

## 遊泳用プール水中の消毒副生成物等に関する調査結果（第1報）

富士栄 聡子，小西 浩之，五十嵐 剛，保坂 三継，中江 大

### **Occurrence of Disinfection By-product in Swimming Pool Water (I)**

Satoko FUJIE, Hiroyuki KONISHI, Tsuyoshi IGARASHI,  
Mitsugu HOSAKA and Dai NAKAE

## 遊泳用プール水中の消毒副生成物等に関する調査結果 (第1報)

富士栄 聡子\*, 小西 浩之\*, 五十嵐 剛\*, 保坂 三継\*, 中江 大\*\*

循環ろ過式の遊泳用プールで、塩素消毒に起因する消毒副生成物がプール水中に残留、蓄積されている可能性がある。これらの化学物質の動態を明らかにするために実態調査を行った。消毒副生成物で水道水質基準を超えた項目は、塩素酸、臭素酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリル及びクロロホルムであり、消毒剤ではイソシアヌル酸よりも次亜塩素酸ナトリウム、屋内よりも屋外のプールでこれらの濃度が高い傾向があった。塩素酸が高値であった施設の追加調査した結果、塩素剤の管理方法が高値の原因と推察された。

**キーワード：**プール水、消毒副生成物、消毒剤、屋外、塩素酸、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、トリハロメタン、過マンガン酸カリウム消費量、TOC

### はじめに

プール水は利用者から持ち込まれ、あるいは排出される有機物、アンモニアによって、また屋外プールではこれらに加えて雨水、ほこり、藻類等により常に汚染される環境にある。遊泳用プールの多くはこれらの汚染を取り除き、快適性と安全性を確保するために循環ろ過装置による浄化と、病原菌やウイルスによる水系感染症を防止するために、塩素剤による消毒を行っている。

プール水の消毒に使用される塩素剤には、次亜塩素酸塩（主として次亜塩素酸ナトリウム）、塩化ナトリウムを電気分解することにより生成する電解次亜塩素酸水（以下、電解次亜）、イソシアヌル酸塩、二酸化塩素がある。二酸化塩素以外はいずれも水中で次亜塩素酸を生じ、この殺菌効果によりプールの消毒が行われる。

水中で塩素剤が有機物と反応すると、副次的にトリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、臭素酸、塩素酸等の消毒副生成物が生成される<sup>1)</sup>。また塩素剤は、有機物とアンモニア<sup>2)</sup>、あるいはアミノ酸<sup>3)</sup>と反応して塩化シアンを生成する。これらの消毒副生成物は溶解性物質であり、プール水を循環使用するためのろ過装置では除去できないため、プール水中に残留、蓄積される可能性がある。

厚生労働省は水道水の水質基準について、消毒副生成物による健康影響を考慮し、平成15年に大幅な改正を行い消毒副生成物の基準値を設定した<sup>4)</sup>。一方、遊泳用プールについては平成13年7月、衛生基準を改正し、クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン及びブロモホルムの4種のトリハロメタンの合計量である総トリハロメタンについて概ね0.2 mg/L以下が望ましいとする暫定目標値を明示したが<sup>5)</sup>、プール水においては調査データも少なく、総トリハロメタンを含む消毒副生成物の実態は明らかではない。諸外国においても、プール水中のトリハロメタンにはイギリス 0.1 mg/L以下<sup>6)</sup>、ドイツ 0.02 mg/L以下<sup>7)</sup>などの基準値があるものの、他の消毒副生成物については

基準が定められていない。学校プールでは、文部科学省の学校衛生の基準<sup>8)</sup>に従い総トリハロメタン0.2 mg/L以下であることが望ましいとしているものの、東京都プール等取締条例施行規則<sup>9)</sup>では、営業用許可プールに対して現在のところ総トリハロメタンの規制を設けていない。

消毒副生成物以外の項目では、規制の厳しいドイツは鉄、アルミニウム等の基準値を設けているが<sup>7)</sup>、厚生労働省はろ過器が正常に機能しているかという意味合いが強い指標という理由で、基準に加えることを見合わせた<sup>10)</sup>。

そこでプール水中に残留、蓄積されている可能性があるこれらの化学物質のプール水中での動態を明らかにし、遊泳用プール水の安全確保に資するために、遊泳用プール水中の消毒副生成物及びその他の有害化学物質、さらにプール水の維持管理状態を把握するために参考となる基礎的項目について実態調査を行ったので報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査対象

東京都多摩地域の許可プール。

#### 2. 調査期間、調査地点及び調査数

調査期間及び調査数を表1に示した。

夏季は屋外を中心に、冬季は屋内について調査した。

1つの施設で複数のプールがある場合は、各プール1箇所ずつ採水した。

#### 3. 調査項目、分析方法及び定量下限値

検査項目、分析方法及び定量下限値を表2に示した。各項目の測定は厚生労働省が定める方法<sup>11)</sup>、もしくは上水試験法<sup>12)</sup>に準じて行った。

