

부산 시내 수영장 수(水)의 소독부산물 특성 연구

전대영[†] · 김효진 · 정승열 · 이승민 · 임용승

수질보전과

Characteristics of Disinfection By-products of Swimming Pool Waters in Busan

Dae-Young Jeon[†], Hyo-Jin Kim, Sung-Yeol Jung, Sung-Min Lee and Yong-Sung Lim

Water Conservation Division

Abstract

This study was performed to research the characteristics of disinfection by-products (DBPs) of swimming pool waters in Busan. Swimming pool water needs to be disinfected to ward off infections caused by microbial pathogens. However, chemical disinfectants react with organic material in swimming pool water and produce by-products that have potential health concerns. This study sought to investigate the concentration levels of thirteen DBPs including THMs, HAAs, HANs, CH in swimming pool waters. Formation characteristic of DBPs using three different disinfection methods such as chlorine, chlorine-ozone and electrolysis were also compared. The composition of HAAs is present at the highest value, followed by THMs, CH and HANs. In this study, disinfection of swimming pool waters produced various DBPs. Therefore, swimming pool water regulations for DBPs are needed.

Key Words : Disinfection by-products (DBPs), THMs, HAAs, HANs, CH, Chlorine, Chlorine-ozone, Electrolysis

서 론

건강한 삶에 대한 열망은 모든 현대인에게 공통적인 것이 되고 있다. 이러한 사회 저변의 분위기는 생활체육의 생활화라는 결과를 낳게 했다. 생활체육 종목 중 우리나라 국민이 가장 즐기는 운동은 배드민턴 165만명, 수영 153만명, 볼링 140만명 순으로 나타났으며, 미래 체육인구수를 예측한 결과로는 수영 인구가 2010년 1천만명까지 증가, 생활체육종목 1위를 차지하였다.¹⁾ 수영은 건강의 보호와 증진, 그리고 심신의 단련을 목적으로 행하여지는 운동으로서, 다른 운동과는 달리 물을 매개체로 행하기 때문에 수질과 관련된 질병과 상해에 대해 면밀한 준비를 해야 한다.

수영장수는 미생물이나 병원균의 사멸을 위해 적당한 소독이 필요하며, 수영장 업소에서는 비교적 이용하기 쉬운 차아염소산나트륨으로 수영장수를 소독하고 있다. 염소는 뛰어난 살균력과 잔류성 그리고 경제성 때문에 현재에도 가장 탁월한 소독제로 사용되고 있다. 요즘 주목받는 소독제로는 오존을 들 수 있다. 하지만 설치 및 운영비용이 크고 잔류성이 없어서 잔류성이 충분한 소독제와 함께 사용되어야 한다. 최근에는 욕조 내에 일정 농도 염분을 가하여 인공적으로 해수를 조성한 후 전기분해를 통해 살균물질을 발생시키는 장치를 수영장수 소독에 이용하고 있다. 그러나 미생물과 병원균의 사멸을 위해

사용하는 이러한 소독제의 사용은 수중에서 각종 유기물과 반응하여 다양한 형태의 소독부산물을 생성하는 것으로 알려져 있다.

소독부산물의 발생은 상수원수의 정수 과정뿐만 아니라 지속적으로 약품을 이용하여 소독을 실시하는 수영장에서도 발생할 수 있으나 이에 대한 연구는 미비한 실정이며 수영장수의 소독부산물에 관한 연구는 주로 트리할로메탄: Trihalomethanes (THMs)에 국한된 경우가 많다.

이와 같이 수영장수의 소독부산물에 관한 연구는 THMs 위주로 이루어졌으며 정수과정 중에서 염소소독으로 인한 다양한 소독부산물에 관한 연구가 진행됨에도 불구하고 수영장수에 대한 연구는 미비한 실정이다.

수영장수는 상수원수의 염소소독 과정과 달리 원수의 교체 주기가 길고 일정농도의 유리잔류염소 농도가 유지되게끔 지속적으로 소독을 하기 때문에 정수과정 중에서 발생하는 소독부산물의 농도 분포와는 다른 경향을 나타낼 것이다. 또한 수영장수내 소독부산물은 수영장수가 수영중 물이 입으로 들어오는 경우, 피부 접촉이나 휘발성으로 인해 호흡을 통해 노출되는 등 다양한 경로로 인체에 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 독일, 일본 등에서는 수영장 수의 검사 항목 중 소독부산물로 THMs를 규제하고 있다. 그러나 우리나라에서는 수영장수의 수질기준으로 유리잔류염소, KMnO₄ 소비량, pH, 탁도, 대장

[†] Corresponding author. E-Mail: jeon-2nd@hanmail.net
Phone: 051-757-7504, Fax: 051-757-2879

Table 1. Sample number by disinfection methods of swimming pool

disinfection methods	Chlorine	Chlorine-Ozone	Electrolysis	Total
No. of Samples	8	9	3	20

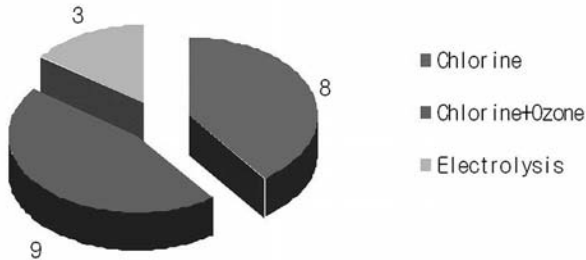


Fig. 1. Sample number by disinfection methods of swimming pool.

군 5개 항목을 지정하고 있으나 THMs 등 소독부산물은 규제하지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 수영장수에 대하여 수질특성 및 소독 방법별로 발생하는 소독 부산물 중 총 THMs 등 소독부산물의 농도 분포 및 생성 인자를 파악하여 수영장 이용자들에게 보다 안전하고 위생적인 수질 환경을 조성하기 위한 기초적 자료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

재료 및 방법

연구기간 및 대상

부산시에 소재하는 실내 수영장 중 20개소를 2007년 5월, 8월, 10월 3회에 걸쳐 시료를 채취하였다. Table 1과 Fig 1.에 나타난 바와 같이 차아염소산나트륨을 이용하여 염소소독을 실시하는 수영장 8개소, 차아염소산나트륨과 함께 오존소독을 사용하고 있는 수영장 9개소, 인공 해수풀을 이용하여 전기분해를 이용하는 수영장 3개소를 대상으로 하였다.

