

屋内プールにおける空气中ハロ酢酸類の測定

斎藤 育江, 大貫 文, 小西 浩之, 富士栄 聡子, 五十嵐 剛, 保坂 三継, 小縣 昭夫

Measurement of Haloacetic Acids in Indoor Swimming Pools

Ikue SAITO, Aya ONUKI, Satoko FUJIE, Hiroyuki KONISHI, Tsuyoshi IGARASHI,
Mitsugu HOSAKA and Akio OGATA

[研究年報 第 62 号 (2011) 正誤表 Errata]

東京健安研七年報 *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. Pub. Health*, **62**, 219-225, 2011

屋内プールにおける空气中ハロ酢酸類の測定

Measurement of Haloacetic Acids in Indoor Swimming Pools

page 225 authors 著者

[誤 Error]

, Satoko FUJIE^a, Hiroyuki KONISHI^a,

[正 Correct]

, Hiroyuki KONISHI^a, Satoko FUJIE^a,

屋内プールにおける空气中ハロ酢酸類の測定

斎藤 育江^a, 大貫 文^a, 小西 浩之^a, 富士栄 聡子^a, 五十嵐 剛^a, 保坂 三継^a, 小縣 昭夫^b

屋内プールの室内空気に含まれるハロ酢酸類を調査するため、空气中ハロ酢酸類測定法を検討し、都内8ヵ所のプールで調査を行った。測定方法の検討では、直径2 cmに打ち抜いたEmpore Diskを用いて空気を採取し、ジクロロメタンで抽出後、誘導体化し、ガスクロマトグラフ/質量分析計により定量した。測定対象9物質の回収率は、Empore Diskを500 ppmトリフルオロ酢酸/クロロホルムで洗浄することにより向上した。屋内プールの調査では、1ヵ所のみでクロロ酢酸が検出され、濃度は0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

キーワード：ハロ酢酸類，屋内プール，空気，クロロ酢酸，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸，消毒副生成物

はじめに

ハロ酢酸類は、水道水の塩素処理によって生成する消毒副生成物である。水道水水質基準¹⁾では、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の3つのハロ酢酸類について基準値が設けられており、それぞれの値は20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、40 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{L}$ である。

一方、遊泳用プールにおいては衛生確保のため塩素消毒が行われており、プール水の遊離残留塩素の基準²⁾は0.4 mg/L ～1.0 mg/L と、水道水の遊離残留塩素基準³⁾0.1 mg/L よりも高い。また、プールでは、遊泳者由来の有機物が水中に持ち込まれる。このように、プール水中では残留塩素濃度、有機物濃度ともに水道水よりも高く、消毒副生成物が生成しやすい環境と考えられる。東京都内のプール水の実態調査では、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸等について、水道水水質基準を超える濃度が検出されたとの報告がある⁴⁾。

プール水中に消毒副生成物が存在した場合、それらが揮発性を有していれば、屋内プールでは、水中から揮発した消毒副生成物が、室内空間に滞留することが想定される。代表的な消毒副生成物であるトリハロメタン類については、屋内プールの室内空気から高濃度検出例が報告されている⁵⁾。しかし、トリハロメタン以外の消毒副生成物については、空气中濃度の報告は少ない。

そこで本研究では、屋内プールの室内空気に含まれるハロ酢酸類を調査するために、空气中ハロ酢酸類9物質の測定法を確立し、都内8ヵ所の屋内プールについて、室内空気と同時にプール水中濃度を調査し、得られた知見を報告する。

実験方法

1. 測定対象物質 (略号)

クロロ酢酸 (MCA), プロモ酢酸 (MBA), ジクロロ酢酸 (DCA), トリクロロ酢酸 (TCA), プロモクロロ酢酸

(BCA), ジプロモ酢酸 (DBA), プロモジクロロ酢酸 (BDCA), ジプロモクロロ酢酸 (DBCA), トリプロモ酢酸 (TBA), 以上9物質

2. 試薬

ハロ酢酸混合標準原液II (9種) 0.1 mg/L 水質試験用 関東化学製, クロロホルム 残留農薬・PCB試験用 和光純薬工業製, メチル-*tert*-ブチルエーテル (以下, MTBE) 水質試験用 関東化学製, 1,2,3-トリクロロプロパン 和光純薬工業製, *N*-メチル-*N'*-ニトロ-*N*-ニトロソグアニジン ジーエルサイエンス製, 水酸化ナトリウム 特級 和光純薬工業製, トリメチルシリルジアゾメタン (以下, TMS-ジアゾメタン) 10 v/v% ジーエルサイエンス製, トリフルオロ酢酸 (以下, TFA) 特級 和光純薬工業製, Porapak Q スペルコ製, Empore Disk C₁₈ Fast Flow 3M製

