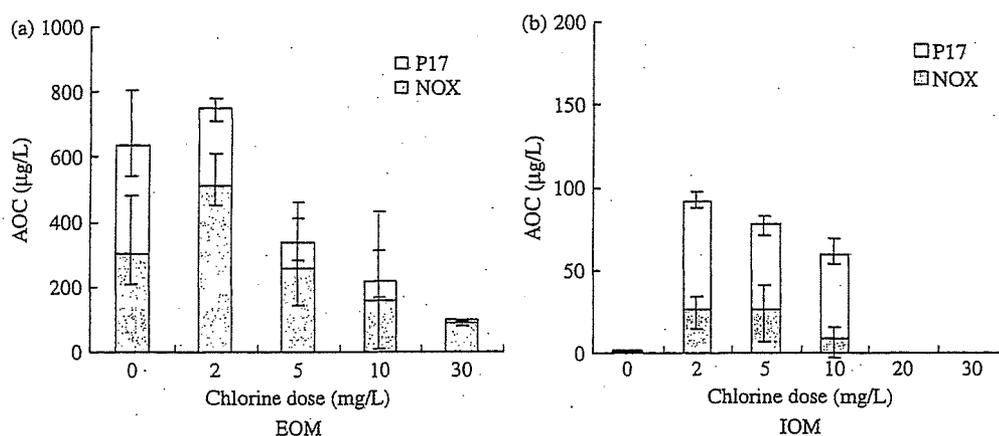


**Figure 3** The relationship between chlorine dose and residual chlorine after chlorination of EOM and IOM



**Figure 4** The variation of AOC components after chlorination of EOM and IOM: (a) EOM; and (b) IOM

was collected by centrifugation and was chlorinated using the same dosages as the experiments for EOM. Since the residual chlorine for IOM was detected after 20 mg/L of chlorine dosage as shown in Figure 3, we added 20 mg/L of chlorine dosage. The AOC concentration derived from IOM increased with increasing chlorine dosage. The AOC concentration increased to 92 and 78  $\mu\text{g/L}$  after chlorination with 2 and 5 mg/L of chlorine dosage, respectively. The AOC, however, was not detected at 20 or 30 mg/L of chlorine dosage. Unlike the results for EOM, the AOC-P17 was higher than the AOC-NOX accounting for over 74% of AOC concentration. The results showed that much less AOC could be formed from IOM than from EOM by chlorination.

### Conclusions

We have been interested in the variation of AOC concentration derived from algae, especially EOM. In the present study, we carried out the algal culture using different kinds of culture media and investigated the variation of AOC component in EOM fractionated by the molecular weight. Further on, we presented the fate of AOC after chlorination of EOM and IOM. The AOC could be formed enormously from EOM produced by algae grown in the culture medium including poor organic substances such as the M-11 culture medium. The concentration of AOC-P17 and AOC-NOX consisting of AOC would vary with different trends according to the type of culture medium. For the M-11 culture medium, the AOC-P17 and AOC-NOX showed a similar trend to each other and the maximum concentration was observed at the stationary phase. On the

other hand, the results for the CT culture medium including rich organic substances showed that the change of the AOC-P17 and AOC-NOX was contrary to each other. The result implied that the lower concentration of organic substances may stimulate the metabolism of algae concerning AOC component. The variation of AOC components in EOM classified by the molecular weight was presented. AOC was mainly observed at the fraction of lower than 1,000Da of the molecular weight. Namely, the EOM with low molecular weight among EOMs produced by *P. tenue* would help the formation of AOC. The behavior of AOC by the chlorination of EOM and IOM showed that the AOC could be generated more easily from EOM than IOM by chlorine oxidation. The AOC concentration after chlorination of EOM was much higher than that of IOM. The most AOC concentration depended on the AOC-NOX for EOM and the AOC-P17 for IOM. When chlorination of EOM and IOM was conducted, the concentration of AOC increased at first and then decreased. The AOC from IOM was not detected with 20 mg/L of chlorine dosage while the complete removal of AOC was not observed for EOM. The EOM could be considered to account for much of AOC formation in drinking water treatment system. Therefore we should pay more attention to the contamination of EOM in drinking water resource. Moreover, the AOC concentration reached a maximum with 2 mg/L of chlorine dosage when the chlorination of EOM and IOM was carried out. Although a chlorine dosage of 2 mg/L is generally adopted for drinking water treatment, a higher chlorine dosage is required to treat EOM not to form AOC.

## References

- Charnock, C. and Kjønne, O. (2000). Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking waters. *Wat. Res.*, **34**, 2629–2642.
- Escobar, I.C. and Randall, A.A. (2001). Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements. *Wat. Res.*, **35**, 4444–4454.
- Graham, N.J.D., Wardlaw, V.E., Peng, R. and Jiang, J.Q. (1998). The significance of algae as trihalomethane precursors. *Wat. Sci. Tech.*, **37**(2), 83–89.
- Hem, L.J. and Efraimsson, H. (2001). Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. *Wat. Res.*, **35**, 1106–1110.
- Huck, P.M., Fedorak, P.M. and Anderson, W.B. (1991). Formation and removal of assimilable organic carbon during biological treatment. *J. AWWA*, **83**(12), 69–80.
- van der Kooij, D. (1990). Assimilable organic carbon (AOC) in drinking water. In *Drinking Water Microbiology*, McFeters, G.A. (ed.), Springer Verlag, NY, USA, pp. 57–87.
- van der Kooij, D., Veenendaal, H.R., Baars-Lorist, C., van de Klift, D.W. and Drost, Y.C. (1995). Biofilm formation on surfaces of glass and Teflon exposed to treated water. *Wat. Res.*, **29**, 1655–1662.
- Le Chevallier, M.W. and Au, K.-K. (2004). *Water Treatment and Pathogen Control*. IWA Publishing, London.
- Lehtonen, M.J.L., Miettinen, I.T., Vartainen, T. and Martikainen, P.J. (2002). Changes in content of microbially available phosphorus, assimilable organic and microbial growth potential during drinking water treatment processes. *Wat. Res.*, **36**, 3681–3690.
- Liu, W., Wu, H., Wang, Z., Ong, S.L., Hu, J.Y. and Ng, W.J. (2002). Investigation of assimilable organic carbon (AOC) and bacterial regrowth in drinking water distribution system. *Wat. Res.*, **36**, 891–898.
- Orlandini, E., Kruithof, J.C., van der Hoek, J.P., Siebel, M.A. and Schippers, J.C. (1997). Impact of ozonation on disinfection and formation of biodegradable organic matter and bromate. *J. Water SRT - Aqua*, **46**, 20–30.
- Plummer, J.D. and Edzwald, J.E. (1998). Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae. *Wat. Sci. Tech.*, **37**(2), 49–55.
- Schmidt, W., Hamsch, B. and Petzoldt, H. (1998). Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-products formation. *Wat. Sci. Tech.*, **37**(2), 91–96.
- Tsai, Y.P., Pai, T.Y. and Qiu, J.M. (2004). The impacts of the AOC concentration on biofilm formation under higher shear force condition. *J. Biotechnol.*, **111**, 155–167.

# 水道における利水障害の発生状況とその対策\*

秋葉道宏 国包章一

## 1. はじめに

高普及率を達成したわが国の水道は、国民生活に不可欠なものとなっており、今後、より安全で快適な水道水の供給が求められる。しかしながら、産業活動の進展、水源流域の開発と都市化等に伴う水源水質の悪化は以前にも増して深刻になっており、また、ダム湖等の閉鎖性水域では富栄養化に伴う藻類の大発生が様々な水道利水障害を引き起こしている。

わが国の年間取水量<sup>1)</sup>は、図1に示すとおり、1960年代頃から急激に増加し、1965年では約67億 m<sup>3</sup>であったが、2000年では約170億 m<sup>3</sup>と2.5倍増となった。この増加する水需要に対応するため、ダム等の水資源施設の建設が行われ、水源別取水量を見ると、1965年では河川自流水約36億 m<sup>3</sup>、ダム約7億 m<sup>3</sup>であったが、その後河川自流水が減少、その代わりダムが増加し、1990年前後から河川自

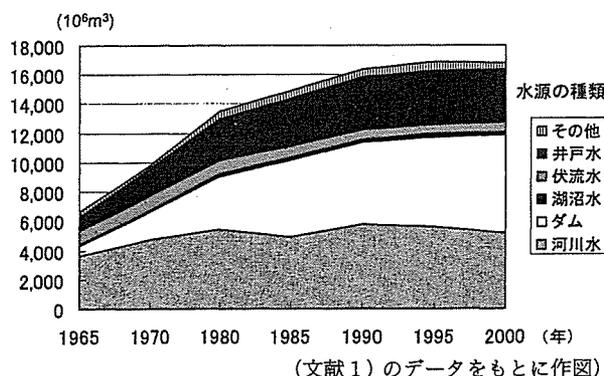


図1 水源種類別取水量の推移



Michihiro Akiba  
 昭和58年 東北学院大学工学部卒業  
 同年 東北大学工学部助手  
 平成4年 島根大学農学部講師  
 8~9年 アーヘン工科大学客員研究員  
 11年 国立公衆衛生院主任研究官  
 現在 国立保健医療科学院室長  
 博士(工学)



Shoichi Kunikane  
 昭和46年 東京大学工学部卒業  
 同年 国立公衆衛生院研究員  
 平成9年 同院水道工学部長  
 13年 東京大学大学院工学系研究科附属水環境制御研究センター客員教授(併任)  
 14年 国立保健医療科学院水道工学部長  
 工学博士・本会理事

\* Occurrence of Abnormal Odor in Drinking Water and Their Measures

流水を上回って種別では最大の取水量となった。ダム湖という新たな停滞水域の出現に伴い、集水域からの栄養塩類の流入によってダム湖内の栄養塩濃度が増加し、富栄養化を招くことになった。

この様な水域を水源とする浄水場では、異常増殖した藻類による凝集処理障害(凝集阻害)、ろ過池の閉塞もしくは微細藻類の漏出が認められており、また、ある種の藻類は増殖や分解過程で消毒副生成物前駆物質、かび臭物質や毒性物質を産生することが知られている。

水道においては、これらの障害は水質管理上重大な影響を及ぼす。最近では、クリプトスポリジウムなど耐塩素性病原微生物による水道原水汚染対策で、浄水場においては浄水の低濁度管理が求められているが、その実施に当たっては微細藻類の着濁障害等により支障をきたす場合がある。一方、2004年4月に施行された新しい水道水質基準では、かび臭物質2-メチルイソボルネオール、ジェオスミンが新たに採択され、基準値が0.00001mg・l<sup>-1</sup>以下(2007年4月までは0.00002mg・l<sup>-1</sup>以下:粉末活性炭処理レベル)に設定されている。この基準値の遵守に当たっては、浄水場での対応としては一般的な急速砂ろ過方式では除去が困難であるため、高度浄水処理の実施が必須となるが、水道原水保全対策が一義的な要件であるということは論を待たない。

昨年の6月に公表された「水道ビジョン」の中で、健全な水循環系の視点から水利用システムの再構築が目標の一つに掲げられており、すなわち上下水道の取排水システムの再編、取水位置の上流への変更等の重要性が述べられている<sup>2)</sup>。

そこで本稿では、水道事業体において、今日、水質管理上大きな影響を及ぼす利水障害として主に生物起因の異臭味被害の発生状況について述べ、健全な水循環系の形成に向けた原水水質保全対策について述べる。

## 2. 生物起因の利水障害の全国的な発生

水道における生物障害の発生は、異臭味やろ過閉塞(ろ過継続時間の短縮)等によるものが古くから報告されている。水道事業体における年代別の生物障害の発生件数の推移<sup>3)</sup>を見ると、その発生原因は1969年までは「ろ過閉塞・漏出」によるものが最も多く、次いで「異臭味」であるが、1970年以降では「異臭味」が最も多くなる(図2)。異臭味の発生原因となった水源湖沼・ダム湖は、1951年神戸市の千苺貯水池が最初であり、1954年小野湖(小野市)、1958年浦上貯水池(長崎市)、千本木貯水池(松江市)、厚東川貯水池(宇部市)、1960年代以降琵琶湖南湖、印旛沼、霞ヶ浦、相模湖等が報告されており、これらの水源は今でも生物起因の異臭味の発生に悩まされているところが多い。