시료채취 및 전처리

수영장수질기준항목 분석용 시료

수영장 육조 수면 아래 40 cm 깊이에서 무균 채수통에 2 L 씩 채수하여 냉장 보관하였다.

소독부산물 분석용 시료

Trihalomethanes 분석용 시료 : 20 mL 용량의 vial (Agilent)에 기포가 생기지 않도록 조용히 시료 10 mL를 취하고 Ascorbic acid 6 ~ 7 mg을 넣어 잔류염소를 제거한 후 1:1 HCl 2방울을 넣어 pH 2 이하로 되도록 하여 PTFE 재질로 코

팅된 실리콘마개 및 aluminum sealing cap을 이용하여 cramp한 후 4°C이하로 냉장 보관하였다.

Haloacetonitriles, Chloral hydrate 분석용 시료 : 잔류염소에 의해 추가적인 소독부산물 생성을 막기 위해 시료 50 mL 당 염화암모늄(NH_4Cl) 5 mg을 첨가하고 6 N 염산 1~2방울을 가한 후 시료를 유리병에 기포가 없도록 채취한 다음 4°C이하로 냉장 보관하였다.

분석방법

소독부산물 시료 분석

소독부산물 시료 분석은 먹는물 수질공정시험방법에 따라 전처리하였다.²⁾ THMs은 headspace autosampler (Agilent 7694 Headspace sampler)가 부착된 GC/ECD (5890 Series II, Hewlett-Packard, USA)를 사용하여 기체-액체 평행에 도달한 headspace의 기체를 GC로 주입하여 분석하였다. Haloacetic acid (HAAs), Haloacetonitrile (HANs), Chloral hydrate는 시험 용액을 MTBE로 액액추출하여 GC/MSD를 사용하여 분석하였다. 분석조건은 Table 2와 같다.

수영장 육조 수질기준 항목

유리잔류염소, 수소이온농도(pH), KMnO_4 소비량, 탁도는 먹는물 수질공정시험방법에 따라 실험하였다.²⁾ 유리잔류염소는 분해되기 쉬우므로 채수 후 바로 o-톨리딘용액을 비색관에 넣고 이에 검수를 비색관의 표시선까지 넣어 섞은 다음 즉시 잔류염소 표준비색표와 비교하여 검수의 유리잔류염소농도 (mg/L)를 구했다.

pH는 pH-meter (YSI 60-10 FT)을 사용하여 현장에서 측정하였으며 탁도는 Turbidimeter (HACH 2100N)으로 분석하였다. KMnO_4 소비량은 검수 100 mL에 묶은 황산(1+2) 5 mL와 과망간산칼륨용액(0.01 N) 10 mL를 넣어 5분간 끓인 후 수산나트륨용액(0.01 N) 10 mL를 넣어 탈색을 확인한 다음 곧 과망간산칼륨용액(0.01 N)으로 옅은 홍색이 없어지지 않고 남을 때까지 적정하였으며 전기분해를 이용하는 곳은 황산은을 첨가하여 염소이온의 영향을 제거하였다.

DOC는 0.45 μm membrane filter (hydrophilic PTFE, Millipore)로 여과 후 수질오염공정시험방법에 따라 Apollo-9000 (Techmar-Dorhrmann)을 이용하여 Dissolved Organic Compound(DOC)를 측정하였다.³⁾

Table 2. Operating condition for analysis of THMs, HAAs, HANs and CH

Item	THMs	HAAs, HANs, Chloral hydrate
Instrument	Agilent 7694	HP 6890GC/Agilent
	Headspace sampler	5973N MSD
	HP5890GC(ECD)	
Carrier gas	N ₂	He
	1.0 mL/min	0.8 mL/min
Column	CP-SIL-8CB(CP7454)	HP-5MS
	50m, 0.32mm I.D.	30m, 0.25mm I.D.
	0.25 μ m thickness	0.25 μ m thickness
Column temp. program	8min at 40	7min at 35 $^{\circ}$ C
	20 $^{\circ}$ C/min to 100 $^{\circ}$ C	10 $^{\circ}$ C/min to 150 $^{\circ}$ C
	2min at 100 $^{\circ}$ C	post run 5min at 300 $^{\circ}$ C
	20 $^{\circ}$ C/min to 230 $^{\circ}$ C	
	1min at 230 $^{\circ}$ C	
Injection mode	Split(95:1)	Split(10:1)
Ionization mode	-	EI ⁺
Injector temp.($^{\circ}$ C)	250 $^{\circ}$ C	250 $^{\circ}$ C
detector temp.($^{\circ}$ C)	280 $^{\circ}$ C	280 $^{\circ}$ C

결과 및 고찰

수영장수의 수질 특성

부산시내 소재하는 실내 수영장 20개소의 수영장 수질기준 항목의 평균농도를 Table 3에 나타내었다. 20개소 모두 수영장 수질기준을 만족하였다. 유리잔류염소농도는 평균 0.7 \pm 0.8 mg/L로 기준 이내로 나타났으나 20개소중 1곳은 기준을 초과하였다. 염소와 오존 병행 소독 수영장이나 전기분해를 이용한 수영장에서 보다 염소소독만 실시하는 수영장에서 비교적 높은 유리잔류염소농도를 나타내었다. 오존소독 등으로 사전처리를 하는 경우는 0.2 mg/L 이상을 유지하여야 하는데 다소 높은 0.6 \pm 0.3 mg/L을 나타내었다. 월별로는 8월과 10월에 다소 높은 값을 나타내었다.

수소이온농도는 평균 7.0 \pm 0.3을 나타내었는데 염소소독 수영장에서 다소 높게 나타났는데 이는 소독제로 알칼리성인

차아염소산나트륨을 사용하기 때문이다. 탁도와 KMnO₄ 소비량이 8월에 높게 나타난 것은 하절기에 비교적 이용자가 많기 때문으로 생각된다.