3. 装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下, GC/MS) : GCMS-QP2010 島津製作所製, ポンプ : ミニポンプMP-Σ100 柴田科学製, フィルターホルダー : ミヤノサイエンス製

4. 分析条件

カラム : Ultra-1 12 $\text{m} \times 0.2 \text{ mm i.d.}, 0.33 \mu\text{m}$, キャリアーガス : ヘリウム 50 kPa, オープン温度 : 40°C (3 min)-12°C /min-220°C (1 min), 検出器温度 : 250°C, 検出モード : SIM, メチル化した測定対象物質の定量用イオン及び確認用イオン MCA : m/z 108, m/z 110, MBA : m/z 121, m/z 123, DCA : m/z 83, m/z 85, TCA : m/z 117, m/z 119, BCA : m/z 129, m/z 127, DBA : m/z 173, m/z 171, BDCA : m/z 163, m/z 161, DBCA : m/z 207, m/z 205, TBA : m/z 251, m/z 253, 内部標準 1,2,3-トリクロロプロパン : m/z 110

^a 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

^b 東京都健康安全研究センター環境保健部

5. 空气中ハロ酢酸類測定法の検討

空气中ハロ酢酸測定法を開発するにあたり、測定操作の概要として、空気採取が小型軽量のポンプで可能であること、分析は捕集剤から目的物質を溶媒で抽出後、誘導体化し、GC/MSで定量する手順となることを目指して検討を行った。

1) 誘導体化試薬の検討

上水試験方法⁶⁾では、誘導体化試薬としてジアゾメタン溶液を用いている。しかし、ジアゾメタンは爆発性のガスで変異原性があり⁷⁾、保存がきかない。これらの欠点を改良した試薬としてTMS-ジアゾメタンが市販されているが、測定対象9物質すべての誘導体化に使用可能かどうかについて、メーカーから情報が提示されていない。そこで、その有効性を検討し、合わせてジアゾメタン溶液による誘導体化の条件について検討を行った。

(1) TMS-ジアゾメタンによる誘導体化

TMS-ジアゾメタンによる測定対象9物質のメチル化率を調べた。10種の異なる溶媒で調製した2 ppmの混合標準溶液100 μ Lに、TMS-ジアゾメタン20 μ Lを加え、振とう後、室温で1時間静置し、GC/MSにより分析した。10種の溶媒とは、MTBE、クロロホルム、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタン、ヘキサン、ベンゼン、酢酸エチル、メタノール、メタノール：クロロホルム=1:1である。

TMS-ジアゾメタンによるメチル化率は、MTBEで調製した2 ppmの混合標準溶液100 μ Lに、下記の方法で調整したジアゾメタン溶液20 μ Lを加えて振とうし、1時間後にGC/MSにより定量分析した時のピーク面積を100%として算出した。

(2) ジアゾメタン溶液による誘導体化

9種の異なる溶媒で調製した2 ppmの混合標準溶液100 μ Lに、下記の方法で調整したジアゾメタン溶液20 μ Lを加え、同上の操作によりメチル化率の比較を行った。9種の溶媒とは、MTBE、クロロホルム、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタン、ヘキサン、ベンゼン、酢酸エチル、メタノールである。

ジアゾメタン溶液の調製法は、まず、水中に10 mLのガラス試験管を立て、1N水酸化ナトリウム溶液 2 mLを注ぎ、その上にMTBE 2 mLを積層した。次に、*N*-メチル-*N*'-ニトロ-*N*-ニトロソグアニジンの粉末0.1 gを少しずつ加え、軽く栓をして泡がほぼ出なくなるまで30分静置後、黄色に着色したMTBEをジアゾメタン溶液として用いた。

2) 捕集剤の検討

空気採取用の捕集剤として、ガラス管に樹脂を封入した形状のPorapak Q及び円形フィルターのEmpore Diskを用いた。なお、Empore Diskは、市販製品の直径が47 mmであるため、直径2 cmとなるようポンチで打ち抜き、ステンレス製のフィルターホルダーにセットして、小型サンプラーを作製した。Porapak Q及び小型サンプラーの概要をFig. 1に示す。