また採水時に、使用している消毒剤、添加剤その他のプール維持管理の情報を収集した(表3)。

\* 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

\*\* 東京都健康安全研究センター環境保健部 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

結果及び考察

表1. 調査期間及び調査数

	調査期間	調査数		
		場所	施設数	地点数
夏季	平成 21 年 7~8 月	屋内	12	25
		屋外	35	81
	小計		47	106
冬季	平成 21 年 12 月	屋内	3	5
	平成 22 年 2 月	屋内	11	19
	小計		14	24
合計		屋内	26	49
		屋外	35	81

表3. 維持管理の情報

ろ過器の種類	砂式/珪藻土式/カートリッジ式
プールの容量 (t)	
補給水量 (t/日)	
ろ過ポンプ稼働時間 (時間/日)	
ターン数 (ターン/日)	
消毒剤の種類	
オゾン, 紫外線 の使用の有無	
凝集剤使用の有無. 有の場合は名称	
pH 調整剤. 有の場合は名称	
その他の添加剤がある場合は名称	
直近の全換水の年月日	

1. 集計結果

使用している消毒剤及び屋内・屋外プールに分けて集計した (表4).

使用している消毒剤は, イソシアヌル酸塩 (以下, イソシアヌル酸) (14施設25地点), 次亜塩素酸塩 (以下, 次亜塩素酸) (38施設88地点), 電解次亜 (9施設17地点) であり, 二酸化塩素を使用している施設はなかった.

東京都条例で規定している項目<sup>9)</sup>では, 遊離残留塩素が 0.4 mg/L を下回る地点が3地点あった. pH, 濁度, 過マンガン酸カリウム消費量は全て基準値の範囲内であった.

酸化還元電位 (以下, ORP) は残留塩素濃度と合わせて消毒効果を知るうえで有効な指標であるとされている<sup>13)</sup>.

日本では基準がないが, プール水の規制が厳しいドイツの基準<sup>7)</sup> (pH 7.3以下では750以上, pH 7.3以上では770以上) と比較すると, いずれの地点でもこの基準から外れていた.

全有機炭素 (以下, TOC) は, 水道水質基準では有機物の指標として過マンガン酸カリウム消費量に代わるものとして採用されている. イソシアヌル酸を使用したプール (以下, イソシアヌル酸のプール) で3.0~30.4 (中央値 5.9) と, 次亜塩素酸を使用したプール (以下, 次亜塩素酸のプール) 及び電解次亜を使用したプール (以下, 電解次亜のプール) 0.5~7.2 (中央値 1.8及び2.5) に比べて高かった.

陰イオン及び陽イオンは, 次亜塩素酸又は電解次亜のプ

表2. 測定項目, 検査方法及び定量下限値

測定項目	検査方法	定量下限値	項目	検査方法	定量下限値	項目	検査方法	定量下限値	
残留塩素	遊離残留塩素	比色法	0.02mg/L	塩素酸	IC	0.06mg/L	1,1-ジクロロエチレン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	結合残留塩素	比色法	0.02mg/L	亜塩素酸	IC	0.001mg/L	ジクロロメタン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
pH値	ガラス電極法			臭素酸	IC-PC	0.001mg/L	トランス-1,2-ジクロロエチレン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	透過散乱法	0.1度		塩化シアン	IC-PC	0.001mg/L	シス-1,2-ジクロロエチレン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
過マンガン酸カリウム消費量	滴定法	0.3mg/L	クロロ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	クロホルム	HS-GC-MS	0.0002mg/L	
酸化還元電位(ORP)		1mV	プロモ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	1,1,1-トリクロロエタン	HS-GC-MS	0.0002mg/L	
色度	比色法	1度	ジクロロ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	四塩化炭素	HS-GC-MS	0.0002mg/L	
全有機炭素(TOC)	全有機炭素計法	0.3mg/L	ハロトリクロロ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	ベンゼン	HS-GC-MS	0.0002mg/L	
陰イオン	フッ素	IC	0.08mg/L	プロモクロロ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	1,2-ジクロロエタン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	塩化物イオン	IC	1mg/L	ジプロモ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	トリクロロエチレン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	硝酸態窒素	IC	0.005mg/L	プロモジクロロ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	1,2-ジクロロプロパン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	臭化物イオン	IC	0.1mg/L	ジプロモクロロ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	プロモジクロロメタン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	亜硝酸態窒素	IC	0.1mg/L	トリプロモ酢酸	SE-GC-MS	0.005mg/L	シス-1,3-ジクロロプロパン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	硫酸イオン	IC	1mg/L	ハロトリクロロアセトニトリル	SE-GC-MS	0.002mg/L	トルエン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
陽イオン	ナトリウム	IC	1mg/L	クロロアセトニトリル	SE-GC-MS	0.002mg/L	トランス-1,3-ジクロロプロパン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	アンモニウム	IC	0.5mg/L	アセトニトリル	SE-GC-MS	0.002mg/L	1,1,2-トリクロロエタン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	マグネシウム	IC	1mg/L	ジクロロアセトニトリル	SE-GC-MS	0.002mg/L	テトラクロロエチレン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	カルシウム	IC	1mg/L	プロモアセトニトリル	SE-GC-MS	0.002mg/L	ジプロモクロロメタン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	アルミニウム	ICP-MS	0.02mg/L	リプロモクロロアセトニトリル	SE-GC-MS	0.002mg/L	m,p-キシレン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
金属	マンガン	ICP-MS	0.005mg/L	ルジプロモアセトニトリル	SE-GC-MS	0.002mg/L	o-キシレン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	鉄	ICP-MS	0.03mg/L				プロモホルム	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	銅	ICP-MS	0.1mg/L				1,4-ジクロロベンゼン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	亜鉛	ICP-MS	0.1mg/L				総トリクロロメタン	HS-GC-MS	0.0002mg/L
	鉛	ICP-MS	0.001mg/L						