수영장수의 소독부산물 특성

소독부산물의 종류

수돗물중 소독부산물의 종류에는 THMs, HAAs, HANs, Chloral Hydrate, Haloketones, Chloropicrin, Chlorocyanogens, Halophenols, Halcaldehydes 등이 있으며, 본 연구에서는 우리나라 먹는물수질기준의 소독부산물 항목을 조사하였으며 그 특성을 Table 4에 나타내었다.

소독방법에 따른 소독부산물 특성

부산시내 20개소 수영장 욕수의 소독부산물 평균 농도를 Table 5에 나타내었다. 본 연구 대상인 20개소 수영장의 욕수

Table 3. Average concentration of residual free chlorine, pH, turbidity, KMnO₄ Consumption, DOC at 20th swimming pools in Busan

	free Res. chlorine (mg/L)	pH	Turbidity (NTU)	KMnO ₄ consumption (mg/L)	DOC (mg/L)	Total Coliforms
		-				-
	Standard	0.4~1.0	5.8~8.6	2.8NTU	12	2
	Total	0.7 \pm 0.8	7.1 \pm 0.6	0.56 \pm 0.43	2.2 \pm 1.9	2.5 \pm 1.7
Month	May	0.5 \pm 0.3	7.0 \pm 0.5	0.61 \pm 0.53	1.9 \pm 2.1	3.4 \pm 2.0
	August	0.8 \pm 1.2	7.2 \pm .8	0.77 \pm 0.35	3.1 \pm 2.2	2.5 \pm 1.6
	October	0.8 \pm 0.6	7.3 \pm 0.5	0.35 \pm 0.25	1.6 \pm 1.1	1.7 \pm 0.9
Disinfection Method	chlorine	0.9 \pm 1.1	7.3 \pm 0.6	0.65 \pm 0.50	2.8 \pm 2.1	2.8 \pm 1.3
	chlorine ozone	0.6 \pm 0.3	7.1 \pm 0.5	0.54 \pm 0.36	1.4 \pm 1.6	2.1 \pm 1.7
	electrolysis	0.6 \pm 0.4	6.8 \pm 0.8	0.33 \pm 0.23	2.5 \pm 1.4	3.1 \pm 2.7

Table 4. Characteristic of DBPs

	Items	Structural formular	LD50 (mg/kg)	Cancer Classification
THMs	Chloroform	CHCl ₃	2000	B2
	Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	900	B2
	Dibromochloromethane	CHBr ₂ Cl	1200	C
HAAs	Bromoform	CHBr ₃	1400	B2
	Monochloroacetic acid(MCAA)	ClCH ₂ COOH	76	-
	Monobromoacetic acid(MBAA)	BrCH ₂ COOH	100	-
	Dichloroacetic acid(DCAA)	Cl ₂ CH ₂ COOH	2820	B2
	Trichloroacetic acid(TCAA)	Cl ₃ CH ₂ COOH	400	C
	Dibromoacetic acid(DBAA)	Br ₂ CH ₂ COOH	-	-
HANs	Dichloroacetonitrile(DCAN)	C ₂ HCl ₂ N	245	-
	Trichloroacetonitrile(TCAN)	C ₂ Cl ₃ N	245	C
	Dibromoacetonitrile(DBAN)	C ₂ HBr ₂ N	245	C
CH	Chloral hydrate	Cl ₃ CCH(OH) ₂	479	C

※ Group B: Probable Human Carcinogen, Group C: Possible Human Carcinogen

Table 5. Average concentration of disinfection by-products at 20th swimming pool in Busan

		THMs (μg/L)	HAAs (μg/L)	HANs (μg/L)	Chloral hydrate (μg/L)
Drinking Water Standard		100	100	194	30
Total		21.5±17.8	64.3±54.7	4.6±4.3	15.0±16.3
Month	May	17.9±16.5	78.9±61.3	4.5±3.6	14.7±14.3
	August	37.2±15.2	48.9±50.1	2.9±4.4	16.6±20.5
	October	12.4±12.3	62.7±50.4	6.0±4.6	14.1±14.9
	chlorine	25.9±20.2	87.5±49.3	4.6±4.2	23.3±19.9
Disinfection Method	chlorine-ozone	16.1±15.0	45.8±54.0	3.8±3.9	8.9±9.2
	electrolysis	24.8±14.5	47.7±51.2	7.1±5.7	7.7±7.2

원수중 상수도를 사용하는 곳은 10개소이며 상수도와 지하수를 혼용하는 곳은 6개소, 지하수를 사용하는 곳은 4개소로 조사되었으며, 상수도와 수영장수의 소독부산물 구성비율에는 차이가 있을 수 있다. 가장 높은 농도를 나타낸 것은 HAAs (Haloacetic acid) 로 64.3±54.7 μg/L을 나타내어 THMs (Trihalomethanes) 21.5±17.8 μg/L, CH (Chloral hydrate) 15.0±16.3 μg/L, HANs (Halacetonitriles) 4.6±4.3 μg/L 순이었다. 수영장 옥수에서 HAAs가 높게 나오는 것은 정수나 수돗물에서는 HAAs의 경우 소독 초기에 생성농도가 높고 점차 감소하는데 반해 수영장 옥수에서는 소독제인 차아염소산나트륨이 물속에서 산화력이 강한 차아염소산을 형성하여 좀 더 산화상태가 큰 화합물인 HAAs를 생성시키고⁴⁾, 지속적인 소독에 의한 잔류염소 존재로 지속적으로 높은 농도를 유지하는 것으로 사료된다. 또한 수영장 옥수에서 HAAs가 높게 나타난 것은 수영장 옥수의 경우 온수를 옥수로 공급하는데 THMs은 저비점 휘발성물질로 가온이 되면 휘발함으로써 농도가 낮아질 수 있다. 특히 윤 연구그룹에 의한 보고에 의하면 국내 상수원수에서 THMs 생성농도는 낮지만 HAAs 생성농도는 상대적으로 높다고 하였다.⁴⁾ 이러한 특성은 수중에 존

재하는 유기물의 특성에 어느 정도 영향을 받는 것으로 추정되며,⁵⁾ 특히 수영장의 경우 높은 유리잔류염소와 다양한 수중 유기물의 반응에 의해 HAAs가 높게 나타난 것으로 사료된다.

