

## NDMA (N-nitroso dimetilammina)

C. Lasagna

**Abstract:** La N-nitroso dimetilammina (NDMA) è un sottoprodotto di disinfezione la cui presenza viene riscontrata specialmente nel caso in cui si ricorra a tecniche di cloramminazione. La sua presenza può essere dovuta anche ad inquinamento industriale o al fumo da sigaretta, nonché all'utilizzo di polimeri con effetto coagulante/flocculante nei confronti delle acque destinate al consumo umano. NDMA è classificata da US EPA come probabile cancerogeno per l'uomo, il che rende ragione del crescente interesse sviluppatosi in questi ultimi anni nei confronti di tale sostanza.

**Abstract:** N-nitrous dimethylamine (NDMA) is a disinfection by-product, generally present in waters undergoing chloramination. Its presence may also be due to phenomena related to industrial pollution, cigarette smoke but also to the use of polymers as coagulants or flocculants in water intended for human consumption. According to US EPA, NDMA is classified as probable human carcinogen, which explains the growing interest for this substance.

### 1 Introduzione

La disinfezione delle acque destinate al consumo umano è un processo indispensabile e non deve mai essere sacrificata ad altri obiettivi quali la riduzione dei sottoprodotti di disinfezione, come precisano le linee guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità:

*«... i rischi derivanti dai DBP sono minimi se paragonati a quelli associati ad una disinfezione inadeguata, per cui è importante che la disinfezione non risulti compromessa nel tentativo di controllare tali sottoprodotti...».*

A partire dal 1974, anno in cui vennero identificati i trialometani nelle acque trattate con cloro, ipoclorito o clorammine, la ricerca di disinfettanti alternativi ha portato all'utilizzo di sostanze quali biossido di cloro, ozono, perossiderivati o di tecniche applicate anche in combinazione con essi, quali l'irraggiamento con UV. In alternativa il settore della ricerca ha tentato anche approcci diversi, quali la rimozione dei precursori dei DBP con tecniche sempre più selettive, oppure la rimozione almeno parziale dei DBP già formati. Nel contempo l'aumento di sensibilità delle tecniche analitiche disponibili ha portato alla scoperta di nuovi DBP presenti a livelli sì assai bassi, ma già a tali livelli pericolosi per l'essere umano. Un tipico esempio di questa tipologia di composti è costituito dalla N-nitroso dimetilammina (NDMA).

### 2 Effetti di NDMA sugli esseri viventi

Gli effetti cancerogeni di NDMA sui ratti sono stati a lungo studiati ed infine dimostrati. L'inalazione di NDMA provoca su tali animali forme tumorali a livello di fegato, polmoni e reni. Analoghi effetti sono stati riscontrati nel caso di somministrazione per iniezione intramuscolare o interperitoneale, ma anche in seguito a somministrazione per via orale.

US EPA ha classificato NDMA tra i probabili cancerogeni per l'uomo, con un livello di rischio di  $10^{-6}$  per esposizione ad una concentrazione di 0,7 ng/L nel corso della vita, mentre secondo il *California Office of Environmental Health Hazard Assessment (COEHHA)* lo stesso livello di rischio si riscontra per un'esposizione di 2 ng/L. Al momento negli Usa non è stato fissato alcun MCL (*Maximum Contaminant Level*) per NDMA e neppure l'obbligo di monitorarne la presenza. Esistono però valori di riferimento in altri paesi, quali il MAC (*Maximum Allowable Concentration*) previsto dagli *Ontario*

*Drinking Water Quality Standards* (attualmente 9 ng/L, contro un primo MAC fissato a 14 ng/L nel 1989), parallelamente all'obbligo di monitorare la presenza di NDMA nelle reti di distribuzione.

Il *California Department of Health Services* (CDHS) ha invece stabilito non un limite tassativo, bensì un *action level*, inizialmente pari a 2 ng/L ed attualmente fissato a 10 ng/L. Per *action level* non s'intende un valore che, se superato, comporti la non potabilità dell'acqua: qualora infatti lo si superi diventa obbligatoria solamente la notifica al locale organo governativo di controllo. A partire dal 2005 il suddetto termine è stato sostituito da *notification level*.

