Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 86 (1995)

Heft: 5

Artikel: Activité mutagène et présence potentielle de MX dans quelques eaux potables de Suisse = Mutagenic activity and potential MX contamination of some Swiss drinking waters

Autor: Montorfani, Sergio / Meier, Pierre / Zimmerli, Bernhard

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983643

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. **86**, 512–525 (1995)
Présenté le 14 juin 1995. Accepté le 7 juillet 1995

Activité mutagène et présence potentielle de MX dans quelques eaux potables de Suisse

Mutagenic Activity and Potential MX Contamination of Some Swiss Drinking Waters

Key words: Drinking Water, Desinfection, By-Products, Mutagenicity, Ames Test, MX

Sergio Montorfani[1], *Pierre Meier*[2], *Bernhard Zimmerli*[3] et *Mario Jäggli*[4]

Introduction

La formation, lors des opérations de potabilisation de l'eau, de substances mutagènes, en plus des produits «classiques» de la désinfection tels que les trihalométhanes, les haloacétonitriles ou les acides haloacétiques, est actuellement bien documentée (1, 2). La 3-chloro-4-(dichlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone, nommée aussi MX (figure 1), à retenu une attention particulière. Elle est issue de la réaction des acides fulviques et humiques, présents en quantités variables dans les eaux brutes, avec les agents oxydants (Cl_2, NaClO, ClO_2) utilisés couramment dans les procédés de potabilisation de l'eau (3). La contribution de ce composé à l'activité mutagène totale de l'eau chlorée est estimée, selon les cas, de 5% à 60% (moyenne 30%) (4).

L'Office fédéral de la santé publique (OFSP) a constitué un groupe de travail chargé d'évaluer le risque sanitaire lié à la présence de MX dans les eaux potables de Suisse. Des teneurs élevées en carbone organique total (COT) semblent des prémisses favorables pour qu'une activité mutagène se développe après chloration. Dans ce travail le groupe à donc mesuré l'activité mutagène de l'eau distribuée par une sélection de quinze réseaux pouvant être considérés comme étant à risque au vu des teneurs en COT. Plutôt que de développer une méthode instrumentale

1 Laboratoire cantonal tessinois
2 Laboratoire cantonal vaudois
3 Office fédéral de la santé publique, Berne
4 Laboratoire cantonal tessinois, coordinateur du groupe de travail

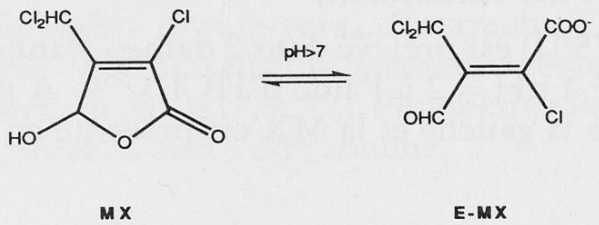

Fig. 1. Equilibre MX – EMX

sophistiquée pour déterminer les teneurs en MX nous avons préféré, dans un premier temps, utiliser une méthode indirecte de mesure de la mutagénéicité de l'eau. Il s'agit du Salmonella/mammalian microsome test, plus connu sous le nom de test de Ames (5, 6), qui est universellement reconnu en toxicologie pour l'évaluation de l'activité mutagène des substances chimiques.

Partie expérimentale

Le test de Ames est un test non spécifique qui connaît une diffusion croissante dans le secteur du contrôle de qualité des eaux potables car il fournit des renseignements précieux sur leur potentiel mutagène (7–10).

L'extraction des mutagènes, la réalisation des tests de Ames ainsi que l'exploitation des résultats de ces derniers ont été effectués par le Laboratoire cantonal du Tessin.

Extraction

Réactifs

- Acétone purris. p.a.
- Résine Amberlite XAD 2
- HCl 37% p.a.
- Azote gaz 5,0
- Diméthylesulfoxide (DMSO) p.a.
- Standard A (mis à disposition par l'OFSP): 2,1 mg MX/ml DMSO
- Standard B (Institut d'hygiène de l'Université de Milan): 20 mg MX/ml d'eau à pH 2,1

Matériel

- Dame-jeanne en verre de 25 l
- Colonne de chromatographie en verre, D.I. = 50 mm, longueur 250 mm, avec fritte en verre P1, contenant 100 g de résine Amberlite XAD 2
- Pompe Prominent Gamma 4/RS4

Prélèvement et transport des échantillons

L'échantillon d'eau (50 l) est prélevé dans 2 dames-jeannes en verre de 25 l. Il est immédiatement acidifié à pH = 2 à l'aide d'HCl 37%. A pH bas l'équilibre de la figure 1 est déplacé vers la gauche et la MX est présente en solution sous sa forme la plus stable (4, 11).

Extraction et concentration des composés mutagènes

L'extraction des mutagènes présents dans l'eau a été réalisée à l'aide d'une résine macroréticulaire non-ionique Amberlite XAD 2 (12–14).