IC: イオンクロマトグラフ法

ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析法

IC-PC: イオンクロマトグラフ・ポストカラム法

SE-GC-MS: 溶媒抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法

HS-GC-MS: ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法

表4. 調査結果 (消毒剤の違い)

	イソシアヌル酸塩				電解次亜塩素酸				次亜塩素酸塩				単位			
	水道水質基準値等 <sup>1)</sup>		屋内(n=1)		屋外(n=1), 屋内(n=16)		屋外(n=56)		屋内(n=32)		検出率	検出率		中央値	中央値	
	検出率	最小値	最大値	中央値	検出率	最小値	最大値	中央値	検出率	最小値						最大値
残留離残留塩素 (現場)	100%	0.3	2.0以上	1.0	100%	0.5	2.0	1.0	100%	0.2	2.5以上	1.0	100%	0.4	2.0	0.9
塩結合残留塩素 <sup>2)</sup>	88%	N.D.	0.22	0.06	100%	0.10	0.95	0.27	84%	N.D.	0.16	0.05	100%	0.04	0.71	0.19
pH値	5.8~8.6	7.0	7.6	7.4	100%	7.1	8.2	7.6	100%	7.0	8.4	7.6	100%	6.8	7.8	7.5
濁度(0.1)	2以下	N.D.	0.6	N.D.	12%	N.D.	0.2	N.D.	5%	N.D.	0.8	N.D.	22%	N.D.	0.6	N.D.
過マンガン酸カリウム消費量	12以下	1.0	6.3	2.2	100%	1.3	9.5	3.2	80%	N.D.	5.4	0.3	100%	0.6	7.6	1.9
ORP	100%	200	494	334	100%	334	525	460	100%	241	581	430	100%	347	590	461
色度	5以下	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	7%	N.D.	2	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
TOC	3以下	3.0	30.4	5.9	100%	1.2	7.2	2.5	100%	0.5	5.3	1.8	100%	0.5	6.6	1.8
F <sup>-</sup>	0.8以下	N.D.	0.12	N.D.	71%	N.D.	1.15	0.12	57%	N.D.	0.19	0.08	59%	N.D.	0.23	0.08
陰イオン	200以下	11	49	18	100%	30	996	185	100%	18	442	92	100%	7	250	44
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10以下 <sup>3)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
Br <sup>-</sup>	0%	N.D.	N.D.	N.D.	35%	N.D.	6.1	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	53%	N.D.	21.1	0.2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10以下 <sup>3)</sup>	0.7	2.9	1.5	100%	0.6	3.3	1.6	100%	0.10	4.2	1.0	91%	N.D.	3.7	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100%	8	32	25	100%	8	41	28	100%	11	69	25	100%	6	98	19
Na <sup>+</sup>	200以下	5	35	15	100%	28	654	121	100%	14	362	78	100%	7	178	38
NH <sub>3</sub>	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
Mg <sup>2+</sup>	100%	1	7	4	100%	2	12	5	96%	N.D.	11	4	100%	1	9	4
Ca <sup>2+</sup>	100%	16	29	22	100%	16	27	20	100%	16.0	52	20	100%	12	28	20
Al <sup>3+</sup>	0.2以下	N.D.	0.07	N.D.	59%	N.D.	0.51	0.11	34%	N.D.	0.13	N.D.	53%	N.D.	0.55	0.03
Mn <sup>2+</sup>	0.05以下	N.D.	N.D.	N.D.	6%	N.D.	0.006	N.D.	7%	N.D.	0.008	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
Fe <sup>2+</sup>	0.3以下	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
Cu <sup>2+</sup>	1.0以下	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
Zn <sup>2+</sup>	1.0以下	N.D.	0.2	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
Pb <sup>2+</sup>	0.01以下	N.D.	0.001	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	2%	N.D.	0.001	N.D.	13%	N.D.	0.001	N.D.
塩素酸	0.6以下	N.D.	0.98	0.20	100%	0.23	20.72	2.43	100%	0.06	103.11	15.61	100%	0.24	33.45	3.96
亜塩素酸	0.6以下	N.D.	0.00	N.D.	18%	N.D.	0.002	N.D.	4%	N.D.	0.001	N.D.	41%	N.D.	0.037	N.D.
臭素酸	0.01以下	N.D.	0.013	0.001	100%	0.002	0.178	0.057	98%	N.D.	0.499	0.067	97%	N.D.	0.300	0.021
塩化シアン	0.01以下	N.D.	0.004	0.002	35%	N.D.	0.002	N.D.	14%	N.D.	0.002	N.D.	16%	N.D.	0.002	N.D.
クロロ酢酸	0.02以下	N.D.	0.018	N.D.	53%	N.D.	0.058	0.006	79%	N.D.	0.095	0.015	50%	N.D.	0.062	N.D.
ブロモ酢酸	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
ジクロロ酢酸	0.04以下	N.D.	0.061	0.008	94%	N.D.	0.422	0.038	98%	N.D.	0.635	0.061	81%	N.D.	0.390	0.026
トリクロロ酢酸	0.2以下	0.012	0.199	0.035	100%	0.015	0.312	0.106	100%	0.007	0.422	0.090	94%	N.D.	0.539	0.063
アトロメチル酢酸	20%	N.D.	0.009	N.D.	12%	N.D.	0.007	N.D.	45%	N.D.	0.014	N.D.	9%	N.D.	0.022	N.D.
ジブトロメチル酢酸	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	2%	N.D.	0.006	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
アトロモジクロロ酢酸	8%	N.D.	0.006	N.D.	18%	N.D.	0.007	N.D.	18%	N.D.	0.020	N.D.	9%	N.D.	0.032	N.D.
ジブトロモジクロロ酢酸	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.
トリブトロモ酢酸	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.

