



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Silvia Morović

**INNOVATIVE APPROACHES FOR N-NITROSAMINE  
MITIGATION: ADVANCED MEMBRANE AND OTHER  
WATER TREATMENT STRATEGIES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Silvia Morović

**INOVATIVNI PRISTUPI ZA UKLANJANJE N-  
NITROZAMINA – NAPREDNE MEMBRANSKE I OSTALE  
STRATEGIJE PROČIŠĆAVANJA VODE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Silvia Morović

**INNOVATIVE APPROACHES FOR N-NITROSAMINE  
MITIGATION: ADVANCED MEMBRANE AND OTHER  
WATER TREATMENT STRATEGIES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Professor Krešimir Košutić, PhD

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Silvia Morović

**INOVATIVNI PRISTUPI ZA UKLANJANJE N-  
NITROZAMINA – NAPREDNE MEMBRANSKE I OSTALE  
STRATEGIJE PROČIŠĆAVANJA VODE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Zagreb, 2025.

## Abstract

Disinfection is a critical step in ensuring water safety; however, it also leads to the formation of disinfection by-products (DBPs), including *N*-nitrosamines (NTRs), which pose considerable health risks due to their high toxicity, even at trace concentrations. NTRs, with the general structure  $R_1N(-R_2)-N=O$ , are classified as probable human carcinogens by numerous agencies. Among them, *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) is of particular concern due to its frequent occurrence as an unintended by-product during chlorination and chloramination, leading to its presence in both drinking water distribution systems and the aquatic environment.

This study investigates multiple strategies to mitigate the formation and enhance the removal of NTRs within water treatment processes. The initial phase of the study focused on evaluating the fate and behavior of NTRs and other nitrogen-containing compounds across different water treatment processes. The rejection performance of two commercial reverse osmosis (RO) membranes (Veolia AK and BW30XFRLE) was evaluated, showing moderate to high rejection efficiencies (>50%) for *N*-nitrosomethylethylamine (NMEA) and selected precursors, but poor rejection (<50%) for NDMA and pyrazines due to their small size and hydrophilic properties. To overcome the limitations of conventional treatment processes, alkaline electrochemical oxidation was investigated as a complementary strategy. NTRs and other N-containing compounds were spiked into KOH solutions and subjected to treatment in an electrolyzer. Degradation efficiencies improved significantly at higher alkalinity levels, with 6 M KOH demonstrating superior performance. While hydrogen production remained stable in KOH solutions containing target compounds, a notable decline was observed when using secondary effluent, primarily due to matrix-induced inhibition, solute adsorption, and electrode fouling. The integration of membrane filtration with electrochemical treatment offers a promising approach for enhancing water reuse while simultaneously supporting sustainable hydrogen generation.

The study also investigated NDMA precursor control through pre-ozonation of anthropogenic compounds such as erythromycin (ERY) and doxycycline (DOX). The effects of ozone dose, tert-butyl alcohol (TBA), hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), and cerium-based nanoparticles ( $CeO_2$  and  $CeTiO_x$ ) during the pre-oxidation stage on NDMA formation potential were examined. A dose-dependent response was evident: lower ozone doses favored accumulation of reactive intermediates (particularly in the case of ERY), while higher doses facilitated greater precursor degradation and mineralization. The addition of TBA increased NDMA formation, highlighting the importance of hydroxyl radicals, whereas  $H_2O_2$  and cerium-based catalysts had minimal influence. Overall, ozone dose emerged as the dominant factor in controlling NDMA formation potential.

The study also examined in-situ modification of commercial RO membranes using molecular plugs - alkyl amines and diamines (e.g., HEX, DC, HDMA, 1,10-DI) - to improve rejection of low-molecular-weight contaminants such as NDMA. Modifications led to up to 244% improvement in NDMA removal, particularly in ACM1 membranes, attributed to favorable plug–membrane interactions. Among the modifiers, 1,10-DI demonstrated superior long-term stability compared to DC. Performance varied across membranes, with some (e.g., UTC73AC, XLE) showing limited or adverse effects, emphasizing the importance of membrane-specific properties. NDMA rejection was governed primarily by solute–polyamide interactions, while size exclusion dominated for larger NTRs. These findings underscore the potential of molecular plug-based membrane modification for enhanced NTR removal.

In conclusion, effective control of NTRs formation requires an integrated approach combining precursor management, disinfection optimization, and tailored post-treatment. A balanced, context-specific strategy that addresses technical, regulatory, and economic considerations is essential for achieving safe and sustainable water reuse.

**Keywords:** catalytic ozonation, electrochemical degradation, electrolysis, *in-situ* plugging, *N*-nitrosamines, NDMA formation potential, pre-oxidation of precursors, RO membrane processes

## Sažetak (HRV)

Dezinfekcija predstavlja ključan proces u osiguravanju zdravstvene ispravnosti vode, no istodobno može rezultirati formacijom nusproizvoda dezinfekcije (DBP), među kojima su *N*-nitrozamini (NTR) osobito zabrinjavajući zbog svoje toksičnosti, čak i pri vrlo niskim koncentracijama. Spojevi opće strukture  $R_1N(R_2)-N=O$ , poput *N*-nitrozodimetilamina (NDMA), koji se često pojavljuju kao nenamjerni nusproizvodi tijekom kloriranja i kloraminacije, prepoznati su kao „vjerojatni humani kancerogeni“ od strane brojnih relevantnih međunarodnih institucija. Njihova prisutnost u sustavima za opskrbu pitkom vodom, kao i u vodenom okolišu, nameće potrebu za razvojem učinkovitih metoda kontrole i uklanjanja.

