Formation de NDMA par chloramination de micropolluants

Julien Le Roux, Hervé Gallard, Jean-Philippe Croué

▶ **To cite this version:**

Julien Le Roux, Hervé Gallard, Jean-Philippe Croué. Formation de NDMA par chloramination de micropolluants. 8ème congrès international du GRUTTEE, Oct 2009, Nancy, France. hal-01211500

HAL Id: hal-01211500
https://enpc.hal.science/hal-01211500

Submitted on 7 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

FORMATION DE NDMA PAR CHLORAMINATION DE MICROPOLLUANTS

Julien Le Roux, Hervé Gallard, Jean-Philippe Croué

Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau, 40 avenue du recteur Pineau, 86022 POITIERS cedex
Contact : julien.leroux@univ-poitiers.fr

RESUME

L'utilisation des chloramines dans les procédés de production d'eau potable permet de limiter la formation de sous-produits de chloration tels que les trihalométhanes (THMs) et les acides haloacétiques (HAAs). Cependant, la chloramination entraîne la formation de *N*-nitrosamines, en particulier la *N*-nitrosodiméthylamine (NDMA), un sous-produit de désinfection non halogéné cancérigène pour l'homme. Les mécanismes de formation de la NDMA lors des traitements par chloramination ne sont que partiellement établis. L'étude montre que des composés azotés pouvant être rencontrés dans les eaux naturelles, par exemple des herbicides (diuron, isoproturon) ou des composés pharmaceutiques (ranitidine, mifépristone), peuvent être des précurseurs importants de NDMA. Il apparaît que les quantités importantes de NDMA formées à partir de ces composés (en particulier la ranitidine) ne peuvent pas être expliquées par les mécanismes de formation actuellement disponibles dans la littérature. De nouveaux mécanismes de formation impliquant les caractéristiques structurales des amines tertiaires doivent être envisagés.

ABSTRACT

A large diversity of disinfection by-products (DBPs) are formed during water treatment processes using chlorination, including trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs). Disinfection with chloramines is known to significantly reduce the production of regulated DBPs as compared to chlorination. However, chloramination favors the formation of *N*-nitrosamines, including *N*-nitrosodimethylamine (NDMA), a probable human carcinogen. The formation mechanisms of NDMA are not fully understood. Proposed mechanisms used dimethylamine (DMA) as a model precursor, but results show that certain widely used tertiary dimethylamines (e.g. the pharmaceutical ranitidine) show much higher conversion rates to NDMA than DMA. These amounts of NDMA cannot be explained by current proposed mechanisms. New formation mechanisms have to be proposed to explain the importance of structural characteristics of tertiary amines for NDMA formation.

I. INTRODUCTION

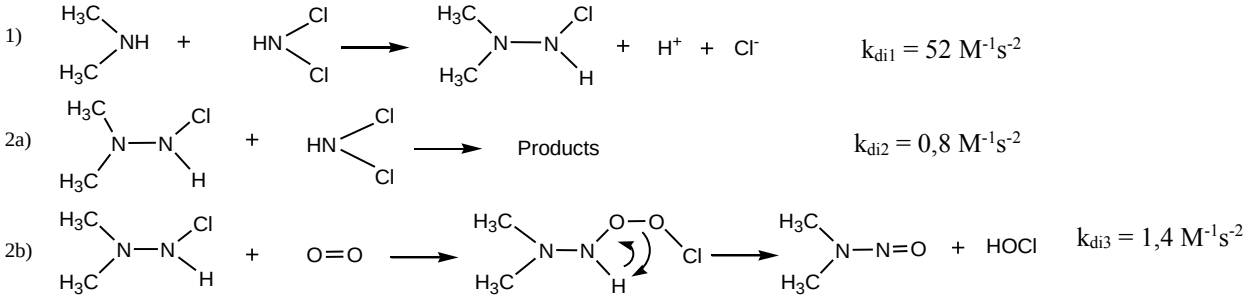
Dans les procédés de production d'eau potable, la désinfection par les chloramines a été mise en place dans certains pays (USA, Australie) pour limiter la formation de sous-produits de chloration tels que les trihalométhanes (THMs) et les acides haloacétiques (HAAs). La présence de *N*-nitrosamines, en particulier la *N*-nitrosodiméthylamine (NDMA), a été constatée depuis quelques années en sortie de nombreuses usines de production d'eau potable et de traitement des eaux usées utilisant la chloramination comme désinfection finale. La NDMA, la plus toxique des *N*-nitrosamines, est un sous-produit de désinfection non halogéné considéré comme probablement cancérigène pour l'homme par l'Agence de Protection de l'Environnement américaine (US EPA), qui évalue à 0,7 ng/L la concentration dans l'eau potable entraînant un niveau de risque de 10^{-6} de contracter un cancer *(1)*. Depuis une dizaine d'années, un intérêt croissant s'est porté sur les mécanismes réactionnels liés à la formation de NDMA par chloramination *(2-4)*. Dans la plupart des études, la diméthylamine (DMA) a été utilisée comme composé modèle précurseur de NDMA.