水道水質基準値等 <sup>1)</sup>	イソシアヌル酸塩				電解次亜塩素酸				次亜塩素酸塩				単位
	屋外(n=24)		屋内(n=1)		屋外(n=1)		屋内(n=16)		屋外(n=56)		屋内(n=32)		
	検出率	最小値	最大値	中央値	検出率	最小値	最大値	中央値	検出率	最小値	最大値	中央値	
ハ トロクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
クロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
ア 抱水クロアセトニトリル	100%	0.031	<u>0.247</u>	<u>0.078</u>	100%	0.017	<u>0.125</u>	<u>0.052</u>	93%	N.D.	<u>0.189</u>	<u>0.233</u>	mg/L
ト ジンクロアセトニトリル	84%	N.D.	<u>0.011</u>	0.005	82%	N.D.	<u>0.024</u>	0.004	79%	N.D.	<u>0.015</u>	<u>0.023</u>	mg/L
ニ アノクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
トリ アノクロアセトニトリル	4%	N.D.	0.002	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	5%	N.D.	0.003	N.D.	mg/L
ル ジンアノアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
1,1-ジクロアセトニトリル	8%	N.D.	0.007	N.D.	6%	N.D.	0.0008	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
ジクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	12%	N.D.	0.0016	N.D.	2%	N.D.	0.0003	N.D.	mg/L
トランス-1,2-ジクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	2%	N.D.	0.0004	N.D.	mg/L
シス-1,2-ジクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	2%	N.D.	0.0002	N.D.	mg/L
クロアセトニトリル	100%	0.007	0.0486	0.0333	94%	N.D.	<u>0.1371</u>	0.0360	100%	0.0036	<u>0.1933</u>	0.0374	mg/L
1,1-1-トリクロアセトニトリル	4%	N.D.	0.0004	N.D.	12%	N.D.	0.0004	N.D.	5%	N.D.	0.0004	N.D.	mg/L
四塩化炭素	0.002以下	N.D.	0.0004	N.D.	6%	N.D.	0.0004	N.D.	5%	N.D.	0.0004	N.D.	mg/L
ベンゼン	0.01以下	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
1,2-ジクロアセトニトリル	0.004以下	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
トリクロアセトニトリル	0.03以下	N.D.	0.0004	N.D.	6%	N.D.	0.0019	N.D.	2%	N.D.	0.0003	N.D.	mg/L
V 1,2-ジクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
O アノクロアセトニトリル	0.03以下	0.0003	0.0115	0.0030	94%	N.D.	0.0115	0.0025	98%	N.D.	0.0074	0.0031	mg/L
C シス-1,3-ジクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
トルエン	0.2以下	N.D.	0.0004	N.D.	6%	N.D.	0.0005	N.D.	7%	N.D.	0.0006	N.D.	mg/L
トランス-1,3-ジクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
1,1,2-トリクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
トリクロアセトニトリル	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
ジクロアセトニトリル	0.1以下	N.D.	0.0062	0.0005	82%	N.D.	0.0025	0.0008	2%	N.D.	0.0002	N.D.	mg/L
ジクロアセトニトリル	0.4以下 <sup>5)</sup>	N.D.	0.0003	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	71%	N.D.	0.0038	0.0007	mg/L
m-p-キシレン	0.4以下 <sup>5)</sup>	N.D.	0.0004	N.D.	6%	N.D.	0.0002	N.D.	0%	N.D.	N.D.	N.D.	mg/L
o-キシレン	0.4以下 <sup>5)</sup>	N.D.	0.0004	N.D.	35%	N.D.	0.0007	N.D.	25%	N.D.	0.0008	N.D.	mg/L
アノクロアセトニトリル	0.09以下	N.D.	0.0010	N.D.	35%	N.D.	0.0006	N.D.	7%	N.D.	0.0004	N.D.	mg/L
1,4-ジクロアセトニトリル	0.2以下 <sup>6)</sup>	N.D.	0.0012	N.D.	100%	N.D.	0.0046	0.1518	100%	0.0083	0.1952	0.0407	mg/L
総トリクロアセトニトリル	0.2以下 <sup>6)</sup>	0.0093	0.0511	0.0382	100%	0.0046	0.1518	0.0375	100%	0.0083	0.1952	0.0407	mg/L