Per quanto riguarda la normativa europea nel campo delle acque destinate al consumo umano, NDMA non risulta contemplata né dalla direttiva europea 98/83, né da alcuno dei suoi recepimenti nazionali.

### 3 Presenza di NDMA nell'ambiente

Per quanto riguarda l'essere umano, l'esposizione a NDMA può verificarsi sia nell'ambiente di lavoro, sia in seguito ad ingestione di cibi e bevande, sia ancora per inalazione diretta da parte di fumatori od indiretta da parte di chi soggiorna in ambienti frequentati da fumatori.

- Ambienti di lavoro: a partire dagli anni '50 NDMA è stata utilizzata per la produzione di dimetilidrazina asimmetrica, propellente per l'industria aerospaziale. Dati ambientali riportano concentrazioni di NDMA variabili tra 6.000 e 36.000 ng/m<sup>3</sup> nelle fabbriche in cui essa viene utilizzata e fino a 1.000 ng/m<sup>3</sup> nelle aree residenziali adiacenti. NDMA si ritrova inoltre in numerosi pesticidi nel caso in cui la loro sintesi venga realizzata a partire dalla dimetilammina (DMA);
- cibi e bevande: premesso che il problema della presenza di NDMA nelle acque destinate al consumo umano verrà trattato più avanti in maniera dettagliata, va comunque ricordato che NDMA è stata rilevata in numerosi cibi tra cui formaggi, frutta in scatola, carni conservate, wurstel, pesci e prodotti a base di pesce, nonché in bevande a base di frutta e bevande alcoliche quali la birra (Nrisinha et al., 1996) o superalcoliche (distillati di mele). Le concentrazioni misurate sono risultate tutt'altro che trascurabili, arrivando a sfiorare i 100 µg/Kg;
- NDMA prodotta dal fumo di sigarette: è stato rilevato che il fumo di una sigaretta porta all'inalazione di 13-65 ng nel caso di sigarette non filtrate e di 6-43 ng nel caso di quelle filtrate (Mahanama et al., 1996). La dispersione di NDMA negli ambienti in cui il fumo è consentito può portare a concentrazioni superiori a 200 ng/m<sup>3</sup> di aria.

### 4 Presenza di NDMA nelle acque

I primi ritrovamenti di tale composto nelle acque destinate al consumo umano sembravano testimoniare una correlazione con i processi industriali cui tale sostanza partecipa. A partire dalla seconda metà degli anni '80 è stato però possibile rilevare come la presenza di NDMA sia conseguenza diretta di numerosi e diversi tipi di trattamento cui le acque vengono sottoposte (Mitch et al., 2001) e precisamente:

- disinfezione con clorammine;
- disinfezione con cloro od ipoclorito;
- utilizzo di polimeri cationici;
- trattamento con resine scambioioniche.

In generale è noto come le nitrosoammine si formino in seguito a nitrosazione delle ammine in ambiente acido ad opera dello ione nitrito. Ciò consente di spiegare come, ad esempio, le nitrosammine si formino *in vivo* nello stomaco grazie al pH acido dei succhi gastrici. Questo meccanismo era già stato ben individuato alla fine degli anni '70, ben prima che la presenza di NDMA fosse messa in relazione con i trattamenti applicati alle acque destinate al consumo umano. Solo negli anni '80 fu infatti possibile associare tali composti alle tecniche di cloramminazione, anche perché fu necessario mettere a punto tecniche di separazione e di analisi adeguate, dati i bassi livelli ai quali NDMA è presente nelle acque, dell'ordine cioè dei ng/L. Negli ultimi vent'anni gli studi sulla genesi di NDMA e sui fattori

che ne influenzano, in senso positivo e negativo, la formazione, sono andati moltiplicandosi. In questo panorama s'inserisce uno studio di AwwaRF (Valentine et al., 2005) che ha preso in considerazione questi fattori, pervenendo alle seguenti conclusioni:

- pur essendo uno dei principali precursori di NDMA, la DMA normalmente presente nelle acque (è tra i più significativi prodotti del metabolismo delle proteine nell'uomo) non rende ragione della totalità della NDMA che si trova in alcune acque destinate al consumo umano. Se ne deduce pertanto la presenza di altri precursori azotati di natura organica;
- la presenza di cloro esalta la possibilità di formazione di NDMA per reazione tra DMA e nitrito; in presenza di elevate quantità di ione bromuro si verifica un ulteriore incremento di tale processo;
- NDMA si forma anche in assenza di disinfettanti, per esempio in seguito a reazione tra ammine terziarie, quali i carbammati, e ione nitrito;
- la presenza di polimeri, ivi inclusi i coagulanti di natura inorganica, favorisce la formazione di NDMA, ancor più se ci si trova in presenza di cloro; poiché NDMA si forma più facilmente in ambiente acido, il dosaggio di coagulanti con insufficiente miscelazione causa localmente bassi valori di pH e formazione più spiccata di NDMA;
- la formazione di NDMA procede lungo la rete di distribuzione;
- i massimi valori di NDMA si riscontrano in acque sotterranee trattate con resine scambioioniche e quindi sottoposte a clorazione;
- al secondo posto si trovano le acque sotterranee derivanti da acque superficiali sottoposte ad addolcimento e quindi a cloramminazione;
- non sono disponibili dati sufficienti per appurare l'effetto dei materiali costituenti le tubazioni sulla formazione di NDMA;
- polimeri organici contenenti il gruppo funzionale dimetilamminico, nonché addirittura DMA monomero, sono ottimi precursori di NDMA. Valori significativi di questa sostanza si riscontrano nel caso in cui si usi il poliDADMAC, specialmente se abbinato al cloro piuttosto che alle clorammine; nel caso in cui si usi invece l'epicloridrina-DMA non si riscontrano significative differenze nell'abbinamento con l'uno piuttosto che con l'altro disinfettante. Inoltre l'uso di epicloridrina-DMA non di fresca preparazione aumenta la formazione di NDMA, mentre sembra non aver effetto l'età nel caso di soluzioni di poliDADMAC;
- il riutilizzo delle acque reflue a scopo potabile deve tener conto del loro potenziale apporto di NDMA; nello studio pubblicato da AwwaRF i valori di NDMA all'ingresso degli impianti di trattamento di acque reflue presentano un massimo di 140 ng/L, mentre per gli effluenti si sfiora il µg/L;
- sempre in termini di acque reflue, la minima formazione di NDMA si rileva nel caso di trattamento con ozono e qualora si applichino processi di nitrificazione avanzata. Risultati di poco inferiori si ottengono abbinando osmosi inversa e irraggiamento UV.

## Bibliografia

- Valentine R.L. et al. (2005): "Factors Affecting the Formation of NDMA in Water and Occurrence", American Water Works Association Research Foundation
- Mahanama K.R.R., Daisey J.M. (1996): "Volatile *N*-Nitrosamines in Environmental Tobacco Smoke: Sampling, Analysis, Emission Factors and Indoor Air Exposures", *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1477-1484
- Schreiber I.M., Mitch W.A. (2005): "Chloramination Techniques to Reduce NDMA Formation during Disinfection", *Environmental Exposure and Health*, 95
- Mitch W.A. et al. (2001): "Formation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination", *Environ. Sci. Technol.*, 36: 588-595
- Nrisinha P.S., Seaman S.W., Bergeron C., Brousseau R. (1996): "Trends in the Level of *N*-Nitrosodimethylamine in Canadian and Imported Beers", *J. Agric. Food Chem.*, 44: 1498-1501

## **Curriculum vitae dell'autrice**

**Claudia Lasagna:** laureata in Chimica, è stata per oltre un decennio responsabile del Laboratorio Reflui dell'Azienda Mediterranea Gas e Acqua S.p.A. di Genova. Attualmente lavora per la Fondazione AMGA, occupandosi, tra l'altro, della redazione di testi a carattere scientifico. Collabora con UNICHIM all'interno della commissione "Acque destinate al consumo umano" e nella gestione del circuito interlaboratorio "Acque di scarico".