Les principaux mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer la formation de NDMA lors des traitements de désinfection (principalement par chloramination) reposent sur une substitution nucléophile entre la monochloramine (NH_2Cl) et la dimethylamine (DMA), formant un intermédiaire appelé diméthylhydrazine asymétrique (Unsymmetrical Dimethylhydrazine, UDMH) *(2,3)*. Cet intermédiaire est ensuite rapidement oxydé par la monochloramine pour former la NDMA :

$$\underset{\text{DMA}}{(CH_3)_2NH} + NH_2Cl \longrightarrow \underset{\text{UDMH}}{(CH_3)_2NNH_2} \longrightarrow \underset{\text{NDMA}}{(CH_3)_2NNO}$$

Ces dernières années, des études ont montré l'importance de la spéciation des chloramines et de l'oxygène dissous pendant la chloramination *(4)*. La contribution de la dichloramine ($NHCl_2$) à la formation de NDMA est plus importante que celle de la monochloramine. À des pH inférieurs à 8, la dichloramine est l'espèce majoritaire, favorisant la formation de NDMA. Le rôle prépondérant de l'oxygène dissous a également été démontré, l'absence d'oxygène dissous inhibant la formation de NDMA.

Le mécanisme proposé pour tenir compte de ces effets implique la formation d'un intermédiaire UDMH chloré plutôt que de UDMH, puis l'incorporation d'oxygène dissous pour former la NDMA :



$k_{di1} = 52\ M^{-1}s^{-2}$; $k_{di2} = 0{,}8\ M^{-1}s^{-2}$; $k_{di3} = 1{,}4\ M^{-1}s^{-2}$

Des recherches ont montré que les quantités de DMA présentes dans des eaux de surface *(5)* ou des effluents secondaires de stations d'épuration urbaines *(6)* ne pouvaient pas expliquer à elles seules les quantités de NDMA formées pendant la chloramination. Les sites précurseurs de la NDMA au sein de la matière organique naturelle (MON) (e.g. substances humiques) sont encore mal connus. Cependant, la matière organique des effluents urbains (EfOM), plus riche en azote, semble être à l'origine d'une formation plus importante de NDMA comparativement à la MON. L'importance d'amines tertiaires présentant des groupements dimethylamine a été soulignée dans de récentes études *(6,7)*. En particulier, certaines amines tertiaires comme la ranitidine, un anti-histaminique utilisé couramment dans le traitement des ulcères, forment des quantités beaucoup plus importantes de NDMA qu'à partir de DMA *(7)*. Les caractéristiques structurales des amines tertiaires semblent avoir un rôle important dans la formation de NDMA.

L'étude porte sur la réactivité en solution aqueuse de composés modèles azotés vis-à-vis de la monochloramine. Cette réactivité s'exprime au travers de la formation de *N*-nitrosamines (dont la NDMA) et des haloacétonitriles (HANs). Peu d'études mettent en relation la formation de NDMA conjointement avec celle d'autres sous-produits de désinfection azotés comme les HANs. Ces sous-produits azotés présentent une plus forte toxicité que les sous-produits de désinfection réglementés (THMs, HAAs) *(8)*, leur identification et leur formation lors des traitements de désinfection sont donc à étudier afin de mieux cerner les risques liés à leur formation.