Dès leur arrivée au laboratoire les échantillons sont passés sur la colonne de résine Amberlite XAD 2. L'échantillon est pompé à 190 ml/min à travers la colonne à l'aide de la pompe Prominent. La colonne est ensuite séchée, de haut en bas, durant 2 minutes à l'aide d'un courant d'azote. La MX est éluée avec 250 ml d'acétone, ajouté en 4 portions équivalentes. L'extrait est évaporé au Rotavap à 40 °C et 400 Torr (53 kPa). Le résidu aqueux est ensuite transféré dans un ballon cœur de 50 ml et évaporé à sec à 55 °C et 740 Torr puis repris dans 2 ml de DMSO. L'extrait peut être conservé sous cette forme au congélateur à –20 °C pendant plusieurs mois sens perte de mutagénéicité.

L'efficacité de l'extraction a été déterminée à l'aide de 3 séries de tests effectues en partant de solutions de MX de concentration diverses (217 et 40 ng/l pour le standard B et 40 ng/l pour le standard A). Ces solutions sont traitées exactement de la même manière que les échantillons. La récupération est pratiquement quantitative, l'application directe de standard sur les plaques et l'application de quantités équivalentes d'extrait induisent un nombre de révertants comparable.

Test de Ames

Matériel et Réactifs

- Souche TA-100 — Art. N. 71-100.0
- LS-9 — Art. N. 11-01L.2 Molecular Toxicology, Inc. 111 Gibralter Ave. Annapolis, MD 21401 (USA)

Pour le mode opératoire détaillé on se reportera aux publications originales (5, 6)

Choix des souches

Des tests préliminaires ont été effectués à l'aide des trois souches de S. Typhimurium histidinonégatives les plus couramment utilisées dans ce genre de recherches. La souche TA-98, sensible au mutagènes à action «frameshift» (déplacement de l'ordre de lecture des triplets qui codifient un acide aminé spécifique causé par l'insertion ou la perte d'un nucléotide) présent par exemple dans les eaux traitées à l'ozone. Les souches TA-100 et TA-102, sensibles, quant à elles, aux mutagènes à action «base-pair substitution» (substitution d'une paire de nucléotides par une autre). Les trois souches ont été testées avec et sans activation métabolique. L'activation métabolique, obtenue par l'ajout de LS-9 (homogénat de foie de rats traités

avec de l'Aroclor), permet la conversion des précurseurs mutagènes éventuellement présents en leur forme mutagène et vice-versa. La souche TA-100 sans activation métabolique s'est montrée la plus sensible aux mutagènes présents dans l'eau potable traitée avec des oxydants forts (7, 9, 12). Pour cette raison nous présenterons uniquement les résultats obtenus avec cette souche.

Rapport dose/réponse

En déposant des quantités variables d'extrait sur les plaques utilisées nous avons pu établir la plage de linéarité du rapport dose/réponse pour les eaux étudiées. Les résultats sont compris entre 0,25 et 1 litre-équivalent d'extrait/plaque. La détermination de cette plage est indispensable pour démontrer la mutagénéicité d'un composé (5, 6). Lors des analyses effectuées au cours de cette étude les plaques ont été traitées, à double, avec 0,25, 0,5 et 1 litre-équivalent d'extrait.

Validation de l'effet mutagène

Pour être considérés comme mutagènes les extraits doivent induire un nombre de révertants égal ou supérieur au double du nombre de révertants spontanés comptés sur la plaque de contrôle négative. Dans la littérature on rencontre plusieurs façons d'exprimer les résultats du test de Ames (15). Dans le cadre de cette étude nous avons choisi de les indiquer par le nombre de révertants nets exprimés par rapport à 1 litre d'eau. Cette solution a l'avantage d'exprimer numériquement l'activité mutagène de la fraction acide de l'eau étudiée et ceci indépendamment du nombre de révertants spontanés. Le nombre de ces derniers étant, dans les conditions du test, de 150 révertants spontanés par plaque (dév. standard: 14%, pour 57 plaques de contrôle négatif). Un échantillon d'eau n'est donc considéré comme mutagène que si le nombre de révertants nets par plaque est supérieur à 150.

Réponse du test de Ames au standard MX

Une série de tests effectuée avec le standard A, nous a permis d'établir une relation entre la quantité de MX déposée sur plaque et le nombre de révertants induits. L'MX, synthétisé à la Ingenieurschule de Burgdorf par N. Gurtner et F. Baumberger suivant la méthodologie décrite par *Abeysinghe* et al. (16), a été identifié avec RMN et spectroscopie IR. La pureté relevée a été ≥93%. L'OFSP a mis à notre disposition une solution de MX en DMSO (2,1 mg/ml), qui, conservée à –18 °C, a été utilisée pour obtenir les solutions nécessaires à l'exécution des différents test de mutagénéicité. La figure 2 montre la relation dose-réponse mutagène. La pente de cette droite nous indique une équivalence de 15,6 rév./ng MX, soit 100 révertants pour 6,4 ng de MX. La méthodologie utilisée pour déterminer ces chiffres est la même que celle utilisée pour les échantillons. Dans la littérature on trouve des valeurs allant de 12,9 à 46,1 révertants par ng de MX, les fortes différences rencontrées étant certainement à mettre sur le compte de la diversité des techniques utilisées (15, 17).

