tj. chromatografię gazową) stosowali Raksit i Johri, jakkolwiek chromatograf gazowy sprzężony był z niskorozdzielczym detektorem mas pracującym systemie SIM. W tej metodzie osiągnięto poziom wykrywalności NDMA równy 0.003 pg/ μ l, tj. 3 ng/L (Raksit i Johri, 2001)[50].

W celu podwyższenia pewności identyfikacji NDMA w analizie Charrois et al. zastosowali technikę chromatografii gazowej sprzężoną z detektorem mas pracującym w technice pozytywnej jonizacji chemicznej (PCI) stosując amoniak jako czynnik jonizujący. System PCI, w przeciwieństwie do jonizacji elektronowej, uznawany jest z bardziej „miękką” metodę jonizacji skutkującą niższą fragmentacją cząsteczki analitu.

W tej metodzie Charrois et al. zastąpili metanol powszechnie używany w technice PCI (patrz standaryzowana technika USEPA) amoniakiem. Zastosowanie amoniaku, jako gazowego reagenta, skutkuje bardziej selektywną jonizacją, niższym poziomem szumów i podwyższeniem odpowiedzi detektora. Poziom wykrywalności metody uzyskany dla ośmiu wymienionych wyżej nitrozamin był bardzo niski i wahał się od 0.4 ng/L dla N-nitrozopirolidiny do 1.6 ng/L for N-nitrozopiperidyny przy objętości nastrzyku równym 1 μ l. Dla pierwszych trzech amin drugorzędowych: N-nitrozodimetyloaminy (NDMA), N-nitrozometyloetyloaminy (NMEA), N-nitrozodietylaminy (NDEA), tj. nitrozoamin o najniższym maksymalnym dopuszczalnym stężeniu w wodzie pitnej zgodnie z regulacją USEPA, poziomy wykrywalności wynosiły odpowiednio 1.6 ng/L, 1.2 ng/L i 1.3 ng/L (Charrois et al., 2004)[7]. Technikę chromatografii gazowej zastosowali również Tomkins i Greist, jakkolwiek sprzężoną z detekcją chemiluminescencyjną NPD uzyskując poziom wykrywalności N-nitrozodimetyloaminy (NDMA) równy 3 ng L⁻¹ przy odzysku analitu równym 57% (Tomkins i Greist, 1996)[49].

Inną technikę analityczną wraz z alternatywnym typem detekcji zaproponowali Perez-Ruiz et al. Zaproponowali oni w pełni zautomatyzowaną metodyką bazującą na technice HPLC z detektorem chemiluminescencyjnym (CLD) w układzie z postkolumnową fotolizą i derywatyzacją przy pomocy tris(2,2'-bipirydylo) rutenu(III). Przed derywatyzacją i detekcją CLD, poszczególne nitrozoaminy były rozdzielane techniką HPLC.

Ekstrakt zawierający nitrozoaminy był rozdzielany chromatograficznie techniką HPLC na kolumnie ODS (C-18) połączoną z reaktorem fotohydrolytycznym, gdzie nitrozoaminy były przekształcane w odpowiednie aminy. Wyciek z reaktora był kierowany do jednej z przepływowych cel, gdzie mieszany był z generowanym równolegle tris(2,2'-bipirydylo) rutenem(III). Mieszanina poreakcyjna była analizowana z wykorzystaniem detektora CLD. Metoda zapewnia poziom wykrywalności pięciu nitrozamin wahający się od 0.10 ng/L do 3.0 ng/L (Perez-Ruiz et al., 2005)[51].

Lista metodyk analitycznych umożliwiających zarówno oznaczanie NDMA jak i innych nitrozoamin z wysokim prawdopodobieństwem prawidłowej identyfikacji jak i z poziomem wykrywalności niższym niż maksymalne dopuszczalne stężenie (oraz stężenia w jakim występują w wodzie) jest bardzo krótka. Szereg metodyk analitycznych spełniających te kryteria zostały przedstawione w tym rozdziale.

Metodyki analityczne obejmujące zatężanie do fazy stałej (SPE) a następnie rozdział techniką chromatografii gazowej sprzężonej z detekcją mas w technice pozytywnej jonizacji chemicznej (PCI) wydają się być najbardziej niezawodnymi metodykami oznaczania nitrozoamin w próbkach wodnych. Zastosowanie wtórnej fragmentacji jonów (MS/MS) może dodatkowo podwyższyć pewność identyfikacji NDMA.

