

SUDBINA N-NITROZAMINA U OKOLIŠU I PRIMJENLJIVI POSTUPCI NJIHOVOG UKLANJANJA IZ VODA

Silvia Morović, mag. ing. oecoing.,
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska
e-mail: smorovic@fkit.hr

prof. dr. sc. Krešimir Košutić,
dipl. ing. kem. tehn.,
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Bruna Babić, mag. ing. oecoing,
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

prof. dr. sc. Danijela Ašperger,
dipl. ing. kem. tehn.,
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

N-nitrozamini pripadaju grupi organskih spojeva opće kemijske strukture $R_1N(-R_2)-N=O$, a nastaju reakcijama oksidacije sekundarnih ili tercijarnih amina uz pomoć nitrozacijskog sredstva. Pronađeni su u duhanskim proizvodima, sušenom mesu, alkoholnim pićima, siru, konzerviranom voću, te se smatraju nepoželjnim tvarima za konzumiranje. Redovito su prisutni u otpadnim vodama u procesima prerade kože, ribe, u proizvodnji pesticida, boja i gume.

Iako prisutni u tragovima, predstavljaju ozbiljnu prijetnju za vodni okoliš i ljudsko zdravlje. Posljednjih godina *N*-nitrozamini predmet su brojnih analitičkih istraživanja, privlače pozornost različitih regulatornih tijela te se svrstavaju u tvari koje su „vjerojatno kancerogene za ljude”. Poznavanje puteva nastajanja *N*-nitrozamina u vodenim sustavima, mehanizama razgradnje i transformacije te njihovog učinka na okoliš i zdravlje čovjeka, ključno je za sprječavanje njihovog nastanka i odabir fizikalno-kemijskih i drugih postupaka za njihovo uklanjanje iz voda. U ovom preglednom radu, detaljno su opisani mehanizmi nastanka i učinkovitost uklanjanja *N*-nitrozamina iz voda pojedinim metodama.

Ključne riječi: *N*-nitrozamini, prekursori, dezinfekcijski nusprodukti, kloraminacija, metode obrade voda.

1. TEORIJSKI DIO

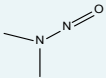
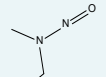
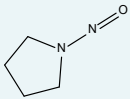
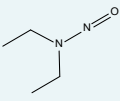
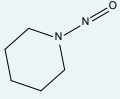
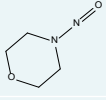
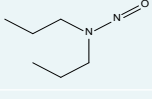
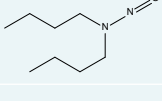
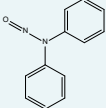
1.1. Definicija i regulatorne smjernice

N-nitrozamini su spojevi opće kemijske strukture $R_1N(-R_2)-N=O$ koji mogu nastati reakcijama nitrita i amina, odnosno reakcijama oksidacije sekundarnih ili tercijarnih amina uz pomoć nitrozacijskog sredstva. Ova klasa organskih spojeva sadrži nitrozo skupinu vezanu za deprotonirani amin. Supstituenti, odnosno bočni lanci nitrozamina mogu biti ravni i razgranati lanci te prsteni. Većinom se nalaze u tekućem agregatnom stanju, pretežito su žute boje te su podložni degradaciji u kontaktu s vidljivom svjetlošću. Zagrijavanjem se raspadaju i otpuštaju otrovne pare dušikovih oksida. Izloženost *N*-nitrozaminima može izazvati iritaciju kože i očiju te oštećenje jetre. Smatra se da su ove tvari

vjerojatni ljudski kancerogeni (USEPA, 2016b.). U [tablici 1](#) prikazana su fizikalno-kemijska svojstva najvažnijih *N*-nitrozamina.

Ovisno o njihovoj molekularnoj strukturi, brojne međunarodne organizacije i regulatorna tijela *N*-nitrozamine kategoriziraju kao tvari koje su vjerojatno kancerogene za ljude (IARC, 2010.). Američka agencija za zaštitu okoliša (engl. *United States Environmental Protection Agency*, US EPA) je prema smjernicama za procjenu karcinogenog rizika klasificirala *N*-nitrozo-dimetilamin (NDMA), *N*-nitrozopirolidin (NPYR), *N*-nitrozodietilamin (NDEA), *N*-nitrozodi-*n*-propilamin (NDPA), *N*-nitrozo-di-*n*-butilamin (NDBA), *N*-nitrozodifenilamin (NDPhA), *N*-nitrozo-*N*-

Tablica 1. Fizikalno-kemijska svojstva odabranih N-nitrozamina (USEPA-EPI Suite™, 2012., Qian i dr. 2015.).

Naziv	Molekulska struktura	Formula	M, g/mol	Topljivost, mg/L	Particijski koeficijent, log K_{ow}	Henry-eva konstanta, Pa m ³ /mol	Dipolni moment, D
NDMA		C₂H₆N₂O	74,08	4,104·10 ⁵ 1·10 ⁶	-0,57*	1,84 · 10 ⁻¹	3,71
NMEA		C₃H₈N₂O	88,11	1,163·10 ⁵ 3·10 ⁵	0,04** 0,08*	1,46 · 10 ⁻¹	3,71
NPYR		C₄H₈N₂O	100,12	1,698·10 ⁵ 1·10 ⁶	0,23** -0,19*	4,95 · 10 ⁻³	3,74
NDEA		C₄H₁₀N₂O	102,14	4,484·10 ⁴ 1,06·10 ⁵	0,34** 0,48*	3,68 · 10 ⁻¹	3,72
NPIP		C₅H₁₀N₂O	114,08	5,188·10 ⁴ 7,65·10 ⁴	0,72** 0,36** 0,63*	8,55 · 10 ⁻²	3,37
NMOR		C₄H₈N₂O₂	116,12	2,462·10 ⁵ 1·10 ⁶	-0,44* -0,43**	2,48 · 10 ⁻³	2,68
NDPA		C₆H₁₄N₂O	130,19	6329 (25°C) 1,3·10 ⁴	1,33** 1,36*	5,45 · 10 ⁻¹	3,77
NDBA		C₈H₁₈N₂O	158,24	1270 (24°C) 395,6 (25°C)	2,31** 2,63** 1,92*	1,34	3,82
NDPhA		C₁₂H₁₀N₂O	198,22	94,85; 35	3,16** 3,13*	1,942·10 ⁻²	3,38

*Qian i sur. (2015).

**USEPA-EPI Suite™, 2012.

metiletilamin (NMEA) kao „vjerojatne karcinogene za ljude“ (kategorija B2) (USEPA, 1987/88). Međunarodna agencija za istraživanje karcinoma (engl. *International Agency for Research on Cancer*, IARC), koja je dio Svjetske zdravstvene organizacije (engl. *World Health Organization*, WHO) NDMA i NDEA svrstava u kategoriju 2A („vjerojatni karcinogeni za ljude“), NMEA, NPYR, NPIP, N-nitrozomorfolin (NMOR), NDPA, NDBA u kategoriju 2B („mogući karcinogeni za ljude“), dok je NDPhA svrstan u grupu 3 („nije klasificirano po kancerogenosti za ljude“) (IARC, 2018.). Europska agencija za kemikalije (engl. *European Chemicals Agency*, ECHA) svrstala je NDMA, NMEA, NPYR, NDEA, NPIP, NMOR, NDPA, NDBA i NDPhA u kategoriju 1A i 1B („tvari za koje se predviđa da će ispuniti kriterije za karcinogenost, mutagenost ili reproduktivnu toksičnost temeljene na ljudskim i životinjskim dokazima“) (ECHA, 2016.).

N-nitrozamini se mogu pojaviti u različitim industrijskim postrojenjima za proizvodnju gume, kože i metala, u duhanskim proizvodima, kozmetici, farmaceutskim proizvodima, poljoprivrednim

kemikalijama i hrani (Hecht, 1997.). Prisutnost N-nitrozamina utvrđena je 70-ih i 80-ih god. 20. st., u hrani (dimljeno meso i riba) te u slatkim napitcima (Gough i dr., 1978., Janzowski i dr., 1978.), dok su u novije vrijeme NDMA i slični spojevi pronađeni u brojnim lijekovima koji se koriste za snižavanje krvnog tlaka poznatim pod nazivom „sartani“ (Sörgel i dr., 2019.). Prisutnost u okolišu i u pitkoj vodi najčešće je posljedica postupka dezinfekcije vode, odnosno reakcije oksidansa (najčešće kloramina) s određenim organskim spojevima, tzv. prekursorima N-nitrozamina (sekundarnim, tercijarnim i kvartarnim aminima, itd.).