厚生労働省の調べによると、異臭味の被害人口は1990年に約2千万人に達したが、その後減少傾向に転じ、2003

年には約3百万と激減した(図3)。これは、給水人口の多い大都市圏での高度浄水処理を導入した浄水場が増えたことによると考えられているが、被害事業体数は最近若干減少傾向にあるものの、全体的に見ると、横ばいである。被害人口とあわせて考えると、水道水源でのかび臭原因藻類の発生は抑えられていないことになる。なお、ここで異臭味被害は、生物起因のかび臭、魚臭・生ぐさ臭の他、フェノール等の有機化合物の被害も含んでいる。日本水道協会の調べによると、異臭味被害種別割合では、生物起因によるものが約95%以上を占めており、そのうちかび臭が約70%以上と異臭味被害の大半の原因となっている<sup>5)</sup>。

指定湖沼を水道原水としている浄水施設では、かび臭等による異臭味被害を受け、通常の浄水方法の他に対応が必要となった日数は、1999年以降、霞ヶ浦、手賀沼150

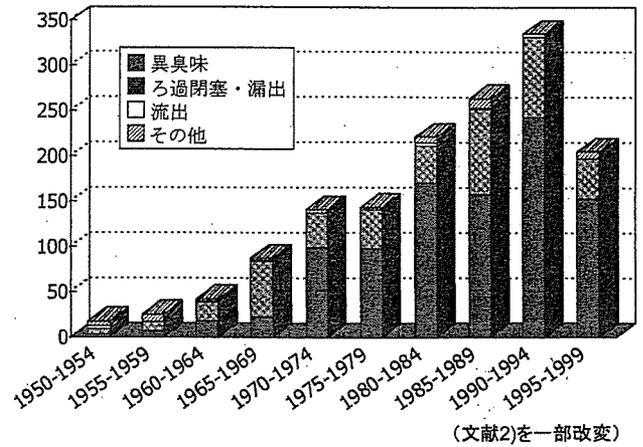


図2 生物障害の年代別発生状況 (文献2)を一部改変)

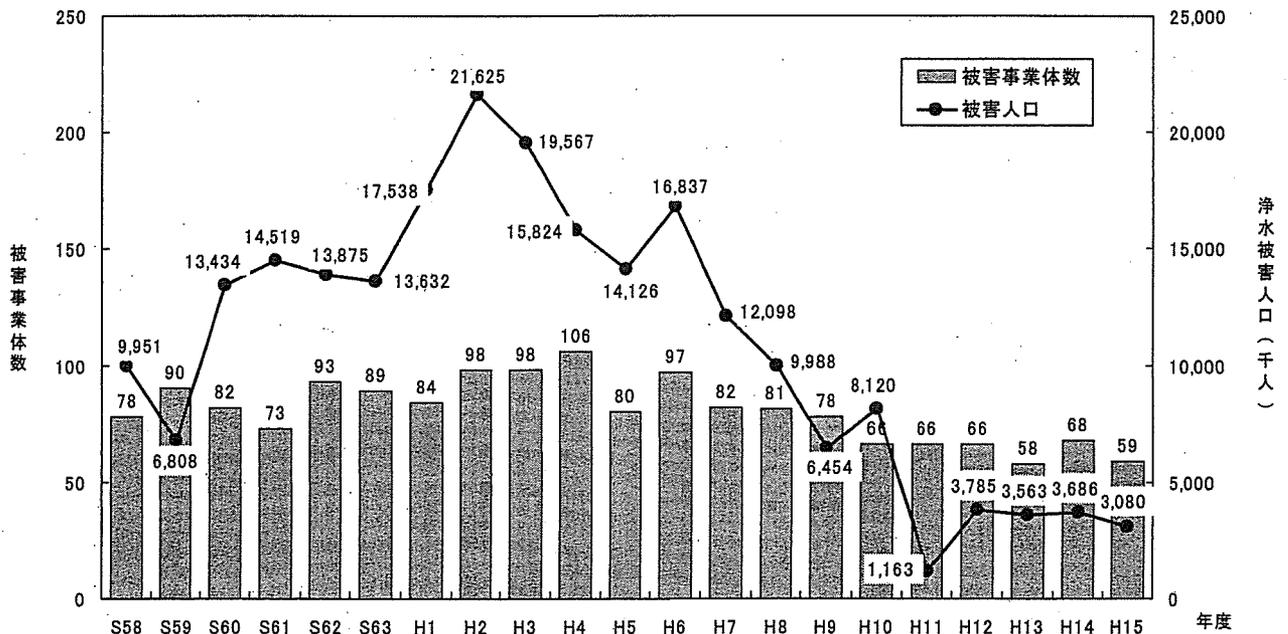
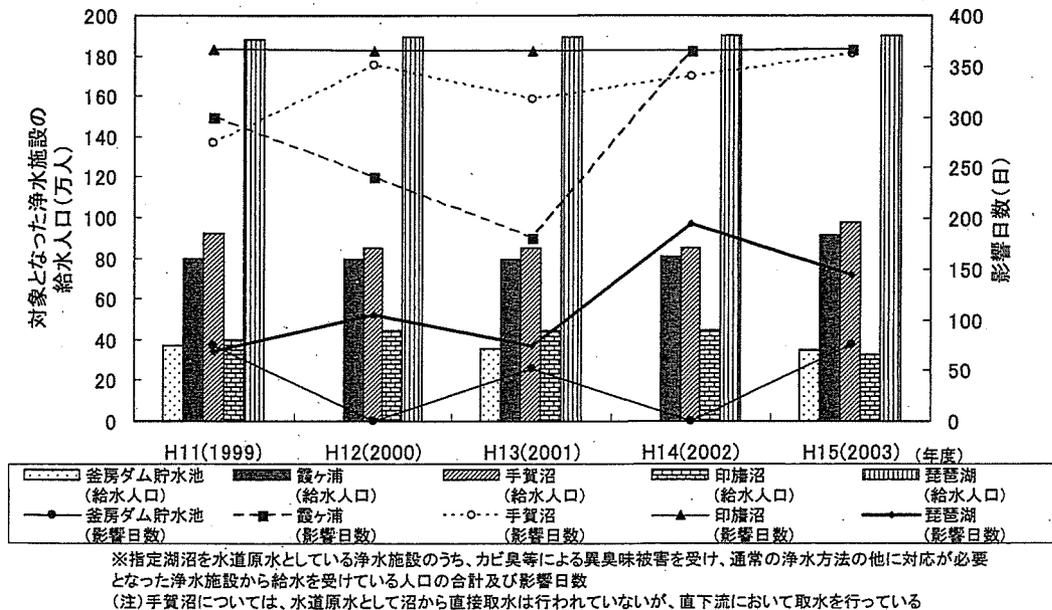


図3 水道における異臭味被害の発生状況経年変化<sup>4)</sup>



※指定湖沼を水道原水としている浄水施設のうち、カビ臭等による異臭味被害を受け、通常の浄水方法の他に対応が必要となった浄水施設から給水を受けている人口の合計及び影響日数  
 (注)手賀沼については、水道原水として沼から直接取水は行われていないが、直下流において取水を行っている

図4 指定湖沼を水道原水とする水道事業体における異臭味被害の状況<sup>6)</sup>

日以上、琵琶湖にいたっては一年中影響を受けている(図4)。

3. 水道水源の汚染要因

水道水源の汚染要因としては、従来から、生活排水、下水、工業排水、農業排水による影響が指摘されてきた。たとえば、利根川流域圏では、下水道の放流口と水道の取水口が相前後して立地している(図5)。国土交通省においては、2003年度から、河川のフレッシュ度マップを

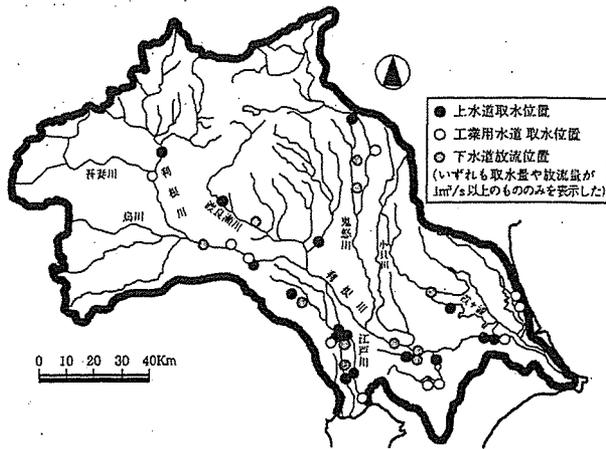


図5 利根川流域における上水道および工業用水道の取水位置及び下水処理場の放流位置  
(出典：『変革と水の21世紀』, 21世紀の社会システム, 国土管理のあり方に関する研究会, 河川環境管理財団編集, 丹保憲仁, p.184, 山海堂, 2004)

作成し、河川の上流部における水利用度に関し、調査を行っており、生活排水、下水、工業排水、農業排水の使用量を河川流量で除し、フレッシュ度として表現している。その試算結果を見ると、現在水道取水は行われていないが、多摩川田園調布地点(東京都水道局水源、以下同様)で27.00%をはじめとして、淀川柴島地点(大阪市水道局水源)58.70%, 利根川小見川地点(小見川広域水道企業団)67.80%, 利根川木下地点(千葉県印旛広域水道企業団)70.60%など、生活排水や下水などの割合が3割以上の水源が多く認められる(いずれも2003年度発表試算値)。

水道水源においては、鉱山(廃坑を含む)、農地(田畑、果樹園)、畜産施設(小規模を含む)、水産施設、商業・サービス施設、道路・屋根からの流出、ごみ埋め立て処分場(跡地を含む)、生活排水処理施設(下水道など)、レクリエーション、自然(植生、地質、温泉、雨)、水質事故、そして、湖沼等の内部生産による負荷など、多くの汚染要因が存在している。また、水道利水において原水汚染が問題となっている場合には、河川下流域からの取水、河川下流域の水を一時貯留してからの取水、排水処理施設放流口直下流における取水、遊水池からの排水の影響、水域浄化用水排水口直下流での取水、都市排水汚濁河川からの水源河川への流入、導水過程における大量の汚濁負荷の流入、水産養殖が行われている湖沼からの取水、温泉排水流入口直下流での取水、廃棄物埋め立て処分場近傍における取水、農用地直下での取水等のうちいずれかが関係している。