二重線太字イタリックは水質基準値等の50倍以上、下線太字イタリックは水質基準値等の10倍以上、下線は水質基準値等以上。

1) 水道水質基準値、管理目標値、暫定基準値等。 2) センターでの測定値。 3) 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の基準値

4) シス-1,2-ジクロアセトニトリル及びトランス-1,2-ジクロアセトニトリルの基準値。 5) キシレンの目標値。 6) 厚生労働省の遊泳用プールの水質暫定目標値

ールで塩化物イオン及びナトリウムイオンが高かった。次亜塩素酸には不純物として塩化ナトリウムが含まれており<sup>14)</sup>、電解次亜では原料として塩化ナトリウムを使用する。

塩化物イオン、ナトリウムイオンが高かった原因は、これら不純物、原料由来の塩化ナトリウムであると考えられた。

金属では、アルミニウムが23地点で水道水質基準値0.2 mg/Lを超えていた。ドイツでは鉄(0.02 mg/L以下)及びアルミニウム(0.05 mg/L以下)に基準が設けられている<sup>7)</sup>。ドイツの基準を参考にすると鉄は0.02 mg/Lを超える地点はなかったが、アルミニウムは0.05 mg/Lを超える地点が29地点あった(水道水質基準0.2 mg/Lを超えた23地点を含む)。アルミニウムの高かったプールは、29地点のうち22地点(不明2地点を除く)が凝集剤を使用していたとの回答であった。このため、凝集剤のポリ塩化アルミニウムが由来であると考えられた。

消毒副生成物では、塩素酸及び臭素酸、ハロ酢酸類のクロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸、ハロアセトニトリル類の抱水クロラール及びジクロロアセトニトリル、トリハロメタン類のクロロホルムで最大値が水道水質基準を超えていた。特に塩素酸の濃度は高く、水道水質基準値の150倍を超える103 mg/Lを示した地点があった。

消毒剤の違いによる消毒副生成物の検出率の差は小さかったが、検出濃度の中央値では、次亜塩素酸のプールでイソシアヌル酸のプールよりも高い傾向があった。次亜塩素酸のプールを屋内・屋外で比較すると、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸は屋外で高かったが、抱水クロラールは屋内プールで高かった。

総トリハロメタンは全ての地点で検出されたが、厚生労働省の遊泳用プールの水質暫定目標値(0.2 mg/L)を超える地点はなかった。総トリハロメタンの内訳はクロロホルムが最も多く、次いでブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタン、ブromoホルムの順であった。いずれも消毒剤による濃度差は少なかったが、次亜塩素酸のプールでは屋外が屋内より高かった。

塩化シアンは37地点で検出されたが、全て水道水質基準値以下であった。塩化シアンは沸点13.8℃で、次亜塩素酸の存在下で速やかに分解する。例えば残留塩素濃度が0.5 mg/Lの場合には、半減期が1時間程度である<sup>3)</sup>。プール水は採水後冷蔵し速やかに測定しているが、搬入まで最低でも2時間以上かかる。このため、プール水中で塩化シアンが生成されたとしても、揮発、分解した可能性がある。しかし含まれていたとしてもプール水では速やかに分解するため、水道水質基準値と比較して問題となる濃度ではないと考えられた。

## 2. 過マンガン酸カリウム消費量とTOC

過マンガン酸カリウム消費量は、測定に特別な分析装置が不要であり現場検査が行えるという利点がある反面、精度良く測定するには熟練を要するという欠点がある。これに対しTOCは全有機炭素量測定装置が必要であるものの、

測定者の技量による誤差がなく、多数の検体を精度、感度良く測定できる利点がある。水道水質基準では、水道原水及び水道水等における過マンガン酸カリウム消費量とTOCの相関性の検討を行い<sup>15)</sup>、平成15年より過マンガン酸カリウム消費量に代わりTOCを基準項目とした<sup>4)</sup>。プール水についても過マンガン酸カリウム消費量に代えてTOCを用いることが可能かどうか検討した。