THMs의 경우 이진 등⁶⁾이 서울시내 수영장 옥수내 총 THMs 발생에 관해 연구한 결과 염소 소독을 하는 수영장이 43.8±22.3 μg/L, 오존소독을 병행하는 곳이 30.6±16.1 μg/L, 전기분해를 하는 곳이 64.5±27.4 μg/L 으로부터 본 연구의 결과보다 전반적으로 높게 나타났다. 이는 한강원수와 낙동강원수에 대한 소독결과 발생되는 소독부산물의 생성패턴이나 생성량에 차이가 있기 때문이다. 이 등⁷⁾의 연구결과에 의하면 한강원수에서는 THMs의 생성이 가장 크고 HAAs, CH 순으로 농도가 높게 검출된 반면 낙동강 원수에서는 THMs의 생성이 감소하고 HAAs 농도가 가장 높게 나타났으며, 이러한 결과를 나타내는 이유는 낙동강과 한강의 각 원수에 포함된 물질의 차이 때문이라 하였다.

소독방법에 따른 소독부산물 농도 분포는 Fig 2.에 나타내었다. THMs은 소독방법에 따라 큰 차이는 나타나지 않았으나 8월에 다소 높게 나타났는데 이는 8월의 높은 잔류염소농도 때문으로 사료된다. 반면 HAAs는 8월에 다소 낮은 농도를 나타

Table 6. THMs, HAAs, HANs, Chloral hydrate levels by disinfection methods (unit : $\mu\text{g/L}$)

		Chlorine Mean \pm SD	Chlorine -Ozone Mean \pm SD	Electrolysis Mean \pm SD
THMs	CF	20.9 \pm 17.2	8.8 \pm 0.9	8.7 \pm 8.3
	BDCM	3.9 \pm 5.5	3.5 \pm 3.5	7.7 \pm 5.5
	DBCm	1.2 \pm 2.4	2.4 \pm 3.4	6.5 \pm 4.3
	BF	N.D	1.4 \pm 4.5	2.0 \pm 3.1
HAAs	MCAA	0.9 \pm 1.0	0.6 \pm 0.9	0.8 \pm 0.5
	MBAA	0.4 \pm 0.4	0.3 \pm 0.3	1.0 \pm 1.0
	DCAA	34.8 \pm 21.3	17.2 \pm 20.2	15.8 \pm 17.6
	TCAA	49.2 \pm 26.7	26.0 \pm 32.7	26.9 \pm 29.3
	DBAA	2.3 \pm 2.9	1.8 \pm 2.1	3.2 \pm 3.5
HANs	TCAN	0.0 \pm 0.1	0.1 \pm 0.3	0.0 \pm 0.1
	DCAN	4.1 \pm 4.0	3.1 \pm 3.8	4.4 \pm 3.8
	DBAN	0.4 \pm 0.4	0.6 \pm 0.8	2.7 \pm 2.4
Chloral hydrate		23.3 \pm 19.9	8.9 \pm 9.2	7.7 \pm 7.2
Total		141.3 \pm 77.1	74.6 \pm 67.0	87.3 \pm 69.1

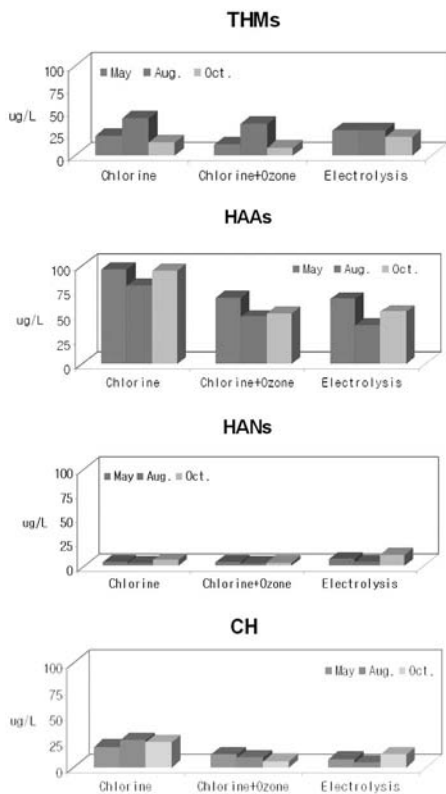


Fig. 2. Distribution of DBPs in different disinfection methods at swimming pool waters.

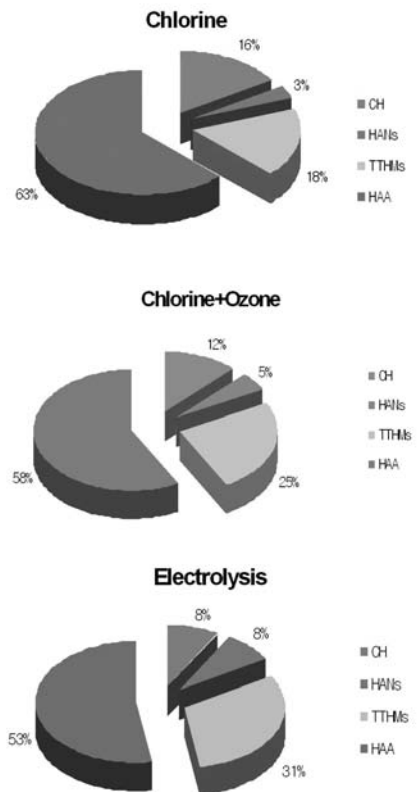


Fig. 3. Composition of DBPs in different disinfection methods at swimming pool waters.