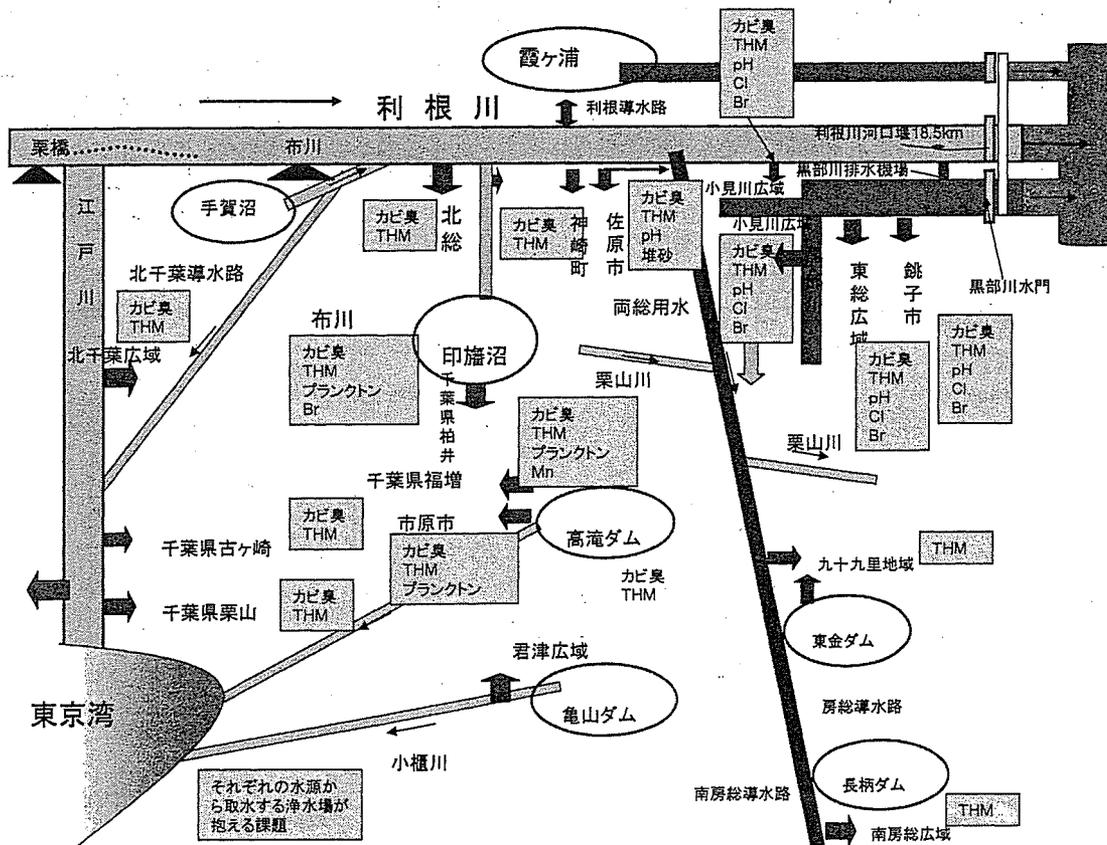


図6 利根川下流域利水関係模式図

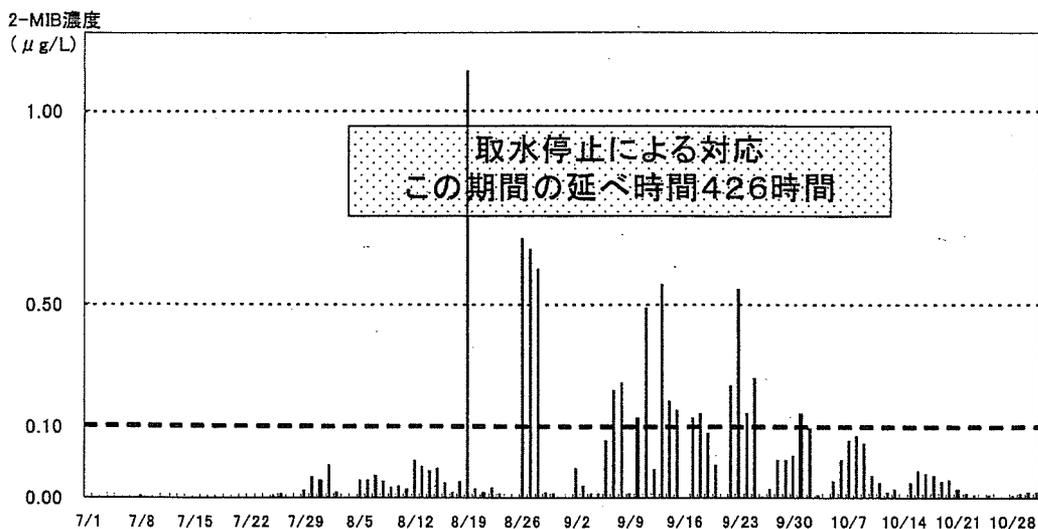


図7 木下取水場の2-MIB濃度と対応

#### 4. 利根川流域におけるかび臭の発生状況

水道原水水質は上流域の状況に大きく左右されている。特に、富栄養化の進んだ湖沼や、利根川の下流部にその取水口が位置する場合は、水質汚濁の影響を受け、トリハロメタン生成能が高く、藻類の多量発生に伴う異臭味（かび臭等）障害、浄水処理障害が発生している。また、利根川の下流域においては、かび臭のほか、トリハロメタンの指針値超過が懸念されている（図6）。ここでは、かび臭に関する問題につき、二つの例を上げて示す。

##### 4.1 木下取水場における事例

利根川を水源とする千葉県水道局の木下（きおろし）取水場では、1.5km上流にある支川手賀川からの流入水の影響を受け、1981年の取水開始当時からかび臭が断続的に発生している。

木下取水場のかび臭（2-MIB）濃度について、近年最も高い値が観測された2003年7月～10月の状況を図7に示す。

木下取水場における粉末活性炭の処理限界値は、原水濃度 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、上記期間は多量の粉末活性炭を使用し、取水停止時間は延べ426時間であった。

手賀川上流の手賀沼では、気象条件等によっては、かび臭を発生する藻類の繁殖が著しく、現在も、かび臭対策について、国・県等の関係機関により検討が行なわれており、水道局においても効率的で確実な浄水処理の改善に向けて高度浄水処理実験を開始することとしている。

##### 4.2 東京都における事例

2004年1月、埼玉県内の河川で異常に高い2-MIBが検出され、利根川流域の下水処理場放流水が原因と判明

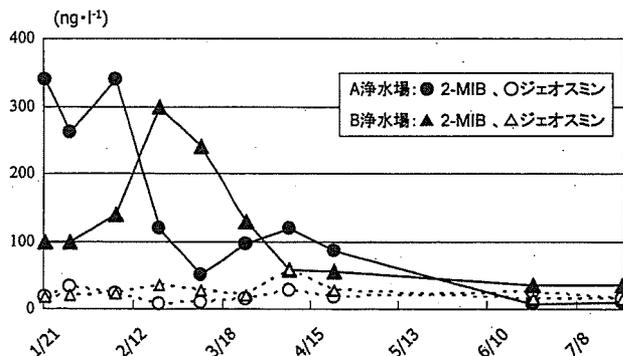


図8 飯盛川におけるかび臭発生時の発生状況

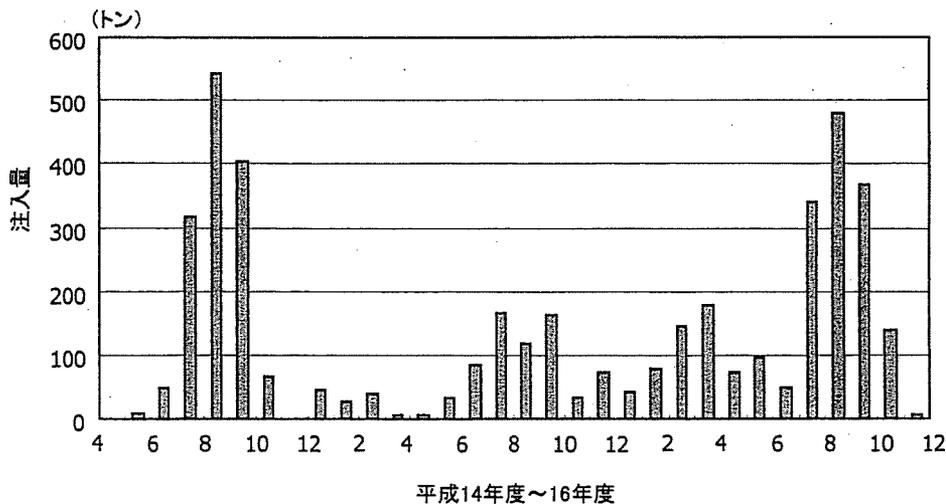


図9 浄水場における活性炭注入率（平成14年度～16年度）

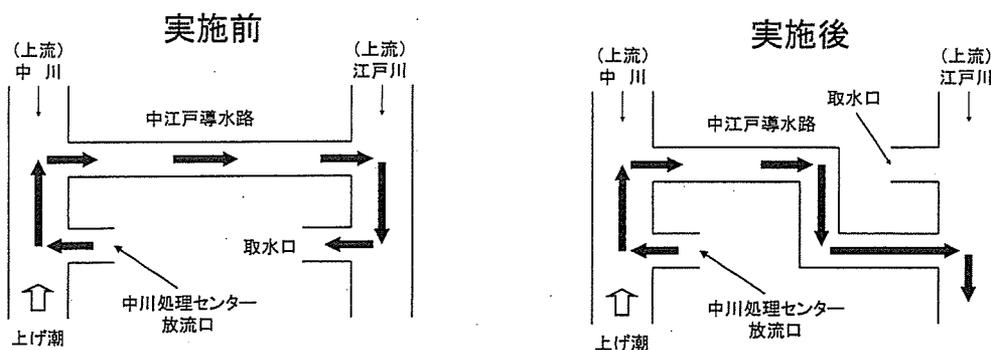


図11 中川・江戸川連絡導水路実施前後の水の流れの変化

した(図8)。その後、東京都では、埼玉県と協同して定期的に下水処理場放流水のかび臭物質を測定した結果、一時的に低減化がみられたが、2005年も同じ下水処理場で再度かび臭が発生した。このため、利根川流域を水源とする浄水場では、図9に示すように、かび臭の発生(トリハロメタン生成の低減化、油流出事故等を含む)に対応して、年間1,000トン以上の粉末活性炭を注入してきた。

これまで、かび臭は、湖沼やダム湖における発生が原因と考えられてきたが、このほかに下水処理場が発生源となっていることが明らかにされた。

### 5. 原水水質保全対策—中川・江戸川連絡導水路—

中川・江戸川連絡導水路(図10)は、5月から9月の灌漑期に農業用水の余剰水を江戸川に導水することにより、江戸川での通年取水を可能とするものであり、東京都水道局の金町浄水場や千葉県栗山浄水場の水源となっている。中川の水質は、江戸川と比較して悪化しているうえ、中川取水地点では1.3km下流にある下水処理場放流口から排出される処理水が、潮汐の影響で遡上するため、中川・江戸川連絡導水路からの放流水は、三郷浄水場の原水水質に大きな影響を与えてきた。

この対策として、三郷浄水場放流管(φ2,000mm)を利用して、中川・江戸川連絡導水路の放流口を三郷浄水場取水口下流側に付け替えたところ(図11)、三郷浄水場の原水の水質が改善され、塩素注入率が約40%減少した。また、急激な水質変動の平準化により運営管理面でも効果があった。一方、より下流の金町浄水場の原水については、中川・江戸川導水路放流口からの放流水は取水までの間にほぼ完全に混合されており、特に変化は見られていないが、導水放流口地点の水質は下水処理水の影響を受けており、下水処理における高度処理導入、下水処理水の放流口位置変更など、中川の水質改善や利水面での総合的な検討が望まれる。

### 6. おわりに

水道では、水源水質の現状がなかなか改善されないことから、ヒ素を含む温泉排水の放流水口位置の変更や、活性炭やオゾンを活用したいわゆる高度浄水処理の導入、クリプトスポリジウムを確実に除去するための膜ろ過による浄水処理が、全国各地で採用されてきている。このようにして浄水処理を高度化することは、生活用水の水質改善を図る上で好ましいことではあるが、その反

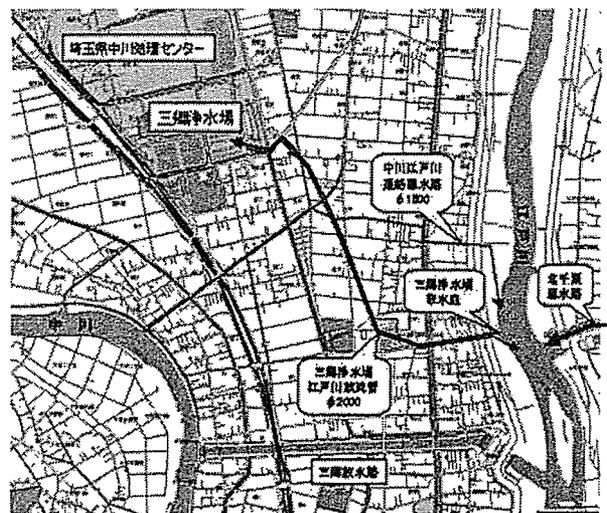


図10 三郷浄水場取水口と中川・江戸川連絡導水路の位置関係図

面、浄水処理のためのコストや資源・エネルギー消費の増大をもたらしている。

水道水質の向上には、水道水源の水質改善が最も重要であることは衆目の一致するところであろう。急峻で流下時間が短く、水質変動も大きい表流水に頼らざるを得ない水道—その水質の確保にさらなる理解が求められる。

### 謝 辞

本稿の作成に当たり、資料の提供をいただいた東京都水道局、千葉県水道局の関係諸氏、ならびに、貴重なご意見・ご助言をいただいた国立保健医療科学院水道工学部浅見真理主任研究官に深く謝意を表す。

