

Grote vooruitgang bij het onderzoek naar de effecten van de chlorering van water

Sixth Water Chlorination Conference 3-8 mei 1987; Oak Ridge, VS

De zesde 'Water Chlorination' conferentie in Oak Ridge (USA) werd gekenmerkt door een spectaculaire vooruitgang op een vijftal gebieden.

1. De identificatie van organochloorverbindingen die een belangrijk deel van de mutageniteit kunnen verklaren die gevormd wordt in water bij desinfectie met chloor.
2. De bepaling van individuele chlooramines in (afval)water.
3. Een betere beschrijving van de cardiovasculaire effecten van chloor en chloreringsprodukten.
4. Epidemiologische studies naar het verband tussen de chlorering van water en het optreden van diverse vormen van kanker geven duidelijke relaties voor blaaskanker.
5. Laboratoriumstudies geven aan dat di- en trichloorazijnzuur carcinogene eigenschappen hebben.

Ongeveer 120 wetenschappers en technologiën gaven in 60 lezingen en 28 posters een overzicht van de nieuwe ontwikkelingen op het gebied van het onderzoek naar de effecten van de chlorering van water, sinds de vorige 'Water Chlorination' conferentie in juni 1984. De deelnemers kwamen vooral uit de Verenigde staten (ca. 100), maar ook Europa was sterk vertegenwoordigd met onder andere 5 deelnemers uit zowel Frankrijk als Engeland, Nederland, dat een sterke positie

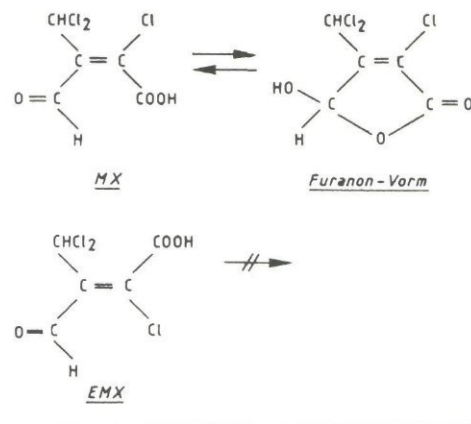
op dit gebied te verliezen heeft, was slechts met één persoon vertegenwoordigd.

Mutagene verbindingen

Het onderzoek naar de mutagene verbindingen die bij chlorering van water gevormd worden is door de ontdekking van MX in een stroomversnelling gekomen. Mutant X (MX) werd in 1981 ontdekt door de Fin Bjarne Holmbom in het effluent van papierfabrieken waar chloor gebruikt wordt voor de verwijdering van lignine uit pulp. Het belang van deze vinding voor de bereiding van water is enige tijd onopgemerkt gebleven, totdat bleek dat ook humuszuren bij chlorering MX geven en het in gechloreerd drinkwater aangetoond werd. MX is zeer actief in de zogenaamde Amestest (13.000 mutanten/nmol). In de VS [Meier et al.], Engeland [Horth et al.] en Finland [Holmbom et al.] zijn in drinkwater concentraties van 15-67 ng/L gemeten, waarmee 30-50% van de waargenomen mutagene activiteit verklaard kon worden. MX is zeer stabiel en wordt bijvoorbeeld door ozon niet afgebroken.

MX werd geïdentificeerd als een furanon derivaat, maar in water komt het bij pH 6-8 zeer waarschijnlijk in de open vorm voor. Ook E-MX, het Entgegen isomeer van MX, komt in water voor. Fenolen zoals guaiacol

Structuurformules



(500 µg/g) blijken goede precursors voor MX te zijn, maar bijvoorbeeld ook het aminozuur tyrosine.

De analyse van MX vindt plaats door adsorptie uit het drinkwater aan een mengsel van XAD 4 en 8 bij pH 2. De geadsorbeerde produkten worden geïsoleerd en veresterd met methanol-2% zwavelzuur. De uiteindelijke bepaling wordt uitgevoerd met GC-MS, eventueel na voorscheiding met HPLC, waarbij massaselectieve detectie op de ionen met m/z 147, 149, 199 en 201 gebruikt wordt. MX is inmiddels gesynthetiseerd en daardoor

beschikbaar voor uitvoerige biologische studies. MX blijkt in de Amestest geïnactiveerd te worden in aanwezigheid van S-9, wat er op zou kunnen wijzen dat MX in de lever ook geïnactiveerd wordt. Glutathion speelt daarbij een belangrijke rol door de vorming van een conjugaat, waarvan overigens de structuur nog niet is opgehelderd.