II. ANALYSE DES NITROSAMINES

La mise au point de la méthode analytique pour la détection des *N*-nitrosamines a été une étape importante de l'étude, afin d'obtenir des rendements d'extraction élevés et des limites de détection relativement faibles. L'analyse des *N*-nitrosamines réalisée dans cette étude est basée sur la méthode US EPA modifiée *(9)*, consistant en une extraction sur phase solide (SPE) utilisant des cartouches préremplies de charbon de noix de coco (Supelco). L'étape de SPE est suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS) en mode ionisation par impact électronique (EI).

Avant extraction, 200 ng de NDMA-*d6* sont ajoutés dans chaque échantillon de 1 L comme étalon interne de quantification. Les échantillons sont passés à débit constant (6 mL/min) sur les cartouches de SPE grâce à un appareil d'extraction sous vide. Les analytes retenus sur les cartouches sont ensuite élués avec 15 mL de dichlorométhane récupérés dans des tubes en verre. Les extraits sont ensuite passés sur des cartouches contenant du sulfate de sodium anhydre afin d'éliminer toute trace d'eau résiduelle, puis concentrés sous courant d'azote jusqu'à un volume de 1 mL. 200 ng de DPNA-*d14* sont ensuite ajoutés comme étalon interne de recouvrement. Les extraits sont analysés en GC/MS immédiatement après l'étape de SPE, avec un chromatographe HP 6890 couplé avec un spectromètre de masse HP 5973 MSD en mode EI. L'acquisition est réalisée en mode SIM (selected-ion monitoring) pour la quantification. Les ions utilisés pour l'acquisition sont décrits dans le Tableau 1. Chaque échantillon est également analysé en mode scan total (de 40 à 240 m/z) pour des informations qualitatives supplémentaires.

À chaque séquence d'analyse, une série de solutions étalons contenant les 7 *N*-nitrosamines à des concentrations variant de 32 à 800 µg/L (n = 5) et les 2 étalons internes deutérés (200 µg/L) est analysée (Figure 1) pour obtenir des facteurs de réponse relatifs (FRR) pour chaque nitrosamine par rapport aux étalons internes. Les FRRs sont ensuite utilisés pour calculer la concentration en nitrosamines dans les échantillons inconnus, connaissant la concentration en étalon interne (NDMA-*d6*) introduit avant extraction.

Tableau 1. *N*-Nitrosamines analysées par GC/MS

Composé	Masse moléculaire (g/mol)	Temps de rétention (min)	Ions sélectionnés[a] (m/z)
NDMA-*d6*	80,086	4,16	80
NDMA	74,048	4,20	74
MENA	88,064	6,64	88
DENA	102,079	9,02	102
DPNA-*d14*	144,198	15,40	78 ; 144
NPyr	100,064	15,52	100
DPNA	130,111	15,69	70 ; 130
Npip	114,079	17,18	114
DBNA	158,142	22,20	84 ; 158

[a] Ions utilisés en mode SIM (Selected-Ion Monitoring) pour la quantification

Pour déterminer la limite de détection de la méthode (MDL) pour chaque *N*-nitrosamine, l'extraction et l'analyse d'un mélange à 80 ng/L de chaque *N*-nitrosamine et de 160 ng/L de NDMA-*d6* a été réalisée en 8 exemplaires. La MDL au niveau de confiance de 99 % a été évaluée à 33 ng/L pour la NDMA. Les rendements d'extraction calculés à partir des étalons internes introduits sont de 70 ± 5 % et sont supérieurs à ceux observés dans la littérature (de 40 à 60 % dans les études de mécanismes de formation) *(2-4)*.