### 参 考 文 献

- 1) 厚生労働省健康局水道課(2004)水道統計, 日本水道協会。
- 2) 厚生労働省健康局水道課(2004)水道ビジョン。
- 3) 日本水道協会(2003)浄水処理維持管理における生物障害の評価ガイドライン作成のための基礎的研究平成14年度報告書。
- 4) 厚生労働省健康局水道課(2005)水道関連情報(厚生労働省ホームページ)。
- 5) 日本水道協会, 生物起因の異臭味対策に関する研究会(1999)生物起因異臭味対策の指針, 日本水道協会。
- 6) 中央環境審議会水環境部会, 第3回湖沼環境保全専門委員会, 資料-5, 2004。
- 7) 丹保憲仁(2004)21世紀の社会システム, 「変革と水の21世紀」(国土管理のあり方に関する研究会, 河川環境管理財団 編集), p.184, 山海堂。

## Study of 1,4-Dioxane Intake in the Total Diet

Tetsuji Nishimura,<sup>\*,a</sup> Seiichiro Iizuka,<sup>b,1</sup> Nobuyuki Kibune,<sup>b,2</sup> Masanori Ando,<sup>a,c</sup> and Yasumoto Magara<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1–18–1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158–8501, Japan,

<sup>b</sup>Section of Applied Testing, Japan Food Research Laboratories Osaka Branch, 3–1 Toyotsu-cho, Suita-shi, Osaka 564–0051, Japan,

<sup>c</sup>Faculty of Pharmacy, Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University, 1–1–20 Shinmachi, Nishitokyou-shi, Tokyo 202–8585, Japan, and <sup>d</sup>Creative Research Initiative "SOUSEI," Graduate School of Public Policy, Hokkaido University, School of Engineering, Hokkaido University, N13, W8, Kita-ku, Sapporo 060–8628, Japan

(Received April 25, 2005; Accepted May 9, 2005)

1,4-Dioxane is a newly added compound to the water quality standards in Japan that were revised in 2003. In order to estimate the contribution of 1,4-dioxane in drinking water to the total exposure in humans, it is necessary to take into account the quantity of the compound in food. In an earlier study, we measured the intake of 1,4-dioxane in food based on the average consumption of food in the Kanto area.<sup>1)</sup> The total daily intake of 1,4-dioxane was calculated to be 0.440  $\mu\text{g}$ . In the present study, we investigated the intake of 1,4-dioxane from food by sampling meals from 3 days from 3 homes in 9 prefectures, respectively. 1,4-Dioxane was extracted from 20 g of homogenates of mixed meals using the steam distillation, concentrated by a solid phase cartridge and then measured using gas-chromatography/mass spectrometry. The detection limit of the analysis was 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . No 1,4-dioxane was detected in 26 samples, while 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  was detected in one sample. In this sample case, the daily intake of the 1,4-dioxane was calculated as 4.5  $\mu\text{g}$  that represented 0.56% of the total daily intake (TDI) (4.5  $\mu\text{g}/\{16 \mu\text{g}/\text{kg body weight}/\text{day} \times 50 \text{ kg}\}$ ).

**Key words** — 1,4-dioxane, total diet, risk, total meal

## INTRODUCTION

1,4-Dioxane has been classified as a carcinogenic compound by both the USA Environmental Protection Agency<sup>2)</sup> and the International Agency for Research on Cancer (IARC).<sup>3)</sup> Long-term oral administration of 1,4-dioxane has been shown to cause tumors in the liver and gallbladder in guinea pigs,<sup>4)</sup> and in the nasal cavity and liver of rats.<sup>5–8)</sup> Studies in mice using a two-stage carcinogenic test have demonstrated 1,4-dioxane also has promoter activity.<sup>9)</sup>

In 2003, 1,4-dioxane was added to the revised water quality standards in Japan. The compound is used extensively as an industrial solvent and is also added as a stabilizer to chlorinated solvents.<sup>10)</sup> 1,4-Dioxane escapes to the aquatic environment and after discharging into the atmosphere returns to the surface as rainwater. As a result of its low adsorption to soil, 1,4-dioxane then permeates into the groundwater causing long term water pollution. As a consequence, 1,4-dioxane has the potential to cause widespread contamination of the environment and it is therefore important when evaluating exposure to the compound that every potential route of contamination is taken into account. Although there are several reports of 1,4-dioxane being detected in the environment,<sup>11–13)</sup> there have been few reports on the content of 1,4-dioxane in food. Levels of 1,4-dioxane between 0.2 and 1.5 mg/l were detected in tap water samples collected between 1995 and 1996 from six cities in Kanagawa prefecture, Japan,<sup>14)</sup> this finding raises the possibility that food may also have become contaminated. As there have been few reports on the contents and intake of 1,4-dioxane in food, in order to safeguard human health in Japan it is important to determine the intake levels of 1,4-dioxane in food.

<sup>1</sup>Present address: Section of Trace Analysis, Japan Food Research Laboratories Tama Laboratory, 6–11–10, Nagayama, Tama-shi, Tokyo 206–0025, Japan

<sup>2</sup>Present address: Section of Chemical Analysis, Japan Food Research Laboratories Osaka Branch, 3–1 Toyotsu-cho, Suita-shi, Osaka 564–0051, Japan

\*To whom correspondence should be addressed: Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1–18–1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158–8501, Japan. Tel. & Fax: +81-3-3700-9346; E-mail: nishimur@nihs.go.jp

In an earlier study we measured the intake of 1,4-dioxane in food based on the average intake of food in the Kanto area of Japan as reported by the Ministry of Health, Labor and Welfare.<sup>1)</sup> The total daily intake of 1,4-dioxane was calculated to be 0.440  $\mu\text{g}$ . An intake of this magnitude corresponded to 0.055% of the calculated total daily intake (TDI) of 16  $\mu\text{g}/\text{kg}$  body weight/day. In this paper, we extended these investigations by measuring the intake of 1,4-dioxane from meals.

## MATERIALS AND METHODS

**Chemicals** — 1,4-Dioxane was purchased from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan), 1,4-dioxane- $d_8$  from Sigma-Aldrich Co., Ltd. (Tokyo, Japan), dichloromethane from Kanto Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan), ethanol from Katayama Chemical Industry Co., Ltd. (Osaka, Japan), acetonitrile and acetone from Wako Pure Chemical Industry Co., Ltd. (Osaka, Japan), and the antifoaming agent silicon TAS730 from Toshiba Silicon Co., Ltd. (Tokyo, Japan). All solvents were of the highest reagent grade. Purified water was prepared using a Milli-Q water purification PSS20 system (Millipore Corp., Bedford, MA, U.S.A.).

**Preparation of Standard Solutions** — Standard solutions of 1,4-dioxane and 1,4-dioxane- $d_8$  were prepared in dichloromethane from stock solutions of 1 mg/ml 1,4-dioxane and 10 mg/ml 1,4-dioxane- $d_8$  as described previously.<sup>1)</sup>

**Preparation of Food Samples** — Samples of meals from 3 days were collected daily from 3 homes in 9 prefectures. The samples of the three meals cooked each day were added to samples of between-meal snacks and drink, followed by mixing and homogenization. The homogenates were then stored in glass bottles with silicon seals and kept frozen at  $-20^\circ\text{C}$  until analyzed.

**Extraction of 1,4-Dioxane** — 1,4-Dioxane was extracted from 20 g of each mixed meal homogenate using steam distillation as described previously reported.<sup>1)</sup> Briefly, the samples were added to 150 ml of purified water and 100  $\mu\text{l}$  of 2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  1,4-dioxane- $d_8$  solution and then extracted, followed by concentration using a solid phase cartridge.

**GC/MS Analysis** — Gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis was carried out using an Agilent 6890/5973N instrument (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, U.S.A.) instrument with an SPB-624 capillary column (60 m  $\times$

0.25 mm i.d.  $\times$  1.4- $\mu\text{m}$  film thickness) (Sigma-Aldrich Co., Ltd.), as reported previously.<sup>1)</sup> In the selected ion monitoring (SIM) mode, the monitoring ions were 58 and 88 for 1,4-dioxane and 64 and 96 for 1,4-dioxane- $d_8$ . A calibration curve was prepared from the ratio of the peak height of 1,4-dioxane and 1,4-dioxane- $d_8$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

### Detection Limit in Food Samples

The minimum detection level of 1,4-dioxane added as an internal standard was 0.04  $\mu\text{g}/\text{l}$  (S/N = 10), while the minimum detection limit of 1,4-dioxane in the prepared mixed meal was 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  calculated using the following formula:  $(0.04 \mu\text{g}/\text{l} \times 1 \text{ ml}) / 20 \text{ g} = 0.002 \mu\text{g}/\text{g} = 2 \mu\text{g}/\text{kg}$ . In this formula, 1 ml represents the final volume of the GC/MS analysis and 20 g represents the weight of the mixed meal homogenate.

### Recovery Test of 1,4-Dioxane

The concentration of 1,4-dioxane in the purified water used in the analysis was less than 0.04  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . After the addition of 0.2  $\mu\text{g}$  of 1,4-dioxane and 1  $\mu\text{g}$  of 1,4-dioxane- $d_8$  to 4 g of the prepared food samples, the recovery rate of 1,4-dioxane was obtained using the method described in the MATERIALS AND METHODS. The recovery rate of 0.2  $\mu\text{g}$  of 1,4-dioxane was between 99 and 111% in the 12 food groups.<sup>1)</sup> These results indicate that extraction of the compound from any food was efficient and met the requirements for this study.

### Content of 1,4-Dioxane in the Mixed Meal Samples

The extraction of 1,4-dioxane from each of the 20 g prepared mixed meal samples was carried out according to the method described in the MATERIALS AND METHODS. Table 1 shows the content of 1,4-dioxane in the 27 mixed meal samples. 1,4-Dioxane was not detected in 26 of these samples but was detected in the remaining sample of a meal which collected on the first day from home C in the Nagano prefecture. The content of 1,4-dioxane detected in this sample was 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Based on data reported by the Ministry of Health, Labor and Welfare the total weight of meals consumed each day is approximately 1.5 kg. Therefore, in the case of the positive sample the daily intake of the 1,4-dioxane was calculated to be 4.5  $\mu\text{g}$ .

Table 1. Content of 1,4-Dioxane in the Mixed Meal Samples

Sample Site	Home Name	Day	Content ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Sample Site	Home Name	Day	Content ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
Hokkaido	A	1st day	ND	Nagano Prefecture	A	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
	B	1st day	ND		B	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
	C	1st day	ND		C	1st day	3	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
Miyagi Prefecture	A	1st day	ND	Hyogo Prefecture	A	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
	B	1st day	ND		B	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
	C	1st day	ND		C	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
Tokyo	A	1st day	ND	Kagawa Prefecture	A	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
	B	1st day	ND		B	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
	C	1st day	ND		C	1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
Aichi Prefecture	A	1st day	ND			1st day	ND	
		2nd day	ND			2nd day	ND	
		3rd day	ND			3rd day	ND	
	B	1st day	ND				1st day	ND
		2nd day	ND				2nd day	ND
		3rd day	ND				3rd day	ND
	C	1st day	ND				1st day	ND
		2nd day	ND				2nd day	ND
		3rd day	ND				3rd day	ND

There is evidence that long-term oral administration of 1,4-dioxane in rodents causes hepatic and nasal cavity tumors in rodents,<sup>8-12</sup> and accordingly the IARC has classified 1,4-dioxane as a group 2B carcinogen.<sup>6</sup> With regard to a cancer endpoints, a TDI of 16  $\mu\text{g}$  of 1,4-dioxane/kg body weight/day has been calculated by applying an uncertainty factor of 1000 to the level of 16  $\mu\text{g}/\text{kg}$  body weight/day at

which no adverse effects were observed in a long-term study of drinking water in rats.<sup>15,16</sup> This uncertainty factor incorporates 100 for inter- and intraspecies variation and 10 for nongenotoxic carcinogenicity. An intake of 4.5  $\mu\text{g}$  of 1,4-dioxane corresponded to 0.56% of the TDI (4.5  $\mu\text{g}/\{16 \mu\text{g}/\text{kg}$  body weight/day  $\times$  50 kg}). As this proportion was the highest value in this investigation, we consider all

other proportions would be equal to or less than 0.56%. We therefore conclude that the intake of 1,4-dioxane from food appears to be very low and that this value does not increase the risk of carcinogenicity.