내어 THMs과는 대조적인 분포를 나타내었다. HANs은 전기 분해에서 다소 높게 나타났는데 이 방법은 소금물을 전기적으로 분해하여 소독하는 방법으로 차아염소산나트륨 같은 소독제를 사용하지 않는다. HANs은 잔류염소에 의해 분해가 잘

되는데 전기분해의 경우 다른 소독방법에 비해 잔류염소 농도가 다소 낮기 때문에 판단된다. Chloral hydrate 의 경우 정수나 수돗물 중에서는 다른 소독부산물 보다 발생량이 적으나 수영장 욕수의 경우 지속적으로 염소가 주입됨에 따라

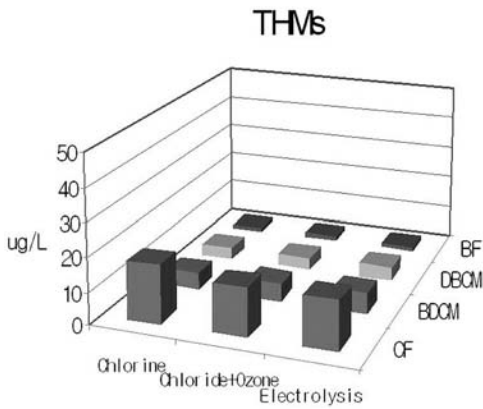


Fig. 4. Distribution of THMs in 20th swimming pool waters

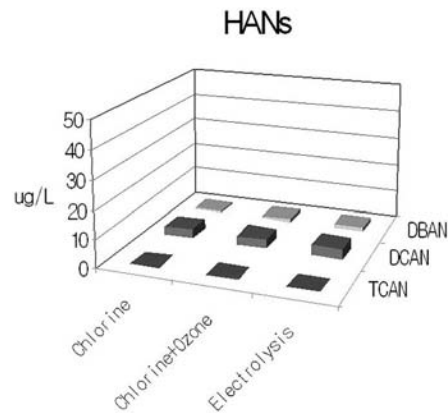


Fig. 6. Distribution of HANs in 20th swimming pool waters

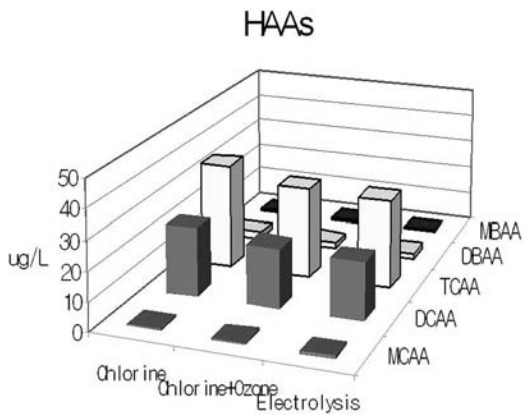


Fig. 5. Distribution of HAAs in 20th swimming pool waters

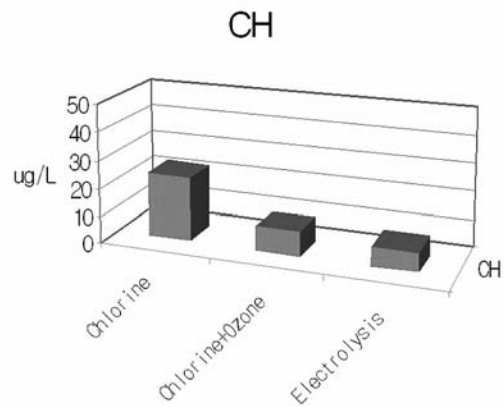


Fig. 7. Distribution of CH in 20th swimming pool waters

Chloral hydrate의 농도가 높게 나타난 것으로 사료된다.

Fig 3.에 소독방법에 따른 소독부산물 발생량 분포를 나타내었다. 가장 많은 부분을 차지한 HAAs는 염소소독에서 가장 높은 비율을 나타내었으며 염소-오존소독, 전기분해에서도 50% 이상을 차지하였다.

소독방법에 따른 소독부산물 구성성분 특성

Table 6과 Fig 4 ~ Fig 7에 수영장수의 소독방법에 따른 소독부산물의 구성성분을 나타내었다. 염소소독 수영장수의 THMs의 구성을 보면 chloroform이 80%로 가장 많고 BDCM, DBCM 순으로 나타났다. 염소-오존소독과 전기분해 수영장수는 chloroform이 각각 54%, 25%로 감소하였으며, 특히 전기분해 수영장수에서는 BDCM은 31%, DBCM은 26%로 증가하였다. 이와같이 전기분해소독이 염소소독, 염소-오존소독과 다른 이유는 사용하는 소금에 함유된 브롬이온에 기인한다. 바닷물 1kg에 대하여 브롬이온이 약 0.0646g 함유되어 있으며, 소금의 종류에 따라 다르지만 우리나라에서 가장 많이 나오는 천일염의 경우 브롬화마그네슘이 0.23% 함유되

어 있고 천일염을 정제한 대부분의 소금에서는 그 성분이 상당히 많이 조절되어진다.²⁾ 이와 같이 수영장에서 사용되는 소금의 종류에 따라 브롬치환 THMs의 발생량에 영향을 준다고 판단된다.

HAAs는 염소소독 수영장수에서 TCAA와 DCAA가 96%로 대부분을 차지하였으며, 염소-오존소독과 전기분해 수영장수에서는 TCAA와 DCAA가 낮게 나타난 것은 HAAs 역시 염소에 의해 주로 발생되기 때문이다. 김 등의 연구에 의하면 부산시 정수장 정수의 HAAs 각 물질별 구성비는 MCAA 0%, MBAA 2~5%, DCAA 41~51%, TCAA 23~38%, DBAA 18~30%로 나타났으며, 그 중 DCAA와 TCAA가 차지하는 비율은 74~86%이며 DCAA가 가장 높게 나타났다. 그러나 본 연구에서는 TCAA가 DCAA보다 높게 나타났는데 이는 수영장 욕수의 경우 지속적인 염소 주입으로 인한 유리잔류염소에 의한 TOX 생성 증가로 인한 것으로 판단된다. 또한 윤 등²⁹⁾이 수행한 파일럿 공정의 소독부산물 구성특성을 살펴보면 파과점 염소주입과 클로라민 공정에서 DCAA와 TCAA가 전체 HAAs 중 대략 70~85%를 차지하였으며, 클로라민 공정은