Na temelju particijskih koeficijenata procijenjena je „vrlo visoka pokretljivost“ većine N-nitrozamina u okolišu, što može predstavljati problem za podzemne vodonosnike te se posljedično može pospješiti izloženost ljudske populacije njihovim toksičnim i kancerogenim učincima. Od 2016. NDEA, NDMA, NDPA, NDPhA, NPYR ubrojeni su u CCL 4 (engl. *Fourth Contaminant Candidate List*, CCL 4) (USEPA, 2016a.). Iste godine, US EPA je prema smjernicama za procjenu rizika od

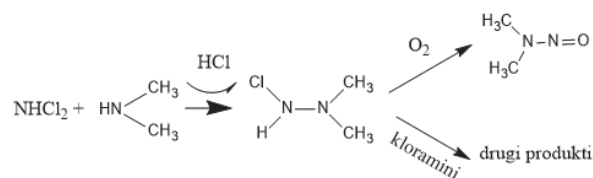
karcinoma, uz prihvatljivi rizik za opću populaciju (1×10^{-6}), procijenila maksimalno dopustive koncentracije (MDK) *N*-nitrozamina u vodi za piće; NDBA (30 ng L⁻¹), NDEA (0,4 ng L⁻¹), NDMA (0,6 ng L⁻¹), NDPA (7 ng L⁻¹), NMEA (3 ng L⁻¹), NPYR (2 ng L⁻¹) (USEPA, 2016b.). U propisima Europske unije, regulirano je njihovo prisustvo u kozmetici (*Uredba (EZ) br. 1223/2009*), balonima i igračkama (*Direktiva 2009/48/EZ*) te gumenim varalicama (*Direktiva Komisije 93/11/EEZ*), dok nisu posebno navedeni u Direktivi o vodama (*Direktiva Vijeća 98/93/EZ*). Usprkos tome, Njemačka je postavila kontrolne granice za neke od *N*-nitrozamina. Središnje njemačko tijelo za zaštitu okoliša UBA (engl. *German Federal Environmental Agency*, UBA) daje preporuku da koncentracija NDMA u vodi za piće ne prelazi 10 ng L⁻¹ (EMA, 2020.). U Republici Hrvatskoj legislativom nisu propisane MDK vrijednosti te se ne provodi nadzor i kontrola nad *N*-nitrozaminima.

1.2. Prekursori *N*-nitrozamina

Najznačajniji prekursor prirodnog podrijetla u okolišu je dimetilamin (DMA) koji je sastavni dio biološkog otpada životinjskog i ljudskog podrijetla (Nawrocki i Andrzejewski, 2011.). Osim DMA, stvaranju *N*-nitrozamina doprinose hidrofilne frakcije prirodne organske tvari (engl. *Natural Organic Matter*, NOM) (Chen i Valentine, 2006.), odnosno otopljeni organski dušik (engl. *Dissolved Organic Nitrogen*, DON) koji je prisutan u frakcijama NOM-a (Chuang i dr., 2013.). U odnosu na prirodno prisutne prekursore, prisustvo antropogenih prekursora *N*-nitrozamina ima daleko veći značaj za njihovo nastajanje. Često se radi o spojevima koji putem otpadne vode, odnosno otpadnih efluenata iz industrije, domaćinstva i poljoprivrede dospijevaju u vodoprijemnike. U tu kategoriju spadaju sekundarni amini, kao npr. dietilamin, koji se uvelike koriste za proizvodnju gume, tekstila, smola, boja i insekticida, di-*n*-propilamin, piperidin (prekursor NPIP-a) i pirolidin (prekursor NPYR), koji se pretežito koriste u proizvodnji boja, pesticida, lakova i gume (USEPA, 2016b.). Dezinfekcijom efluenata koji obiluju sekundarnim i tercijarnim aminima, nastaju značajne količine *N*-nitrozamina. U antropogene prekursore spadaju i kvaternarni amini, koji su sastojci potrošačkih proizvoda, uključujući šampone, deterdžente i omekšivače (Kemper i dr., 2010.). Pesticidi, farmaceutici (Le Roux i dr., 2011.), boje i nanomaterijali poput ugljikovih nanocjevčica, koji su prisutni u otpadnim efluentima, također se mogu naći u ulozi prekursora *N*-nitrozamina. Mogu se formirati i iz polimera koji se koriste kao flokulanti tijekom postupka obrade vode te anionsko izmjenjivačkih smola koje sadrže kvartarne amine (USEPA, 2016b.).

1.3. Načini formiranja *N*-nitrozamina

N-nitrozamini najviše nastaju prilikom procesa dezinfekcije vode primjenom kloramina, slobodnog klora, klorovog dioksida, ozona, a mogu nastati i UV zračenjem specifičnih efluenata. Od svih spomenutih



Slika 1. Nukleofilna supstitucija između sekundarnog amina i dikloramina (Krasner i dr., 2013.).

procesa, kloraminacija koja je od izuzetne važnosti u postrojenjima za obradu pitke vode, najčešći je uzrok nastajanja *N*-nitrozamina.

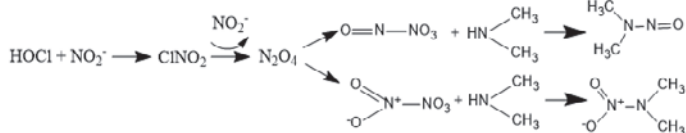
Kloraminacija je postupak obrade pitke vode s kloraminskim dezinficijensom, na način da se u vodu dodaju klor i male količine amonijaka, koji potom reagiraju stvarajući kloramine. U tipičnim uvjetima obrade vode za piće, monokloramin je dominantna vrsta kloramina, iako je dikloramin prisutan u skladu s odgovarajućom ravnotežom:



Na dominaciju pojedinog kloramina utječu pH-vrijednost i molarni omjer klora i amonijaka ($\text{Cl}_2:\text{NH}_3$). Prisutnost dikloramina rezultira većim nastajanjem NDMA u usporedbi s monokloraminom, te se stvaranje NDMA pospješuje povećanjem koncentracije otopljenog kisika (Schreiber i Mitch, 2006.). Nukleofilnom supstitucijom između DMA ili drugih sekundarnih amina i dikloramina, nastaje međuprodukt - klorirani nesimetrični dimetilhidrazin-UDMH, koji se potom oksidira zbog prisustva otopljenog kisika (slika 1) (Krasner i dr., 2013.).

Molarno iskorištenje reakcije nastanka *N*-nitrozamina u reakcijama kloraminacije sekundarnih amina je oko 2 % te se reakcija odvija sporo. Kod tercijarnih amina prinosi su slični kao i kod sekundarnih amina, s iznimkom za β -supstituirane aromatske tercijarne amine pri čemu je zabilježeno kako kloraminacijom takvih spojeva nastaje > 50 % nitrozo-produkata (Krasner i dr., 2013.). Istraživanjem je potvrđeno da povećanjem pH-vrijednosti (bazičnosti) otopine u sustavu prevladava neprotonirani oblik sekundarnog amina, čime se pospješuje stvaranje odgovarajućih nitrozamina.

Kod procesa kloriranja, vrlo je važno postići tzv. kritičnu točku kloriranja. U početku, dodavanjem klora nastaju kloramini te klor-organski spojevi, odnosno vezani rezidualni klor. U kritičnoj točki, količina klor-organskih spojeva i kloramina svedena je na minimum, a slobodni rezidualni klor zaostaje u obliku hipokloritne kiseline i hipokloritnog iona. Kada kritična točka nije postignuta, tijekom raspada kloramina moguć je nastanak nitrozirajućih tvari u vodi koje pospješuju brzo nastajanje *N*-nitrozamina. Kloriranjem voda bogatih nitritima zabilježen je porast koncentracije NDMA stvaranjem N_2O_4 čiji tautomeri mogu nitrirati ili nitrozirati amine (slika



Slika 2. Nastajanje NDMA prilikom kloriranja voda bogatih nitritima (Shah i Mitch, 2012.).

2). Povećanjem omjera Cl₂:NO₂⁻ favorizirana je reakcija nastajanja nitroamina u odnosu na *N*-nitrozamine, zbog prevladavajućeg ClNO₂ nitrirajućeg sredstva u odnosu na N₂O₄ nitrozirajuće sredstvo (Shah i Mitch, 2012.).

Ozoniranje specifičnih prekursora može rezultirati visokim koncentracijama NDMA. Spojevi koji sadrže nesimetrični dimetilhidrazin poput inhibitora rasta biljaka (alar) ili polukarbazidnih sredstava za sprječavanje žućenja polimera mogu imati vrlo velike prinose NDMA (> 50 %). Izrazito je zanimljiv nusprodukt fungicida tolilfluanida, *N,N*-dimetilsulfamid (DMS) koji je pronađen u velikom broju uzoraka podzemnih voda u Njemačkoj (Shah i Mitch, 2012.). Ozonacijom HOBr nastaje bromid kojim se bromira primarna aminska skupina DMS-a (slika 3). Daljnjim ozoniranjem nastaje intermedijarni ozonid, nakon čega slijedi uklanjanje kisika. Eliminacija bromida praćena eliminacijom SO₂ stvara NDMA i bromid, čime se završava katalitički ciklus. Katalitička svojstva bromida u reakciji nastajanja NDMA pokazala su se značajnima u slučajevima kada su koncentracije bromida bile već oko 15 µg L⁻¹ (Schmidt i Brauch, 2008.).