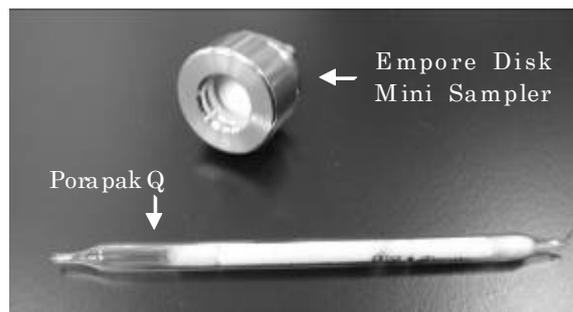


Fig. 1. Porapak Q and Empore Disk mini sampler

(1) 捕集剤からの回収率の検討（通気なし）

捕集剤からの測定対象9物質の回収率を検討した。方法は、Porapak Qについては前方のガラスウールをはずし、樹脂に100 ppmの混合標準溶液20 μ Lを添加した。その後、清浄空気を約10秒間通気し、樹脂を試験管に移してクロロホルム1 mLを加えた。Empore Diskについては、Diskの中央付近に100 ppmの混合標準溶液20 μ Lを添加後、風乾し、Diskを試験管に移してクロロホルム0.5 mLを加えた。各試験管は10分間超音波抽出し、1,2,3-トリクロロプロパンを0.1 ppmとなるように加えて攪拌した後、100 μ Lをオートサンプラーバイアルに移した。次に、オートサンプラーバイアルに用時調製したジアゾメタン溶液20 μ Lを加え振とう後、室温で1時間静置し、GC/MSにより分析した。

また、回収率の向上を図るために、捕集剤の前処理方法を検討した。使用前に捕集剤を洗浄することとし、クロロホルム、50 ppm TFA/クロロホルム、500 ppm TFA/クロロホルムを用いて洗浄し、回収率を比較した。洗浄の方法は、Porapak Qについては、ガラス管に注射筒を接続して5 mLの溶液を流した後、窒素ガスにより乾燥した。Empore Diskについては直径2 cmに打ち抜いたDiskを洗浄液に浸した後、風乾した。

(2) 添加回収・破過試験（30 L通気）

500 ppm TFA/クロロホルムで洗浄後、風乾したEmpore Disk（直径2 cm）を用いて、添加回収試験及び破過試験を行った。方法は、Empore Diskに10 ppmの混合標準溶液10 μ Lを添加してこれを前段とし、後段にもう一枚のDiskを重ねてフィルターホルダーにセットし、清浄空気を流速1 L/minで30分間通気した（空気量：30 L）。各Diskは、別々にクロロホルム0.5 mLで超音波抽出し、ジアゾメタン溶液で誘導体化後にGC/MS分析し、測定対象物質の回収率を求めた。また、500 ppm TFA/クロロホルムで洗浄したEmpore Diskについて、ハロ酢酸類のブランクを求め、ブランクのある物質については、ブランク値の3倍より、ブランクの無い物質については、クロマトグラムより、シグナル対ノイズ比を5（S/N=5）として、空気採取量に30 Lを用いて定量下限値を求めた。

6. 屋内プールにおける実態調査

1) 調査の概要

2009年12月～2011年2月にかけて、都内8ヵ所の屋内プールで調査を行った。空気の採取には、Empore Diskをセットした小型サンプラーを用い、プールサイドの床から1 mの高さにサンプラーを設置して、流速1 L/minで30分間空気を採取した。空気採取後は、サンプラーをアルミ箔で包んで実験室に持ち帰り、翌日まで冷蔵保存した。なお、Empore Diskは、市販品を直径2 cmのポンチで打ち抜き、500 ppm TFA/クロロホルムで洗浄後、風乾したものをを用いた。空気採取と同時にプール水を採取した。

2) 分析方法

空気採取後のEmpore Diskは試験管に移し、0.5 mLのクロロホルムを加え、10分間超音波抽出した。その後、50 ppm 1,2,3-トリクロロプロパン1 μ Lを加えてかくはんし、100 μ Lをオートサンプラーバイアルに移した後、用時調製したジアゾメタン溶液20 μ Lを加えて振とうした。室温で1時間静置した後、GC/MSにより定量分析した。