**Acknowledgements** This work was supported by Grants-in-Aid from the Ministry of Health, Labor and Welfare of Japan.

## REFERENCES

- 1) Nishimura, T., Iizuka, S., Kibune, N. and Ando, M. (2004) Study of 1,4-dioxane intake in the total diet using the market-basket method. *J. Health Sci.*, **50**, 101–107.
- 2) US EPA (1993) *Integrated Risk Information System (IRIS) on 1,4-Dioxane*, Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Research and Development (Eds.), Cincinnati, OH.
- 3) IARC (1999) *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 71, Pt 2, Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide*, World Health Organization, Lyon, pp. 589–602.
- 4) Hoch-Ligeti, C. and Argus, M. F. (1970) *Effect of carcinogens on the lung of guinea pigs. Morphology of experimental respiratory carcinogenesis*, Publication No. CONF-700401 (Nettesheim, P., Hanna, M. G., Jr. and Deatherage, J. W., Jr., Eds.), Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA, pp. 267–279.
- 5) Argus, M. F., Arcos, J. C. and Hoch-Ligeti, C. (1965) Studies on the carcinogenic activity of protein-denaturing agents: hepatocarcinogenicity of dioxane. *J. Natl. Cancer Inst.*, **35**, 949–958.
- 6) Argus, M. F., Sohal, R. S., Bryant, G. M. and Hoch-Ligeti, C. (1973) Dose-response and ultrastructural alterations in dioxane carcinogenesis. Influence of methylcholanthrene on acute toxicity. *Eur. J. Cancer*, **9**, 237–243.
- 7) Hoch-Ligeti, C., Argus, M. F. and Arcos, J. C. (1970) Induction of carcinomas in the nasal cavity of rats by dioxane. *Br. J. Cancer*, **24**, 165–167.
- 8) Kociba, R. J., McCollister, S. B., Park, C., Torkelson, T. R. and Gehring, P. J. (1974) 1,4-Dioxane 1. Results of a 2-year ingestion study in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **30**, 275–286.
- 9) King, M. E., Shefiner, A. M. and Bates, R. R. (1973) Carcinogenesis bioassay of chlorinated dibenzodioxins and related chemicals. *Environ. Health Perspect.*, **5**, 163–170.
- 10) Budavari, S. (Ed.) (1996) *The Merck Index*, 12th edn., Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, p. 3358.
- 11) Abe, A. (1999) Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment. *Sci. Total Environ.*, **227**, 41–47.
- 12) Ministry of the Environment (Planning and Coordination Bureau S) (1998) Outline of 1998 study results on designated chemicals, pp. 26–37.
- 13) Magara, Y., Sudo, R., Nakamuro, K., Yuasa, A., Abe, A., Sato, C., Sekine, H., Oosawa, E., Terasawa, K., Kawachi, T., Shiozaki, J., Aizawa, T., Ando, M. and Nishimura, T. (1998) Comprehensive approaches to the management of surfactants and related chemicals in water sources and drinking water treatment processes. In *Environmental Research in Japan, 1998* (National Research Institutes of Government Ministries and Agencies, Ed.), No. 1, Ministry of the Environment (Japan), pp. 8.1–8.33.
- 14) Abe, A. (1997) Determination method for 1,4-dioxane in water samples by solid phase extraction-GC/MS. *J. Environ. Chem.*, **7**, 95–100 (in Japanese).
- 15) Kochiba, R. J., McCollister, S. B., Park, C., Torkelson, T. R. and Gehring, P. J. (1974) 1,4-Dioxane. I. Results of a 2-year ingestion study in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **60**, 287–300.
- 16) World Health Organization (Ed.) (2004) *WHO Guideline for Drinking-water Quality*, 3rd edn., World Health Organization.

## Instructions for Authors

*The Journal of Health Science* is published by the Pharmaceutical Society of Japan, and covers all aspects of health science. The Journal will publish high quality original research related to health, as effected by nutrients, endogenous factors, chemicals (including drugs), and microorganisms, employing the techniques of biochemistry, molecular biology, toxicology, and epidemiology. Reports on analytical methods and experimental techniques are also within the scope of the Journal.

The Journal will accept original and innovative submissions in English from both members and non-members of the Pharmaceutical Society of Japan, on the understanding that the work is unpublished and is not being considered for publication elsewhere.

### Types of Manuscript

The Journal publishes Regular Articles, Rapid Communications, Research Letters, Reviews and Minireviews. With the exception of Reviews and Minireviews, manuscripts will be reviewed by two or more referees, whose opinions will form the basis of the final decision by the Editor.

#### (1) Regular Articles

New, significant, innovative and original findings are suitable as *Regular Articles*. Whilst the Journal does not publish Short Communications, relatively short *Regular Articles* are also acceptable if the work is of a high quality.

#### (2) Rapid Communications

These articles should be 4 or less printed journal pages. Manuscripts are reviewed rapidly. Authors are informed of the editor's decision by FAX or E-mail within 2 weeks after reception of the manuscript. The editor's decision is either acceptance or rejection for publication, and no revision process will take place. Responsibility for the scientific contents of a manuscript remains with the author. In the case of rejection, a short explanation only will be provided. When submitting *Rapid Communications*, please include a floppy disk containing the text and any figures, tables etc.

#### (3) Research Letters

*Research Letters* should occupy 3 printed journal pages or less. Manuscripts containing interesting findings without adequate discussion, research results of narrow scope or of a predominantly negative nature may nevertheless be suitable for publication as a *Research Letter* if they are considered sufficiently important. Subjects of relevance to health science, for example DNA sequences of unknown genes and transcriptional regulation regions etc, are also suitable as *Research Letters*. Manuscripts containing valuable data obtained in field work are also acceptable. When it is necessary to present a relatively large amount of data in field work, the paper may extend to more than 3 printed pages.

#### (4) Reviews and Minireviews

*Reviews and Minireviews* are submitted by invitation from the Editorial Board, and encompass recent important scientific discoveries. *Minireviews* mainly involve a description of

recent research results from the author's laboratory. *Reviews* are more broad based. Whilst *Reviews* do not have a page limit, *Minireviews* should be 3 pages or less of printed Journal space.

### Submission of Manuscripts

Manuscripts (in triplicate) should be submitted to :

(From Japan)

Journal of Health Science Editorial Office  
The Pharmaceutical Society of Japan  
2-12-15, Shibuya, Shibuya-ku, Tokyo 150-0002,  
Japan

(From the rest of the world)

Dr. Y. James Kang  
Associate Editor, Journal of Health Science  
Department of Medicine,  
University of Louisville School of Medicine  
511 S. Floyd St., MDR 530, Louisville, Kentucky  
40202, U.S.A.

### Manuscript Preparation

- (1) *Manuscript Form* : All manuscripts should be typewritten in English on A4 paper, double space (24 lines per page, approx. 70 strokes per line). Since after printing, one page contains about 4300 characters, please take care when preparing the paper to not exceed the allowed length for the specific type of manuscript. The top (title) page should be numbered 1 at the bottom center. All subsequent pages should be numbered consecutively.
- (2) *Title Page* : The title page (page 1) should start with the title, name(s) of the author(s) and affiliation and mailing address. An asterisk (\*) should be added to the right of the corresponding author's name. Below the authors address(es) should be included the type of manuscript (*Regular Article, Research Letter etc.*) and the corresponding author's name, address, telephone number, fax number, and E-mail address.
- (3) *Summary and Keywords* : Page 2 should contain a summary of less than 250 words and 3 to 6 descriptive key words, listed in order of importance. The first 3 key words must be independent, as they will be used in a key-word combination in the index.
- (4) *Main Text* : The main text should start from page 3 and be divided into the follow sections: Introduction, Materials and Methods, Results, Discussion, Acknowledgments, and References. It is also acceptable to merge the Results with the Discussion in the form: Results and Discussion.
- (5) *Abbreviations and Units* : Abbreviation must be spelled out in full at their initial appearance, followed by the abbreviation in parentheses. Thereafter, the abbreviation may be employed. The following units should be used: length (m, cm, mm, nm,  $\mu\text{m}$ ,  $\text{\AA}$ ), mass (kg, g, mg,  $\mu\text{g}$ , ng, pg, mol, mmol), volume (l, ml,  $\mu\text{l}$ ), time (sec, min, hr), temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), radiation (Bq, Ci, Sv, Gy), concentration (M, mM, mol/l, mmol/l, mg/ml,  $\mu\text{g/ml}$ , %, % $(\text{v/v})$ , ppm, ppb).
- (6) *Figures* : In principle, figures prepared by the author will be used in the printed version of the journal. All figures should

be numbered consecutively with Arabic numbers, and figure titles and legends are to be typed consecutively on a separate sheet. All figures should be prepared on A4 paper, and the authors name should be added at the top of each page.

(7) *Tables* : Tables should be typed on A4 paper and numbered consecutively with Arabic numbers. Any explanations of data or methods in the table should be directly below the table.

(8) *References* : References should be placed and numbered in the order of appearance in the text. Each number is to be positioned after the last relevant word with a right-half parenthesis mark, and all references should be collected together at the end of the text. Abbreviations for Journals should conform to Chemical Abstracts nomenclature.

Examples of References are as follow :

- 1) Kubo, U., Hwang, G. H. and Suzuki, H. (2000) Cloning and functional characterization of copper transporter. *J. Health Sci.*, **46**, 135-140.
- 2) Albert, B. and Hardin, T. D. (1998) *Metal Toxicology in Mammals*, Madison Press, New York.
- 3) Meister, B., Revel, T. M. and Caprio, M. N. (1999) Molecular mechanism of cell death. In *Handbook of Health Science* (Clarke, A. and Young, T. A., Eds.), Carrie Press, Tokyo, pp. 135-137.

(9) *Notes* : Notes should be given in parentheses at the appropriate place in the text. Footnotes are not permitted.

#### Ethics

(1) For manuscripts dealing with scientific investigations involving human subjects and/or human tissues, the experiments should be performed in accordance with the ethical standards formulated in the Helsinki Declaration of 1964 (revised in 2002, <http://www.wma.net/e/policy/b3.htm>), while experiments dealing with the human genome should be conducted according to the Japanese government's "Ethical Standards for Human Genome and Genetic Analysis Research" ([http://www.mext.go.jp/a\\_menu/shinkou/seimei/genomeshishin](http://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/seimei/genomeshishin)). Furthermore, only studies that have been performed after receiving approval from the appropriate ethics committee of the institution will be accepted for publication. Finally, please clearly state in the manuscript that the study was performed according to these guidelines and attach to the manuscript a copy of the certificate from the ethics committee.

(2) Manuscripts describing animal experiments should be conducted in accordance with the experimental animal guidelines of the institution as well as the appropriate government guide-

lines, such as those published by the Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology. Only manuscripts of experiments conducted in accordance with the appropriate guidelines will be eligible for publication. Finally, please state clearly within the manuscript which guidelines were followed and that the study was indeed conducted in accordance with the guidelines.

#### Conflict of Interest

In the interests of transparency, Journal of Health Science requires authors to declare any competing commercial interests in relation to the submitted work.

#### Page Charges

Authors are required to pay charges, as outlined below :

- (1) Page Charge : 4000 yen per printed page (not including tax). Charges may be changed without prior notice.
- (2) Reprint Charges are as undermentioned table.
- (3) Color Figures : Actual cost.
- (4) The payment of page charge is required, but is not a condition for publication, since the decision for publication is made on the basis of scientific significance only. The publication charge may be waived upon request from authors who do not have funds. No free reprints of the article are provided.

#### Miscellaneous

- (1) Any author who is not fully fluent in idiomatic English is urged to gain assistance with manuscript preparation from an appropriate person who can check and improve the English of their paper.
- (2) Rejected manuscripts will not be returned to the author.
- (3) Revised manuscripts must be returned with 2 months, otherwise they will be treated as new submissions.
- (4) Except for Rapid Communications, a floppy disk containing text and figure files must be sent with the revised manuscript.
- (5) The author is given an opportunity to proof the galley of an accepted manuscript. Major changes at this time are not permitted.
- (6) Copyrights : The copyrights of all manuscripts published in Journal of Health Science belong to the Pharmaceutical Society of Japan. The author must submit a Copyright Transfer form to the Pharmaceutical Society of Japan.