Za razliku od nastajanja *N*-nitrozamina kao nusproizvoda dezinfekcije vode, podaci o njihovom stvaranju u okolišnim medijima nepotpuni su i ograničeni.

NDMA u malim količinama može nastati u zraku, vodi i tlu kao rezultat bioloških, kemijskih i fotokemijskih procesa. Biološko nastajanje uključuje reakcije sekundarnih ili tercijarnih amina s nitritima koji u okolišu nastaju mikrobiološkim djelovanjem iz amonijaka ili nitrata, ili dospjevaju u različite medije ljudskim djelovanjem. Najznačajniji predstavnik *N*-nitrozamina, NDMA, može se kod ljudi formirati endogenim putem u želucu, interakcijom nitrata i nitrita s aminima (USEPA, 2016b). U okolišu može nastati i kemijskim putem kada primarni, sekundarni ili tercijarni amini reagiraju s nitritima u kiselom mediju.

1.4. Analitičke metode za određivanje *N*-nitrozamina u vodenim uzorcima

Postoji niz tehnika za detekciju i kvantifikaciju *N*-nitrozamina poput polarografije, spektrofotometrije,

tankoslojne kromatografije (TLC), plinske kromatografije (GC) i tekućinske kromatografije (LC). Za mjerenje *N*-nitrozamina u koncentracijama reda veličine ng L⁻¹ najčešće se koriste GC i LC tehnike vezane na spektrometar masa (MS) kao detektor. Kombinacijom kromatografskih tehnika sa spektrometrijom masa omogućuje se detekcija analita na temelju vremena zadržavanja i strukturno specifične fragmentacije. U okolišu *N*-nitrozamini su prisutni u vrlo niskim koncentracijama, što zahtijeva koncentriranje uzorka ekstrakcijom u čvrstoj fazi (SPE) ili ekstrakcijom tekuće-tekuće (LLE). Ne postoji standardna metoda za cjelovitu analizu svih *N*-nitrozamina, već je za detekciju i kvantifikaciju pojedinih *N*-nitrozamina potrebno odabrati specifičnu i selektivnu metodu. U tablici 2 dan je pregled relevantnih kromatografskih metoda određivanja.

2. Postupci uklanjanja *N*-nitrozamina i njihovih prekursora

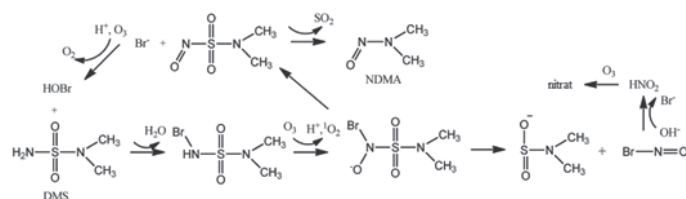
Klasične metode pročišćavanja voda za uklanjanje organskih onečišćivala poput koagulacije, adsorpcije i ionske izmjene te različiti biološki procesi mogu se koristiti i za uklanjanje *N*-nitrozamina i njihovih prekursora na bazi amina. Ipak, njihova je učinkovitost slabija pa se sve više primjenjuju suvremene metode obrade voda poput naprednih oksidacijskih procesa (AOP), a u industrijskom mjerilu posebno membranske tehnologije reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF) u svrhu osiguranja visoko kvalitetne pitke vode.

2.1. Uklanjanje *N*-nitrozamina iz voda adsorpcijom

Adsorpcija je površinski fenomen na granici faza čvrsto-kapljevito i čvrsto-plinovito te se uspješno koristi za pročišćavanje kapljevityh i plinskih struja. Doseg adsorpcije ovisi o fizikalno kemijskim parametrima adsorbenta i adsorbata, temperaturi, pH-vrijednosti otopine. U praksi se najviše primjenjuje aktivni ugljen (*engl. Activated carbon, AC*) porozne strukture i velike specifične površine. Kapacitet AC-a da na sebe veže organske tvari ovisi o geometriji pora, njihovoj veličinskoj raspodjeli te aktivnim mjestima, odnosno funkcionalnim skupinama koje sadrže heteroatome poput N, O i H zaslužne za interakcije adsorbent-adsorbat.

Adsorpcija NDMA, jednog od glavnih predstavnika *N*-nitrozamina odvija se pretežito u mikroporama AC-a, gdje dolazi do preklapanja adsorpcijskih privlačnih sila sa suprotnih stijenki pora, čime se povećava adsorpcijska energija u odnosu na prisutnu energiju u većim porama. Dodatno se stvaraju vodikove veze između hidrofilne -N = O skupine i funkcionalnih skupina koje sadrže kisik (Padhye i dr., 2012.).

Adsorpcija nitrozamina AC-om ograničena je zbog kompetitivne adsorpcije molekula vode koje se vežu na aktivna hidrofilna mjesta vodikovim vezama. Adsorbirane molekule vode dodatno asociiraju s molekulama vode, stvaraju se klasteri vode koji zauzimaju veliki dio volumena pore. Klasteri vode, osim što zauzimaju slobodna aktivna mjesta na AC-u, sprječavaju difuziju



Slika 3. Nastajanje NDMA tijekom ozoniranja (Shah i Mitch, 2012.).

Tablica 2. Kromatografske metode za određivanje N-nitrozamina.

Instrument	Detektor	Uzorak	Spojevi	Priprema uzorka	Kolona	Granica detekcije, ng/L	Ref.
HPLC	MS/MS, ESI (+)	distribucijski sustav pitke vode	NDMA, NMEA, NPYR, NDEA, NPIP, NMOR, NDPA, NDPA, NDPhA	SPE kartuše: staklena epruveta s 500 mg LiChrolut EN (EMD Millipore (Darmstadt, Njemačka) ili Amborsorb 572 (sorbert - donji sloj) i staklena vuna (gornji sloj; Sigma-Aldrich)	Kinetex C8 kolona (100 × 3,0 mm, 2,6 μm; Phenomenex, Torrance, CA)	0,01 – 2,7	Qian i dr. (2015.)
	DAD	voda iz slavine, morska voda i efluent	NDBA, NDPhA, NDCHA	SBSE	C ₁₈ (5 μm × 4,6 mm × 250 mm, Knauer)	0,08 - 0,28	Talebpour i dr. (2015.)
	MS/MS trostruki kvadropol, ESI (+)	voda iz slavine, flaširana voda i riječni uzorci	NDEA, NPIP, NDPA, NDBA, NDPhA	MIP – SPE (19 mg MIP-a pakirano u 6 mL polipropilenske kartuše)	Eclipse Plus C18 kolona (3,5 μm) (Agilent, USA)	0,2 - 0,7	Li i dr. (2019.)
	PR-CLD	struja permeata iz UF pilot postrojenja	NDMA	–	Capcell Pak C18 MGII kolona (5 μm, 4,6 mm, 250 mm + 100 mm duljina, Shiseido, Tokyo, Japan)	0,2 - 2	Fujioka i dr. (2016.)
GC	FID	vodovodna voda, riječni uzorci	NDMA, NPYR, NDEA, NPIP, NMOR, NDBA, NDPhA	SPE LiChrolut*EN kartuše - Merck	HP-5MS (umreženi 5% fenilmetilpolisiloksan) kapilarne kolone presvučene silicijem (Supelco, Madrid, Spain). (30 m × 0,25 mm 0,25μm)	2000 - 3500	Jurado-Sanchez i dr. (2007.)
	NPD					20 - 80	
	MS (EI)					3 - 13	
	HRMS (EI+)	16 uzoraka vode iz postrojenja za obradu pitke vode, 2 uzorka iz postrojenja za obradu otpadne vode, 1 uzorak iz rezervoara	NDMA, NMEA, NDEA, NPYR, NPIP, NMOR, NDPA, NDBA, NDPhA	SPE - sorbert Amborsorb 572 -Rohm and Haas, Philadelphia, PA, USA) SPE - coconut charcoal kartuše, EPA 521 - Restek (Bellefonte, PA, SAD)	Rtx-5Sil MS (30 m, 0,25 mm, 1 μm film) – Restek (Bellefonte, PA, USA) TRB-5A (60 m, 0,25 mm, 0,5 μm) - Teknokroma (Sant Cugat, Spain)	0,08 - 1,7	Planas i dr. (2008.)
	MS (CI+)	11 rezervoara za vodu i njihova odgovarajuća postrojenja za pročišćavanje vode te uzorci pive	NMEA, NDEA, NDMA, NDPA, NPYR, NPIP, NDBA	SPME 75 μm karboksan-polidimetilsiloksan (karboksen / PDMS) SPME vlakno (br. 57318, Supelco, SAD)	DB -624 kolona (Agilent) 30 m × 0,25 mm × 1,4 μm debljine	0,1 – 0,8	Fan i Lin (2018.)
	MS (IT)	ulazna i izlazna struja iz postrojenja za obradu otpadne vode	NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR	SPE coconut charcoal kartuše, EPA-521-Supelco (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, SAD).	DB-WAXetr (polietilen glikol visoke polarosti, proširenog raspona temperature) 30 m × 0,25 mm, 0,50 μm debljina filma)	Uz EI: 2 - 20 Uz PCI: 1,2 - 24	Sieira i dr. (2020.)
	MS (QToF)					Uz EI: 1 - 22 Uz PCI: 0,4 - 1,3	
	MS/MS (TSQ) trostruki kvadropol (EI)	jedanaest postrojenja za pročišćavanje pitke vode	NDMA	SPE coconut carbon kartuše - Restek	ZB1701 from Phenomenex (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm).	LOD: / LOQ: 1 ng/L	Farré i dr. (2020.)
MS/MS (TSQ) trostruki kvadropol (AEI)						Thermo Scientific TraceGOLD TG-1701MS (30 m × 0,25 mm × 0,5 μm)	
UPLC	MS/MS, trostruki kvadropol (APCI+)	vodovodna voda, uzorci iz postrojenja za obradu pitke vode te postrojenja za obradu otpadne vode, ozonirana otpadna voda	NDMA, NMEA, NPYR, NDEA, NPIP, NMOR, NDPA, NDBA	SPE Oasis HLB, Waters (Milford, MA, SAD) i coconut charcoal kartuše, EPA 521-Restek (Bellefonte, PA, SAD).	Atlantis T3 C ₁₈ (100 mm × 4,6 mm, 5 μm), Waters	1 - 8	Ripollés i dr. (2011.)
UHPLC	HRMS (HESI+)	Uzorci otpadne vode i pitke vode	NDMA, NMOR, NMEA, NPYR, NDEA, NPIP, NDPA, NDBA, NDPhA	SPE coconut charcoal kartuše, EPA 521-Restek (Bellefonte, PA, SAD).	Hypersil Gold C ₁₈ , Thermo Fisher Scientific	0,4 - 12	Ngongang i dr. (2015.)