プール水については、上水試験方法⁶⁾に従って分析を行った。

結 果

1. 空气中ハロ酢酸類測定法

1) 誘導体化試薬の検討

(1) TMS-ジアゾメタンによる誘導体化

異なる溶媒で調製した2 ppmの混合標準溶液について、TMS-ジアゾメタンを用いてメチル化率を比較した結果をFig. 2に示す。測定対象9物質のメチル化率平均値で比較すると、メチル化率が最も高かったのは、メタノール:クロロホルム=1:1 (75.2%)で、他の溶媒におけるメチル化率平均値は0.7%～69.9%であった。多くの溶媒に共通する結果として、測定対象物質の分子量が大きくなるにつれ、また、分子内の臭素数が増加するにつれて、メチル化率が低下する傾向が見られた。メチル化率の最も高かったメタノール:クロロホルム=1:1を例にあげて、臭素を持つ測定対象物質のメチル化率をみると、MBA 96.5%、DBA 71.1%、TBA 28.8%と、臭素数の増加に伴うメチル化率の低下が顕著であった。したがって、TMS-ジアゾメタンでは、9種の測定対象物質のうち、十分なメチル化が可能なのは一部の物質に限られることがわかった。

(2) ジアゾメタン溶液による誘導体化

9種の異なる溶媒で調製した2 ppmの混合標準溶液について、ジアゾメタン溶液を用いてメチル化率を比較した結果をFig. 3に示す。各溶媒ともに、TMS-ジアゾメタンに比

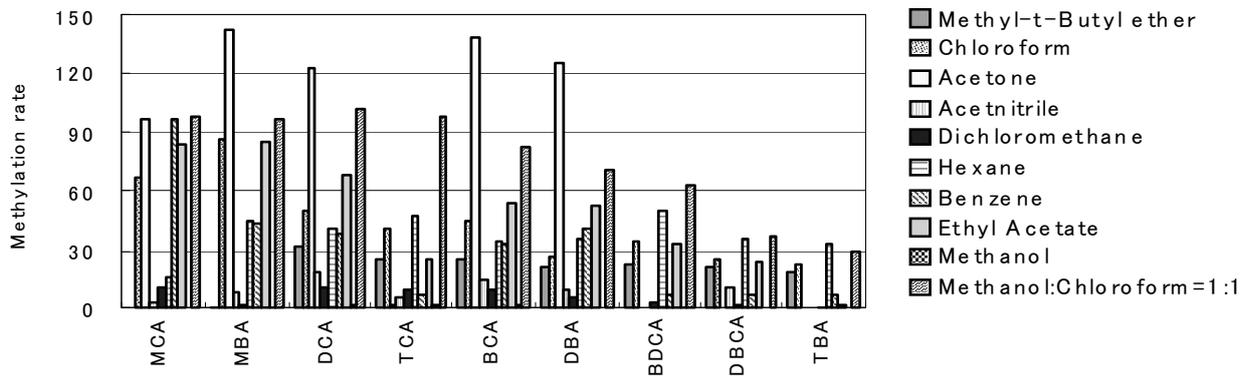


Fig. 2. Methylation Rate of Haloacetic Acids in Various Solvents with TMS-Diazomehtane

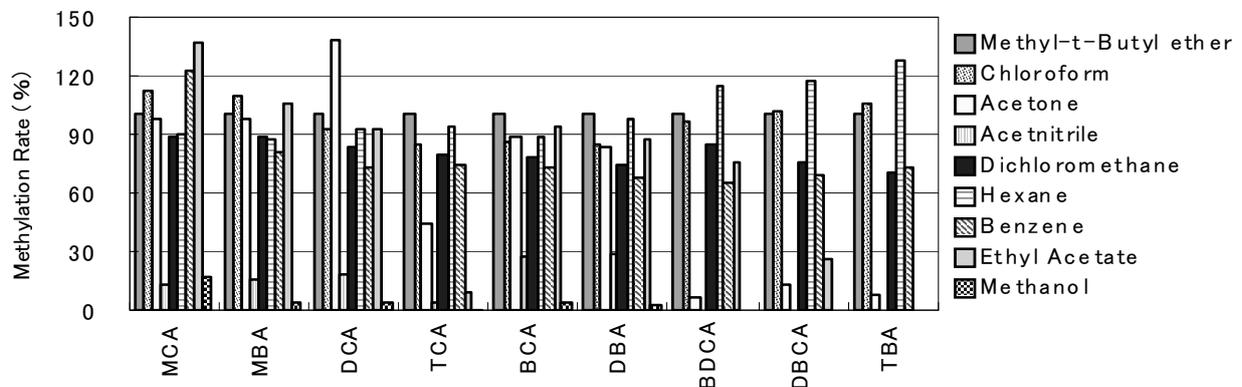


Fig. 3. Methylation Rate of Haloacetic Acids in Various Solvents with Diazomehtane