図1に消毒剤の違いによる過マンガン酸カリウム消費量とTOCの相関関係を示した。

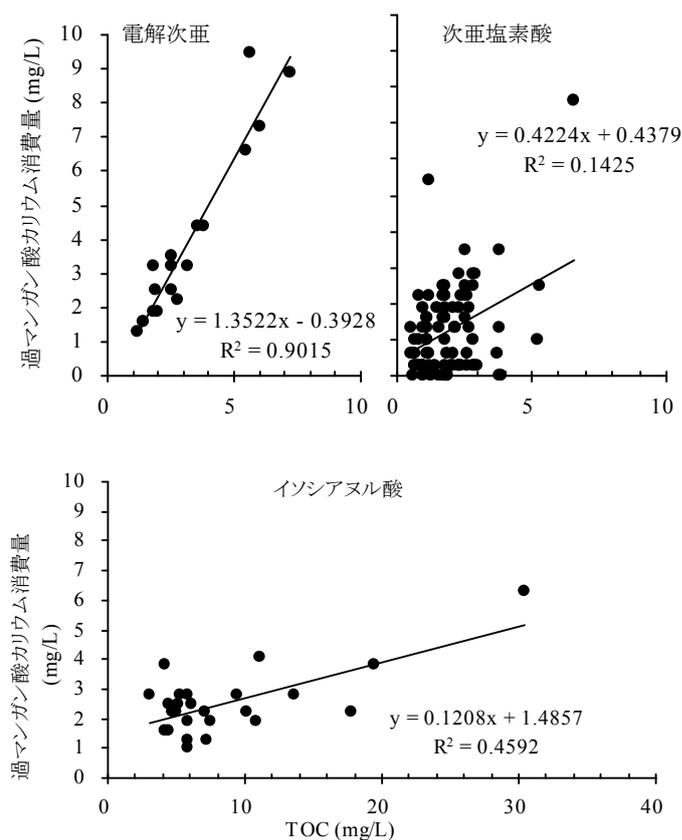


図1. 過マンガン酸カリウム消費量とTOCの関係

電解次亜のプールで過マンガン酸カリウム消費量とTOCは相関係数0.9015と高い相関を示したが、次亜塩素酸のプールではほとんど相関はみられなかった。イソシアヌル酸のプールでは、電解次亜及び次亜塩素酸のプールに比べて過マンガン酸カリウム消費量に対するTOCが高値となる傾向を示した。

イソシアヌル酸( $C_3H_3N_3O_3$ )は有機化合物であり、イソシアヌル酸の濃度とTOCの濃度には高い相関がある<sup>16)</sup>。このためイソシアヌル酸を使用しているプールでTOCが高かった原因は、有機物等の汚れに加え、イソシアヌル酸由来の炭素を同時に測定したことによるものであると考えられた。

消毒剤として次亜塩素酸のみを使用する水道水とは異なり、イソシアヌル酸を消毒剤としている遊泳用プールも多いことから、有機物の指標として過マンガン酸カリウム消

費量をTOCに変更するのは難しいと考えられた。

### 3. 塩素酸及び臭素酸

図2に消毒剤ごと及び屋内、屋外ごとの塩素酸の濃度分布を示した。プール水中の塩素酸濃度を消毒剤別に比較すると、おおむねイソシアヌル酸のプールが約 0.1~1 mg/L、電解次亜約 1~10 mg/L、次亜塩素酸約 1~100 mg/L であり、次亜塩素酸のプールで高く、イソシアヌル酸のプールで低かった。遊泳中に誤飲によって摂取するプール水は、最も多い場合でも約 50 mL 程度であると考えられる<sup>17)</sup>。塩素酸の耐容一日摂取量を 30 µg/kg/日<sup>18)</sup>、標準体重 50 kg のヒトが一回の水泳で 0.05 L のプール水を飲むと仮定すると、 $30 \mu\text{g/kg/日} \times 50 \text{ kg} \div 0.05 \text{ L} = 30 \text{ mg/L}$  となり、水道水質基準値 0.6 mg/L の 50 倍の濃度の塩素酸を含むプール水の誤飲によって塩素酸の耐容一日摂取量に達することになる。図2では水道水質基準値、基準値の 10 倍及び基準値の 50 倍に相当する濃度を破線で示した。水道水質基準値と比較すると、イソシアヌル酸のプールでは約 90% が基準値以下であったが、電解次亜のプールは基準値~基準値の 10 倍が約 70%、基準値の 10~50 倍が約 20%、次亜塩素酸のプールでは基準値~基準値の 10 倍が約 20%、基準値の 10~50 倍が約 45%、基準値の 50 倍以上が約 20% であった。次亜塩素酸のプールを屋内・屋外でみると、屋内の多くが基準値~基準値の 50 倍以内であったのに対し、屋外では約 25% (6 施設 15 地点) が基準値の 50 倍以上と、屋内に比べ屋外で塩素酸の濃度が高かった。

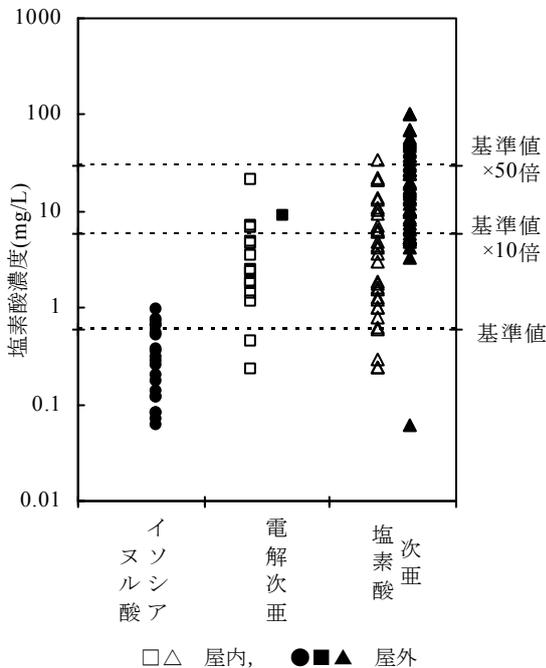


図2. 消毒剤別, 屋内屋外別の塩素酸の濃度分布

図3に消毒剤ごと及び屋内、屋外ごとの臭素酸の濃度分布を示した。プール水中の臭素酸濃度を消毒剤別に比較すると、おおむねイソシアヌル酸のプールが約 0.01 mg/L 以下、電解次亜約 0.1 mg/L 以下、次亜塩素酸約 1 mg/L