Jak zaznaczono wyżej, według obecnego stanu wiedzy, oznaczanie nitrozoamin technika SPE/GC-CI-MS należy uważać za najpewniejszą metodykę analityczną. Jednakże inne proponowane rozwiązania analityczne, prowadzące do usprawnienia (i uproszczenia) analityki oznaczania nitrozamin nie powinny być odrzucane.

6. Wnioski

N-nitrozodimetyloamina jest ubocznym produktem stosowania silnych utleniaczy w technologii uzdatniania wody lub oczyszczaniu ścieków choć mechanizm jej tworzenia nie jest jeszcze wyjaśniony. Notowane w wodzie wodociągowej stężenia NDMA niejednokrotnie przekraczają tymczasowe zalecenia dotyczące maksymalnego dopuszczalnego stężenia w wodzie pitnej. Największe zagrożenie tworzeniem się NDMA łączy się z chloraminowaniem dezynfekcyjnym wody, jakkolwiek ozonowanie wód też prowadzi do tworzenia się istotnych z technologicznego punktu widzenia ilości nitrozodimetyloaminy. Jest to szczególnie istotne z uwagi na fakt, że dezynfekcja wody jest ostatnim etapem procesu uzdatniania wody. Dlatego jedyną drogą minimalizacji zagrożenia tworzenia się NDMA jest eliminacja prekursorów NDMA, do których zalicza się dimetyloamina, związki zawierające grupy dimetyloaminowe oraz naturalna materia organiczna a właściwie materia azoorganiczna. Szeroka gama jak i wszechobecność prekursorów NDMA stawia pod znakiem zapytania celowość monitorowania tylko wybranej ich grupy (np. DMA) w wodzie surowej a sugeruje skupieniu się na analityce całej ich grupy np. oznaczania rozpuszczonego azotu organicznego. Jednak wskazanie DMA jako finalnego prekursora NDMA wskazuje na konieczność analizy dimetyloaminy w wodzie z ciągu technologicznego przed jej dezynfekcją, szczególnie wtedy gdy w technologii wody stosowane są silne utleniacze. Z drugiej strony niezbędne jest śledzenie stężenia NDMA w wodzie zarówno w oparciu o już opracowane metodyki analityczne jak i opracowywanie nowych, równie skutecznych ale znacznie prostszych.

Bibliografia

- [1] Domański W. *Bezpieczeństwo pracy* 4 (2003) 23-27
- [2] USEPA (2007). www.epa.gov/iris/subst/index.html
- [3] Jobb D.B., Hunsinger R.B., Meresz O., Taguchi V.Y. *Proc. Am. Water Works Assoc. Water Qual. Technol. Conf.* Denver, CO, USA, 1995;103
- [4] Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R., DeMarini D.M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research*, 2007, 636, 178–242
- [5] Richardson S.D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22 666-684
- [6] Gunnison D, Zappi M.E., Teeter C., Pennington J., Bajpai R. Attenuation mechanisms of N-nitrosodimethylamine at operating intercept and treat groundwater remediation system, *J. Hazard. Mat.*, 2000, B73:179-197
- [7] Charrois J.W.A., Arend M.W., Froese K. L., Hrudey S.W. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization, *Environmental Science and Technology*, 2004, 38, 4835-4841.

- [8] Charrois J.W.A, Boyd J.M, Froese K.L., Hrudey S.E. Occurrence of *N*-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2007, 6: 103–114.
- [9] Mitch W.A., Sedlak D.L. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, 588-595
- [10] 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
- [11] Wunsch, K-H. Miethchen R., Ehlers D. *Organische Chemie Grundkurs*, 1979, PWN
- [12] Choi J., Valentine R.L.: *N*-nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine. *Environmental Science and Technology*, 2003, Vol. 37, pp. 4871-4876.
- [13] Andrzejewski P., Nawrocki J. *N*-nitrosodimethylamine formation during treatment with strong oxidants of dimethylamine containing water. *Water Science and Technology*, 2007, 56, 125–131.
- [14] Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B., Nawrocki J. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water Research*, 2008, 42, 863-870
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Andrzejewski P., Nawrocki L., Nawrocki J. Rola tlenku manganu w procesie tworzenia się *N*-nitrozodimetyloaminy (NDMA) w reakcji wybranych silnych utleniaczy z obecną w wodzie DMA. *Ochrona Środowiska*, 2009, 31,4, 25-29
- [18] 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, Vol. 764, pp. 85-93.
- [19] Cai L., Zhao 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.
- [20] 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