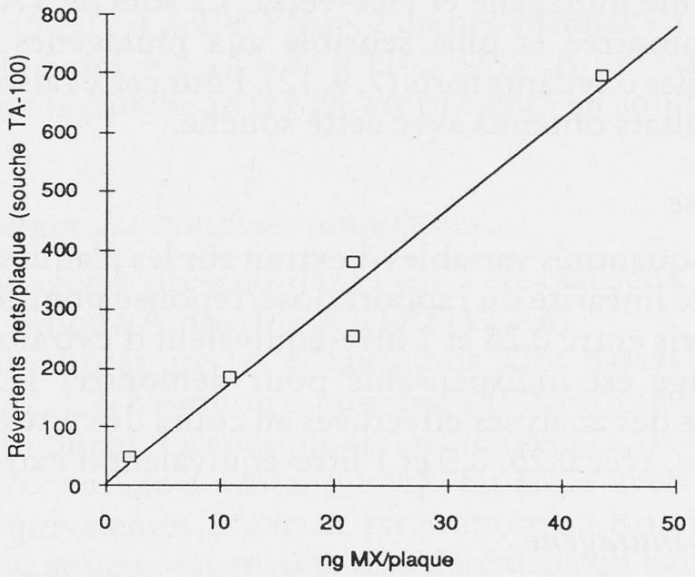

Fig. 2. Relation dose de MX – réponse mutagène. Droite de régression $y = a + bx$, avec a (± erreur standard) = 3,283 ± 43,929 et b = 15,568 ± 1,806. Coefficient de corrélation $r^2 = 0{,}961$

Paramètres chimiques

Les dosages des produits formés lors de la désinfection de l'eau (Desinfection By-Products ou DBP), i.e. les trihalométhanes, les haloacétonitriles, les acides haloacétiques et les hydrocarbures halogénés volatils ont été effectués par les laboratoires cantonaux qui ont participé à la campagne de mesures (Canton de: Genève, Grisons, Neuchâtel, Soleure, Saint-Gall, Tessin, Cantons Primitifs, Vaud et Zurich).

Résultats

Eaux de référence

Dans le but de pouvoir disposer de valeurs de référence nous avons analysé des échantillons d'eau distribués sans aucun traitement après captage. Les résultats sont reportés dans le tableau 1. Dans aucun des cinq cas nous n'avons relevé d'activité mutagène, même en soumettant au test de Ames (souches TA-98, TA-100 et TA-102, avec et sans LS9) des quantités d'extrait correspondants à 2,5 litres d'échantillon, contre 1 litre utilisé normalement. Tous les échantillons étaient exempts de THM. Dans 2 échantillons nous avons mis en évidence la présence d'hydrocarbures halogénés d'origine antropogène.

Tableau 1. Activité mutagène, COT et principaux DBP présents dans des eaux brutes distribuées sans aucun traitement

paramètre	unité	source 1	source 2	nappe 1	nappe 2	nappe 3
A. mutagène (TA-100)	rév. nets/l	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
COT	mg C/l	0,5	0,5	0,1	0,7	0,3
$CHCl_3$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBrCl_2$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBr_2Cl$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBr_3$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$CHCl_2CN$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBr_2CN$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CCl_3-CH_3	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,80
CCl_4	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,00
CCl_2=CHCl	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,10
CCl_2=CCl_2	µg/l	0,01	n.d.	n.d.	0,30	1,60
$CHCl_2$-COOH	µg/l	0,12	n.d.	0,09	0,06	0,08
CCl_3-COOH	µg/l	0,05	0,04	0,01	0,07	0,06

n.m. = non mutagène (rév. nets/l <<150)
n.d. = non décélable

Les colonnes intitulées «Source 1» et «Source 2» correspondent à des eaux de sources captées dans des zones boisées isolées du canton du Tessin et distribuées par de petits réseaux locaux. Les eaux de la «Nappe 1» sont situées sous un terrain de golf et servent à l'approvisionnement d'une vaste zone résidentielle. Les eaux prélevées dans les «Nappe 2 et 3» alimentent deux communes de la zone suburbaine comprenant de nombreux établissements industriels et artisanaux et traversée par des voies de communications importantes.