ⁱ FID (engl. *flame ionization detector*) – plamenoionizacijski detektor; NPD (engl. *nitrogen-phosphorus detector*) – detektor dušika i fosfora; MS (engl. *mass spectrometry*) – spektrometrija masa; EI (engl. *electron ionization*) – ionizacija elektrona; CI (engl. *chemical ionization*) – kemijska ionizacija; APCI (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*) – kemijska ionizacija kod atmosferskog tlaka; ESI (engl. *electrospray ionization*) – elektrosprej ionizacija; CLD (engl. *chemiluminescence detection*) – kemiluminiscencijski detektor; PR-CLD (engl. *photochemical reaction and chemiluminescence detection*) – fotokemijska reakcija i kemiluminiscencijska detekcija; IT (engl. *ion trap*) – analizator koji zarobi ione u šupljini, QToF (engl. *quadrupole time-of-flight*) – hibrid kvadrupola i analizatora koji mjeri vrijeme, NDCHA-N-nitrozodicikloheksilamin; SBSE (engl. *stir-bar sorptive extraction*) – ekstrakcija miješalom; HESI (engl. *heated electrospray ionization*) – grijana elektrosprej ionizacija; DAD (engl. *diodo-array detection*) – detektor s nizom diode, SPE (engl. *solid-phase extraction*) – ekstrakcija čvrstom fazom; MIP SPE (engl. *molecularly imprinted polymer solid-phase extraction*) – ekstrakcija čvrste faze molekularno utisnutim polimerima, SPME (engl. *solid-phase*)

nitrozamina u pore i time dolazi do značajnog smanjenja kapaciteta adsorpcije. Da bi se spriječila kompetitivnost vode s NDMA molekulama i povećao doseg njegove adsorpcije potrebno je modificirati AC, čime se pospješuje disperzivna interakcija između aromatskih prstenova na površini AC-a i nepolarnih – CH₃ skupina NDMA (Xiaodong i dr., 2012.). Upotreba AC-a limitirana je i njegovom regeneracijom. Fentonov reagens pokazao se kao dobra opcija za regeneraciju komercijalnog granuliranog AC-a (GAC), prilikom čega nije došlo do oštećenja aktivnih mjesta na adsorbensu (Komminen i dr., 2003.). Nadalje, budući da *N*-nitrozamini najčešće nastaju prilikom procesa dezinfekcije, nameće se logičnije rješenje adsorpcije njihovih prekursora na aktivnom ugljenu (Krasner i dr., 2013.).

Učinkovitost uklanjanja *N*-nitrozamina i njihovih prekursora iz vode pomoću AC-a može biti smanjena jer se AC može ponašati i kao katalizator za stvaranje *N*-nitrozamina iz sekundarnih amina vezanih na površini AC-a pri pH > 6 uz prisustvo O₂ i N₂. Površinski aktivna mjesta AC-a u interakciji s molekulama O₂ mogu stvoriti reaktivne O₂ vrste (ROV). Time se omogućuje fiksiranje N₂ na površini, nastaju reaktivne dušikove vrste (RNV) kao što su hidroksilamin i dušikov oksid, koji pak mogu reagirati s adsorbiranim aminima stvarajući *N*-nitrozamine (Padhye i dr., 2011.).

2.2. Uklanjanje *N*-nitrozamina iz voda koagulacijom i flokulacijom

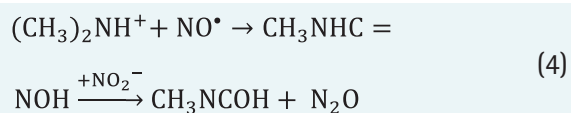
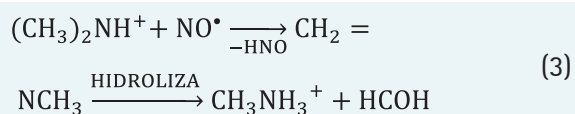
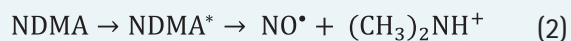
Kombinacijom koagulacije i flokulacije uspješno se mogu ukloniti prekursori mnogih dezinfekcijskih nusprodukata (engl. *Disinfection byproducts*, DBP), no taj postupak je manje učinkovit prilikom uklanjanja prekursora *N*-nitrozamina. Istraživanja su pokazala da je prilikom testa za određivanje potencijala stvaranja *N*-nitrozamina (engl. *Formation potential test*, FP) nastalo gotovo 10 % manje NDMA, NDEA, NPYR primjenom koagulanata (aluminijeva ili željezovog sulfata) u uzorcima prirodne vode i prirodne vode koja je u doticaju s otpadnim efluentima (Sacher i dr., 2008., Krasner i dr., 2008.). Primjenom velikih doza polimernih kationskih flokulanata kao npr. poli-(dialkil dimetilamonijeva klorida)-polyDADMAC, FP test pokazao je 43 – 82 % veću koncentraciju *N*-nitrozamina u uzorcima (Krasner i dr., 2012.). S obzirom da se u obradi voda koagulacija i flokulacija češće provode prije koraka dezinfekcije, ove se fizikalno-kemijske metode nisu pokazale učinkovite za uklanjanje *N*-nitrozamina koji većinski nastaju tijekom završnog koraka dezinfekcije.

2.3. UV- fotoliza, fotoliza pomoću Sunčeve svjetlosti i napredni oksidacijski procesi (AOP)

Fotoliza uz pomoć Sunčeve svjetlosti učinkovita je metoda za uklanjanje *N*-nitrozamina. Unatoč visokoj učinkovitosti razgradnje, postoje limitirajući čimbenici procesa fotolize od kojih je najznačajniji sastav vodene matice. U izvornim vodama prirodno je prisutan NOM kojeg pretežito čine huminske i fulvinske kiseline.

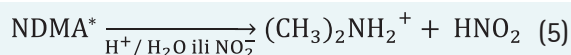
Huminske tvari su fotoaktivne, odnosno mogu inducirati fotodegradaciju organskih spojeva, čime dolazi do kompetitivne reakcije te inhibicije razgradnje NDMA (Bingbing i dr., 2009.).

Izravna UV fotoliza uzrokuje razgradnju NDMA na valnim duljinama manjim od 260 nm. Valna duljina maksimalne apsorbancije NDMA je 227 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), a intenzivno adsorbira UV zračenje na 254 nm ($\epsilon = 1974 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Lee, C., i dr., 2005.), te slabije na 332 nm ($\epsilon = 109 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Stefan i Bolton, 2002.).



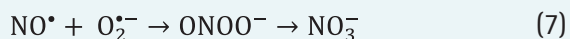
Valna duljina UV zračenja i početna pH-vrijednost otopine utječu na razgradnju *N*-nitrozamina tijekom UV zračenja. Općenito govoreći, njihova brzina razgradnje opada s porastom pH-vrijednosti (Xu i dr., 2010.).