Table 7. Pearson Correlation coefficients between DBPs

		CH	DCAN	DBAN	CF	BDCM	DBCM	DCAA	TCAA
CH	Chlorine	1							
	Chlorine-Ozone	1							
	Electrolysis	1							
DCAN	Chlorine	0.552**	1						
	Chlorine-Ozone	0.861**	1						
	Electrolysis	0.920**	1						
DBAN	Chlorine	0.102	0.251	1					
	Chlorine-Ozone	-0.018	0.098	1					
	Electrolysis	0.890**	0.685	1					
CF	Chlorine	0.446*	0.117	0.079	1				
	Chlorine-Ozone	0.441*	0.186	-0.275	1				
	Electrolysis	0.454	0.452	0.275	1				
BDCM	Chlorine	-0.075	-0.218	-0.469*	0.186	1			
	Chlorine-Ozone	0.240	0.287	0.226	0.470*	1			
	Electrolysis	0.119	0.027	0.249	0.501	1			
DBCM	Chlorine	0.213	-0.027	-0.437*	0.251	0.823**	1		
	Chlorine-Ozone	0.282	0.305	0.357	0.247	0.455*	1		
	Electrolysis	0.033	-0.122	0.317	0.337	0.823**	1		
DCAA	Chlorine	0.514**	0.326	0.549**	0.462*	-0.016	0.138	1	
	Chlorine-Ozone	0.646**	0.481*	0.123	0.211	0.113	-0.269	1	
	Electrolysis	0.650	0.743*	0.401	0.877**	0.279	0.100	1	
TCAA	Chlorine	0.630**	0.487*	0.378	0.545**	0.023	0.257	0.892**	1
	Chlorine-Ozone	0.620**	0.338	0.033	0.353	0.114	-0.193	0.910**	1
	Electrolysis	0.642	0.719	0.407	0.886**	0.304	0.122	0.998**	1

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).
 ** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

DCAA가 주종을 이룬 반면 염소과과공정에서는 TCAA와 DCAA 순서로 관찰되었다. 염소소독 수영장수의 경우 과도한 염소주입으로 인하여 염소과과공정에 가까우므로 TCAA > DCAA 순서로 나타난 것으로 사료된다.

HANs 는 DCAN이 주를 이루며 DBAN이 일부 검출되었다. HANs 이 전기분해 방법에서 다소 높게 나타난 것은 HANs 역시 염소소독시 유기전구체로부터 생성하나 물에서 가수분해되어 비휘발성물질을 생성하기 때문이다⁹.

CH는 수돗물의 염소처리과정중에 생성된다. CH는 trichloroacetaldehyde가 물에서 분해되어 생성되는 물질로서 사람과 동물에게 흡수되면 trichloroacetic acid로 산화되거나 trichloroethanol로 환원된다. 대부분이 trichloroethanol glucuronide로 변하여 소변으로 배출되고 소량의 trichloroethanol이 함께 배출된다⁹. CH는 염소소독방법에서 가장 높게 나타났으며 염소-오존소독과 전기분해 순으로 나타났다.

앞서 본 바와 같이 소독부산물은 염소 소독을 실시하는 곳에서 대부분 발생하였다. 따라서 수영장 수의 염소 소독시 과도한 양의 염소 투여를 지양하여 적절한 잔류염소가 유지되도록

해야할 것으로 사료된다.

소독방법별 소독부산물간 상관관계

소독방법별 소독부산물 간의 상관관계는 Table 7.에 나타내었다. 소독부산물 간의 상관관계를 보면 HAA's 중 가장 많은 성분인 TCAA는 DCAA와는 소독방법과는 상관없이 높은 상관성을 나타내었으며, CH와 Chloroform 과도 다소 높은 상관성을 나타내었다.

THM's의 구성성분인 Dibromochloromethane과 Bromodichloromethane과의 상관성도 다소 높은 것으로 나타났으며, Chloral hydrate는 전기분해방법에서 DCAN과 DBAN의 상관성이 높은 것으로 나타났다. 그러나 전반적으로 수영장 욕수내 소독부산물의 발생은 각 물질간 뚜렷한 상관관계를 보이기 보다는 소독방법에 따라 다른 것으로 나타났다.

소독부산물 생성인자 특성

소독부산물 생성인자와 소독부산물간의 상관관계를 Table 8에 나타내었다. 소독부산물 생성은 pH, 유리잔류염소, 유기탄소량 그리고 KMnO4소비량 등에 영향을 받는 것으로 알려

Table 8. Pearson Correlation coefficients of DBPs and other factors

	free R. chlorine	pH	Turbidity	KMnO4 consumption	DOC	CH	HANs	HAAs	THMs
free R. chlorine	1								
pH	0.506	1							
Turbidity	0.058	0.029	1						
KMnO4 consumption	0.004	0.165	0.137	1					
DOC	0.123	0.259 *	0.180	0.563**	1				
Chloral hydrate	0.126	0.114	0.363**	0.430**	0.325**	1			
HANs	0.097	0.027	0.028	0.085	0.335**	0.510**	1		
HAAs	0.347	0.426 **	0.325**	0.461**	0.632**	0.433**	0.418**	1	
THMs	0.301	0.176	0.334**	0.621**	0.461**	0.632**	0.185	0.385***	1

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).
 ** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