MCA: Chloroacetic Acid, MBA: Bromoacetic Acid, DCA: Dichloroacetic Acid, TCA: Trichloroacetic Acid, BCA: Bromochloroacetic Acid, DBA: Dibromoacetic Acid, BDCA: Bromodichloroacetic Acid, DBCA: Dibromochloroacetic Acid, TBA: Tribromoacetic Acid

べてメチル化率が高く、クロロホルム及びヘキサンでは、メチル化率の平均値が97%以上と良好であった。他の溶媒におけるメチル化率は3.8%~80.7%であった。以上より、ジアゾメタンでは、溶媒として、MTBE、クロロホルム、ヘキサンの3種で測定対象9物質のすべてにおいて、良好なメチル化率が得られることがわかった。

以上の検討の結果、誘導体化試薬としては、ジアゾメタン溶液が適当と考えられた。溶媒については、MTBE、クロロホルム、ヘキサンの3種が候補として考えられたが、ハロ酢酸類が極性物質であることから、捕集剤からの抽出効率を考慮すると、無極性のヘキサンよりも、極性を持つMTBE及びクロロホルムの方が適切と考えられた。また、空气中ハロ酢酸類測定法を開発するにあたり、低濃度での測定を可能にするため、捕集剤の抽出に使用する溶媒量を少量(1 mL以下)に抑えることを目指した。その際、考慮が必要なのは、溶媒の揮発し易さであるが、MTBE(沸点55°C)は揮発性が非常に高いことから、抽出、誘導体化、オートサンプラーを使用したGC/MS分析の過程で、揮発による液量の減少が危惧された。そこで、より揮発性の低いクロロホルム(沸点62°C)を溶媒として選択した。

2) 捕集剤の検討

(1) 捕集剤からの回収率の検討

Porapak Q及びEmpore Diskを用いて、添加回収試験を行った。結果をTable 1に示す。前処理なしの捕集剤における測定対象9物質の回収率は、Porapak Qが41.7%~87.9%、Empore Diskが2.9%~26.1%であり、Porapak Qの方が、回収率が高かった。捕集剤の前処理として、クロロホルムで洗浄した結果では、未処理の場合とほとんど変わらず、回収率の向上は見られなかった。そこで、ハロ酢酸類と同様の構造を有するTFAを用い、50 ppm TFA/クロロホルム溶

液で洗浄したところ、回収率はPorapak Qが51.3%~90.3%、Empore Diskが17.8%~56.5%と、若干の向上が見られた。次に500 ppm TFA/クロロホルム溶液で洗浄したところ、2種の捕集剤ともに測定対象物質の回収率が改善され、Porapak Qが74.5%~92.7%、Empore Diskが84.1%~90.9%であった(Table 1)。以上の結果より、捕集剤の前処理として、500 ppm TFA/クロロホルムで洗浄を行うこととした。

また、Porapak QとEmpore Diskについて、操作性及び捕集剤としての性能を比較すると、Empore Diskはフィルターであるため、抽出の際にPorapak Qのようにガラス管を切る必要が無く、操作が簡便であること、Empore Diskの方が抽出に用いる溶媒量が少ないこと、またEmpore DiskではTBAの回収率が90.9%と高く、Porapak Qの74.5%に比べて良好であることから、空气中ハロ酢酸類測定用の捕集剤として、Empore Diskを用いることとした。

(2) 添加回収・破過試験

Empore Diskを用いた添加回収試験の結果及び定量下限値をTable 2に示す。いずれの物質も、通気後の回収率は83%以上と良好であった。また、後段のEmpore Diskからは、測定対象物質は検出されず、30 L通気による破過は見られなかった。ブランクを確認したところ、クロロ酢酸がわずかに検出された。そこで、クロロ酢酸については、ブランク値の3倍より、他の物質についてはクロマトグラムでS/N=5より定量下限値を求めたところ、各測定対象物質の定量下限値は0.1 µg/m³~0.4 µg/m³であった。

2. 屋内プールにおける実態調査結果

都内の屋内プール8カ所における調査結果をTable 3に示す。測定を行った屋内プールの室内は、平均室温が32°C、平均湿度が60%と、高温多湿の環境であった。空气中のハ

Table 1. Effects of Trifluoroacetic Acid (TFA) on Recovery of Haloacetic Acids in Indoor Air