Osnovni mehanizmi razgradnje NDMA UV zračenjem pri pH < 8,5 su homolitičko cijepanje N-NO veza, heterolitičko cijepanje N-NO veza i fotooksidacija. Homolitičkim cijepanjem N-NO veza nastaju NO* i (CH₃)₂NH⁺ te daljnjim raspadom nastaje protonirani *N*-metiliden-metilamin (CH₂ = N⁺HCH₃) i hiponitritna kiselina (jednadžba 2). Nadalje, iz CH₂ = N⁺HCH₃) uz oslobađanje HNO nastaje CH₂ = NCH₃ iz kojeg procesom hidrolize nastaje formaldehid i metilamin (jednadžba 3). Pri pH > 5,5 reakcijom (CH₃)₂NH⁺ i NO* nastaje amidoksim iz kojeg reakcijom sa NO₂⁻ nastaje *N*-metil-formamid i N₂O (jednadžba 4) (Chow i dr., 1972.). Reakcijom NDMA s NO₂⁻ ili H₂O dolazi do heterolitičkog cijepanja N-NO veza prilikom čega nastaju DMA i dušikasta kiselina (jednadžba 5) (Bingbing i dr., 2009.).



Fotooksidacijom dolazi do prijelaza elektrona s NDMA* na O₂ čime nastaje superoksid radikal anion, NO* i CH₂ = N⁺HCH₃ (jednadžba 6). Hidrolizom CH₂ = N⁺HCH₃ nastaju formaldehid i metilamin (Bingbing i dr., 2009.). Također, reakcijom NO* i O₂⁻ nastaje peroksininitrit iz kojeg nastaje nitratni ion (jednadžba 7).

Prisutnost produkata nastalih primjenom UV zračenja za razgradnju nitrozamina, poput DMA i metilamina, može doći do njihovog ponovnog stvaranja. Heterolitičko



cijepanje N-NO veza dominantna je reakcija u pH području 3 - 4, gdje kao razgradni produkti nastaju DMA i NO_2^- . Povećanje pH-vrijednosti ne pogoduje nastanku DMA čime se smanjuje mogućnost nastanka NDMA, budući da je DMA najbitniji prekursor za nastanak NDMA.

Ponovno stvaranje N- nitrozamina iz razgradnih produkata moguće je smanjiti naprednim oksidacijskim procesima (engl. *Advanced oxidation process*, AOP) u kojima nastaju hidroksilni radikali koji mogu oksidirati molekule onečišćivala. U UV/ O_3 procesima dolazi do generiranja hidroksilnih radikala fotolizom ozona. Također, DMA i NO_2^- oksidiraju se uz HO^* i O_3 čime je favorizirano nastajanje metilamina u odnosu na DMA te se smanjuje potencijal regeneracije NDMA. Unatoč djelotvornosti ove tehnike, UV/ O_3 proces energetski je neučinkovit, te iziskuje visoke troškove (Xu i dr., 2009.).

UV/ H_2O_2 proces pokazao se jednako učinkovitim kao i UV proces. UV/ H_2O_2 procesom, uz pomoć hidroksilnih radikala, moguće je ukloniti tvari poput NOM-a i nitrata koje apsorbiraju UV zračenje te smanjuju učinkovitost fotolize. Produkti fotolize oksidiraju se te se time smanjuje mogućnost ponovnog nastajanja N-nitrozamina (Martijn i dr., 2010.).

UV/ TiO_2 procesom nastaju molekule kisika i hidroksilni radikali koji potom mogu razgraditi molekule NDMA prisutne u vodi prilikom čega može nastati DMA ili metilamin. Povećanjem koncentracije NDMA favorizirana je reakcija u kojoj kao produkt nastaje DMA. Također, povećanjem pH-vrijednosti s 4 na 9 dolazi do smanjenja učinkovitosti razgradnje NDMA (Kim i dr., 2012.). Nadalje, istraživanjima je dokazano kako se fluoriranjem površine TiO_2 inicira proces razgradnje NDMA na način da nastaje više razgradnih produkata metilamina u odnosu na DMA (Lee, J., i dr., 2005.).

Postupak predoksidacije učinkovita je strategija za smanjenje stvaranja kako ostalih DBP-a tako i prekursora N-nitrozamina prije postupka dezinfekcije vode. S druge strane, povećavanjem izloženosti predoksidansima može potaknuti stvaranje DBP-a uključujući trihalometan, halogeniranu octenu kiselinu i kloral hidrat prilikom upotrebe klor; bromata, kloropikrina i kloral hidrata upotrebom ozona; klorita upotrebom klorova dioksida; te kloropikrina i kloral hidrata prilikom primjene srednjetačnih UV lampa. Stoga je vrlo bitno optimirati njihovu primjenu kako bi se spriječio i/ili smanjio nastanak reguliranih i nereguliranih DBP-a, odnosno da se njihovim nastankom ne premašuju MDK vrijednosti u vodama.

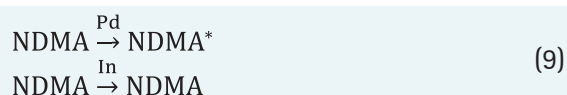
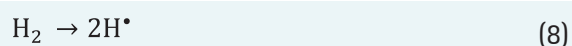
2.4. Katalitička razgradnja nitrozamina

Brojni metalni katalizatori ispitani su za katalitičku redukciju NDMA i drugih N-nitrozamina. Redukcijom N-nitrozamina može kao produkt nastati odgovarajući

amin, no ukoliko dođe do nepotpune reakcije moguće je njihovo ponovno nastajanje prilikom izlaganja vode dezinfekcijskim sredstvima.

Katalitička redukcija s H_2 ima dobar potencijal za brzu razgradnju molekula NDMA u vodi. Ova tehnologija opsežno je proučavana na katalizatorima poput Fe i Ni-Fe, Zn, Pd-In, Cu-Pd, prilikom čega nastaje kombinacija NH_4^+ , NH_3 , NO, DMA ovisno o katalizatoru koji se koristi. Također, postoje izazovi prilikom upotrebe ovakve tehnologije poput deaktivacije katalizatora, vremena poluživota katalizatora, odnosno vrijeme kontakta katalizatora s molekulama od interesa (Alaba i dr., 2017.).

Katalizatori na bazi paladija (5 % Pd na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) poboljšani indijem pokazali su se učinkovitim za razgradnju NDMA. Katalitička razgradnja NDMA pomoću Pd-In katalizatora opisana je jednadžbama 8, 9, 10 i 11 (Davie i dr., 2008.).



Pd-In katalizator može se regenerirati oksidacijom uz hipoklorit. Ovaj bimetalni katalizator nudi značajno poboljšanje i povoljniju kinetiku u odnosu na ranije istražene Pd-Cu katalizatore, no sklon je trovanju sulfidima i iziskuje visoke troškove.

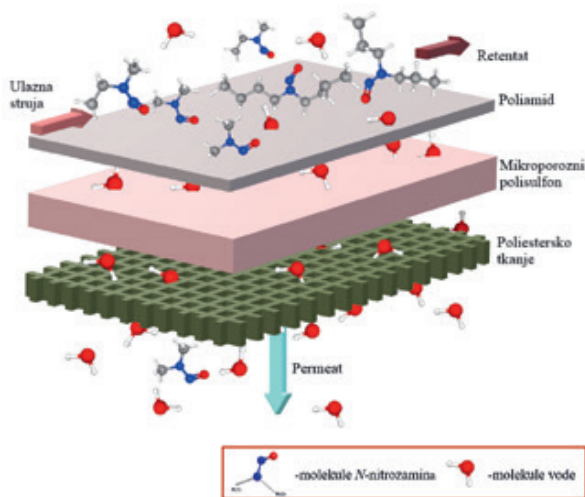
2.5. Elektrokemijska razgradnja N-nitrozamina

Dijamantne elektrode dopirane borom (BDD) mogu oksidirati organske spojeve uz pomoć HO^* radikala koji nastaju oksidacijom vode (Marselli i dr., 2003.) te oksidacijom putem izravnog prijenosa elektrona (Carter i Farrell, 2008.). Uz pomoć elektroda moguće je oksidirati spojeve koji sadrže dušik, poput NDMA. BDD elektrode nisu podložne blokiranju na površini (tzv. *Fouling effect*) te pokazuju duži radni vijek u odnosu na druge elektrodne materijale. U eksperimentima u kojima je istraživana razgradnja NDMA iz reverzno osmotskog (RO) retentata pokazano je kako prisutni DOC, Cl^- i HCO_3^- ne utječu na brzinu oksidacije. Iako su prisutni hvatači hidroksilnih radikala, NDMA se može razgrađivati i izravnim prijenosom elektrona što ujedno čini i veliku prednost ove tehnologije nad AOP tehnologijama. Nedostatak ove metode je što se elektrokemijska oksidacija N-nitrozamina uz elektrode dopirane borom provodi pri visokim potencijalima (do 4 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SHE)) (Chaplin i dr., 2010.).