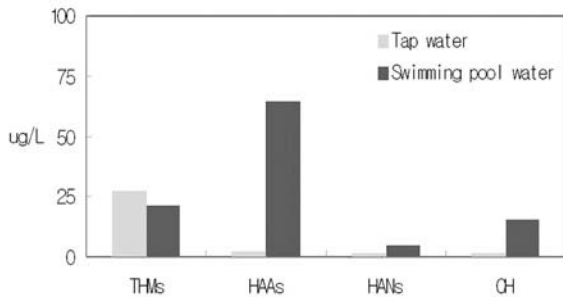


Fig. 8. Comparison of DBPs with tap water

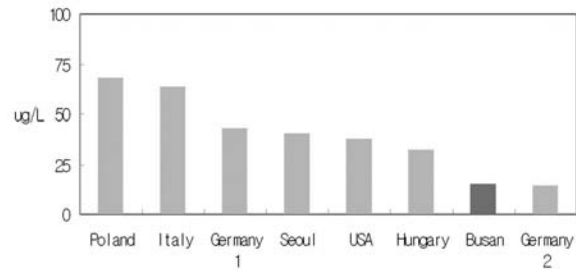


Fig. 11. Comparison of chloroform with foreign nations

져 있다. 수영장 옥수의 수질기준 항목 및 수중 DOC와 소독부산물과의 상관관계를 보면 수중 유기물 지표항목인 KMnO4 소비량과 DOC가 THMs, HAAs, HANs, CH 등과 다소 높은 상관성을 나타내었다. 황과 이 등은 수영장수에 대해 주요 수질 측정지표들과 THMs 생성과의 상관관계를 검토한 결과 KMnO4 소비량과 THMs 생성과의 상관관계가 가장 높고 다른 측정지표들과의 THMs 생성은 매우 미미한 상관관계가 있음을 보고하였다. 유리잔류염소와 pH는 소독부산물 발생과의 상관관계는 낮은 것으로 나타났다.

수돗물중 소독부산물과의 비교

수돗물은 먹는물의 염소소독에 의해 소독부산물이 생성된다. 부산광역시 보건환경연구원에서는 해마다 수돗물에 대하여 연 2회 민관합동수질확인검사를 실시하고 있다. Fig. 8에 수돗물과 수영장수의 소독부산물 농도를 비교하였다. 2007년 하반기 민관합동수질확인검사에서는 수도꼭지 175개소를 대상으로 소독부산물을 분석하였는데, 평균 농도는 THMs 27.0 ug/L, HAAs 2.3 ug/L, HANs 1.3 ug/L, CH 1.1 ug/L로 나타났다. 이에 비해 수영장은 THMs 21.5 ug/L, HAAs 64.3 ug/L, HANs 4.6 ug/L, CH 15.0 ug/L로 수돗물보다 매우 높은 농도를 나타내었다. 특히 HAAs와 CH가 아주 높은 농도를 보

였는데, 이는 수영장은 수돗물에 비해 이용자의 땀과 같은 인체분비물이나 단백질이 포함될 수 있어 이러한 물질과 염소가 반응하여 다량으로 생성되는 것으로 추정된다. 또한 THMs은 오히려 수영장수에서 감소하였는데 이는 THMs은 휘발성 물질로 수영장옥수를 데우는 과정에서 어느 정도 휘발이 되는 반면, HAAs, HANs, CH는 비휘발성물질로 생성후 축적되는 것으로 사료된다.

외국의 수영장 옥수 수질기준 비교

우리나라 수영장 옥조수의 수질기준에는 소독부산물에 대한 기준을 정하고 있지 않다. 외국의 수영장 옥조수 수질기준에 따르면 독일은 Chloroform으로써 20 ug/L, 미국은 THMs 100 ug/L이며, 일본은 THMs 200 ug/L 이다. 우리나라와 외국의 수영장 옥조수 수질기준⁹⁾은 Table 9에 나타내었으며, 외국의 수영장 옥조수 수질기준에 적용한 Chloroform, THMs의 부적합 현황은 Table 10, 11과 같다.

독일의 수영장 수질기준에 따른 Chloroform의 부적합 현황을 보면 염소소독 수영장은 8곳중 계절별로 2~4곳이 초과하여 전체 부적합율은 41.6%를 나타내었으며, 오존-염소소독은 9곳중 4곳이 초과하여 부적합율은 14.8%를 나타내었으며, 그리고 전기분해는 3곳중 1곳이 초과하여 부적합율은 14.3%를

Table 9. Swimming pool water standard of various nations

	Korea	U.S.A	Japan	Germany
Coliform(/100mL)	양성2개이하/10mL 5개	ND	ND	ND
Total colonies(/mL)	-	10 이하	200 이하	100 이하
Pseudomonas aeruginosa(/100mL)	-	ND	-	ND
Legionella(/100mL)	-	ND	ND	ND
Free residual chlorine(mg/L)	0.4~1.0	1.0~3.0	0.6~2.0	0.3~0.6
Combine residual chlorine (mg/L)	-	1.0	-	0.2
pH	5.8~8.6	7.2~7.8	5.8~8.6	6.5~7.6
Trihalomethanes(mg/L)	-	0.1	0.2	0.02 (as Chloroform)
KMnO4 consumption(mg/L)	12	-	12	3 (KMnO ₄ consumption of fadding water)

Table 10. Number of excess German swimming pool water standard in CF

	Chlorine			Chlorine -Ozone			Electrolysis		
	May	August	October	May	August	October	May	August	October
No. of samples	8	8	8	9	9	9	2	2	3
No. of excess standard	4	4	2	1	3	0	1	0	0
Percentage (%)	50	50	25	11.1	33.3	0	50	0	0

Table 11. Number of excess USA swimming pool water standard in THMs

	Chlorine			Chlorine -Ozone			Electrolysis		
	May	August	October	May	August	October	May	August	October
No. of samples	8	8	8	9	9	9	2	2	3
No. of excess standard	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Percentage (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

나타내었다. 미국 수질기준에 따른 THMs의 부적합 현황을 보면 모든 수영장에서 기준 이내로 나타났다.

각국의 실내 수영장수중 Chloroform의 평균농도는 Fig. 11에 나타내었다. 외국 수영장수의 Chloroform 평균농도는 Poland 67.8 $\mu\text{g/L}$, Italy 63.7 $\mu\text{g/L}$, Germany 1 43.0 $\mu\text{g/L}$, USA 37.9 $\mu\text{g/L}$, Hungary 32.2 $\mu\text{g/L}$, Germany 2 14.6 $\mu\text{g/L}$ 이며,¹⁰⁾ 국내의 경우 서울 수영장수 평균농도는 40.7 $\mu\text{g/L}$ 로 조사되었다. Germany 2를 제외하고는 Chloroform 평균농도가 본 연구결과보다 모두 높게 나타났다. 이러한 결과는 수영장의 원수 및 수질조건, 이용자수 등에 의해 차이가 나는 것으로 사료된다.