Afin d'exclure une éventuelle activité mutagène préexistante nous avons effectué une série de mesures sur les eaux brutes qui alimentent 5 des réseaux considérés dans cette étude. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Eaux à risque distribuées par les réseaux

Notre enquête a porté sur les eaux de 15 réseaux de distribution de toute la Suisse, soit 5 en Suisse allemande, 6 en Romandie et 4 au Tessin. Toutes ces eaux, bien que passant par des traitements fort divers, subissent une désinfection finale à l'aide de composés à base de chlore actif (Cl_2, NaClO, ClO_2). Les échantillons ont été choisis par les responsables des divers Cantons, parmi les réseaux les plus susceptibles de contenir de grandes quantités de MX. Les traitements préliminaires effectués allant du simple captage de l'eau du lac à 35 mètres de profondeur suivi

Tableau 2. Activité mutagène, COT, principaux DBP et hydrocarbures halogénés volatils présents dans des eaux brutes destinées à un traitement de potabiliation avec désinfection finale

paramètre	unité	lac 1	lac 2	ruisseau
A. mutagène (TA-100)	rév. nets/l	n.m.	n.m.	n.m.
COT	mg C/l	1,3	2,0	0,8
$CHCl_3$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBrCl_2$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBr_2Cl$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBr_3$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
$CHCl_2CN$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
$CHBr_2CN$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
CCl_3-CH_3	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
CCl_4	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.
CCl_2=CHCl	µg/l	0,01	n.d.	n.d.
CCl_2=CCl_2	µg/l	0,02	n.d.	n.d.
$CHCl_2$-COOH	µg/l	0,14	n.d.	0,12
CCl_3-COOH	µg/l	0,44	n.d.	0,33

n.m. = non mutagène (rév. nets/l <<150)
n.d. = non décélable

Les valeurs indiquées sous «Lac 1» sont les moyennes des résultats obtenus sur trois échantillons d'eau prélevés dans trois captages différents du même lac. Les valeurs indiquées sous «Lac 2» sont les moyennes des résultats obtenus sur deux échantillons d'eau prélevés dans le même captage à des dates différentes. Les valeurs indiquées sous «Ruisseau» sont le résultat d'un seul prélèvement.

directement de la désinfection finale au traitement complet effectué dans une grande unité et comprenant préchloration, floculation, filtration sur sable, filtration sur GAC (Granulated Activated Carbon) et enfin désinfection au dioxyde de chlore. Dans un seul cas, présenté sous «Effets du traitement de potabilisation», nous avons étudié l'influence des divers traitements intermédiaires sur l'effet mutagène.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3 et ont été regroupés en deux catégories. La première comprenant 7 réseaux désinfectés avec de l'hypochlorite de sodium, la seconde incluant 8 réseaux désinfectés avec du chlore gazeux.

Dans le tableau 3 l'activité mutagène est exprimée uniquement à l'aide des résultats obtenus avec la souche TA-100. La concentration en MX est estimée sur la base de 6,4 ng de MX pour 100 révertants (voir «Réponse du test de Ames au standard MX») en assumant que l'activité mutagène est due uniquement à la MX.

Tableau 3. Activité mutagène, chlore actif ajouté, chlore actif résiduel, COT et principaux DBP présents dans les eaux potables de 15 réseaux de distribution suisses subissant un traitement de potabilisation comprenant une désinfection finale

desinfection avec:		NaClO			Cl_2 et/ou ClO_2		
paramètre	unité	min.	M	max.	min.	M	max.
activité mutagène (TA-100)	rév. nets/l	n.m.	305	413	n.m.	497	1076
act. m. exprimée en MX	ng/l	–	19	26	–	32	69
chlore actif ajouté	mg/l	0,10	–	0,15	0,15	0,67	2,50
chlore actif résidu	mg/l	n.d.	0,05	0,15	0,01	0,09	0,17
COT	mg C/l	n.d.	1,0	1,8	0,5	1,1	3,1
$CHCl_3$	µg/l	0,17	2,20	4,90	1,36	3,68	8,90
$CHBrCl_2$	µg/l	0,05	0,67	1,10	0,40	1,58	4,80
$CHBr_2Cl$	µg/l	n.d.	–	0,14	n.d.	–	1,90
$CHBr_3$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$CHCl_2CN$	µg/l	n.d.	–	1,32	n.d.	–	0,44
$CHBr_2CN$	µg/l	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$CHCl_2$-COOH	µg/l	0,40	–	0,92	0,60	–	3,50
CCl_3-COOH	µg/l	0,30	–	0,79	0,20	–	13,70

M = moyenne
n.m. = non mutagène (rév. nets/l << 150)
n.d. = non décélable

Les eaux désinfectées par l'hypochlorite de sodium (NaClO) viennent de sept réseaux, dont deux alimentés par de l'eau de lac, deux par de l'eau de nappe, deux par de l'eau de source et le dernier par de l'eau de ruisseau. Les autres (Cl_2 et/ou ClO_2), de huit réseaux dont cinq alimentés par de l'eau de lac, un par de l'eau de nappe et deux par de l'eau de source. Bien que dans cette seconde catégorie trois des échantillons subissent une désinfection finale au dioxyde de chlore, il n'a pas été possible de prévoir une catégorie spéciale pour ces eaux car deux d'entre elles subissent une préchloration massive au chlore gazeux.