2.6. Uklanjanje *N*-nitrozamina i njihovih prekursora membranskim postupcima reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF)

Tlačni membranski postupci RO i NF pripadaju tercijarnim postupcima obrade voda te su zbog svoje visoke separacijske učinkovitosti u industrijskom mjerilu široko primjenjivi postupci dobivanja i obrade pitkih voda te pročišćavanja otpadnih voda. RO i NF se koriste za zadržavanje anorganskih tvari (soli), ali su se pokazali i visokoučinkoviti u uklanjanju organskih molekula prirodnog ili antropogenog porijekla (sintetska onečišćivala) iz voda, u koje spadaju *N*-nitrozamini. Zadržavanje manjih i nenabijenih molekula *N*-nitrozamina RO/NF membranama ovisi o fizikalno-kemijskim karakteristikama onečišćivala i same membrane (sustav otopina-membrana), a zadržavanje tvari na membrani najčešće je rezultat međusobno povezanih mehanizama separacije – mehanizma isključenja po veličini, difuzijskog mehanizma kroz gustu membransku strukturu, mehanizma interakcija te isključenja po veličini naboja (slika 4).

Selekcija membrana za uspješno uklanjanje bilo koje komponente iz vode temelji se na poznavanju fizikalno-kemijskih karakteristika tvari, od molarne mase (MM), veličine molekule, topljivosti, polarnosti, konstante disocijacije, particijskog koeficijenta u vodi i organskom otapalu ($\log K_{OW}$) i sl. Molekule *N*-nitrozamina građene su od elektronegativnih atoma (N, O), odnosno polarni su spojevi s izraženim negativnim parcijalnim nabojem. Amidne ili aminske skupine mogu se ponašati kao donori vodika s obzirom da su N atomi elektronegativni te je gustoća elektronskog oblaka pomaknuta prema dušikovom atomu, zbog čega nastaje djelomični pozitivni naboj δ^+ . N=O skupina ima djelomični negativan naboj, δ^- , zbog čega se molekule nitrozamina ponašaju kao akceptori vodika. Povećanjem broja atoma dušika u spojevima povećava se potencijalan broj vodikovih veza čime se može pospješiti difuzija molekula kroz kompozitne membrane čiji je selektivni film građen od



Slika 4. Shematski prikaz separacije *N*-nitrozamina na kompozitnoj RO/NF membrani s aktivnim PA slojem.

poliamida, PA (Fujioka i dr., 2019.). To može rezultirati nižom separacijom, pa je potrebno odabrati membranu drugačije kemijske prirode koja će spriječiti difuziju *N*-nitrozamina, a olakšati difuziju molekulama vode.

Eksperimentalni uvjeti također utječu na separaciju NDMA i ostalih *N*-nitrozamina. Povećanje fluksa ima značajan utjecaj na separaciju *N*-nitrozamina niskih molekularnih masa (engl. *Molecular Weight*, MW), u odnosu na separaciju onih viših MW-a. Povećanje temperature pojne kapljevine uzrokuje pak smanjenje separacije *N*-nitrozamina uslijed povećanja koeficijenta permeabilnosti, odnosno propusnost tvari kroz membranu. Više pH-vrijednosti ulazne struje mogu povoljno utjecati na zadržavanje malih i neutralnih molekula, poput NDMA i NMEA, što se pripisuje produženoj lančanoj konformaciji polimerne membrane, tj. užim porama membrane. S druge strane, pri nižim pH-vrijednostima dolazi do razmotavanja polimernih lanaca na površini membrane, nastaje rahlija struktura, veće pore, što uzrokuje nižu separaciju (Fujioka i dr., 2012.). Prisutnost ukupno otopljenih tvari (engl. *Total dissolved solids*, TDS) također može utjecati na separaciju *N*-nitrozamina (Escoda i dr., 2010.). Blokiranje membrana neizbježno je kod NF/RO procesa. Ono može pospješiti separaciju te se ovaj fenomen pokazao najizraženijim kod vrlo permeabilnih membrana, no s druge strane dolazi do pada membranskog fluksa.

Iako su NF/RO procesi učinkoviti za uklanjanje velikog broja organskih onečišćivala, postoje značajna odstupanja u efikasnosti prilikom uklanjanja *N*-nitrozamina, osobito NDMA, u laboratorijskom i industrijskom mjerilu. Ova činjenica otvara prostor za nova istraživanja koja zahtijevaju pažljivu selekciju komercijalno dostupnih RO/NF membrana, njihovu modifikaciju, ili pak pripremu novih membrana, s ciljem uspješnog uklanjanja iz voda ove klase tvari kancerogene rizičnosti.

Kako bi se pospješilo uklanjanje *N*-nitrozamina moguće je koristiti integrirane membranske sustave poput MF/NF/RO, pješčana filtracija/trostepanski RO proces te kombinacija UF/NF i UF/RO (Takeuchi i dr., 2018.).

2.7. Bioremedijacijske i fitoremedijacijske tehnike uklanjanja *N*-nitrozamina

Budući da su koncentracije NDMA i ostalih *N*-nitrozamina u okolišu vrlo male, bakterije ih ne mogu koristiti kao primarni supstrat, stoga je dominantni mehanizam razgradnje kometabolička oksidacija, odnosno biotransformacija (Fournier i dr., 2006.). Za kometaboličku reakciju razgradnje zaslužni su enzimi monooksigenaze. Nekoliko sojeva bakterija poput *Pseudomonas mendocina* KR1 i *Rhodococcus ruber* ENV425 mogu u aerobnim i anaerobnim uvjetima transformirati NDMA u manje štetne spojeve (Nawrocki i Andrzejewski, 2011.). Među *N*-nitrozaminima, najveća učinkovitost uklanjanja utvrđena je kod *N*-nitrozamina supstituiranih alkilnim lancima poput NDMA, NDEA i NDMA, za razliku od spojeva koji sadrže cikličke lance

vezane za nitrozo skupinu. Od *N*-nitrozamina s alifatskim lancem, učinkovitije se uklanja NDMA s najkraćim lancem, budući da je puno reaktivniji i podložniji napadima oksigenaze aerobnih mikroorganizama. Manja učinkovitost uklanjanja *N*-nitrozamina koji sadrže cikličke lance vezane za nitrozo skupinu može se pripisati njihovoj slabijoj reaktivnosti s kataboličkim enzimima, dok se najmanja učinkovitost uklanjanja aromatski supstituiranih *N*-nitrozamina objašnjava njihovom nesklonosti kataboličkoj razgradnji.

Ispitan je i stupanj uklanjanja NDMA iz vodenih otopina postupcima fitoremedijacije. Reznice crne vrbe (*Salix nigra*) i hibridi stabla topole (*Populus deltoides* × *nigra*, DN34) mogu se koristiti u procesima uklanjanja ovih spojeva. Fitovolatizacija je najizraženiji mehanizam prilikom uklanjanja *N*-nitrozamina iz vodenih otopina procesom fitoremedijacije. U ovakvim procesima stupanj uklanjanja varira sezonski, uz brže uklanjanje u ljetnim mjesecima kada je proces transpiracije u biljaka najizraženiji (Yifru i Nzengung, 2006.). Uz pomoć korijenskog sustava, *N*-nitrozamini se unose u vaskularna tkiva biljaka, nakon čega slijedi njihovo otpuštanje transpiracijom u atmosferu. Osim fitovolatizacije, određena količina *N*-nitrozamina apsorbira se u biljnim tkivima, odnosno listovima, stabljikama, granama i korijenu. Fitoremedijacija nitrozamina uvelike ovisi o vegetacijskom pokrovu, pa će tako duže ostati u tlu s rijetkom vegetacijom, niskim organskim sadržajem i ograničenom mikrobnom zajednicom (Yifru i Nzengung, 2006.).

S ekonomskog aspekta, bioremedijacija i fitoremedijacija nitrozamina potencijalne su tehnike za uklanjanje *N*-nitrozamina, no ove tehnike trebaju se dodatno procijeniti i istražiti kako bi zamijenile tradicionalne metode njihova uklanjanja.

3. Zaključak

Prvotni cilj sprječavanja stvaranja *N*-nitrozamina i njihovog uklanjanja iz voda je osiguranje i opskrba stanovništva pitkom vodom visoke kvalitete, bez prisustva kancerogenih tvari.

Primarni i sekundarni postupci obrade voda, odnosno konvencionalne tehnologije nisu zadovoljavajuće za učinkovito uklanjanje *N*-nitrozamina i njihovih prekursora.

Iako je adsorpcijom moguće učinkovito ukloniti *N*-nitrozamine i njihove prekursore, postupci adsorpcije iziskuju velike doze adsorbensa, što dodatno zahtijeva regeneraciju adsorbensa.

Fotoliza uz pomoć Sunčeve svjetlosti učinkovita je i jeftina metoda za uklanjanje *N*-nitrozamina i njihovih prekursora, no uvelike ovisi o sastavu vodene matice. UV-fotoliza, ekonomski je zahtjevnija, a u prisustvu klora moguće je ponovno stvaranje *N*-nitrozamina.

AOP je učinkovit postupak uklanjanja *N*-nitrozamina, no s druge strane javlja se mogućnost nastanka ostalih dezinfekcijskih nusprodukata.

Kod postupaka bioremedijacije brzina razgradnje neadekvatna je za procese pročišćavanja pitkih voda, a učinkovitost metode ovisi o brojnim specifičnim uvjetima pri kojima se provodi.