(<http://jhs.pharm.or.jp>)

#### Reprint Charges

Number of Pages \ Number of Reprints	Number of Pages					
	1~2	3~4	5~6	7~8	9~10	Greater than 11
50	¥ 8000	¥ 9000	¥ 10000	¥ 11000	¥ 12000	¥ 13000
100	¥ 14400	¥ 16200	¥ 18000	¥ 19800	¥ 21600	¥ 23400
150	¥ 19200	¥ 21600	¥ 24000	¥ 26400	¥ 28800	¥ 31200
200	¥ 22400	¥ 25200	¥ 28000	¥ 30800	¥ 33600	¥ 36400
More than 250	¥ 110 each	¥ 120 each	¥ 130 each	¥ 150 each	¥ 160 each	¥ 180 each

• Postage included ; Tax extra. • Color printing carries on extra surcharge of ¥80 per page.

• Reprints only available in multiples of 50.

## 「論 文」

## 水道水源における同化性有機炭素の動態に関する基礎的研究

金 志 勲

東北大学大学院工学研究科  
博士課程・工修

許 春 蓮

東北大学大学院工学研究科  
修士課程・工修

秋 葉 道 宏

国立保健医療科学院  
主任研究官・工博

宮 川 徹 也

阪神水道企業団  
技術職員

千 葉 信 男

東北大学大学院工学研究科  
文部科学技官

西 村 修

東北大学大学院工学研究科  
教授・工博

西 村 哲 治

国立医薬品食品衛生研究所  
室長・薬博

安 藤 正 典

国立医薬品食品衛生研究所  
博士課程・工修

要旨：水道における適切な同化性有機炭素（AOC）管理のための基礎的知見として、仙台市の主要水源である釜房ダム湖及び流入3河川のAOCを1年間にわたって測定し、ダム湖におけるAOCの動態を解析するとともにAOCの由来を考察した。調査の結果、釜房ダム湖のAOCは流入河川より高い傾向にあり、季節的には春（3、4月）にピークを迎え、秋（10月）に低くなる特徴が見られた。この季節変化は湖内の藻類個体数の変化と一致しており、ダム湖と流入河川間でのAOC動態の差異は内部生産に起因する可能性が高いと考えられた。そこで、藻類の細胞外代謝産物（EOM）がAOCに及ぼす影響について実験的に検討し、藻類が対数増殖期から安定期にかけて代謝するEOMはAOC濃度の増加をもたらし、AOC増加の程度は藻類種、培地の有機物質濃度によって異なることを明らかにした。

キーワード：同化性有機炭素（AOC）、水源、ダム湖、藻類、細胞外代謝産物（EOM）

分類項目：ダム・貯水池・自然湖沼（040106）、微量有機物質（120310）、藻類（120902）

## 1. はじめに

近年、水道水の配水過程における細菌の二次増殖現象が注目されている。水道管内から大腸菌群が検出され、また、放線菌、酵母、菌類等が水道水から検出されている<sup>1)</sup>。配水過程で二次増殖する細菌は、主に水道管や粒子の表面に付着して増殖し、剥落によって水道水に混入する可能性が最も大きい。二次増殖細菌の存在は水道水に不快なおいを生じさせ、構造物やパイプの腐食を促進する。さらに問題なのは、病原菌などによる健康リスクの上昇である<sup>1)</sup>。

細菌の二次増殖の原因は水道水中の生物の栄養源となる有機物質、即ち同化性有機炭素（AOC: assimilable organic carbon）の存在である。AOC

は細菌の二次増殖ポテンシャルを表す指標として用いられ、二次増殖を抑制するためのAOC濃度は $10\sim 20\mu\text{g acetate-C/L}$ 以下とされている<sup>2)</sup>。

一方、おいしい水道水への要望と消毒副生成物の問題等により塩素注入量の削減が求められている中で、世界的にも残留塩素を低減させる方向にあり、オランダでは水道水中のAOC濃度を低減して微生物学的に安定な水を供給する方法がとられている<sup>3)</sup>。しかし、凝集・沈澱、砂汙過によってAOCの一部は除去されるものの、塩素処理では増加し、日本の通常の浄水処理でAOC濃度を $10\mu\text{g/L}$ 以下にするのは困難である。AOCの有効な除去法は、生物汙過や活性炭汙過等による生物処理と紫外線殺菌を組み合わせる方法であるが<sup>3)</sup>、

このためには消毒を塩素から紫外線に切り替え、また生物処理を導入するなど大きな変更が必要となり、慎重な検討が必要であろう。

一方、水源において AOC 濃度の低い清澄な原水を確保することも、浄水場での負担を低減し、安全でおいしい水道水の供給を図るための有効な方法と考えられる。近年のアメリカの研究では水源の流域保護が浄水の AOC 濃度を減少する面で重要な役割を果たしていることが確認されている<sup>4)</sup>。しかし、AOC の研究において、浄水処理過程における AOC の挙動や除去機構についての知見が集積されつつあるなか、水道水源における AOC の動態に関する知見はほとんど得られていない。特に日本では、ダム湖を水源とする地域が多く、取水量は全体の約 4 割を占めているが<sup>5)</sup>、ダム湖における AOC の測定事例がほとんどないのが実状である。したがって、水道水源における AOC 濃度、その季節的な変動、AOC の増減に影響を及ぼす因子等の調査、解析の結果は、今後の水源の水質管理、流域管理のあり方を考える上で有用な情報となろう。また、原水の AOC の特性を知ることにより浄水工程での合理的対応も可能となる。

そこで本研究は、仙台市の主要な水道水源である釜房ダム湖及びその流入河川の太郎川、北川、前川を対象流域として AOC を 1 年間にわたって測定し、ダム湖における AOC の動態を解析するとともに、ダム湖における AOC 増加の要因として考えられた藻類の増殖が AOC に及ぼす影響を基礎的な実験を行って検討した。

## 2. 水源における AOC の動態

### 2-1 釜房ダム湖及び各支流の特徴

水道水源として本研究対象に選んだ釜房ダム湖は仙台の南西に位置し、昭和45年に完成した多目的ダムである。流域面積は195km<sup>2</sup>、湛水面積は3.9km<sup>2</sup>で、有効貯水量は3,900万トンである<sup>6)</sup>。湖には太郎川、北川、前川の3河川が流入している。このダムは、仙台市及び周辺市町の上水道や農・工業用水などの水源として重要な役割を果たしている。環境省が定める生活環境の保全に関する環境基準では、釜房ダム湖は湖沼としての水質類型 AA の指定を受けている。しかし、平成13年

度の全リンは0.017mg/Lで第3期湖沼水質保全計画の目標値(0.015mg/L)及び環境基準(0.01mg/L)を超過しており、CODの値は2.1mg/Lで水質目標値(1.9mg/L)及び環境基準(1.0mg/L)を達成していない<sup>6)</sup>。汚濁負荷量は、生活系、観光系、産業系、畜産系等の特定汚染負荷と森林や市街地、農地水等の非特定汚染負荷が1:9である<sup>7)</sup>。釜房ダム湖は時として藻類が原因で水道水にカビ臭を生じさせる湖として知られている<sup>8)</sup>。

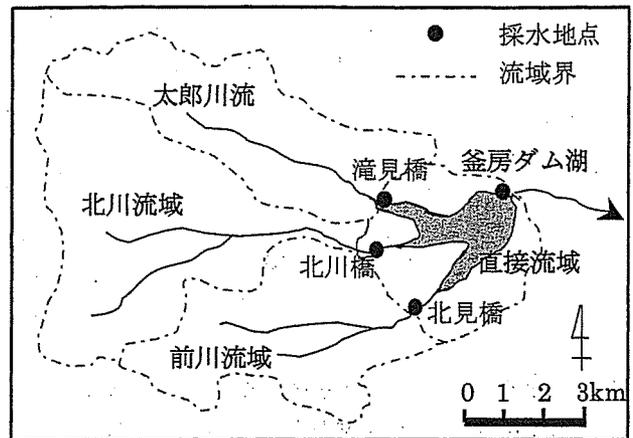


図-1 釜房ダム湖流域図

表-1 各流域の面積及び主な汚染負荷<sup>7)</sup>

河川名	面積 (km <sup>2</sup> )	主な汚染負荷
太郎川	39.2	森林系
北川	69.1	森林系、生活系
前川	58.7	森林系、生活系、畜産系
直接流域	28.2	生活系、畜産系、農地系
合計	195.3	

### 2-2 調査方法

本研究では、釜房ダム湖、太郎川、北川、前川の3本の流入河川及び釜房ダム湖を水源とする茂庭浄水場の浄水を対象に調査を行った。図-1に現場調査地点を示す。調査は2002年4月から2003年6月にわたって1年2ヵ月間、基本的に2ヵ月に1回の頻度で行った。調査は流量が安定している日に行い、降雨後の河川の流量が増加する出水時のサンプリングは極力避けた。分析項目はAOC、COD、TOC、DOC、E260である。COD分析用のサンプルはポリ容器で採水し、その他は450℃、3時間加熱処理したガラス瓶で採水を行った。こ

これらのサンプルは冷蔵保存して研究室に持ち帰り、直ちに分析と AOC 分析のための前処理を行った。

### 2-3 AOC の分析方法

有機炭素の混入を避けるため、試料水に接する器具は十分に洗浄した後、450℃の高温で3時間加熱処理をしてから使用した。試験中、綿栓やアルコール等の有機炭素混入が考えられるものの使用は極力避けた。浄水には残留塩素の影響が出ないように、チオ硫酸ナトリウムを入れて前処理をした。検水を75℃の恒温水槽に浸して30分間加熱後、水道水に浸して冷やし、この操作を2回繰り返した。その検水に *Pseudomonas fluorescens* P17 株 ATCC49642 と *Aquaspirillum* sp. NOX 株 ATCC 49643 を接種し、15℃の恒温槽で培養した。なお、これらの菌株は ATCC (American Type Culture Collection) より入手した。そして培養開始7、9、11日後の菌数を計測し (28℃で4日間3連培養した際の CFU 値)、その平均値に収率係数を乗じ、酢酸当量に換算して AOC を算出した<sup>9)</sup>。

### 2-4 結果及び考察

図-2には釜房ダム湖流域における AOC の測定結果を示す。釜房ダム湖の AOC 濃度は111~305  $\mu\text{g/L}$  で、各流入河川より高く (片側 t 検定、自由度 94、 $p < 0.01$ )、春 (3、4月) には河川とダム湖の両方で高くなる傾向がみられた (片側 t 検定、自由度 94、 $p < 0.01$ )。年間の平均値からみると釜房ダム湖の AOC は流入河川より1.6倍

程度高い。

日本の水域における AOC の測定事例は少ないが、文献のデータをまとめると、淀川は80~600、千歳川は50~120  $\mu\text{g/L}$  程度である<sup>10)</sup>。最低値が汚染の進んでいる淀川の最低値より高いことや、最高値が千歳川最高値の2.5倍であることから、釜房ダム湖の AOC は比較的高い値であることがわかる。

茂庭浄水場は砂汙過を中心とする伝統的な処理システムを採用している。浄水プロセスは図-3の通りである。カビ臭が発生する時期に、沈砂池から着水混濁井の間の導水過程で活性炭粉末が投入されている。1年2ヵ月の調査期間中にカビ臭が原因で導水過程において活性炭粉末を投入した時期は2002年4月の1回のみであった。この際の浄水の AOC は33  $\mu\text{g/L}$  で測定期間中の最低値を示した。その後、浄水の AOC は50  $\mu\text{g/L}$  程度で安定していたが、2003年3月及び4月の調査ではそれぞれ192と325  $\mu\text{g/L}$  と非常に高い値を示した。特に4月の調査では原水よりも浄水の AOC 濃度が高かった。なお日本でこれまで報告されている浄水の AOC は100  $\mu\text{g/L}$  程度<sup>11)</sup> であり、アメリカでは200  $\mu\text{g/L}$  以上<sup>4)</sup> の値が報告された例がある。