以下であり、イソシアヌル酸のプールで低く、次亜塩素酸のプールで高かった。臭素酸の実質安全量を 0.357 µg/kg/日<sup>19)</sup>、標準体重 50 kg、一回の水泳で 0.05 L のプール水を飲むと仮定すると 0.357 mg/L となり、水道水質基準値 0.01 mg/L の約 35 倍の濃度の臭素酸を含むプール水の誤飲によって臭素酸の実質安全量に達することになる。図3では水道水質基準値、基準値の 10 倍及び基準値の 35 倍に相当する濃度を破線で示した。塩素酸の場合と同様に、次亜塩素酸のプールで高くイソシアヌル酸のプールで低く、屋外が屋内より高い傾向がみられた。基準値の 35 倍を超えていた 1 施設 2 地点は、塩素酸も基準値の 50 倍を超えていた。次亜塩素酸ナトリウムは不安定な化合物であり、次亜塩素酸ナトリウムの酸化物として塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸ナトリウム、製造時の不純物として臭素酸を含む<sup>14)</sup>。このため、プール水の塩素酸及び臭素酸の供給源は、消毒に用いる次亜塩素酸ナトリウムであると考えられた。

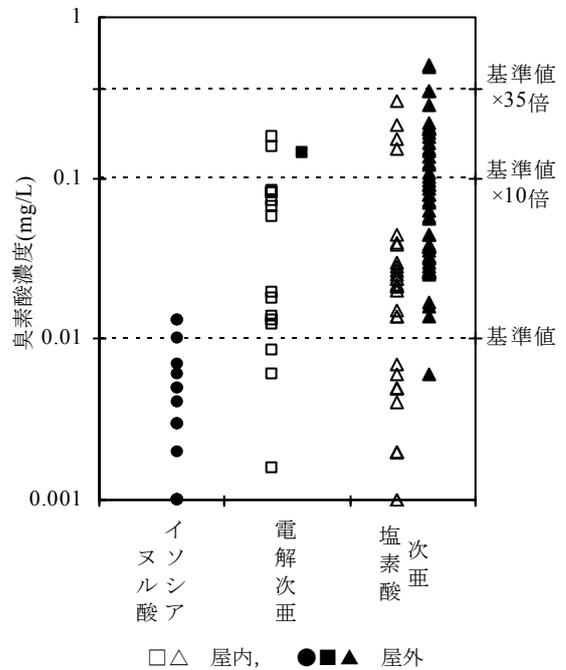


図3. 消毒剤別, 屋内屋外別の臭素酸の濃度分布

1回の水泳で塩素酸の耐容一日摂取量、または臭素酸の実質安全量に達する量をプール水から摂取することは望ましくないと考え、塩素酸又は臭素酸の濃度が高値であった原因を探るために、塩素酸の水道水質基準値の 50 倍を超えた屋外 5 施設 (臭素酸の水道水質基準値の 35 倍を超えた 1 施設を含む) について、次亜塩素酸の管理状況等の追加調査を行った (表 5)。

次亜塩素酸ナトリウムは時間とともに分解し、有効塩素濃度が低下するとともに、塩素酸が増加する<sup>14)</sup>。有効塩素濃度が低下した次亜塩素酸を用いて一定の残留塩素濃度を得るためには、より多くの次亜塩素酸を使用する必要があり、これによってプール水中に注入される塩素酸、臭素酸量が増加する。また直射日光のあたる屋外プールでは、残留塩素が紫外線で分解することにより次亜塩素酸の注入量

が増え、塩素酸及び臭素酸が高くなったとも考えられた。分解を抑制するには、貯蔵期間、保管温度、遮光等の管理が必要である<sup>14)</sup>。ところが、夏場に短期間しか営業しない屋外プールでは、前年度の在庫の使用が2施設、屋外設置で温度管理なしが3施設、遮光なしが3施設など、次亜塩素酸の分解防止に関する注意が払われていないことがうかがえ、次亜塩素酸の管理上の問題点が塩素酸濃度が高値になった原因の一つとして考えられた。

表5. 追加調査の内容

調査時に使用していた塩素剤
種類, 商品名, 受入単位, 受入年月, 製造年月, 有効年月
塩素剤保管状況
保管容器の種類, 保管庫内遮光状況, 保管庫内温度管理
前年度の在庫
使用状況, 在庫量, 在庫の処理方法, 在庫の管理状況