Tlačnim RO/NF postupcima moguće je učinkovito ukloniti *N*-nitrozamine i njihove prekursore, a ujedno i brojna druga onečišćivača. Učinkovitost separacije specifična je za svaku pojedinu membranu te ovisi o njihovim karakteristikama.

Membranskim postupcima reverzne osmoze i njihovom kombinacijom s drugim naprednim postupcima obrade voda moguće je postići maksimalnu učinkovitost uklanjanja *N*-nitrozamina i njihovih prekursora, nadići potencijalne nedostatke pojedinih metoda i primijeniti ih u industrijskom mjerilu. ■

4. Literatura

- Alaba, P.A., Sani, Y.M., Olupinla, S.F., Wan Daud, W.M., Mohammed, I.Y., Enweremadu, C.C., Ayodele, O.O. (2017): Toward *N*-nitrosamines free water: Formation, prevention, and removal, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(24).
- Bingbing, X., Zhonglin, C., Fei, Q., Jimin, S., Fengchang, W. (2009): Factors influencing the photodegradation of *N*-nitrosodimethylamine in drinking water, *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 3(1), 91–97.
- Carter, K.E., Farrell, J. (2008): Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using borondoped diamond film electrodes, *Environmental Science and Technology*, 42(16), 6111–6115.
- Chaplin, B.P., Schrader, G., Farrell, J. (2010): Electrochemical Destruction of *N*-Nitrosodimethylamine in Reverse Osmosis Concentrates using Boron-doped Diamond Film Electrodes, *Environmental Science and Technology*, 44, 4264–4269.
- Chen, Z., Valentine, R.L. (2006): Modeling the formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from the reaction of natural organic matter (NOM) with monochloramine. *Environmental Science and Technology*, 40(23), 7290–7297.
- Chow, Y., Lau, M., Perry, R., Tam, J. (1972): Photoreactions of nitroso compounds in solution. Photoreduction, photoelimination, and photoaddition of nitrosamines, *Canadian Journal of Chemistry*, 50(7), 1044–1050.
- Chuang, Y.H., Lin, A.Y., Wang, X.H., Tung, H.H. (2013): The contribution of dissolved organic nitrogen and chloramines to nitrogenous disinfection byproduct formation from natural organic matter, *Water Research*, 47(3), 1308–1316.

- Davie, M.G., Shih, K., Pacheco, F.A., Leckie, J.O., Reinhard, M. (2008): Palladium-Indium catalyzed reduction of *N*-nitrosodimethylamine: Indium as a promoter metal, *Environmental Science and Technology*, 42(8), 3040–3046.
- Direktiva 2009/48/EZ Europskog Parlamenta i Vijeća o sigurnosti igračkaka. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0048&qid=1612544187960&from=EN> (pregledano 16.1.2021.)
- Direktiva Komisije 93/11/EEZ o otpuštanju *N*-nitrozamina i prekursora *N*-nitrozamina iz duda za bočicu i duda varalica od elastomera ili gume. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:31993L0011&qid=1612544187960&from=EN> (pregledano 16.1.2021.)
- Direktiva Vijeća 98/83/EZ o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN> (pregledano 16.1.2021.)
- ECHA. 2016. Inventar tvari koje vjerojatno ispunjavaju kriterije iz Priloga III. Uredbe REACH. Dostupno na: <https://echa.europa.eu/hr/information-on-chemicals/annex-iii-inventory/-/dislist/details/AIII-100.000.500> (pregledano 2.2.2021.)
- Escoda, A., Fievet, P., Lakard, S., Szymczyk, A., Déon, S. (2010): Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects, *Journal of Membrane Science*, 347(1-2)174–182.
- Europska agencija za lijekove, EMA/369136/2020. Procedura prema članku 5. stavku 3. Uredbe EZ (br. 726/2004)-Nitrozaminske nečistoće u ljudskim lijekovima. Dostupno na: https://www.ema.europa.eu/en/documents/referral/nitrosamines-emea-h-a53-1490-assessment-report_en.pdf (pregledano 16.1.2021.)
- Fan, C.C., Lin, T.F. (2018): *N*-nitrosamines in drinking water and beer: Detection and risk assessment, *Chemosphere* 200, 48–56.
- Farré, M.J., Insa, S., Lamb, A., Cojocariuc, C., Gernjak, W. (2020): Occurrence of *N*-nitrosamines and their precursors in Spanish drinking water treatment plants and distribution systems, *Environmental Science: Water Research and Technology*, 6, 210.
- Fournier, D., Hawari, J., Streger, S.H., McClay, K., Hatzinger, P.B. (2006): Biotransformation of *N*-nitrosodimethylamine by *Pseudomonas mendocina* KR1, *Applied and Environmental Microbiology*, 72(10), 6693–6698.
- Fujioka, T., Khan, S.J., Poussade, Y., Y., Drewes, J.E., Nghiem, L.D. (2012): *N*-nitrosamine removal by reverse osmosis for indirect potable water reuse— A critical review based on observations from laboratory, pilot and fullscale studies, *Separation and Purification Technology*, 98, 503–515.
- Fujioka, T., Takeuchi, H., Tanaka, H., Nghiem, L.D., Ishida, K.P., Kodamatani, H. (2016): A rapid and reliable technique for *N*-nitrosodimethylamine analysis in reclaimed water by HPLC-photochemical reaction-chemiluminescence, *Chemosphere*, 161, 104–111.
- Fujioka, T., Kodamatani, H., Nghiem, L.D., Shintani, T. (2019): Transport of *N*-Nitrosamines through a Reverse Osmosis Membrane: Role of Molecular Size and Nitrogen Atoms, *Environmental Science and Technology Letters*, 6, 44–48.
- Gough, T. A., Webb, K. S., Coleman, R. F. (1978): Estimate of the volatile nitrosamine content of UK food, *Nature*, 272, 161–163.
- Hecht, S.S. (1997): Approaches to Cancer Prevention Based on an Understanding of *N*-nitrosamine Carcinogenesis, *Society for Experimental Biology and Medicine*, 216 (2), 181–191.
- IARC. 2010. IARC Monografija o procjeni kancerogenih rizika za ljude, vol.94. Dostupno na: <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono94.pdf> (pregledano 2.2.2021.)
- IARC. 2018. Dostupno na: <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/09/ClassificationsAlphaOrder.pdf> (pregledano 2.2.2021.)
- Janzowski, C., Eisenbrand, G., Preussmann, R. (1978): Occurrence of *N*-nitrosamino acids in cured meat products and their effect on formation of *N*-nitrosamines during heating, *Food and Cosmetics Toxicology*, 16(4), 343–348.
- Jurado-Sanchez, B., Ballesteros, E., Gallego, M. (2007): Comparison of the sensitivities of seven *N*-nitrosamines in pre-screened waters using an automated preconcentration system and gas chromatography with different detectors, *Journal of Chromatography A*, 1154, 66–73.
- Kemper, J.M., Walse, S.S., Mitch, W.A. (2010): Quaternary amines as nitrosamine precursors: A role for consumer products? *Environmental Science and Technology*, 44(4), 1224–1231.
- Kim, J.O., Jung, J.T., Kim, M., Lee, Y.W., Chung, J. (2012): Removal of *N*-nitrosodimethylamine by ultraviolet treatment and anodizing TiO₂ membrane processes, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 31(3), 407–414.
- Kommineni, S., Ela, W.P., Arnold, R.G., Huling, S.G., Hester, B.J., Betterton, E.A. (2003): NDMA treatment by sequential GAC adsorption and Fenton-driven destruction, *Environmental Engineering Science*, 20(4), 361–373.
- Krasner, S.W., Mitch, W.A., Westerhoff, P., Dotson, A. (2012): Formation and control of emerging C- and N-DBPs in drinking water, *Journal American Water Works Association* 104 (11), 33–34.
- Krasner, S.W., Mitch, W.M., McCurry, D.L., Hanigan, D., Westerhoff, P. (2013): Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review, *Water research*, 47, 4433–4450.
- Krasner, S.W., Westerhoff, P., Chen, B., Amy, G., Nam, S. Chowdhury, Z., Sinha, S., Rittmann, B. (2008):