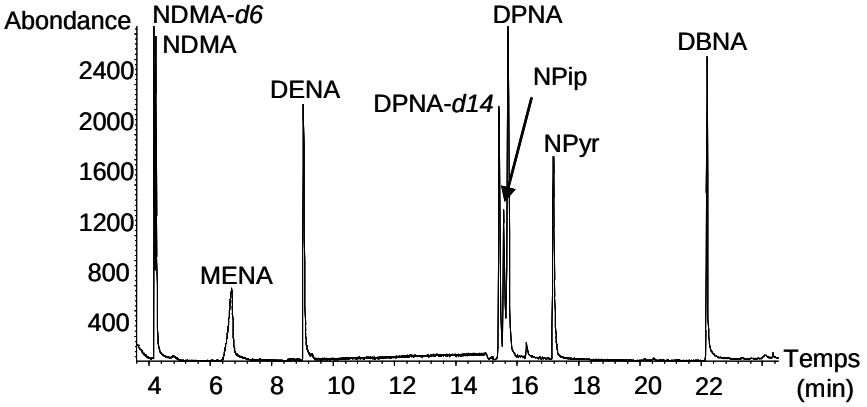


Figure 1. Chromatogramme d'un mélange de calibration (160 µg/L) contenant 7 *N*-nitrosamines et 2 étalons internes deutérés, obtenu en mode SIM (Selected-Ion Monitoring).

III. CHLORAMINATION DE COMPOSÉS AZOTÉS MODÈLES

Les composés modèles azotés étudiés sont des herbicides (deux phenylurées substituées : diuron et isoproturon) et des composés pharmaceutiques (ranitidine, doxepine, amitriptyline, mifépristone et minocycline). Ils comportent un ou plusieurs groupements diméthylamine, groupement impliqué dans les mécanismes de formation de NDMA déjà proposés dans la littérature.

Les expériences de chloramination ont été menées selon l'approche de Mitch et al. *(10)*, en utilisant une concentration élevée en monochloramine (200 mg Cl_2 /L) et un temps de contact de 5 jours à pH = 8 (tampon phosphate à 5 mM). Chaque série d'expériences contient un échantillon à blanc (eau ultra-pure chloraminée dans les mêmes conditions), et pour chaque molécule les expériences sont réalisés en triplicata. Après 5 jours de temps de contact, 100 mL des échantillons sont prélevés pour analyse du chlore total résiduel, du dichloroacétonitrile (DCAN), du trichloroacétonitrile (TCAN) et des AOX (composés organohalogénés adsorbables sur charbon actif). Les réactions de chloramination sont stoppées avec du sulfite de sodium anhydre, et 1 L d'échantillon est dédié à l'analyse de la NDMA selon la procédure décrite précédemment. Aucune autre *N*-nitrosamine n'a été formée lors des expériences. Aucune formation de TCAN n'a été observée après les 5 jours de temps de contact.

Les pourcentages de conversion molaires calculés expriment le rapport de la quantité de NDMA ou de DCAN formée sur la quantité de composé étudié introduit initialement. À pH 8 et pour un rapport Cl:N de 1:1,2, le pourcentage de conversion molaire en NDMA observé pour la ranitidine est d'environ 70 % (Figure 2), valeur importante en accord avec la littérature *(7)*. La quantité de NDMA formée à partir de la ranitidine est environ dix fois plus importante que la quantité de DCAN. Pour les autres molécules pharmaceutiques, les quantités de NDMA formées représentent de 0,4 à 8,2 % des molécules initiales, et sont équivalentes aux quantités de DCAN formées. Les quantités de NDMA formées à partir des deux herbicides représentent moins de 0,4 % des molécules initiales. Les molécules dont le groupe

diméthylamine est proche d'une fonction carbonyle (diuron et isoproturon) produisent moins de NDMA que celles où le groupe diméthylamine est situé près d'hétérocycles (ranitidine) ou de cycles aromatiques (minocycline) (Figure 3).