Compounds	Porapak Q (n=3)		Empore Disk (n=3)	
	Non-treat	TFA-treat ^{a)}	Non-treat	TFA-treat
MCA	87.9 ± 4.5 ^{b)}	83.1 ± 3.4	26.1 ± 1.8	84.9 ± 6.0
MBA	86.9 ± 6.3	84.2 ± 10.0	18.2 ± 3.7	87.0 ± 4.1
DCA	81.8 ± 3.2	90.6 ± 9.3	8.3 ± 1.7	88.1 ± 6.5
TCA	52.0 ± 4.8	82.8 ± 4.0	8.0 ± 1.4	84.1 ± 6.5
BCA	79.0 ± 4.5	92.2 ± 8.1	8.8 ± 1.8	89.3 ± 6.9
DBA	83.8 ± 1.7	92.7 ± 6.3	9.1 ± 0.6	84.5 ± 7.5
BDCA	47.2 ± 5.9	84.6 ± 9.0	4.7 ± 0.5	89.7 ± 4.2
DBCA	45.9 ± 1.1	81.4 ± 10.7	2.9 ± 0.2	89.8 ± 4.9
TBA	41.7 ± 8.2	74.5 ± 10.1	5.5 ± 3.5	90.0 ± 9.7

a) Samplers were Washed with 500 ppm TFA/ Chloroform Solution and Dried before Use

b) Recovery (%) ± S.D. with No-air Passed Through

MCA: Chloroacetic Acid, MBA: Bromoacetic Acid, DCA: Dichloroacetic Acid, TCA: Trichloroacetic Acid, BCA: Bromochloroacetic Acid, DBA: Dibromoacetic Acid, BDCA: Bromodichloroacetic Acid, DBCA: Dibromochloroacetic Acid, TBA: Tribromoacetic Acid

ロ酢酸類測定の結果は、MCAが1ヶ所のプールで検出されたが(0.39 µg/m³)、それ以外の物質はいずれも不検出であった。これに対して、プール水からは主にMCA

(<0.005 mg/L~0.021 mg/L), DCA (<0.005 mg/L~0.152 mg/L), TCA (0.032 mg/L~0.264 mg/L) が検出され、中央値が最も高かったのはTCA (0.095 mg/L) であった。なお、空気中からMCAが検出されたプールにおいて、プール水からMCAは検出されなかった。

考 察

これまでの報告では、空気中ハロ酢酸類の測定法として、捕集剤に陰イオン交換樹脂を用いる方法があり⁸⁾、空気採取後のフィルターは水で抽出後、水をMTBEで再抽出して分析を行っている。しかし、本研究において開発した測定法では、水を介さず、フィルターを溶媒で直接抽出することから、抽出におけるロスが少なく、実験操作も簡便である。

TMS-ジアゾメタンによる誘導体化で、分子量及び分子内の臭素数が増加するにつれて、メチル化率が低下したことについては、TMS基がメチル化の妨げとなっていることが推察された。その機構としては、かさ高いTMS基が立体障害となり、臭素を多く持つハロ酢酸類においては、O-メチル化が進行しにくいこと、あるいは、臭素数の増加によりハロ酢酸類の疎水性が増し、疎水性のTMS基との副反応が起こるために、目的とするメチル化物の生成率が低下することが考えられた。

ジアゾメタン溶液の調製では、上水試験方法で規定されているジアゾメタン発生装置⁹⁾を使用しなかった。本研究の方法では、試験管の下層に水酸化ナトリウム溶液、上層にMTBEを重ね、その後に添加するN-メチル-N'-ニトロ-N-ニトロソグアニジンの粉末は、二層の境目に留まってジア

ゾメタンガスを発生する。したがって、発生したガスはすべてMTBE層を通過するため、ジアゾメタンを効率良く吸収した濃い黄色のジアゾメタン溶液が得られる。

捕集剤を500 ppm TFA/クロロホルム溶液で洗浄することにより、ハロ酢酸類の回収率が増加した要因については、Porapak QあるいはEmpore Diskに、ハロ酢酸類と反応する物質が存在することが推測された。TFA洗浄により、それらをあらかじめTFAと反応させ、不活性化しておくことで、回収率の向上が図られたと考えた。

混合標準溶液を添加後、清浄空気を30 L通気して回収率を求める実験は、Porapak Qについても試験的に行った。混合標準溶液を前方のガラスウールに添加して通気し、その後、樹脂のみを抽出した場合の回収率は、MCA, DCAでは90%以上であったが、その他の物質については15%~

Table 2. Recovery and Quantification Limit of Indoor Air Haloacetic Acids with TFA-treated Empore Disk