현재 우리나라는 수영이 생활체육종목으로 보편화되면서 수영 인구의 증가와 함께 유아에서부터 노인에 이르기까지 수영장수의 각종 소독부산물에 노출되는 경우가 많을 것으로 생각된다. 따라서 수영장 이용자들에게 보다 쾌적한 환경을 조성하고 소독부산물의 노출을 줄이기 위해 우리나라에서도 수영장욕수에 대한 소독부산물 수질기준이 필요할 것으로 판단되며 소독부산물 생성 저감을 위한 적절한 소독제 사용 등 수영장욕수에 대한 지속적인 관리가 필요하다고 사료된다.

수영장수의 소독부산물 생성 방지대책

본 연구결과 수영장수에서 인체에 유해한 소독부산물이 많이 생성되는 것을 알 수 있다. 따라서 이에 대한 적절한 방지대책이 강구되어야 한다고 생각된다. 첫째 수영장수내 잔류염소농도의 감소가 필요하다. 본 연구결과 20개 수영장수의 평균 잔류염소농도는 0.7 \pm 0.8 mg/L로 최대 1.5 mg/L 까지 나타났다. 따라서 잔류염소농도는 0.4 mg/L 인 수영장수 수질기준의 최저수준을 유지할 필요가 있을 것으로 판단된다. 우리나라의 경우 수질기준이 0.4 ~ 1.0 mg/L 이나, 독일의 경우 0.3 ~ 0.6 mg/L 으로 낮은 편임을 고려해 볼 때 잔류염소농도를 낮추면 소독부산물의 농도도 감소할 것으로 예상된다. 두 번째 여과시설의 관리 개선이 요구된다. 대부분의 수영장에서는 수영장욕수를 여과하여 순환 사용하고 있다. 여과장치로는 활성탄 여과기를 사용하는 곳은 많으나 자주 교체를 하지 않으면 효과가 없기 때문에 정기적인 활성탄 교체가 필요하다. 또한 수영장 욕수 교체주기 증대가 필요하다. 대부분의 수영장에서는 수영장욕수를 년 1 ~ 2회 교체를 하는데, 보다 자주 교체해야 할 것으로 판단된다. 세 번째 수영장 이용자수이다. 이용자로 하여금 세안이나 샤워후 수영장에 입욕하도록 하여 깨끗한 수영장수가 유지되도록 해야 할 것으로 생각된다. 수영

장 이용자의 건강 증진 및 안전하고 의생적인 수영장 환경조성을 위해서는 이용자와 관리자 모두 관심을 기울여야 할 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 부산시민들이 많이 이용하는 20개소의 수영장 욕수를 대상으로 소독부산물 등의 수질특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유리잔류염소농도 초과 1곳을 제외하고는 20개소 모두 수영장 수질기준을 만족하였으며, 수영장수의 소독부산물은 염소 소독($141.3 \pm 77.1 \mu\text{g/L}$)을 실시하는 곳이 가장 많이 발생하였다.

2. 소독부산물중 HAAs가 가장 높게 나타났으며 THMs, CH, HANs 순으로 나타났다. 일반 수도물에서는 THMs이 HAAs나 CH보다 훨씬 많이 생성되는데 비해, 수영장수에서는 높은 유리잔류염소와 따뜻한 수온, 인체분비물 등 수중 유기물과의 반응에 의해 THMs보다 HAAs와 CH가 높게 나타난 것으로 추정된다.

3. HAAs는 TCAA, DCAA가 대부분을 차지하였으며, THMs은 Chloroform 이, HANs은 DCAN이 차지하는 비율이 높게 나타났다.

4. 수영장수 수질기준 항목 및 수중 DOC와 소독부산물과의 상관관계는 수중 유기물 지표항목인 KMnO_4 소비량과 DOC가 THMs, HAAs, HANs, CH 등과 다소 높은 상관성을 나타내었으며, 소독방법별 소독부산물 간의 상관관계는 HAAs가 다소 높은 상관성을 나타내었다.

5. 미국의 수영장 수질기준에 따른 THMs 부적합은 없으나 독일의 수영장 수질기준에 따른 Chloroform은 염소소독 수영장 8곳 중 2~4곳에서 초과하는 것으로 나타났다.

6. 우리나라에서도 수영장수에 대한 소독부산물 수질기준이 필요하며 특히 THM보다는 HAA와 CH의 규제가 더 필요한 것으로 판단된다. 또한 소독부산물 생성을 줄이기 위해서는 수영장 수질기준중 잔류염소농도를 현행보다 낮출 필요가 있다

고 생각된다.

7. 이러한 소독부산물 생성 방지를 위한 적절한 잔류염소유지, 여과시설 관리 철저 등 수영장 수에 대한 지속적인 관리가 필요하다고 사료된다.

참 고 문 헌

- 고재곤, 나상준. 지역별에 따른 종목별 스포츠 참여인구 수 예측, 한국체육학회지, 40(4), pp371-384(2001)
- 환경부, 환경부 고시 제 2007-146호. 먹는물 수질공정 시험 방법(2007)
- 환경부, 환경부 고시 제 2007-147호. 수질 오염공정 시험 방법(2007)
- 성낙창 등, 정수처리공장상 염소소독부산물 형성에 미치는 오존의 영향, 한국환경과학회지 제13권(제1호), pp55-59(2004)
- 김진근, 소독부산물의 종분포, 대한상하수도학회, 한국물 환경학회 2006 공동 추계학술발표회 논문집, D-127-131(2006)
- 이진, 수영장 욕조수의 소독방법에 따른 THMs 발생 특성. 석사학위논문. 서울대학교(2006)
- 김영진, 수도물중 HAAs 생성과 제어에 관한 연구, 한국수처리기술연구회, 제10권 제2호, pp39-49(2002)
- Yoon, J. et al., Low trihalomethane formation in Korean drinking water, *The science of total Environment*, in press(2002)
- 이덕안 등, 수도물중 염소소독부산물 최소화 방안, 대한상하수도학회, 한국물환경학회 공동 추계학술발표회 논문집, P-130-139(2005)
- WHO, Swimming pools, spa and similar recreational water environments. In *Guideline for Safe Recreational Water Environments*, vol. 2, World Health Organisation, Geneva.(2000)