Effets du traitement de potabilisation

Dans le cas d'une station de traitement relativement moderne nous avons étudié l'effet des diverses étapes du traitement de potabilisation sur le pouvoir mutagène (18, 19). Le traitement consistait en une préchloration de l'eau du lac brute avec 1,2 mg/l de chlore gazeux, suivi d'une filtration sur sable de quartz, d'une filtration sur GAC et finalement d'une désinfection à 0,1 mg/l de dioxyde de chlore. Les échantillons ont été prélevés à chaque étape et à deux moment distincts, le premier peu avant le changement du filtre GAC, le second environ un mois après ce changement. Les résultats sont exprimés dans la figure 3.

Un autre essai a été effectué en soumettant au test de Ames les extraits de deux échantillons d'eau de lac soumis à une désinfection finale à l'ozone et de deux

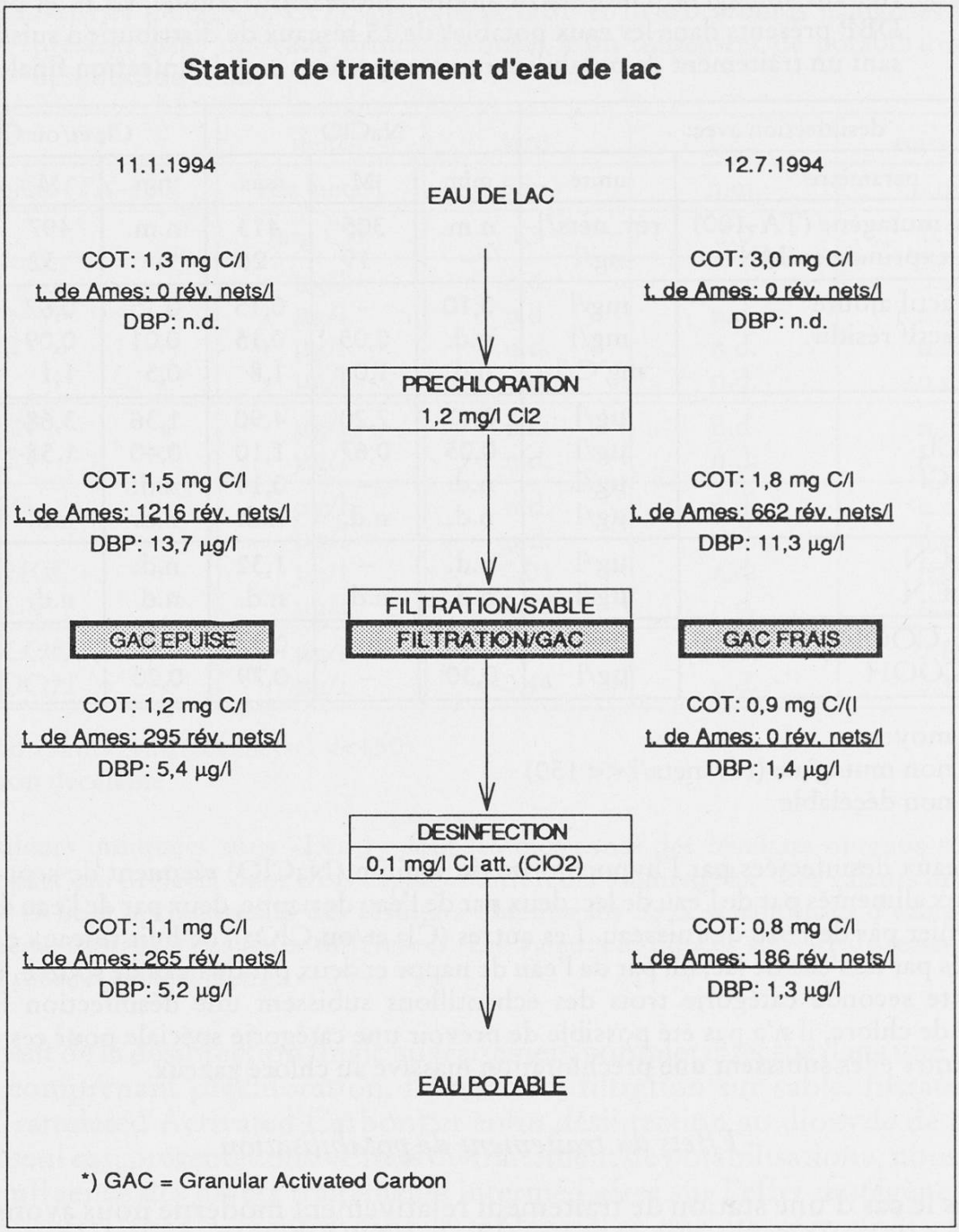

Fig. 3. Activité mutagène de l'eau lors des diverses étapes du traitement de potabilisation

échantillons d'eau du même lac mais traités en finale avec du chlore actif. Dans les deux premiers cas l'activité mutagène était nulle et les trihalométhanes et les haloacétonitriles absents alors dans les deux suivants les activités mutagènes étaient de 298 rév./l et de 399 rév./l respectivement et les DBP présents.