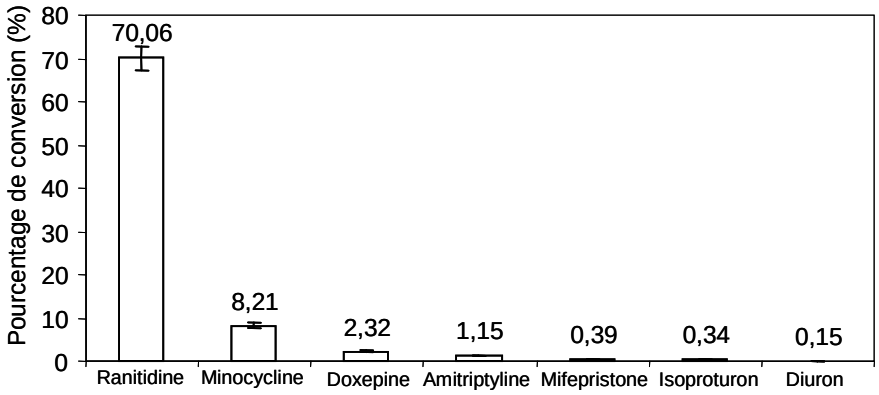


Figure 2. Formation de NDMA par chloramination des composés organiques azotés, exprimée en pourcentages de conversion molaires. pH = 8, t = 5 jours.

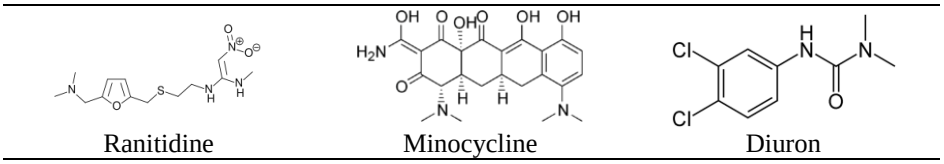


Figure 3. Caractéristiques structurales de composés organiques azotés étudiés.

Les quantités de NDMA formées à partir de ces molécules pharmaceutiques sont plus importantes que les quantités formées à partir de DMA décrites dans la littérature *(2,4)*. Les mécanismes de formation impliquant les groupements fonctionnels hétérocycliques sont encore inconnus et leur étude est prévue pour la suite des recherches, en se focalisant sur des structures de molécules plus simples que la ranitidine (thiophènes et furanes substitués par un groupement diméthylamine). L'influence des conditions de chloramination (pH, taux de traitement, temps de contact) et la chloramination de matrices plus complexes (matières organiques extraites d'eaux naturelles et d'effluents urbains) sera également étudiée.

REFERENCES

(1) EPA Integrated Risk Information System (IRIS) (1987) N-nitrosodimethylamine. Office of Research and Development (ORD), National Center for Environmental Assessment.

(2) Mitch, W.A. & Sedlak, D.L. (2002) Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 36 (4), 588-595.

(3) Choi, J. & Valentine, R.L. (2002) Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: A new disinfection by-product. *Water Res.* 36 (4), 817-824.

(4) Schreiber, I.M. & Mitch, W.A. (2006) Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 40 (19), 6007-6014.

(5) Gerecke, A.C. & Sedlak, D.L. (2003) Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 37 (7), 1331-1336.

(6) Mitch, W.A. & Sedlak, D.L. (2004) Characterization and Fate of N-Nitrosodimethylamine Precursors in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 38 (5), 1445-1454.

(7) Schmidt, C.K., Sacher, F. & Brauch, H. (2006) Strategies for minimizing formation of NDMA and other nitrosamines during disinfection of drinking water. Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference, Denver, CO.

(8) Muellner, M.G., Wagner, E.D., Mccalla, K., Richardson, S.D., Woo, Y. & Plewa, M.J. (2007) Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBFs more toxic? *Environ. Sci. Technol.* 41 (2), 645-651.

(9) U.S. Environmental Protection Agency (2004) Method 521: determination of nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography with large volume injection and chemical ionization tandem mass spectrometry (MS/MS). EPA/600/R-05/054.

(10) Mitch, W.A., Gerecke, A.C. & Sedlak, D.L. (2003) A N-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Water Res.* 37 (15), 3733-3741.