MX bleek bij muizen in een beenmergtest (bone marrow micronucleus assay) geen effecten te geven, wat ook wijst op een in-vivo-inactivering. Een probleem is dat de chloreringsprodukten van humuszuur en de extracten van drinkwater in deze test wel actief zijn, zodat er naast MX nog andere verbindingen met sterke biologische effecten aanwezig moeten zijn.

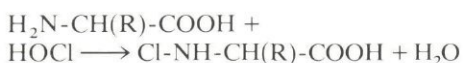
Andere verbindingen met furanon-structuren zijn inmiddels aangetoond [Christman et al., De Leer et al.] zodat ook in de naaste toekomst de nodige vooruitgang op dit gebied verwacht mag worden.

Opvallend is dat de exclusieve rol die aan humus- en fulvinezuren wordt toegedacht voor de vorming van mutagene organo-chloorverbindingen niet meer opgaat.

Aminozuren zoals fenylalanine en tyrosine [Horth et al.], proline en lysine [De Leer et al.] en eiwitten [Scully et al.] blijken zeer potente precursors, die verdere bestudering noodzakelijk maken.

De bepaling van Chlooramines

Chlooramines worden gevormd bij chlorering van water dat vrije amines bevat. Bekend is het monochlooramine (NH_2Cl), dat gevormd wordt uit ammoniak en chloor, maar ook andere amines zoals aminozuren geven stabiele chlooramines.



In gechloreerd afvalwater ontstaan daardoor een groot aantal verschillende chlooramines, waarvan de bepaling via de eenvoudige DPD-methode nogal aan kritiek onderhevig is. Sommige chlooramines worden als vrij chloor geanalyseerd, terwijl andere geheel niet bepaald worden, bijvoorbeeld na dechlorering met SO_2 .

Rubek et al. gaf een overzicht (meer dan 1.000 literatuurreferenties) van alle bepalingsmethodieken voor chloor, chlooramines en van chloor afgeleide produkten (chloordioxyde, chloriet, chloraat, enz.).

De conclusie was eigenlijk bedroevend, want zelfs de bepaling van vrij chloor kon in veel gevallen sterk bekritiseerd worden. Aan sterk geautomatiseerde procedures (Flow Injectie Analyse, en dergelijke) werd een belangrijke toekomst voorspeld.

Een veelbelovende methode voor de bepaling van individuele chlooramines werd gegeven door Choshen, Johnson en Scully. Zij zetten de chlooramines om in arylsulfonamides

door reactie met een organisch sulfinezuur. Door verestering met methanol ontstaan vluchtige esters die via HPLC (fluorescentie detectie) of GC en GC-MS geanalyseerd kunnen worden. In diverse soorten water werden zo voor de eerste maal individuele chlooramines aangetoond.

Cardiovasculaire effecten van chloor en chloreringsprodukten

Tijdens de vijfde 'Water Chlorination' conferentie werden voor de eerste maal effecten van chloor en chloreringsprodukten op het cardiovasculaire systeem gemeld. De EPA heeft een groot researchprogramma gestart, waarbij vooral slagaderverkalking in de belangstelling staat. Testen met apen, duiven en ratten wijzen op een verhoging van cholesterolgehalten in bloed en een verlaging van de lipoproteïnesynthese bij gebruik van gechloreerd drinkwater.

Ook bij mensen zijn nu effecten aangetoond. Bij een studie in 46 gemeenten in Wisconsin bleek dat vrouwen die gechloreerd drinkwater gebruiken een significant verhoogd serum-cholesterolgehalte hebben. Ook het lipoproteïne (HDL en LDL)-gehalte bleek verhoogd, wat in de discussie de nodige verbazing wekte daar een verhoging van het serum-cholesterolgehalte samengaat met een verlaging van het lipoproteïnegehalte. Bij mannen werden geen significante verschillen waargenomen.