Compounds	Recovery ^{a)} (%) (n=3)	Quantification Limit (µg/m ³)
MCA	91.8 ± 6.2	0.20
MBA	88.8 ± 2.0	0.20
DCA	95.0 ± 4.9	0.20
TCA	83.2 ± 7.4	0.10
BCA	96.2 ± 2.7	0.10
DBA	97.0 ± 4.0	0.20
BDCA	94.2 ± 3.9	0.20
DBCA	92.6 ± 4.9	0.30
TBA	94.8 ± 2.9	0.40

a) Recoveries from Spiked Empore Disk after Air (30 L) was Passed Through

Table 3. Haloacetic Acids Concentration in Air and Water in Indoor Swimming Pool (n=8)

Compounds	Indoor Pool Air (µg/m ³)			Indoor Pool Water (mg/L)		
	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.
Temperature (°C)	26.3	35.9	32.0			
Relative humidity (%)	46	76	60			
Carbon dioxide (ppm)	352	884	611			
MCA	<0.20	0.39	<0.20	<0.005	0.021	<0.005
MBA	<0.20	<0.20	<0.20	<0.005	<0.005	<0.005
DCA	<0.20	<0.20	<0.20	<0.005	0.152	0.019
TCA	<0.10	<0.10	<0.10	0.032	0.264	0.095
BCA	<0.10	<0.10	<0.10	<0.005	0.006	<0.005
DBA	<0.20	<0.20	<0.20	<0.005	<0.005	<0.005
BDCA	<0.20	<0.20	<0.20	<0.005	<0.005	<0.005
DBCA	<0.30	<0.30	<0.30	<0.005	<0.005	<0.005
TBA	<0.40	<0.40	<0.40	<0.005	<0.005	<0.005

MCA: Chloroacetic Acid, MBA: Bromoacetic Acid, DCA: Dichloroacetic Acid, TCA: Trichloroacetic Acid, BCA: Bromochloroacetic Acid, DBA: Dibromoacetic Acid, BDCA: Bromodichloroacetic Acid, DBCA: Dibromochloroacetic Acid, TBA: Tribromoacetic Acid

60%と低かった。この原因を調査した結果、ハロ酢酸類のうち、分子量の大きい物質は、通気後も大部分がガラスウールに留まっていることが判明した。そこで、樹脂と同時にガラスウールを抽出したところ、回収率は70%以上に向上した。

屋内プールの調査において、プール水からは、MCA、DCA及びTCAが検出されたのに対し、空気中からは、MCAが1カ所のみで検出されたことについては、MCAに比べて、DCA及びTCAの揮発性が低いことが主な原因と考えられた。上記3物質の沸点及び蒸気圧については、SIGMA-ALDRICH社の製品カタログ詳細より、MCA：189°C、0.75 mmHg (20°C)、DCA：194°C、0.19 mmHg (20°C)、また環境省のデータよりTCA：196°C、0.06 mmHg (25°C)⁹⁾であり、分子内の塩素数が一つ増えるごとに、蒸気圧は1/3～1/4に減少する。したがって、水中濃度は、TCA>DCA>MCAであるが、3物質の中では揮発性の高いMCAのみが空気中から検出されたと考えられた。

MCAが空気中から検出されたプールは、調査した8カ所の屋内プールのうち、空気中の二酸化炭素濃度が最も高く(884 ppm)、同時に測定したクロロホルムも最大値を示していた(169 µg/m³)。このことから、プール水中のMCA濃度は検出下限値未満であったが、水から揮発したMCAは、換気が比較的少なかったことで、室内に滞留しやすい状況であったと推察された。

また、ハロ酢酸類の揮発性を代表的な消毒副生成物であるクロロホルムと比較すると、クロロホルムは沸点61.2°C、蒸気圧156 mmHg (20°C)で、ハロ酢酸類よりも沸点が100°C以上低く、蒸気圧は200倍以上高い。水中TCA濃度が最も高かったプールのデータを例にとると、水中濃度は、TCA：0.264 mg/L、クロロホルム：0.044 mg/Lと、TCAの方がクロロホルムの6倍高濃度であったが、空気中濃度では、TCAは検出されず、クロロホルムは104 µg/m³であった。したがって、プール水中に存在する消毒副生成物については、その空気中濃度は物質の揮発性に大きく依存して、揮発性の低いハロ酢酸類については、屋内プールの空気中濃度は、比較的低いレベルに留まると考えられた。

ま と め

ハロ酢酸類は消毒副生成物であり、3物質について水道水中の基準値が設けられている。遊泳用プールでは、塩素消毒が行なわれていることから、プール水から揮発した消毒副生成物が、室内の空気中に滞留することが想定される。そこで屋内プールの空気に含まれる9種のハロ酢酸類を調査するため、空気中ハロ酢酸類の測定法を確立し、都内8