Discussion

Dans les régions où le problème de la formation de composés mutagènes lors des traitements de potabilisation de l'eau se présente d'une manière plus aiguë (USA, Finlande) il n'est pas rare de devoir utiliser des eaux brutes présentant des teneurs en COT de 10 à 20 mg C/l (1, 13), ces eaux montrant, après traitement, des activités mutagène allant jusqu'à plusieurs milliers de révertants par litre (souche TA-100) alors que la moyenne des 15 réseaux suisses étudiés se situe vers 350 rév. nets/l. Ces résultats sont dus à la relativement bonne qualité des eaux brutes qui alimentent les réseaux choisis, la valeur maximale de COT mesurée étant de 3,1 mg C/l, la moyenne se situant à 1,2 mg C/l. L'activité mutagène maximale mesurée était de 1076 rév./l et la teneur en COT de l'échantillon concerné correspondait, avec 1,1 mg C/l, aux normes en vigueur en Suisse pour les eaux potables (22).

On remarque également que les eaux de 4 des 12 réseaux présentant une activité mutagène sont filtrées sur GAC. L'activité mutagène résiduelle (295 à 371 rév./l) de ces 4 eaux est probablement dû au fait que le charbon actif de ces installations était épuisé, la durée d'utilisation des filtres GAC concernés allant en effet de 3 à 17 ans.

Conclusion

Les résultats, globalement satisfaisants, obtenus lors de cette étude montrent que pour les eaux désinfectées à l'hypochlorite de sodium une activité mutagène ne se manifeste que lorsque la teneur en COT de l'eau brute est supérieure à 1 mg C/l. Dans le cas des eaux traitées au chlore ou au dioxyde de chlore une activité mutagène se manifeste déjà à partir d'une teneur en COT de 0,5 mg C/l. De plus le traitement à l'hypochlorite produit généralement moins de DBP, un nombre de révertants par litre inférieur et donc probablement une quantité moindre de MX (7, 20, 21). Une corrélation entre la teneur en COT de l'eau brute et le pouvoir mutagène n'a pas pu être rigoureusement établie vu les différences d'origine et de traitement, la figure 4 indique cependant une tendance certaine.

En considérant le pire des cas, c'est-à-dire 1076 révertants nets/l et la contribution exclusive de la MX à l'activité mutagène, on arrive à une concentration en MX de 69 ng/l et en utilisant une approche plus réaliste, c'est-à-dire tenant compte d'une contribution de 30% pour la MX (4), on arrive à une teneur en MX de 21 ng/l. La consommation journalière de 3 litres de cette eau représenterait alors un apport de 1 ng de MX par kilogramme de poids corporel, quantité qui, selon *Zimmerli* et *Schlatter* (4), serait un million de fois inférieure à celle qui pourrait amener un risque génotoxique accru.

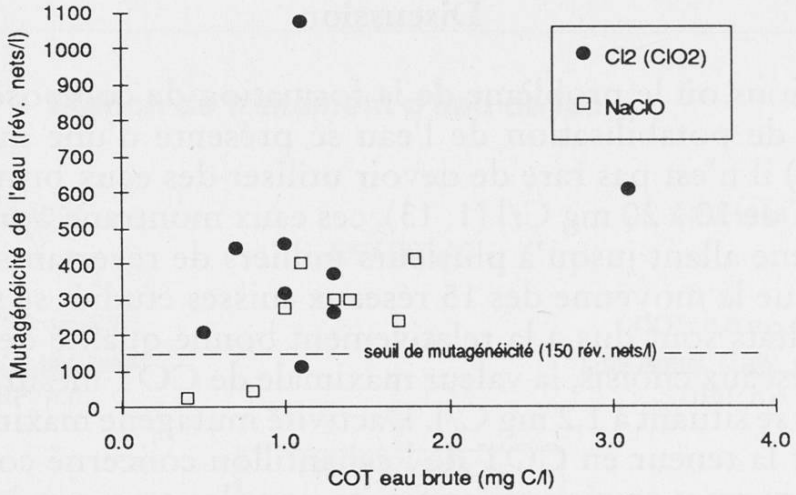

Fig. 4. Activité mutagène des eaux traitées en fonction de la teneur initiale des eaux brutes en COT pour les 15 réseaux étudiés (17 échantillons)

Remerciements

Dr *H.R. Strauss*, Directeur suppléant de l'Office fédéral de la santé publique, Berne, pour le soutien accordé; Dr *J. Dennement*, Laboratoire cantonal, Genève; Dr *U. Lienhard*, Laboratoire cantonal, Berne; Prof. Dr *G. Ziglio*, Institut d'hygiène de Université de Milan; Dr *E. Carraro*, Institut d'hygiène de l'Université de Turin; Dr *L. Giuliani*, Institut de toxicologie de l'EPF/Uni ZH, Schwerzenbach; Ing. *M. Ceschi* et Dr *M. Jermini*, Laboratoire cantonal, Lugano; Dr *G. Bondietti*, Laboratoire cantonal, Epalinges; Laboratoires cantonaux de Genève *(M. Giacasso)*, Grisons *(M. Seglias)*, Neuchâtel *(M. Pittet)*, Soleure *(M. Kiel)*, Saint-Gall *(M. Humbel)*, Urkantonen *(M. Keiser)*, Vaud (*M. Zumstein*) et Zurich (*M. Gieger*).