- [21] Muñoz F., von Sonntag C. The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. *Journal of The Royal Society of Chemistry*, Perkin Trans. 2, 2000, 2029–2033.
- [22] 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
- [23] 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
- [24] Najm I., Trussell R.R. NDMA formation in water and wastewater. *Journal of American Water Works Association*, 2001, 93, 92–98.
- [25] Kemper J., Westerhoff P., Dotson A., Mitch W.A. Nitrosamine, Dimethylnitramine, and Chloropicrin Formation during Strong anion-Exchange Treatment. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43, 466–472
- [26] Kemper J., Walse S.S., Mitch W.A. Quaternary Amines As Nitrosamine Precursors: A Role for Consumer Products. *Environmental Science and Technology*, 2010, in press
- [27] 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
- [28] Chen W-H, Young T.M. NDMA Formation during Chlorination and Chloramination of Aqueous Diuron Solutions. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42, 1072–1077
- [29] 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
- [30] 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. Kinicannon, H. Baker, C.T. Heaney, Formation of NDMA in chloraminated water coagulated with DADMAC cationic polymer, *J. Am. Water Works Assoc.*, 2003, 95, 94–106.
- [31] 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, *Environ. Eng. Sci.*, 2003, 20, 389–404
- [32] Gerecke A.C., Sedlak D.L. A.; Precursors of *N*-Nitrosodimethylamine in Natural Waters; *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1331–1336 (2003).
- [33] Chen Z., Valentine R.L. Formation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Humic Substances in Natural Water. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 6059–6065

- [34] Lee W., Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. *Water Research*, 2006, 40, 3767–3774
- [35] Lee W., Westerhoff P., Crou J-P. Dissolved Organic Nitrogen as a Precursor for Chloroform, Dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine, and Trichloronitromethane. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 5485-5490
- [36] 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
- [37] Schreiber M., Mitch W.A. Nitrosamine Formation Pathway Revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40, 6007-6014.
- [38] Schreiber M., Mitch W.A. Enhanced Nitrogenous Disinfection Byproduct Formation near the Breakpoint: Implications for Nitrification Control. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 7039-7046
- [39] Johnson D.W., Margerum D.W. Non-Metal Redox Kinetics: A Reexamination of the Mechanism of the Reaction between Hypochlorite and Nitrite Ions, *Inorganic Chemistry*, 1991, 30, 4845-4851
- [40] Keefer L.K., Roller P.P. N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium. *Science*, 1973, Vol. 181, pp. 1245-1247.
- [41] Lee Ch., Yoon J. UV-A induced photochemical formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in the presence of nitrite and dimethylamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 189, 128-134.
- [42] Andrzejewski P., Nawrocki J. Mechanism of NDMA formation during ferrate or permanganate reactions with aqueous solutions of dimethylamine (DMA). *Desalination and Water Treatment*, 2010, in press.
- [43] Lv C.L., Liu Y.D., Zhong R., Wang Y. Theoretical studies on formation of N-nitrosodimethylamine. *Journal of Molecular Structures: Theochem*, 2007, 802, 1-6.
- [44] Lv C.L., Liu Y.D., Zhong R. Theoretical Investigation of N-Nitrosodimethylamine Formation from Dimethylamine Nitrosation Catalyzed by Carbonyl Compounds. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 713–718
- [45] 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
- [46] ChemFinder.com
- [47] EPA Document # EPA/600/R-05/054
- [48] Taguchi V.Y., Jenkins S.W.D., Wang D.T., Palmentier J.F.P, Reiner E.J. Determination of N-nitrosodimethylamine by isotope dilution, high-resolution mass spectrometry, *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 1994, 39, 87-93

- [49] Tomkins B.A., Griest W.H. Determination of N-nitrosodimethylamine at part-per-trillion concentrations in contaminated groundwaters and drinking waters featuring carbob-based membrane extraction disks, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 2533-2540
- [50] Raksit A., Johri S. Determination of N-Nitrosodimethylamine in environmental aqueous samples by isotope-dilution GC-MS-SIM, *Journal of AOAC International*, 2001, 84, 1413-1419.
- [51] Perez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Tomas V., Martin J. Automated solid-phase extraction and high-performance liquid chromatographic determination of nitrosamines using post-column photolysis and tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(III) chemiluminescence, *J. Chromatogr. A*, 2005, 1077, 49-56.