- „Contribution of Wastewater to DBP Formation“, Final Report, AwwaRF, Denver, CO, str. 297.
- Le Roux, J., Gallard, H., Croué, J.P. (2011): Chloramination of nitrogenous contaminants (pharmaceuticals and pesticides): NDMA and halogenated DBPs formation, *Water Research*, 45(10), 3164–3174.
- Lee, J., Choi, W., Yoon, J. (2005): Photocatalytic degradation of *N*-nitrosodimethylamine: mechanism, product distribution, and TiO₂ surface modification, *Environmental Science and Technology*, 39(17), 6800–6807.
- Lee, C., Choi, W., Kim, Y.G., Yoon, J. (2005.): UV photolytic mechanism of *N*-nitrosodimethylamine in water: dual pathways to methylamine versus dimethylamine, *Environmental Science and Technology*, 39(7) 2101–2106.
- Li, Z., Wang, J., Chen, X., Hu, S., Gong, T., Xian, Q. (2019): A novel molecularly imprinted polymer-solid phase extraction method coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of nitrosamines in water and beverage samples, *Food Chemistry*, 292, 267–274.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.A., Rodrigo, M., Comninellis, C. (2003): Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 150(3), D79–D83.
- Martijn, B.J., Fuller, A.L., Malley, J.P., Kruithof, J.C. (2010): Impact of IX-UF pretreatment on the feasibility of UV/H₂O₂ treatment for degradation of NDMA and 1,4-dioxane, *Ozone: Science and Engineering*, 32(6), 383–390.
- Nawrocki, J., Andrzejewski, P. (2011): Nitrosamines and water, *Journal of Hazardous Materials*, 189(1–2), 1–18.
- Ngongang, A.D., Duy, S.V., Sauvé, S. (2015): Analysis of nine *N*-nitrosamines using liquid chromatography-accurate mass high resolution mass spectrometry on a Q-Exactive instrument, *Analytical Methods*, 7, 5748–5759.
- Padhye, L.P., Hertzberg, B., Yushin, G., Huang, C.H. (2011): *N*-nitrosamines formation from secondary amines by nitrogen fixation on the surface of activated carbon. *Environmental Science and Technology*, 45(19), 8368–8376.
- Planas, C., Palacios, Ó., Ventura, F., Rivera, J., Caixach, J. (2008): Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS: Occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent, *Talanta* 76, 906–913.
- Qian, Y., Wu, M., Wang, W., Chen, B., Zheng, H., Krasner, S.W., Hrudey, S.E., Li, X-F. (2015): Determination of 14 Nitrosamines at Nanogram per Liter Levels in Drinking Water, *Analytical Chemistry* 87 (2), 1330–1336.
- Ripollés, C., Pitarch, E., Sancho, J.V., López, F.J., Hernández, F. (2011): Determination of eight nitrosamines in water at the ng L⁻¹ levels by liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 702, 62–71.
- Sacher, F., Schmidt, C., Lee, C., von Gunten, U. (2008.): Strategies for Minimizing Nitrosamine Formation during Disinfection, IWA Publishing, London.
- Schmidt, C.K., Brauch, H.J. (2008): *N,N*-dimethosulfamide as precursor for *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology*, 42, 6340–6346.
- Schreiber, I.M., Mitch, W.A. (2006): Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen, *Environmental Science and Technology*, 40(19), 6007–6014.
- Shah, A.D., Mitch, W.A. (2012): Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and *N*-Nitrosamines: A Critical Review of Nitrogenous Disinfection Byproduct Formation Pathways, *Environmental Science and Technology*, 46, 119–131.
- Sieira, B.J., Carpinteiro, I., Rodil, R., Quintana, J.B., Cela, R. (2020): Determination of *N*-Nitrosamines by Gas Chromatography Coupled to Quadrupole-Time of-Flight Mass Spectrometry in Water Samples, *Separations*, 7 (1).
- Sörgel, F., Kinzig, M., Abdel-Tawabb, M., Bidmon, C., Schreiber, A., Ermel, S., Wohlfart, J., Besa, A., Scherf-Clavel, O., Holzgrabe, U. (2019): The contamination of valsartan and other sartans, part 1: New findings, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 172, 395–405.
- Stefan, M.I., Bolton, J.R. (2002): UV direct photolysis of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA): Kinetic and product study, *Helvetica Chimica Acta*, 85(5), 1416–1426.
- Talebpoor, Z., Rostami, S., Rezadoost, H. (2015): Evaluation of a method for the simultaneous quantification of *N*-nitrosamines in water samples based on stir bar sorptive extraction combined with high-performance liquid chromatography and diode array detection, *Journal of Separation Science*, 38, 1601–1609.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1987/88. IRIS (Integrirani informacijski sustav o riziku). Dostupno na: https://iris.epa.gov/AtoZ/?list_type=alpha (pregledano 2.2.2021.)
- Uredba (EZ) br. 1223/2009 Europskog Parlamenta i Vijeća o kozmetičkim proizvodima. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009R1223&tid=1612544187960&from=EN> (pregledano 16.1.2021.)
- USEPA. 2012. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11 . United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- USEPA. 2016a. Kandidati za listu onečišćivala 4 - CCL 4. Dostupno na: <https://www.epa.gov/ccl/chemical-contaminants-ccl-4> (pregledano 15.1.2021.)
- USEPA. 2016b. - Šestogodišnji pregled; Dokument za nitrozamine. Dostupno na: <https://www.epa.gov/sites/>

[production/files/2016-12/documents/810r16009.pdf](#) (pregledano 17.1.2021.)

Xiaodong, D., Guoping, L., Zhiheng, Z., Linda, Z., Zifeng, Y. (2012): *N*-nitrosodimethylamine adsorption in aqueous phase by activated carbons with different porous and surface structures, *AsiaPacific Journal of Chemical Engineering* 7(2), 266–273.

Xu, B., Chen, Z., Qi, F., Ma, J., Wu, F. (2010): Comparison of *N*-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: efficiency, product and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 976–982.

Xu, B., Chen, Z., Qi, F., Xu, Z. (2009): Degradation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) in water by UV/O₃, *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 58(2), 135–145.

Yifru, D.D., Nzengung, V.A. (2006): Uptake of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Water by Phreatophytes in the Absence and Presence of Perchlorate as a Co-Contaminant, *Environmental Science and Technology*, 40, 7374–7380.

Takeuchi, H., Yamashita, N., Nakada, N., Tanaka, H. (2018): Removal Characteristics of *N*-Nitrosamines and Their Precursors by Pilot-Scale Integrated Membrane Systems for Water Reuse, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 1960.

THE FATE OF *N*-NITROSAMINES IN THE ENVIRONMENT AND APPLICABLE METHODS FOR THEIR REMOVAL FROM WATER

Abstract. *N*-nitrosamines belong to a group of organic compounds with the general chemical structure R₁N(-R₂)-N=O, and are formed by oxidation reactions of secondary or tertiary amines with nitrosating agents. They have been found in tobacco products, smoked meats, alcoholic beverages, cheeses, and canned fruits and are considered undesirable for consumption. They are regularly detected in fish processing and leather industry wastewater, as well as in the production of pesticides, dyes and rubber.

Although present in trace amounts, they pose a serious threat to the aquatic environment and human health. In recent years, *N*-nitrosamines have been the subject of numerous analytical studies, have attracted the attention of various regulatory agencies, and have been classified as substances that are "probably carcinogenic to humans." Understanding the formation pathways of *N*-nitrosamines in aqueous systems, the mechanisms of degradation and transformation, and their impact on the environment and human health is crucial for preventing their formation and thus for selecting physicochemical and/or other methods for their removal from water. This article provides a detailed overview of the formation mechanisms and the efficiency of removal of *N*-nitrosamines from water by different methods.

Key words: *N*-Nitrosamines, precursors, disinfectionby-products, chloramination, water treatment methods.

VERBLEIB VON *N*-NITROSAMINEN IN DER UMWELT UND ANWENDBARE VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON *N*-NITROSAMINEN AUS GEWÄSSERN

Zusammenfassung. *N*-nitrosaminen sind eine Stoffklasse organischer Verbindungen mit der allgemeinen Strukturformel R₁N(-R₂)-N=O. Sie entstehen durch Oxidation von sekundären und tertiären Aminen durch Einwirkung von nitrosierenden Agentien. Sie lassen sich in Tabakerzeugnissen, gepökelten Fleischwaren, alkoholischen Getränken, Käse und konserviertem Obst nachweisen und gelten als nicht zum Verzehr geeignet. Sie kommen regelmäßig in Abwässern aus Gerbereien und Fischverarbeitungsanlagen sowie aus der Herstellung von Pestiziden, Farben und Naturkautschuk vor. Obwohl sie nur in Spuren vorkommen, sind sie eine ernste Gefahr für die Wasserumgebung und menschliche Gesundheit. In den letzten Jahren werden *N*-nitrosaminen intensiver wissenschaftlich untersucht, verschiedene Aufsichtsbehörden befassen sich mit ihnen, und sie werden als Stoffe bezeichnet, die wahrscheinlich beim Menschen karzinogen sind. Um ihre Entstehung zu verhindern und die richtige Wahl bezüglich der physikalisch-chemischen und anderen Verfahren zu ihrer Entfernung aus Gewässern zu treffen, ist es entscheidend zu wissen, wie *N*-nitrosaminen in Gewässersystemen entstehen, wie sie zerfallen und sich umwandeln sowie welche Auswirkungen sie auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit haben. In dieser Übersichtsarbeit werden die Entstehungsmechanismen und die Effizienz der Entfernung von *N*-nitrosaminen aus Gewässern anhand von verschiedenen Verfahren ausführlich beschrieben.

Schlüsselwörter: *N*-nitrosaminen, Präkursor, Desinfektionsbeiprodukte, Chloraminierung, Wasseraufbereitungsverfahren