Résumé

Les extraits acides d'échantillons d'eaux potables de 15 réseaux à risque de Suisse, subissant une désinfection finale par chlore actif (Cl_2, NaClO, ClO_2), ont été soumis au test de Ames. Leur activité mutagène, due à la présence de DBP non volatils tel que la 3-chloro-4-(dichlorméthyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone, mutagène puissant aussi nommé MX, a été déterminée.

La concentration potentielle en MX dans les échantillons étudiés a été calculée à l'aide d'une courbe de calibration déterminée à l'aide de standards de MX et donnant l'activité mutagène en fonction de la concentration de MX.

Les concentrations en MX ainsi obtenues se sont révélées significativement plus basses que celles obtenues lors d'études précédentes, études qui avaient cependant toutes été réalisées sur des eaux ayant des valeurs COT plus élevées que celles rencontrées dans cette étude.

En se basant sur les résultats quantitatifs obtenus lors de cette étude et sur les données toxicologiques actuellement disponibles sur le MX, on peut conclure que la consommation régulière de l'eau des 15 réseaux étudiés présente un risque négligeable pour la santé publique.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die sauren Extrakte ausgewählter Trinkwasserproben mit dem Ames Testes auf eine mutagene Aktivität (verursacht durch das Vorhandensein von nichtflüchtigen Desinfektionsnebenprodukten (DBP) untersucht. Unter den DBP befindet sich auch das 3-Chlor-4-(dichlormethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanon (MX), ein hochmutagener Stoff. Analysiert wurden Wasserproben aus 15 Schweizer Trinkwasserversorgungsanlagen, die eine Desinfektion mit Aktivchlor (Cl_2, NaClO, ClO_2) als Schlussbehandlung vorsehen. Die potentielle Konzentration von MX in den untersuchten Proben wurde nach Extrapolation aus einer mittels MX-Standards erstellten Dosis/Ames-Test-Antwort-Kurve ermittelt.

Die so erhaltenen potentiellen MX-Konzentrationen liegen bedeutend tiefer als andere in der Literatur publizierten Werte. Diese beziehen sich aber im allgemeinen auf Trinkwasserproben, die auf unbehandeltem Wasser mit höheren TOC-Werten basieren.

Die Resultate dieser Untersuchung gestatten die Schlussbemerkung, dass der Konsum des Wassers aus den 15 betrachteten Anlagen kein durch MX bedingtes gesundheitliches Risiko darstellen sollte.

Summary

Acidic extract of a selected series of drinking water samples from 15 Swiss public water suppliers which undergo a final desinfection step with active chlorine (Cl_2 gas, NaClO, ClO_2) were submitted to the Ames-test, in order to assess their overall mutagenic activity due to the presence of non volatile *DBP* such as the hight mutagenic compound 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX).

The potential MX concentration in the investigated samples was extrapolated from a calibration curve obtained through a preliminary dose response-trial with a series of MX-standards of known concentration.

The MX-concentrations so obtained are definitely lower than values reported in previous studies. These were, however, always conducted on drinking water obtained from untreated waters with COT values higher than those found in the present study.

Based on the quantitative results of this investigations and on the actual toxicological data regarding MX, public health concern due to extended consumption of water from the considered suppliers is negligible.

Riassunto

Gli estratti acidi di una serie selezionata di campioni di acque potabili erogate in Svizzera da 15 acquedotti pubblici dotati di stadio finale di disinfezione con cloro attivo (Cl_2 gas, NaClO, ClO_2) sono stati sottoposti al test di Ames al fine di determinarne l'attività mutagena complessiva dovuta alla presenza di DBP non volatili, tra i quali il 3-cloro-4-(diclorometil)-5-idrossi-2(5H)-furanone, composto altamente mutageno comunemente denominato MX. Per mezzo di standards si è poi quantificata la relazione dose/risposta al test di Ames per l'MX in modo da poter risalire, sulla base dei risultati relativi ai campioni d'acqua potabile, alla potenziale concentrazione di questo composto negli stessi.

I risultati ottenuti si situano in una fascia di valori decisamente inferiori a quelli riportati in letteratura che, in genere, si riferiscono però ad acque potabili prodotte a partire da acque greggie con valori di COT notevolmente più elevati di quelli dei campioni esaminati. Sulla base di quanto è emerso dal presente lavoro e delle attuali conoscenze tossicologiche sull'MX si può senz'altro ritenere che il consumo alimentare prolungato delle acque dei 15 acquedotti esaminati non dovrebbe comportare alcun rischio sanitario.

Bibliographie

1. *Vartiainen, T.* and *Liimatainen, A.*: Relations between drinking water mutagenicity and water quality parameters. Chemosphere **17,** 189–202 (1988).
2. *Gilli, G., Carraro, E.* e *Ferrara, A.*: Produzione di composti mutageni durante il trattamento di potabilizzazione di un'acqua superficiale. Ann. Ist. Super. Sanità **27,** 657–664 (1991).
3. *Kronberg, L.*: Identification and quantification of the Ames mutagenic compound 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2/5H)-furanone and its geometric isomer (E)-2-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid in chlorine-treated humic water and drinking water extracts. Environ. Sci. Technol. **22,** 1097–1103 (1988).
4. *Zimmerli, B.* und *Schlatter, J.*: Vorkommen und gesundheitliche Bedeutung von Nebenprodukten der Trinkwasserchlorierung, speziell des Chlorhydroxyfuranons (MX). Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **84,** 662–676 (1993).
5. *Ames, B., Mc Cann, J.* and *Yamsaki, E.*: Methods for detecting carcinogens and mutagens with salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. Mut. Res. **31,** 347–364 (1975).
6. *Maron, D.* and *Ames, B.*: Revised methods for the salmonella mutagenicity test. Mut. Res. **113,** 173–210 (1983).
7. *Noot, D.K., Anderson, W.B., Daignault, S.A., William, D.T.* and *Huck, P.M. :* Evaluating treatment process with the Ames mutagenicity assay. Jour. AWWA 87–102 (Sept. 1989).
8. *Meier, J.* and *Daniel, B.*: The role of short-term testing, evaluating health effects associated with drinking water. Journ. AWWA 48–56 (Oct. 1990).
9. *Monarca, S.* and *Pasquini, R.*: Mutagens in the aquatic environnment. Encyclopedia of Environmental Control Technology **3,** 130–169 (1989).
10. *Mersch-Sundermann, V., Dickgiesser, N., Kötter, K.* und *Harre, M.*: Zur Mutagenität von Oberflächenwasser, Abwasser und Trinkwasser des Rhein-Neckar-Raums im Salmonella-Mikrosomen-Test. Zbl. Bakt. Hyg. B **185,** 397–410 (1988).
11. *Meier, J.R., Knohl, R.B., Coleman, W.E., Ringhand, H.B., Munch, J.W., Kaylor, W.H., Streicher, R.P.* and *Kopfler, F.C.*: Studies on the potent bacterial mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone: aqueous stability, XAD recovery and analitical determination in drinking water and in chlorinated humic acids solutions. Mut. Res. **189,** 363–373 (1987).
12. *Monarca, S.*: Acqua potabile e mutageni. Igiene dell'Ambiente e del Territorio Ed. Med. scient. 328–341, Torino 1989.
13. *Vartianen, T., Liimatainen, A., Jääskeläinen, S.* and *Kauranen, P.*: Comparision of solvent extractions and resin adsorption for Isolation of mutagenic compounds from chlorinated drinking water with hight humus content. Wat. Res. **21,** 773–779 (1987).
14. *Dutka, B.J., Jova, A.* and *Brechin, J.*: Evaluation of four concentration/extraction procedures on water and effluents collected for use with the salmonella typhimurium screening procedure for mutagens. Bull. Environm. Contam. Toxicol. **27,** 758–764 (1981).

15. *De Serres, F.* and *Shelby, M.D.*: Recommendations on data production and analysis using the salmonella/microsome mutagenicity assay. Mut. Res. **64,** 159–165 (1979).
16. *Abeysinghe, A., Padmapriya, A.A.* and *Just, G.*: Synthesis of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone, a potent Mutagen. Can. J. Chem. **63,** 828–832 (1984).
17. *Hemming, J., Holmbom, B., Reunanen, M.* and *Kronberg, L.*: Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in chlorinated drinking and humic waters. Chemosphere **15,** 549–556 (1986).
18. *Monarca, S., Meier, J.R.* and *Bull, R.J.*: Removal of mutagens from drinking water by granular activated carbon. Wat. Res. **9,** 1015–1026 (1982).
19. *Andrews, R.C., Daignault, S.A., Laverdure, C., Williams, D.T.* and *Huck, P.M.*: Occurrence of the mutagenic compound «MX» in drinking water and its removal by activated carbon. Environ. Tech. **2,** 685–694 (1990).
20. *Gilli, C., Carraro, E., Anicich, E.* and *Fea, E.*: Mutagenicity in the various treatment phases of water for human consumption. Toxicol. Environm. Chem. **31–32,** 335–345 (1991).
21. *Guttmann-Bass, N., Bairey-Albuquerque, M., Ulitzur, S., Chartrand, A.* and *Rav-Acha, C.*: Effects of chlorine and chlorine dioxide on mutagenic activity of lake kinnereth water. Environ. Sci. Technol. **21,** 252–260 (1987).
22. Schweizerisches Lebensmittelbuch, V. Auflage, Kapitel 27A, Trinkwasser und Mineralwasser, Tabelle 27.1. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1988.

Dr Sergio Montorfani
Laboratorio cantonale
Via Ospedale 6
CH-6900 Lugano