図-4には釜房ダム湖の流域と浄水における AOC を構成する P17成分と NOX 成分の割合 (平均値) を示す。流域の AOC は P17成分が主体 (片側 t 検定、自由度 78、 $p < 0.01$ ) で、浄水

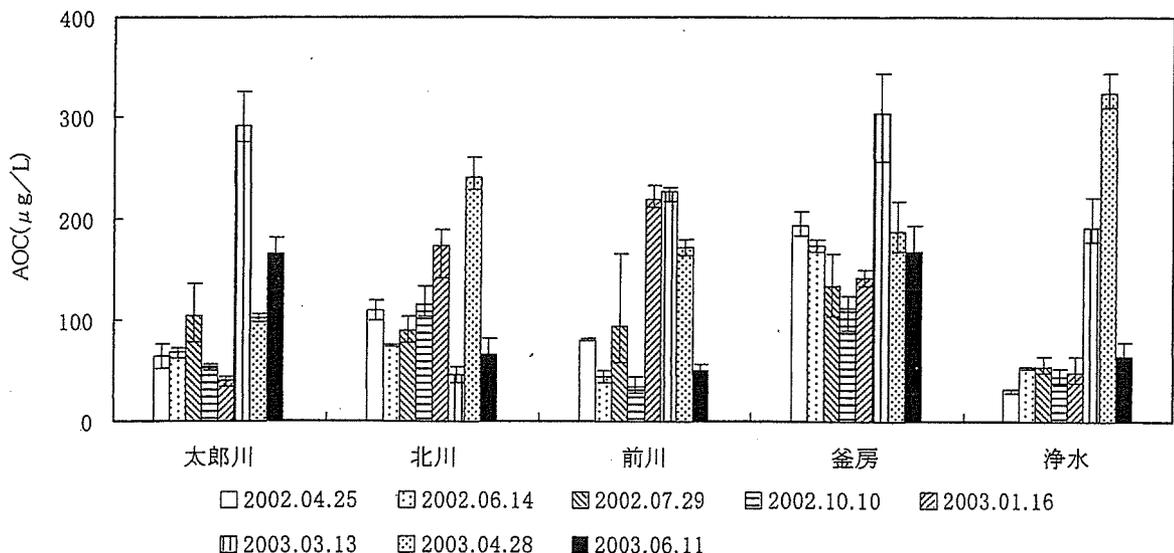


図-2 釜房ダム湖流域及び浄水における AOC

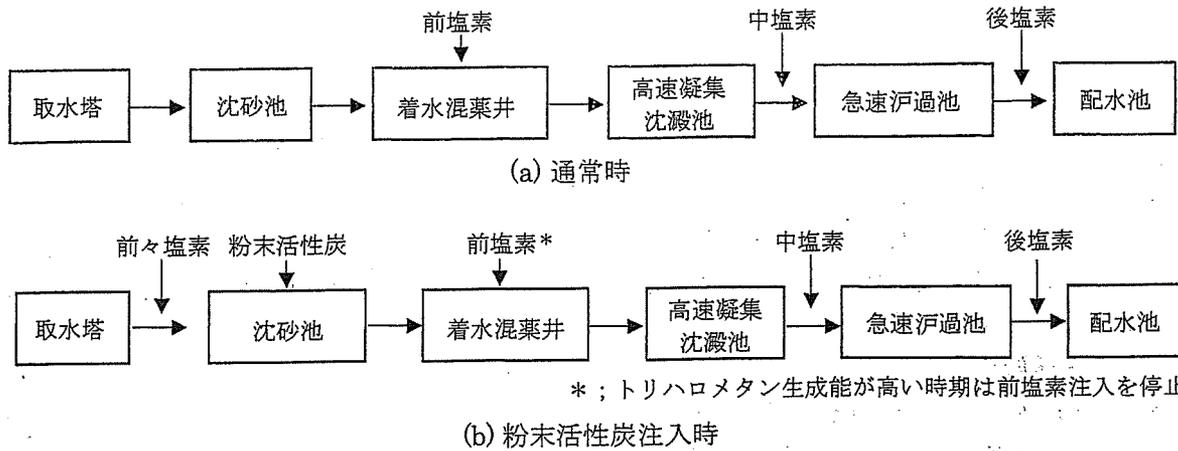


図-3 茂庭浄水場の浄水プロセス

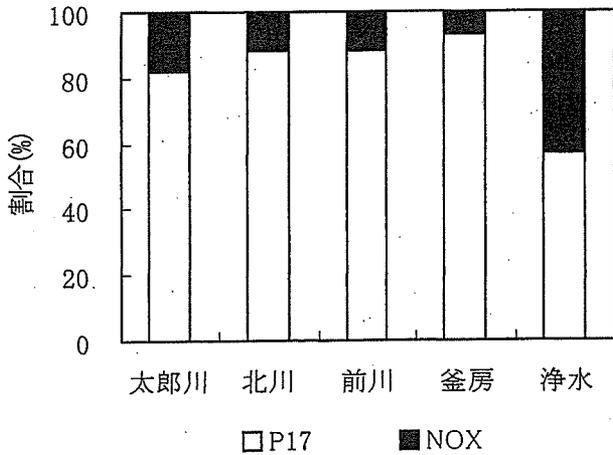


図-4 AOCを構成するP17とNOX成分の割合

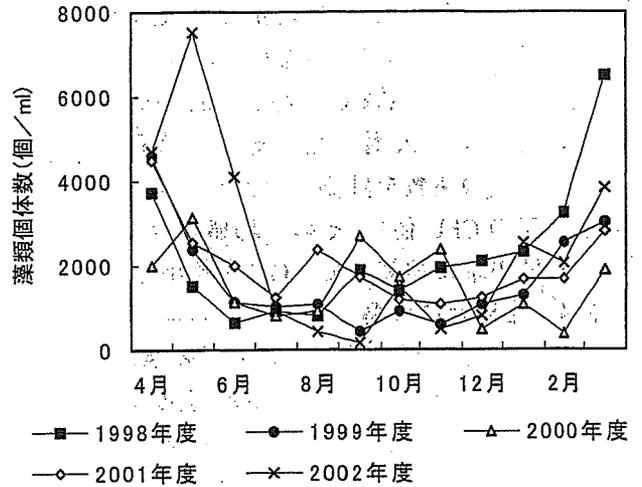


図-5 釜房ダム湖における藻類個体数の経月変化<sup>13)</sup>

においてはNOX成分の割合が増加した。浄水過程ではAOCが除去されるのみならず、塩素処理によりAOC中でもNOX成分が増加する場合があることが知られているが<sup>12)</sup>、このような影響がNOX成分比を増加させたものと考えられる。

流入河川のNOX成分の割合は釜房ダムより5~11%程度高い。年間の構成成分の変化をみると、流入河川のP17とNOX成分の構成比は20%の範囲で変動するのに対し、ダム湖の構成比の変動範囲はわずか5%で相対的に安定していた。

これらの結果はダム湖と河川のAOCの由来が異なる可能性を示している。図-2に示したように流入河川のAOC濃度は季節的な変化が明らかではないが、釜房ダムのAOCは春(3、4月)にピークの時期を迎え、春に高く、秋(10月)に低い季節的な傾向が明らかであった。湖内の各種の指標を調べた結果、図-5に示す湖内の藻類個体数

も同じ傾向を示していることが確認された<sup>13)</sup>。藻類の代謝産物がAOC濃度に影響を与えている可能性が大きいと考えられた。

AOCとTOCの相関を求めた結果、図-6に示す

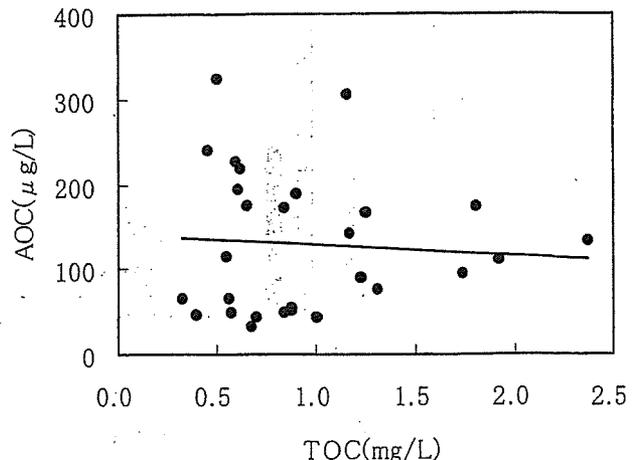


図-6 釜房ダム湖流域のAOCとTOCの相関関係

通りほとんど相関はなかった。また、図-7に示すように、流入河川とダム湖において AOC は春に増加するが、TOC は夏に高い傾向がみられた。これらはダム湖の水質管理において、TOC の制御は AOC の制御につながらないことを示唆する。また、宮川らの研究でも報告され<sup>11)</sup>、本研究でも確認されたように (データは示さないが)、AOC は他の有機物質関連の指標 (DOC、E260、クロロフィル a 等) と相関性が低いため、水質管理においては独立の指標として考える必要がある。

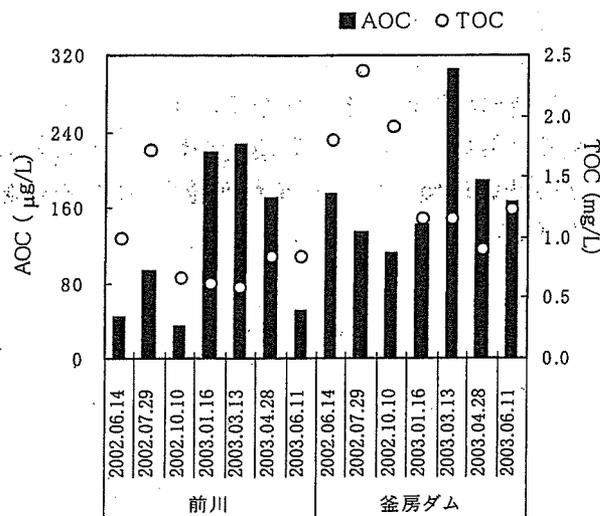


図-7 釜房ダム湖及び前川における AOC と TOC の経月変化

### 3. 藻類の代謝産物が AOC の増加に及ぼす影響

#### 3-1 実験の目的及び実験方法

釜房ダム湖の調査結果を踏まえて、藻類の代謝産物が AOC の増加をもたらすのではないかと考え、実験的検討を行った。本実験では釜房ダム湖に出現する代表的な藻類種である *Phormidium tenue* 及び既往の研究<sup>14)</sup> で代謝産物に関する情報が整理されている *Melosira granulata* を用いた。藍藻類の *P. tenue* は CT 培地<sup>15)</sup> と M-11 培地<sup>15)</sup>、珪藻類の *M. granulata* は Csi 培地<sup>15)</sup> で培養した。接種は植え継ぎ培養後約10日経過したものを用いた。培養は3Lのフラスコを用い、温度25℃、照度は白色蛍光灯により3,000lux、12時間間隔照射、単藻培養を行った。

本研究では藻類が増殖過程で生産する有機物質はすべて細胞外代謝有機物質として扱い、それらの有機物質の DOC 及び AOC を測定した。各成

長期における藻体濃度は検量線をもとに OD660 で求めた。測定はそれぞれ接種前の培地、対数増殖期、安定期、死滅期の培地に対して行った。

また、安定期の培養液に対して分子量分画を行った。分子量分画用の濾過器は攪拌子が付いている UHP-43K の ULTRAFILTER 用の限外濾過器 (ADVANTEC 社) を用いた。限外濾過膜は分画分子量1,000、5,000及び10,000を用い、0.3MPa の窒素ガスで押し出し、孔径の大きな濾紙で濾過された濾液を、順次、小さな濾紙で濾過を行った。

#### 3-2 結果及び考察

表-2と図-8に CT 培地と M-11 培地による *P. tenue* の培養結果、及び Csi 培地による *M. granulata* の培養結果を示す。この結果を参考にしながら、AOC 等の測定は対数増殖期の12日目及び25日目、安定期の39日目、死滅期の58日目に行った。

表-2 藻類の増殖過程

	誘導期 (日)	対数増殖期 (日)	安定期 (日)	死滅期 (日)
<i>P. tenue</i> (M-11 培地)	なし	1~29	29~50	50~
<i>P. tenue</i> (CT 培地)	なし	1~29	29~55	55~
<i>M. granulata</i> (Csi 培地)	1~12	13~29	29~46	46~