U okviru ovog istraživanja ispitane su različite strategije usmjerene na smanjenje formacije i poboljšanje uklanjanja NTR-ova tijekom procesa obrade vode. Prvi dio istraživanja obuhvatio je identifikaciju i sudbinu ponašanja NTR-ova i drugih dušikovih spojeva tijekom konvencionalnih i naprednih metoda obrade vode. Komercijalne reverzno osmotske (RO) membrane – Veolia AK i BW30XFRLE – pokazale su srednju do visoku učinkovitost uklanjanja *N*-nitrozometiletilamina (NMEA) i spojeve koje sadrže dušik (>50 %), dok je za NDMA i pirazin, uslijed njihove male molekulske mase i hidrofilnosti, zabilježen značajno slabiji stupanj separacije (<50 %).

Kako bi se prevladala ograničenja pojedinačnih metoda, istražena je alkalna elektrokemijska oksidacija kao komplementarna tehnologija. NTR-ovi i dušikovi spojevi dodani su u KOH ili KOH+sekundarni efluent otopine te podvrgnuti elektrolitičkom tretmanu. Povećanjem koncentracije alkalnog medija (KOH) zabilježeno je značajno poboljšanje učinkovitosti razgradnje, pri čemu se 6 M KOH izdvojio kao optimalan. Tijekom procesa, alkalni elektrolizer pokazao je stabilne performanse u KOH otopinama koje su sadržavale ciljane spojeve, pri čemu je proizvodnja vodika ostala nepromijenjena, dok je u uzorcima sekundarnog efluenta zabilježen pad učinkovitosti, što se pripisuje složenosti matrice, adsorpciji otopljenih tvari te pasivaciji elektroda.

U drugom dijelu istraživanja ispitana je mogućnost kontrole prekursora NDMA primjenom predoksidacije, točnije pred-ozonacije antropogenih spojeva poput eritromicina (ERY) i doksilamina (DOX). Ispitan je utjecaj doze ozona, utjecaj prisutnosti *tert*-butilnog alkohola (TBA) kao hvatača slobodnih radikala, vodikovog peroksida ( $H_2O_2$ ) te nanočestica na bazi cerija ( $CeO_2$  i  $CeTiOx$ ) - u službi katalizatora, na potencijal stvaranja NDMA. Dobiveni rezultati upućuju na izraženu ovisnost potencijala stvaranja NDMA o dozi ozona: pri nižim koncentracijama dolazi do akumulacije reaktivnih međuprodukata (osobito u slučaju ERY), dok više doze omogućuju učinkovitiju razgradnju i/ili mineralizaciju prekursora. Dodatak TBA rezultirao je povećanim stvaranjem NDMA, što naglašava ključnu ulogu hidroksilnih radikala u mehanizmu nastanka, dok  $H_2O_2$  i cerijevi katalizatori ( $CeO_2$ ,  $CeTiOx$ ) nisu pokazali značajan utjecaj.

Nadalje, ispitana je *in-situ* modifikacija komercijalnih RO membrana korištenjem molekularnih blokatora – alkil amina i diamina (npr. HEX, DC, HDMA, 1,10-DI) – s ciljem poboljšanja učinkovitosti uklanjanja NDMA. Najveće poboljšanje (do 244 %) postignuto je kod ACM1 membrana, što se pripisuje povoljnim interakcijama između molekula blokatora i poliamidne strukture membrane. Među ispitanim spojevima, 1,10-DI pokazao je najveću dugoročnu stabilnost u odnosu na DC. Učinkovitost modifikacije ovisila je o tipu membrane; kod određenih membrana (npr. UTC73AC, XLE) zabilježeni su ograničeni ili čak negativni učinci, što ukazuje na važnost specifičnih fizikalno-kemijskih svojstava pojedinih membrana prilikom primjene strategije *in-situ* blokiranja. U konačnici, učinkovitost separacije NDMA bila je prvenstveno određena međudjelovanjem ciljnih molekula s poliamidnim slojem membrane, dok je za veće molekule NTR-ova dominantan mehanizam separacije bio mehanizam isključenja veličinom.

Zaključno, učinkovita kontrola nastanka i uklanjanja NTR-ova zahtijeva integrirani pristup koji uključuje upravljanje prekursorima, optimizaciju uvjeta dezinfekcije te primjenu specifičnih tehnologija za njihovo uklanjanje nakon formacije. Primjena prilagođenih rješenja, uz istodobno uvažavanje tehničkih, regulatornih i ekonomskih čimbenika, ključna je za postizanje sigurne i održive uporabe vode.

**Ključne riječi:** elektrokemijska razgradnja, elektroliza, *in-situ* modifikacija, katalitička ozonacija, *N*-nitrozamini, potencijal stvaranja NDMA, predoksidacija prekursora, RO membranski procesi