カ所の屋内プールについて調査を行った。

測定法の確立では、誘導体化試薬及び捕集剤についての検討を主に行った。誘導体化試薬は、メチル化剤として、TMS-ジアゾメタンを検討したところ、測定対象物質のメチル化率が低かったことから、ジアゾメタン溶液を用いることとした。また、捕集剤として、Porapak Q及びEmpore Diskを比較したところ、500 ppm TFA/クロロホルムで洗浄したEmpore Diskを用いることで、測定対象物質の回収率は83%以上と良好であった。なお、Empore Diskは円形フィルターで、市販品は直径が47 mmであるが、直径2 cmとなるようポンチで打ち抜き、小型サンプラーを作製した。

屋内プールにおける調査では、2009年12月～2011年2月にかけて、都内8カ所で測定を実施した。その結果、空気中からは、1カ所のプールでMCA (0.39 µg/m³)が検出されたが、それ以外の物質はいずれも不検出であった。同時に行ったプール水の調査では、MCA、DCA、TCAが検出されていたが、ハロ酢酸類は揮発性が低いために、空気中濃度は比較的低いと考えられた。

本研究は東京都多摩府中保健所、多摩立川保健所、南多摩保健所、西多摩保健所及び健康安全部環境衛生課と協力して実施した。

文 献

- 1) 厚生労働省：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
- 2) 厚生労働省：遊泳用プールの衛生基準について，衛企第45号，平成4年4月28日
- 3) 厚生労働省：水道法施行規則，厚生省令第45号，昭和32年2月14日
- 4) 富士栄聡子，小西浩之，五十嵐 剛，他：東京健安セ年報，**61**，325-332，2010.
- 5) 有賀孝成，川本厚子，岡本 寛，他：東京健安セ年報，**54**，283-289，2003.
- 6) 日本水道協会：上水試験方法 2011年度版 IV. 有機物編，105-108，2011.
- 7) 藤原鎮男：有害物質データブック，225，1990.
- 8) 竹熊美貴子，吉田栄充，澁木優子，他：平成22年度室内環境学会学術大会講演要旨集，52-53，2010.
- 9) 環境省環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価第5巻，平成18年12月
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/pdf/chpt2/2-2-33.pdf> (2011年10月6日現在，なお本URLは変更または抹消の可能性がある)

Measurement of Haloacetic Acids in Indoor Swimming Pools

Ikue SAITO^a, Aya ONUKI^a, Satoko FUJIE^a, Hiroyuki KONISHI^a, Tsuyoshi IGARASHI^a, Mitsugu HOSAKA^a and Akio OGATA^a

Haloacetic acids (HAAs) are disinfection byproducts formed by chlorination of water containing natural organic matter. Three HAAs, chloroacetic acid, dichloroacetic acid, and trichloroacetic acid, may increase the risk of liver cancer as a result of long-term consumption, and are regulated by water quality standard values in drinking water in Japan. In this study, the measurement method of 9 HAAs in indoor air was developed and the 8 indoor swimming pools in Tokyo were investigated. An air sampling device was equipped with 20-mm Empore Disk, stamped out from a 47-mm diameter commercial product. When the Empore Disk was washed with 500 ppm trifluoro acetic acid/chloroform solution and dried before use, recovery of 9 HAAs from spiked filter were improved by more than 83% after 30 L air was passed through. A comparison between 2 kinds of derivatizing agents—diazomethane and TMS-diazomethane—diazomethane showed a higher methylation ratio than TMS-diazomethane for HAAs. After indoor air sampling, the HAAs in the disks were extracted with 0.5 mL chloroform by ultrasonication, methylated with diazomethane, and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The survey of 8 indoor swimming pool air samples revealed that chloroacetic acid (concentration, 0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) was detected in the air of 1 pool. No other compounds were detected. In the analyses of indoor swimming pool water, which was sampled at the same time as the air, chloroacetic acid, dichloroacetic acid, and trichloroacetic acid were detected. The ranges of detected concentrations were <0.005 mg/L–0.021 mg/L for chloroacetic acid, <0.005 mg/L–0.152 mg/L for dichloroacetic acid, and 0.032 mg/L–0.264 mg/L for trichloroacetic acid. Because of the low vapor pressure and high solubility of HAAs in water, it was thought that HAAs were more likely to be detected in water than in air.

Keywords: haloacetic acids, air analysis, indoor swimming pool, chloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, disinfection by-products

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