Epidemiologische studies

De vraag of de chlorering van drinkwater geassocieerd kan worden aan een verhoogd risico op kanker blijft de onderzoekers sterk bezighouden. Meer dan twintig epidemiologische studies zijn nu uitgevoerd en deze wijzen op een geringe toename in het risico op rectum-, blaas- en darmkanker. Een nieuwe studie in Wisconsin gaf aan dat het risico op darmkanker toenam bij gebruik van gechloreerd drinkwater, maar dat dit risico niet gerelateerd kon worden aan het voorkomen van de trihalomethanen. Bij verder onderzoek bleek dat de gevonden relatie mogelijk veroorzaakt werd door 1,1,1-trichloormethaan, trichlooretheen en tetrachloorethaan, dat in het grondwater voorkwam. In een grote bevolkingsstudie van het National Cancer Institute (2.805 gevallen, 5.258 controlepersonen) naar het verband tussen blaaskanker en het gebruik van gechloreerd drinkwater bleek dat personen die zeer langdurig (ca. 60 jaar) gechloreerd oppervlaktewater gebruikten een ca. tweemaal zo groot risico liepen dan de personen in de controlegroep. Bij gebruik van gechloreerd grondwater was dit risico zelfs driemaal zo groot. Vrouwen en niet rokende mannen lopen het grootste risico.

Di- en Trichloorazijnzuur

Bij chlorering van drinkwater vormen de

trihalomethanen CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl en CHBr_3 , in het algemeen het hoofddoelproduct. Minder bekend is echter dat gechloreerde zuren, en dan vooral dichloorazijnzuur (DCA) en trichloorazijnzuur (TCA), in vergelijkbare molaire hoeveelheden gevormd worden. Deze zuren zijn niet actief in de Amestest en zijn daardoor nauwelijks verder onderzocht op hun effecten in biologische systemen. De carcinogeniciteit van trichlooretheen bij muizen wordt echter toegedacht aan TCA, dat de belangrijkste metabooliet van trichlooretheen is. DeAngelo en McMillan (EPA) hebben nu aangetoond dat DCA en TCA in drinkwater een verhoging van het aantal hepatocellulaire carcinomen in muizen veroorzaakt. DCA is actiever dan TCA, zowel wat betreft het totaal aantal als het per lever geïnduceerde aantal tumoren. DCA en TCA werken daarbij als volledige carcinogenen daar initiëring met ethylnitrosourem niet noodzakelijk is.

Heeft chloreren van drinkwater nog toekomst?

Ondanks dat de nadelen van het gebruik van chloor voor de desinfectie van drinkwater steeds beter in kaart worden gebracht, zijn er nog nauwelijks aanwijzingen dat men in de Verenigde Staten op grote schaal alternatieve desinfectiemiddelen wil gaan gebruiken. Chloor wordt nog steeds noodzakelijk geacht om een groot aantal ziektes die via drinkwater worden overgebracht onder controle te houden. In de periode '81-'85 heeft men in de USA 178 gevallen van via drinkwater overgebrachte epidemieën geregistreerd, waarbij 32.847 patiënten betrokken waren. In 49% van de gevallen werd dit veroorzaakt door onvoldoende gedesinfecteerd grondwater en in 24% door onvoldoende gedesinfecteerd oppervlaktewater, waarbij giardia het belangrijkste ziektebeeld (52%) bleek te zijn.

De wettelijk gestelde eisen ten aanzien van de drinkwaterkwaliteit (83 MCL's!) brengen echter wel beweging in dit standpunt.

Desinfecteren met chloor gedurende een contacttijd van ca. 30 min., gevolgd door toevoeging van voldoende ammoniak om alle chloor te binden als monochlooramine werd een grote toekomst voorspeld. Het drinkwaterbedrijf in Californië (13-14 miljoen afnemers) gebruikt echter al ozonering voor zuivering en desinfectie gevolgd door chlooraminering.

Bob Jolley, die deze succesvolle conferenties nu alweer 12 jaar organiseert, kondigde aan dat de volgende 'Water Chlorination' conferentie in 1989 in Californië zal worden gehouden.

ir. E. W. B. de Leer
Technische Universiteit Delft
Faculteit Scheikundige Technologie