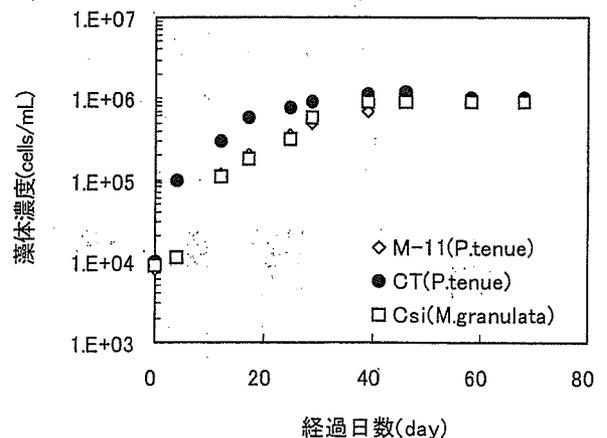


図-8 培養過程における藻体濃度の変化

図-9に M-11 培地による *P. tenue* の培養結果を示す。*P. tenue* を接種する前の M-11 培地の AOC は  $39 \mu\text{g/L}$  であった。有機物質濃度が低い M-11 培地 (DOC  $1.3 \text{mg/L}$ ) を用いた培養で、安定期の39日目の AOC は  $4,030 \mu\text{g/L}$  と高まり、初期値の

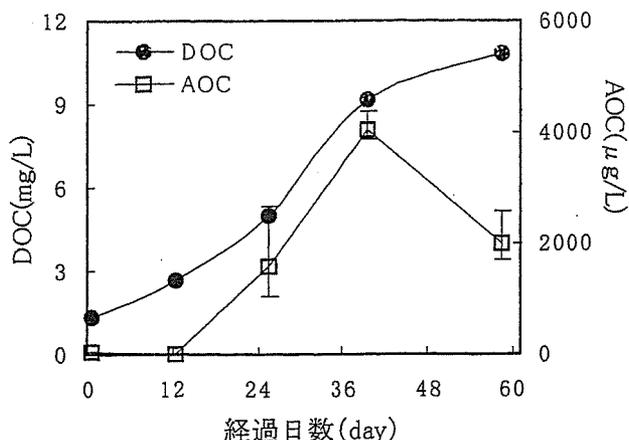


図-9 M-11培地による *Phormidium tenue* の培養における AOC と DOC の変化

100倍程度に増え、藻類の成長過程において培養液中に大量の AOC が放出されていることが確認された。その後、培養液中の AOC は減少し、死滅期の58日目には1,980 μg/L となった。培養において期間中 *P. tenue* の M-11培地による DOC は約 8 倍、9.5mg/L 増加した (図-9)。なお、AOC が減少した原因については、図-13に示した Csi 培地による *M. granulata* 培養後期での AOC 減少を含めて不明である。

図-10に示すように培養過程において培養液中の AOC は P17成分が主体で、約80~90%を占め、培養日数の増加につれてその割合が増加する傾向が見られた。培養液中の AOC を構成する P17と NOX 成分の割合は湖沼や河川など自然界中の AOC の構成成分と似て P17成分が主体であった。

図-11に CT 培地による *P. tenue* の培養結果を示

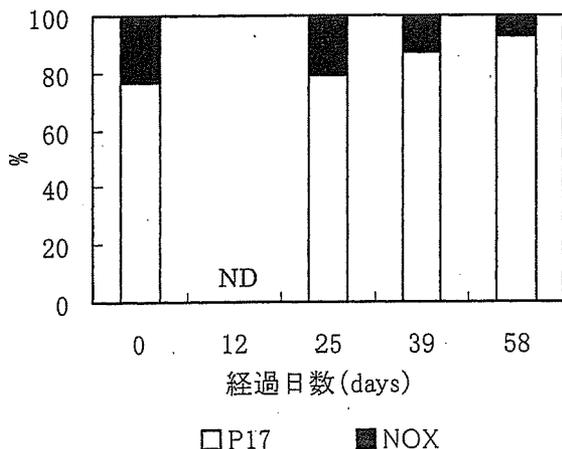


図-10 M-11培地による *Phormidium tenue* の培養における AOC の構成成分の変化 (ND: 検出なし)

す。有機物質濃度が高い CT 培地 (DOC151mg/L) を用いた培養で、AOC の変化は40~50 μg/L とほとんどなく、58日目に80 μg/L と増加した。また、培養過程において DOC の変化はほとんどなかった。しかし、図-12に示すように12日目には P17 成分の割合が減少し、NOX 成分の割合が増加する傾向が見られた。AOC が急増した58日目には、そのほとんどを NOX 成分が占めていた。藻類の細胞外代謝産物の分泌量及び組成が環境因子によって変動することはよく知られている<sup>10)</sup>。細胞外代謝産物を AOC を指標として評価した本実験結果においても、M-11培地と CT 培地による AOC 成分の代謝の状況は大きく異なる結果を得た。培地の組成から見て、有機物質濃度が影響し有機物質濃度の低い環境では、藻類が活発に AOC を代謝する可能性が考えられる。

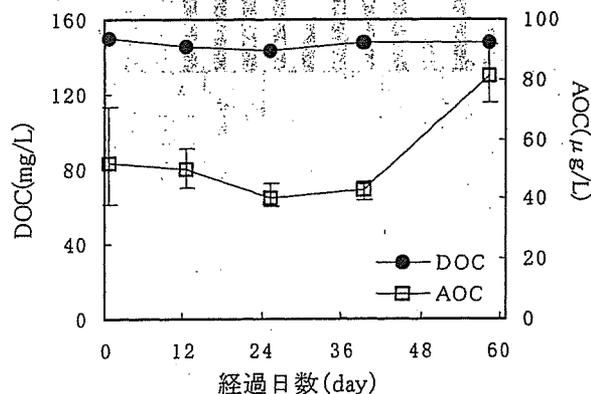


図-11 CT 培地による *Phormidium tenue* の培養における AOC と DOC の変化

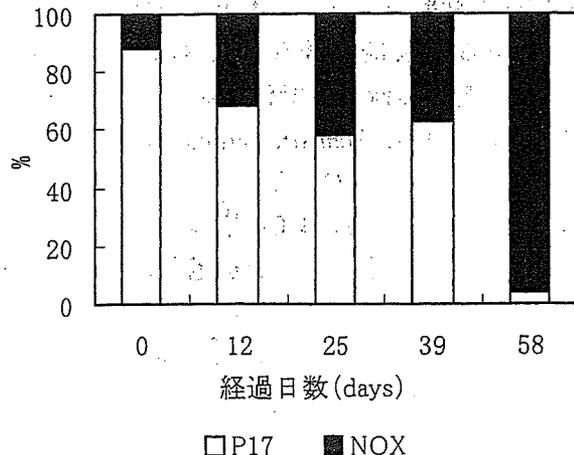


図-12 CT 培地による *Phormidium tenue* の培養における AOC の構成成分の変化

図-13に Csi 培地による *M. granulata* の培養結果を示す。Csi 培地 (DOC218mg/L) は有機物質濃度が高いにもかかわらず、AOC はわずか  $46 \mu\text{g/L}$  であった。安定期の39日目において培養液中の AOC は  $420 \mu\text{g/L}$  と高まり、初期値の10倍程度に増え、藻類の増殖過程において培養液中に AOC が放出されていることが確認された。増加した AOC の量は、M-11培地を用いた *P. tenue* のそれよりは少ない値であるが、高い DOC 濃度である Csi 培地においても、多量の AOC の放出があることが確かめられた。

*P. tenue* (M-11培地) と *M. granulata* において AOC 濃度が最も高かったのはともに安定期であった。*P. tenue* (M-11培地) では対数増殖期の初期から徐々に AOC が増加しつづけたのに対し、*M. granulata* の培養では対数増殖期に AOC の増加はほとんど見られなかった。また、図-14に示す通

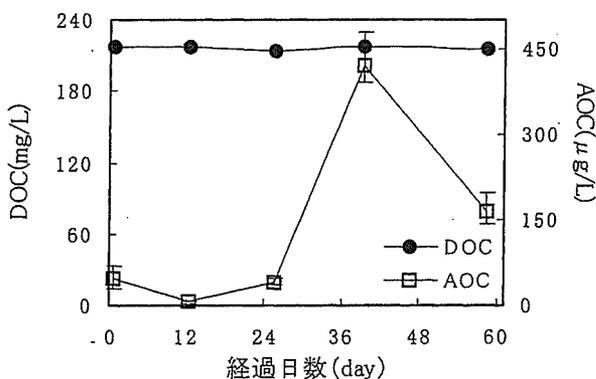


図-13 Csi 培地による *Melosira granulata* の培養における AOC と DOC の変化

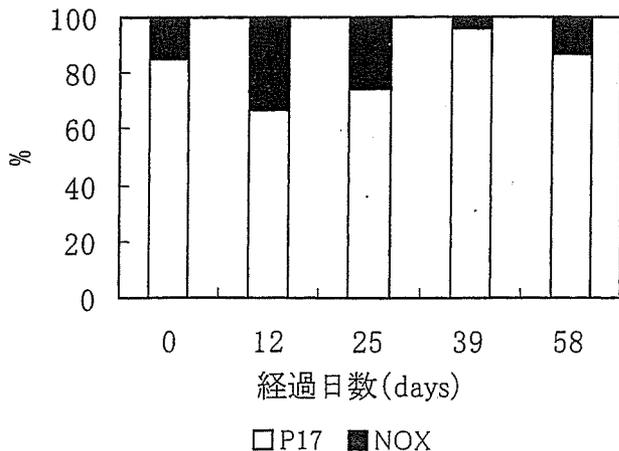


図-14 Csi 培地による *Melosira granulata* の培養における AOC の構成成分の変化

り AOC が急激に増加した安定期の39日目の P17 成分は96%、NOX 成分は4%で、P17成分が主成分であった。これは釜房ダム湖の AOC の構成とよく似ている。以上の結果をまとめると、藻類の増殖過程において放出される溶存細胞外有機物中に AOC が多量に含まれる場合があることが確認できた。そして、AOC の量及び質 (NOX と P17 成分) は、培地の組成、藻類の増殖の時期に影響され、さらに藻類種によっても異なることがわかった。

M-11培地による *P. tenue* の培養において39日目の AOC は  $4,030 \mu\text{g/L}$  まで増加した。この時の培養液に対して分子量分画を行い、各汙液に対して AOC の測定を行った (図-15)。分子量分画を行った結果、1,000以下の分子量の AOC 及び DOC が全 AOC、DOC の約62%以上を占めていることが確認できた。さらに、各分子量レベルでの AOC 成分は P17成分が主体であったが、これは藻類の EOM に多く含まれているアミノ酸やカルボン酸<sup>17, 18)</sup>などの成分によると考えられる。また、高分子領域の AOC は NOX 成分がほとんど存在しないことも確認された。

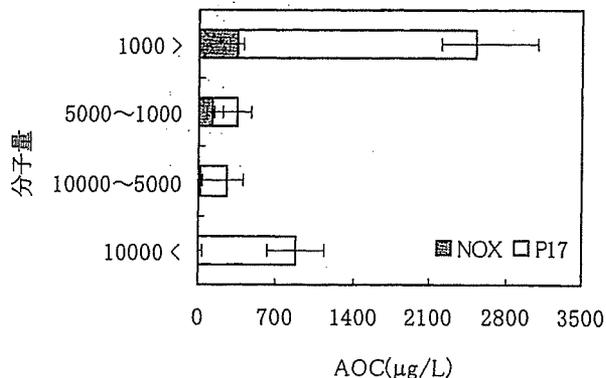


図-15 M-11培地による *Phormidium tenue* の培養 (安定期) における各分子量領域の AOC 濃度

#### 4. まとめ

本研究では、釜房ダム湖流域における AOC の動態調査及び藻類の代謝産物が AOC に及ぼす影響の実験的検討を行った。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- ① 釜房ダム湖の AOC は  $111 \sim 305 \mu\text{g/L}$  で、流入河川より高い傾向がみられた。また、釜房ダム湖の AOC は春 (3、4月) にピーク