今回、遊泳用プール水中の消毒副生成物等有害化学物質に関する調査を行い、消毒剤及び屋内・屋外プール別に分けて集計し第1報とした。今後、プール別(遊泳専用プール、幼児プール、流水プール、ジャクジー)など更に詳細な解析を行う予定である。プール水は水道水と異なり継続して飲用しないため、1回の水泳で耐容一日摂取量又は実質安全量を超える塩素酸又は臭素酸をプール水から摂取しても直ちに問題となるとは考えられないが、このような状況は好ましくない。塩素酸又は臭素酸濃度が高かった施設については今後経時的に追跡調査を行い、塩素剤の管理の状況と塩素消毒によりプール水中に増加する塩素酸及び臭素酸との関連性について調べ、低減化に向けた対策を検討していく予定である。

### ま と め

1. 遊泳用プール水中の消毒副生成物、及びプール水の維持管理の参考となる基礎的項目の実態調査を行った。
2. 消毒副生成物で最大値が水道水質基準を超えた項目は、塩素酸、臭素酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラル、ジクロロアセトニトリル及びクロロホルムであった。特に塩素酸では103 mg/Lと水道水質基準値の150倍を超える地点があった。
3. 過マンガン酸カリウム消費量とTOCとの相関関係では、消毒剤としてイソシアヌル酸を使用している場合、イソシアヌル酸には炭素原子が含まれているため、過マンガン酸カリウム消費量に比べTOCが高値を示した。プール水においては次亜塩素酸のみを使用する水道水とは異なり、消毒剤としてイソシアヌル酸も用いるため、有機物の基準として過マンガン酸カリウム消費量をTOCに変更するのは難しいと考えられた。
4. 塩素酸及び臭素酸は、次亜塩素酸のプールで高く、イソシアヌル酸のプールで低かった。また、屋外が屋内より高かった。

5. プール水中の塩素酸及び臭素酸は、次亜塩素酸の分解とともに増加する不純物と考えられた。塩素酸濃度が高値となった屋外施設の次亜塩素酸の管理状況を調査した結果、次亜塩素酸の分解に対して管理上の注意が払われていないことが判明した。

本調査は東京都西多摩保健所、南多摩保健所、町田保健所、多摩立川保健所、多摩府中保健所、多摩小平保健所及び健康安全部環境衛生課指導係と協力して実施した。

### 文 献

- 1) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 38-43, 2008.
- 2) 吉川循江, 田中礼子, 荒井桂子, 他: 横浜衛研年報, 44, 123-127, 2005.
- 3) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 65-85, 2008.
- 4) 水質基準に関する省令, 厚生労働省令第101号, 平成15年5月30日.
- 5) 厚生労働省健康局長通知第744号, 遊泳用プールの衛生基準について, 平成13年7月.
- 6) Swimming pool water. Treatment and Quality standards.: Pool water Treatment advisory group., British, 1999.
- 7) Standard DIN 19643-1, Aufbereitung von Schwimmbad- und Badebeckenwasser - Teil 1: Allgemeine Anforderungen, Beuth Verlag, Berlin, 1997.
- 8) 文部科学省スポーツ・青少年局長: 21文科ス第6013号, 学校環境衛生基準の施行について, 2009.
- 9) 東京都 プール等取締条例施行規則, 平成19年9月27日.
- 10) 厚生労働省 第3回プール衛生基準検討会 議事録要旨, 平成13年3月6日.
- 11) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法, 厚生労働省令第261号, 平成15年7月22日.
- 12) 上水試験方法: 日本水道協会, 2001年版.
- 13) 水泳プール総合ハンドブック, 日本プールアムニティ施設, 38, 2009.
- 14) 水道水用次亜塩素酸ナトリウムの取扱い等の手引(Q&A), 日本水道協会, 2008.
- 15) 第7回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会: 有機物の指標について (TOCの基準値案について), 平成15年2月17日.
- 16) 石井雅夫, 門松久美子: 横須賀市健康安全科学センター年報, 9, 64-66, 2006.
- 17) A. P. Dufour et al.: J. Water and Health, 04.4, 425-430, 2006.
- 18) 内閣府食品安全委員 食品健康影響評価の結果として, 平成19年3月15日通知.
- 19) A. B. DeAngelo et al.: Toxicologic pathology, 26(5), 587-94, 1998.

**Occurrence of Disinfection By-product in Swimming Pool Water (I)**

Satoko FUJIE\*, Hiroyuki KONISHI\*, Tsuyoshi IGARASHI\*,  
Mitsugu HOSAKA\* and Dai NAKAE\*

In swimming pool recirculation filtration, disinfection by-products (DBPs) resulting from chlorination of pool water may remain, and may accumulate, in pool water. We investigated the actual state of these chemicals in licensed private swimming pools located in the Tama District of Tokyo. DBPs exceeding the drinking water quality standard of Japan included the following: chlorate, bromate, chloroacetate, dichloroacetate, trichloroacetate, chloral hydrate, dichloroacetonitrile, and chloroform. These high-concentration DBPs were observed in pools using sodium hypochlorite as a disinfectant and as well as outdoor pools. We conducted an additional investigation at pool facilities where chlorate concentration was high. Badly stored disinfectant was considered to be the cause of high chlorate concentrations in these pools.

**Keywords:** pool water, disinfection by-product, disinfectant, outdoors, chlorate, haloacetate, haloacetonitrile, trihalomethane, potassium permanganate consumption, TOC

---

\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan