

소독방법에 따른 실내수영장 수질 특성 -브롬산염, 클로레이트, 염소이온을 중심으로-

조광운[†] · 이세행 · 위환 · 윤상훈 · 김난희 · 안상수 · 정숙경 · 김동수 · 조영관
광주광역시보건환경연구원

Characteristics of Water Quality Parameters by Disinfection Methods in Indoor Swimming Pool Water -Focusing on Bromate, Chlorate and Chloride-

Gwang-un Jo[†], Se-haeng Lee, Whan Wi, Sang-hoon Yoon, Nan-hee Kim, Sang-soo An,
Suk-kyeong Jung, Dong-su Kim, and Young-gwan Cho

Health & Environment Research Institute of Gwangju, 502-837, Korea

Received February 12, 2015/Revised March 19, 2015/Accepted April 6, 2015

This study was carried out to investigate the characteristics of water quality parameters in the indoor swimming pool water according to the type of disinfection. The method of disinfection has a on-site oxidant generation, sodium hypochlorite and artificial seawater electrolysis that the salt was put in the pool directly. The on-site oxidant generation and sodium hypochlorite in the disinfectant contain high concentrations of bromate and chlorate. The bromate and chlorate containing the disinfectant is the cause of detection in a swimming pool. Maximum concentration of bromate in swimming pool waters was 1.365 mg/L at on-site oxidant generation and maximum concentration of chlorate was 36.00 mg/L at sodium hypochlorite. Therefore, to reduce the concentration of bromate and chlorate in swimming pool water, it is necessary to use the disinfectant containing the less quantity of bromate and chlorate and to exchange of swimming pool water frequently.

Key words: Disinfectant, Bromate, Chlorate, Swimming pool water

1. 서 론

건강관리와 생활체육의 일환으로 등산, 걷기와 더불어 수영을 하는 사람도 증가하고 있다.¹⁾ 하지만 최근에는 수영장을 이용하는 사람들이 수영장에서 단순히 수영만 하는 것이 아니라 수영장의 수질에도 많은 관심을 가지기 시작하면서 소독냄새가 있는 수영장수를 마시거나 수영장 실내에서 호흡을 할 때 건강에 해가 되지 않을지에 대한 의문을 가지는 것은 당연하다고 할 수 있다. 실내수영장은 욕조의 물을 응집, 여과와 소독 등의 수처리 과정을 거쳐 순환시키면서 사용하는데, 이중 소독공정은 수영장을 이용하는 사람들이 병원성 미

생물로부터 안전을 확보할 수 있는 아주 중요한 공정이거나 할 수 있다. 염소를 이용한 소독은 미생물에 대해서는 확실한 효과가 있지만, 염소는 소독냄새 뿐만 아니라 각종 전구물질과 반응해서 소독부산물(Disinfection by-products)을 생성하는 문제점이 있다.²⁾

염소를 이용한 소독공정에서 생성되는 소독부산물은 대부분 총 트리할로메탄(Total trihalomethans), 할로아세틱에시드(haloaceticacids), 할로아세트니트릴(haloacetonitrils), 클로랄하이드레이트(Chloralhydrate) 등으로 알려져 있다. 또한 차아염소산나트륨 등 소독제를 생산하는 과정에서도 전기분해시 브롬이온과 염소이온이 오존과 반응하여 브롬산염(BrO₃)과 클로레이트(ClO₃)를

[†]To whom correspondence should be addressed.

생성하기도 하며,³⁻⁵⁾ 이런 소독제를 사용하게 되면 처리수에서 브롬산염과 클로레이트가 검출될 수 있다. 소독 공정에서 발생하는 소독부산물(DBPs)은 수영 중에 마시거나 피부접촉, 호흡을 통해 수영장 이용자의 건강에 해로운 영향을 미칠 수도 있다.⁶⁻⁸⁾ 먹는물에서 농도 규제를 받는 발암성 물질인 THMs 등 일부 소독부산물은 염소와 반응하는 전구물질을 응집과정에서 제거하여 생성량을 줄이거나 생성된 소독부산물은 흡착 등의 공정에 의해 농도를 일부 낮출 수 있지만, 특히 브롬산염과 클로레이트처럼 응집 등의 수처리 공정에서 제거가 어려운 물질은 물을 순환 사용하는 수영장의 특성상 시간이 지남에 따라 수영장수에서 농도가 높아질 우려가 있다.⁹⁾

브롬산염은 미국 환경보호청(EPA)과 국제암연구소(IARC)에서 인체발암 의심물질인 B2등급으로 분류하고 있으며, 국내에서는 2011년부터 먹는샘물 등에서 농도를 제한하고 있다. 그리고 클로레이트는 현재까지 발암성 물질로는 분류되지 않고 있으나, 호흡기, 피부, 눈에 자극성이 있고, 신경계 독성물질로 메트헤모글로빈현증을 유발하며, 감상성기능을 저하시키고, 노폐중, 신장장애를 일으킬 수 있다고 알려져 있다.⁹⁾ 하지만 현재 수영장 수질기준에서는 소독과 관련하여 수영장수에 대한 소독제 잔류 여부에만 주로 초점이 맞춰져 잔류염소 농도만 규제할 뿐 소독공정으로 인해 생성되는 소독부산물에 대한 수질기준은 아직 없는 실정이다.

최근 박 등이 정수장에서 소독제로 사용하는 현장제조염소와 차아염소산나트륨에서 브롬산염과 클로레이트가 검출된 것으로 보고하였고,¹⁰⁾ 소독제인 차아염소산나트륨과 현장제조염소에 대해 환경부에서 2015년부터 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준을 기존의 성상 등 9개 항목에서 브롬산염과 클로레이트 2항목을 추가하여 11항목으로 고시하였다.¹¹⁾ 수영장수 소독방식은 크게 3가지 형태로 나눌 수 있으며, 수영장 현장에서 고체소금을 용해시킨 소금용액을 전기분해하여 소독제를 만들어 사용하는 현장제조염소 방식과 유효염소 함유량이 약 5~10%의 정도로 제조된 차아염소산나트륨을 구매하여 사용하는 방식 그리고 소금을 수영장 욕조에 일정량을 녹여서 욕수를 순환시키면서 전기분해하여 소독을 하는 인공해수 전기분해 방식이 사용되고 있으며, 3가지 소독방식에 오존이나 촉매산화 등의 전처리 공정을 추가하기도 한다. 이에 따라 현장제조염소와 차아염소산나트륨을 소독제로 사용하는 수영장에서 소독제의 품질 그리고 소독방식에 따른 수영장수에서의 브롬산염과 클로

레이트의 발생특성 연구는 수영장 이용자의 건강관리를 위해 아주 중요하다고 할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 수영장에서 사용하는 소독제인 현장제조염소와 차아염소산나트륨의 유효염소 함유량과 브롬산염과 클로레이트의 농도를 조사하였고, 수영장수의 브롬산염, 클로레이트, 염소이온 농도 조사를 통해 순환사용 및 소독방식에 따른 수질 특성 그리고 소독제와의 항목별 상관성 등을 파악하여 안전하고 위생적인 수영장 수질관리 자료를 제공하는데 목적을 두었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구대상 및 기간

광주광역시에 소재하고 있는 실내 수영장에서 사용하는 소독제 품질을 조사하기 위해 수영장수채수시에 현장제조염소 4개소(SP-1~SP-4)와 구입해서 사용하고 있는 차아염소산나트륨 5개소(SP-5~SP-9)를 대상으로 2014년도 4월, 5월, 6월, 7월, 8월까지 5개월간 수영장별로 매월 1회씩 소독제를 채취하여 총 5회 시험을 실시하였다. 인공해수전기분해 방식은 소금을 욕조에 녹여 욕수를 순환시키면서 전기분해로 소독제를 생산하여 소독을 하기 때문에 소독제를 별도로 채수하는 것은 불가능하여 소독제 품질 조사에서는 제외하였다.

수영장수는 현장제조염소 방식으로 소독하는 수영장 4개소(SP-1~SP-4), 시판 차아염소산나트륨을 소독제로 사용하는 수영장 5개소(SP-5~SP-9), 인공해수전기분해 소독방식을 사용하는 수영장 1개소(SP-10)로 총 10개소를 2014년 1월부터 8월까지 매월 1회씩 총 8회 수질 조사를 하였다. 연구대상 수영장 개요를 Table 1에 표시하였다.

2.2. 시료채취 및 시험방법

수영장별로 채수시간을 매월 비슷한 시간대가 되도록 하였고, 채수는 주간에 성인용 욕소에서 월류가 이루어지고 있는 가장자리 근처의 표층 5곳을 채수하여 혼합 후 무균 채수병에 2 L를 채취하였고, 소독제는 현장에서 직접 주입하고 있는 현장제조염소와 차아염소산나트륨을 무색 투명한 플라스틱 병에 100 mL를 채취하여 각각 냉장보관 후 실험실로 운반하여 시험을 실시하였다.

채취한 수영장수는 먹는물수질공정시험기준에 따라 소이온농도, 탁도, 과망간산칼륨소비량, 유리잔류염소, 대장균군 5항목과 염소이온, 브롬산염의 농도를 시험하였

Table 1. Information of indoor swimming pool

Disinfection method	Swimming pool	Pool size W×L(m)	Users/Day	Water source of pool
On-site oxidant generation	SP-1	25×50	>2,000	Tap
	SP-2	14×25	2,000	Tap
	SP-3	22×25	<100	Tap
	SP-4	5×15	<20	Tap
Sodium hypochlorite	SP-5	12.4×25	400	Tap
	SP-6	14×25	500~700	Tap
	SP-7	14×25	700~1,000	Ground
	SP-8	14×25	700~1,000	Tap
	SP-9	14×25	500~1,000	Tap
Artificial seawater electrolysis	SP-10	14×25	500~700	Tap

Table 2. Analytical conditions of bromate, chlorate and chloride

Items	Bromate	Chlorate	Chloride
Analytical Instrument	844UV/VIS Compact IC (Metrohm)	850 Professional IC1 (Metrohm)	850 Professional IC1 (Metrohm)
Column	Anion Metro A Supp 16 100/4.0	Anion Metro A Supp 7 250/4.0	Anion Metro A Supp 7 150/4.0
Sample Volume	1000 µL	20 µL	20 µL
Eluent	100 mM H ₂ SO ₄ +19.3 µM ammonium heptamolybdate	3.5 mM Na ₂ CO ₃	3.5 mM Na ₂ CO ₃
Regeneration solution	-	100 mM H ₂ SO ₄	100 mM H ₂ SO ₄
Flow	-	0.7 mL/min	0.7 mL/min
Temperature	45°C	45°C	45°C
Dectector	UV/VIS (352 nm)	Conductivity	Conductivity
Reaction reagent	PCR (KI)	-	-

고,¹¹⁾ 클로레이트 농도는 먹는물감시항목시험기준으로 시험을 하였다. 소독제의 유효염소 함유량과 브롬산염, 클로레이트 농도는 수처리제의 기준과 규격기준 및 표 시기준에 따라서 시험을 실시하였다.¹²⁾

시료분석에 사용한 표준물질은 브롬산염 AccuStandard bromate 1,000 µg/mL, 클로레이트는 AccuStandard chlorate 1,000 µg/mL, 염소이온은 표준물질 AccuStandard chloride 1,000 µg/mL를 이용하였고, 각각의 표준물질을 희석하여 브롬산염 검량선 농도는 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 µg/L로 하였으며, 클로레이트는 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 mg/L로 하였고, 염소이온의 검량선 농도는 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0 mg/L로 하였다.

각 시료 당 소독제는 조사항목에 따라 최대 2,000배, 수영장수는 최대 50배까지 각 항목의 농도가 검량선 범위 내에 포함되도록 하여 소독제와 수영장에 대해 동일한 분석조건으로 시험을 하였다. 소독제와 수영장의 주요항목인 브롬산염, 클로레이트, 염소이온에 대한 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소독제 품질특성

수영장에서 사용하는 소독제로 사용하는 현장제조염 소와 구매해서 사용하는 차아염소산나트륨의 품질특성을 파악하기 위해 유효염소 함유량과 브롬산염, 클로레이트의 농도를 조사하였다.

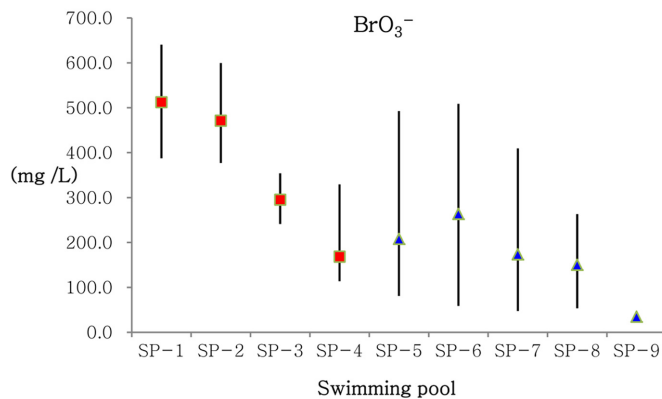
3.1.1. 소독제의 유효염소 함유량

현장제조염소를 사용하는 수영장 4개소와 차아염소산나트륨을 구매해서 사용하는 수영장 5개소의 소독제의 유효염소 함유량을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다.

유효염소 함유량은 현장제조염소에서는 0.20~0.60% 였으며, 시판되는 차아염소산나트륨에서는 3.83~10.50% 로 조사되었다. 현장제조염소 방식으로 생산된 소독제와 구매하여 사용하는 차아염소산나트륨의 유효염소 함유량의 차이가 큰 것은 현장제조염소는 소금을 물에 녹여서 전기분해 방식으로 생산하는 방식이고, 차아염소산나트

Table 3. Available chlorine content(%) in disinfectants

Disinfectant	Swimming pool	Mean±SD	Range
On-site oxidant generation	SP-1	0.47±0.10	0.37~0.60
	SP-2	0.38±0.09	0.30~0.51
	SP-3	0.47±0.08	0.40~0.60
	SP-4	0.26±0.06	0.20~0.36
Sodium hypochlorite	SP-5	8.71±1.47	7.13~10.40
	SP-6	8.61±1.12	6.87~9.50
	SP-7	9.64±0.55	9.10~10.50
	SP-8	4.21±0.48	3.83~4.89
	SP-9	5.67±0.21	5.43~6.00

**Fig. 1.** Concentration of bromate assuming the available chlorine content of 10%. (On-site oxidant generation: SP-1~SP-4, Sodium hypochlorite: SP-5~SP-9)

름은 소금을 전기분해에서 얻어진 염소가스와 NaOH를 40°C 이하에서 반응시켜 생산하는 제조방식이 다르기 때문이다.^{13,14)} 수영장에서 구매하여 사용하는 차아염소산나트륨 제품간의 유효염소 함유량의 차이가 있었던 것은 차아염소산나트륨 유효염소 함유량이 다른 5~12%의 제품을 구매하여 사용했기 때문이고 또한 사용기간 중에 적은 양일지라도 유효염소 함유량의 일부가 휘발되었기 때문으로 판단된다.

3.1.2. 소독제 유형별 브롬산염 농도

소독제의 브롬산염 농도는 현장제조염소에서 3.3~30.2 mg/L였으며, 구매하여 사용하는 차아염소산나트륨에서 16.1~407.2 mg/L로 조사되었다. 하지만 수영장에 주입되는 소독제의 양은 유효염소 함유량에 영향을 받기 때문에 동일한 조건에서 비교하고자 유효염소 함유량을 10%로 하여 계산한 결과 현장제조염소의 브롬산염은 113.8~640.4 mg/L였으며, 차아염소산나트륨에

서는 28.7~508.7 mg/L로 2가지 소독제 모두 브롬산염의 농도 범위가 아주 넓게 조사되었고, 차아염소산나트륨보다 현장제조염소에서 브롬산염의 농도가 더 높게 조사되었다(Fig. 1). 소독제의 브롬산염 농도범위가 넓게 조사된 것은 박 등¹⁰⁾이 정수장에서 소독제로 사용하는 현장제조염소와 차아염소산나트륨의 브롬산염 농도를 조사결과에서도 비슷한 결과를 볼 수 있었는데 이는 윤¹⁵⁾이 연구한 바에 따르면 정수장에서 현장제조염소 방식에 사용되는 동일한 제품의 소금에서 브롬이온이 소금 1 g당 547~625 µg이 존재하고, 브롬이온의 농도가 비슷한 동일한 종류의 소금이 사용되더라도 소독제 발생 장치의 특성과 운전조건 등에 따라 브롬산염의 발생농도가 달라질 수 있다고 하였고, 소금의 종류와 별도로 소금용액 농도에 따라 브롬산염 발생이 증가한다고 보고한 바 이와 관련이 있는 것으로 생각되었다.

수영장에서 현장제조염소용 소금이나 판매용 차아염소산나트륨 생산을 위한 염소가스 발생용 소금에도 브

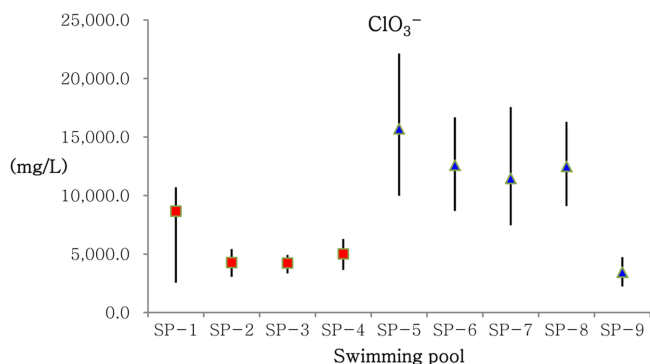


Fig. 2. Concentration of bromate assuming the available chlorine content of 10%. (On-site oxidant generation: SP-1~SP-4, Sodium hypochlorite: SP-5~SP-9)

롬이온이 존재하여 소금용액을 전기분해하는 과정에서 소금에 포함된 브롬이온이 오존과 반응하여 브롬산염이 생성되었고, 소독제의 브롬산염 농도를 낮추기 위해서는 현장제조염소나 판매용 차아염소산나트륨을 제조할 때 기본재료인 소금의 브롬이온이 농도가 낮거나 브롬을 정제한 소금을 사용해야 하고, 특히 현장제조염소의 경우엔 유효염소량은 높이고 오존발생은 적게 할 수 있도록 소독제 발생기의 운전조건을 최적화할 필요가 있다.

3.1.3. 소독제 유형별 클로레이트 농도

현장제조염소와 차아염소산나트륨 생산시 소금용액을 전기분해하는 과정이 필수이며, 전기분해과정에서 소금용액의 전기분해시 염소이온이 오존과 반응하여 클로레이트가 생성된다.¹⁶⁻¹⁹⁾

본 연구에서 클로레이트 농도를 분석한 결과 현장제조염소에서의 클로레이트 농도는 127.5~638.1 mg/L, 수영장에서 구매 후 사용하는 차아염소산나트륨에서는 1,337.9~18,271.8 mg/L이었는데 유효염소 함유량을 10%로 하여 환산하면 현장제조염소에서는 4,923.5~10,703.2 mg/L, 차아염소산나트륨에서는 4,729.5~22,135.4 mg/L로 클로레이트는 차아염소산나트륨이 현장제조염소보다 현저하게 높게 측정되었다(Fig. 2).

이는 박¹⁰⁾ 등이 클로레이트 농도는 온도조건에서 크게 영향을 받고, 높은온도에서는 시간경과에 따라 수배에서 수십배까지도 증가한다고 보고한 바, 수영장에서 사용하는 시판 차아염소산나트륨도 생산 후 유통과정을 거치면서 또 수영장에서 구입 후 보관하면서 사용하기까지 초기농도보다 지속적으로 증가하여 높아진 것으로 판단된다.

3.2. 수영장수의 수질특성

응집, 여과와 소독 등의 수처리를 해서 순환 사용하는 수영장수의 수질 특성을 파악하기 위해 수영장수의 pH, 잔류염소, 대장균군, 과망간산칼륨소비량, 탁도의 수영장수질기준 5항목과 수영장수의 브롬산염, 클로레이트 농도와 짠맛과 관련이 있는 염소이온 농도 조사를 통해 순환사용 및 소독방식에 따른 수질 특성을 조사하였고, 브롬산염, 클로레이트, 염소이온, 잔류염소 항목으로 소독방식과 소독제 유형별로 상관성을 조사하였다.

3.2.1. 수영장수의 이화학적 수질특성

국내 수영장수질기준으로 정해진 pH 등 5항목 조사 결과를 Table 4에 나타내었다. 조사대상 수영장 10개의 수소이온농도 평균은 7.2이었다. 수영장수 수처리 과정에서 pH 8.5 이상인 소독제가 지속적으로 주입되면 pH가 높아질 수 있으나, 수영장 수처리 과정에서 pH 강화제를 사용하기도 하기 때문에 원수로 이용되는 광주광역시 수돗물의 pH 농도인 6.7~7.0보다는 약간 높은 정도로 조사되었다.

탁도는 0.01~1.55 NTU, 과망간산칼륨소비량은 0.3~2.1 mg/L로 조사되었는데 채수시에 수영장 이용자가 없을 때에는 욕조수의 유동이 적어 탁도 물질이 침전하였거나 수영장수의 수처리 과정인 응집 및 여과공정에서 수영장수의 탁도물질이나 유기물이 제거되어 본 연구에서는 수영장 수질기준 보다는 상당히 낮게 측정되었다. 다만 SP4 수영장은 규모가 아주 작은 수영장인데 수영장 수처리 공정인 여과탱크의 역세척 후 공급되는 보충수인 수돗물의 유입이 많아 과망간산칼륨소비량이 1.1~1.4 mg/L의 광주광역시 수돗물의 영향으로 인해 다

Table 4. Water quality of indoor swimming pool

Disinfection Method	Items	pH	Turbidity (NTU)	KMnO ₄ Consumption (mg/L)	Residual Chlorine (mg/L)	<i>E. Coli</i>
Guidelines		5.8~8.6	< 2.8	< 12	0.4(0.2)~1.0	< 2EA
On-site oxidant generation	SP-1	6.7±0.13	0.12±0.09	0.89±0.57	0.59±0.22	Negative
	SP-2	7.2±0.37	0.30±0.18	0.91±0.52	0.56±0.15	"
	SP-3	7.1±0.25	0.12±0.12	0.75±0.60	0.38±0.09	"
	SP-4	7.3±0.33	0.11±0.10	1.06±0.61	0.96±0.48	"
Sodium hypochlorite	SP-5	7.5±0.24	0.27±0.08	0.58±0.16	0.67±0.17	"
	SP-6	6.9±0.30	0.12±0.11	0.71±0.53	0.63±0.33	"
	SP-7	7.4±0.37	0.30±0.26	0.58±0.20	0.44±0.14	"
	SP-8	7.0±0.33	0.24±0.13	0.66±0.24	0.86±0.10	"
	SP-9	7.3±0.18	0.27±0.19	2.08±0.49	0.87±0.36	"
Artificial seawater Electrolysis	SP-10	7.2±0.22	0.36±0.70	1.44±0.54	0.85±0.13	"
Average		7.2	0.22	1.0	0.68	-
Maximum		7.9	1.55	2.1	1.80	-
Minimum		6.4	0.01	0.3	0.24	-

른 현장제조염소 방식의 수영장에 비해 과망간산칼륨소 비량이 약간 높게 측정되었고, SP-9과 소독방법이 다른 인공해수전기분해 방식의 수영장인 SP-10에서도 다른 소독방식의 수영장보다는 약간 높게 측정되었다.

잔류염소는 0.24~1.80 mg/L이었고, 소독과 잔류염소의 영향으로 대장균군이 검출된 경우는 없었다. 연구기간 동안 pH 등 4개 항목은 수영장 수질기준을 초과한 경우는 없었지만, 잔류염소의 경우엔 총 측정횟수 80회 중 10회가 1.0 mg/L을 초과하였는데, 이는 수영장수에서 잔류염소농도의 적절한 관리가 되지 않아 소독제의 과잉투입이 이루어지기도 하는 것을 나타내주는 결과라 할 수 있다.

3.2.2. 수영장수의 브롬산염 농도

브롬산염은 연구대상 10개 수영장수 모두에서 검출되

었고, 브롬산염 농도는 현장제조염소 방식 수영장에서 4.2~1,365.0 µg/L, 차아염소산나트륨을 구매해서 사용하는 방식의 수영장에서는 85.6~453.5 µg/L로 조사되었다. 소독제를 별도로 공급하는 방식이 아닌 인공해수전기분해 방식 수영장은 32.8~54.1 µg/L이었다(Table 5). 소독방식별로 비교하면 수영장수에서 브롬산염 농도는 인공해수전기분해 방식이 가장 낮게 조사되었고, 그 다음은 차아염소산나트륨을 구매해서 사용하는 방식, 그리고 현장제조염소 방식이 가장 높은 농도로 조사되었다. 다만 현장제조염소 방식의 2개 수영장(SP-3, S-4)에서 브롬산염 농도가 다른 수영장보다 낮게 조사된 것은 수영장 운영상황이 반영된 것으로 2개의 수영장은 이용자 수가 적어 이용자가 많았던 수영장에 비해 수영장수의 유동이 작을 수 밖에 없어 잔류염소의 휘발이 적게 일어나 소독제 투입량이 적게 투입되었거나 역세척

Table 5. Concentration of bromate in indoor swimming pool water treated with different disinfection methods

Disinfection Method	Swimming pool	Mean±SD (µg/L)	Range
On-site oxidant generation	SP-1	1,057.0±104.2	820.0~1,365.0
	SP-2	318.1±20.6	284.1~355.1
	SP-3	36.3±8.8	21.9~43.6
	SP-4	16.4±8.6	4.2~40.6
Sodium hypochlorite	SP-5	213.4±12.0	151.0~453.5
	SP-6	211.7±25.7	153.9~326.3
	SP-7	236.4±71.0	58.3~359.7
	SP-8	227.0±45.7	134.1~308.4
	SP-9	100.8±14.5	85.6~119.1
Artificial seawater electrolysis	SP-10	42.2±7.1	32.79~54.10

에 따른 역세척수 배출량 만큼 브롬산염이 없는 보충수가 충분히 공급된 영향으로 판단되었다. 규모와 이용자 수가 비슷한 현장제조염소를 사용하는 SP-2 수영장과 차아염소산나트륨을 사용하는 SP-5 등 5개소 수영장을 비교한 결과 현장제조염소 방식 SP-2 수영장에서 소독제 자체의 브롬산염 농도 경향과 같은 형태로 더 높게 조사되었다.

소독제 품질조사 결과에서 브롬산염 농도가 높았던 현장제조염소 방식의 수영장인 SP-1, SP-2에서 브롬산염은 높게 검출되었고, 차아염소산나트륨의 브롬산염 농도가 SP-5 등 4개 수영장보다 낮았던 SP-9 수영장은 수영장수에서도 브롬산염이 낮게 측정되었다. 오존소독을 하지 않은 지하수와 광주시 수도물에서는 브롬산염이 검출되지 않기 때문에 수영장수에서 검출되는 브롬산염은 소독제가 원인이라고 할 수 있다. 수처리 공정에서 잘 제거되지 않은 브롬산염은 물속에서는 안정된 상태로 존재하기 때문에 소독제가 지속적으로 투입되고 여과 및 소독과정을 거쳐 순환시켜 사용하는 수영장수에서 지속적으로 증가하여야 하나, 수영장수 여과탱크의 역세척을 실시할 때 역세척수가 배출되는 양만큼 브롬산염이 없는 지하수나 수도물로 보충하게 되는 바, 보충수가 공급된 후에는 낮아지게 되고 소독제가 공급되면 다시 약간씩 높아져 일정범위의 농도가 유지된 것으로 조사되었다. 또한 규모가 크고 이용자 수가 많은 SP-1의 브롬산염 농도가 다른 수영장에 비해 높았던 것은 소독제인 현장제조염소의 브롬산염의 농도가 다른 수영장 소독제에 비해 높았던 특성이 반영되었다고 할 수 있다.

3.2.3. 수영장수의 클로레이트 농도

클로레이트 역시 브롬산염과 마찬가지로 연구대상 10개 수영장 모두에서 검출되었고, 수영장수에서 검출된 클로레이트 농도를 Table 6에 나타내었다. 수영장수에

서 클로레이트 농도는 현장제조염소를 소독제로 사용하는 수영장에서는 0.33~36.00 mg/L였으며, 차아염소산나트륨을 구매하여 소독제로 사용하는 수영장은 4.35~36.21 mg/L 조사되었고, 인공해수전기분해 방식의 수영장에서는 5.34~28.23 mg/L이었다.

소독방식에 따른 클로레이트 농도는 인공해수전기분해 방식의 SP-10 수영장과 차아염소산나트륨을 소독제로 사용하는 수영장이 비슷한 농도로 조사되었고, 현장제조염소 방식의 소독제를 사용하는 수영장에 비해 차아염소산나트륨을 소독제로 사용하는 수영장에서 더 높게 측정되어 소독제 품질특성 결과와 같게 나타났다. 현장제조염소 방식의 수영장에서는 규모와 이용자 수가 많았고, 소독제의 클로레이트 농도가 높았던 SP-1에서 같은 방식의 다른 3개 수영장보다는 클로레이트가 높게 측정되었다. 이는 소독제의 클로레이트 농도가 SP-1이 나머지 3개소보다 높았고, 특히 SP-3, SP-4는 이용객이 적어 소독제 사용량이 적었거나 규모가 아주 작아 역세척에 따른 충분한 보충수의 공급이 이루어져 낮게 측정된 것으로 판단되었다. 차아염소산나트륨을 구매하여 사용하는 방식의 수영장에서는 소독제의 클로레이트가 다른 SP-5 등 4개소보다 낮았던 SP-9 수영장에서 상대적으로 낮게 조사되었다.

클로레이트는 독성은 약하지만 일단 생성되면 안정된 상태로 존재하는 특성⁹⁾이 있어 수처리 공정을 거쳐 순환 이용하는 수영장수에는 지속적으로 농도가 높아질 수 있으나, 수영장수 여과탱크 역세척에 따라 배출되는 양만큼 클로레이트가 검출되지 않는 수도물이나 지하수가 새롭게 보충되기 때문에 수영장수에서 지속적으로 클로레이트 농도는 높아지지는 않은 것으로 조사되었다. 수영장수에서 검출되는 클로레이트는 수영장수 수처리 공정에서는 처리가 어렵기 때문에 소독제의 유통기간을 짧게 하거나 저온보관 등을 통해 클로레이트 생성을 줄

Table 6. Concentration of chlorate in indoor swimming pool water treated with different disinfection methods

Disinfection Method	Swimming pool	Mean±SD (mg/L)	Range
On-site oxidant generation	SP-1	27.3±3.02	20.0~36.0
	SP-2	3.9±0.39	3.3~4.5
	SP-3	1.8±0.36	1.4~2.3
	SP-4	0.7±0.27	0.3~1.3
Sodium hypochlorite	SP-5	24.2±2.23	20.5~30.6
	SP-6	22.0±2.80	18.2~25.8
	SP-7	31.6±4.55	25.3~36.2
	SP-8	13.8±0.57	12.0~20.0
	SP-9	5.7±0.46	4.4~9.0
Artificial seawater electrolysis	SP-10	20.0±5.22	5.3~28.2

Table 7. Concentration of chloride in indoor swimming pool water treated with different disinfection methods

Disinfection Method	Swimming pool	Mean±SD (mg/L)	Range
On-site oxidant generation	SP-1	2,248.5±274.3	1,779.8~2,696.9
	SP-2	646.4±152.3	518.6~916.9
	SP-3	98.2±18.1	60.4~116.6
	SP-4	22.5±2.8	17.3~25.4
Sodium hypochlorite	SP-5	360.5±40.8	326.0~440.7
	SP-6	318.0±78.1	114.6~447.9
	SP-7	454.8±15.8	427.0~480.7
	SP-8	241.3±32.9	195.8~293.4
	SP-9	297.3±26.2	264.3~337.1
Artificial seawater electrolysis	SP-10	2,075.8±255.8	1,776.3~2,397.4

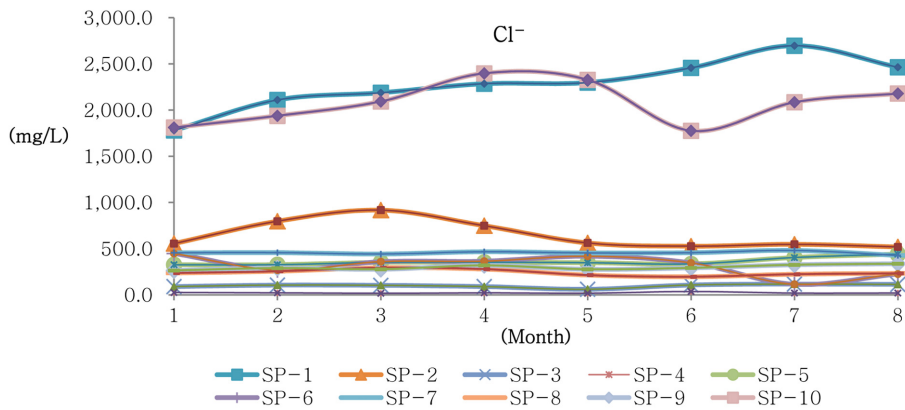


Fig. 3. Monthly variations of chloride in indoor swimming pool water treated with different disinfection methods.

이기 위한 노력이 필요하다고 할 수 있다.

3.2.4. 수영장수의 염소이온 농도

염소이온은 물속에 용해되어 있는 염화물로서 통상 NaCl, KCl, CaCl₂의 형태로 존재하며 소독제 제조시 차아염소산나트륨의 구성성분으로 결합되지 않은 염소는 일부 휘발하거나 이온상태로 존재하게 된다.⁹⁾ 소독제에는 높은 농도로 염소이온이 함유되어 있고, 특히 염소이온이 250 mg/L 이상이면 짠맛이 느껴지는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 특히 수영장수 수질기준 항목인 과망간산칼륨소비량 시험기준에 염소이온 농도를 기준으로 500 mg/L 이하는 산성법, 500 mg/L 이상은 알칼리성법으로 시험하도록 규정되어 있어 소독방식별 염소이온 농도를 측정하여 정확한 시험방법으로 검사할 필요가 있다. 수영장수의 염소이온은 월별검사 결과와 농도변화 추이를 Table 7과 Fig. 3으로 나타내었다.

소금을 수영장 욕조에 녹여서 순환시켜 소독제를 생

산하여 소독하는 인공해수전기분해 수영장인 SP-10은 염소이온이 1,776.3~2,397.4 mg/L, 수영조의 크기가 크고 이용자 수가 많은 현 현장제조염소 방식의 수영장 SP-1의 염소이온 농도는 1,779.8~2,696.9 mg/L로 측정되어 SP-1과 SP-10 수영장의 경우 짠 맛을 느끼기 시작하는 수준인 250 mg/L보다 7~10배 수준으로 높게 측정되었다. 이용자 수가 적거나 크기가 작았던 현장제조염소 방식의 SP-3, SP-4는 17.3~116.6 mg/L으로 다른 수영장에 비해 낮게 측정되었으며, 현장제조염소 방식 SP-2는 518.6~916.9 mg/L로 측정되었다. 차아염소산나트륨을 구매하여 사용하는 수영장 5개소는 114.6~480.7 mg/L로 조사되어 이용객이 적고 규모가 작았던 SP-3, SP-4를 제외한 실내수영장 대부분에서 짠맛을 느낄 수 있는 농도로 염소이온이 검출되었다.

그리고 이용자수가 많았던 SP-1, SP-2의 현장제조염소 방식의 수영장과 인공해수 전기분해 방식 1개소는 염소이온 최저 농도가 500 mg/L 이상으로 측정되어 먹는물

공정시험기준¹¹⁾에 의해 과망간산칼륨소비량 시험시 알칼리성법으로 분석하여야 하고, 차아염소산나트륨을 구매하여 사용하는 5개 수영장은 염소이온 최고농도가 500 mg/L를 초과하지 않아 산성법으로 시험해야 하는 것으로 조사되었다. 수영장수의 염소이온 농도는 소독방식보다는 소독제 품질 그리고 소독제 주입량과 수영장 운영조건이 다르기 때문에 수영장에 따라 차이가 있는 것으로 조사되었지만, 소독제가 주입되더라도 브롬산염과 클로레이트 농도 변화처럼 염소이온은 계속 증가하지는 않았는데 실시하는 역세척 후에 염소이온의 농도가 낮은 보충수가 주기적으로 보충되기 때문이라고 판단되었다.

3.3. 소독제와 수영장수의 조사항목별 상관성

통계분석 프로그램 SPSS 20.0의 피어슨 상관분석(Pearson correlation coefficient)을 이용하여 현장제조염소 방식으로 생산된 소독제와 구매해서 사용하는 차아염소산나트륨의 브롬산염과 클로레이트 농도 상관성 그리고 소독제의 브롬산염, 클로레이트와 수영장수의 브롬산염과 클로레이트, 염소이온의 상관성과 수영장수에서의 브롬산염과 클로레이트, 염소이온, 잔류염소 농도의 상관성을 분석하였다(Table 8).

수영장수에서 검출되는 브롬산염과 클로레이트는 수영장수 수처리공정인 역세척에 의한 수돗물 등의 보충수와 수영장수의 지속적인 일부 교환에도 불구하고 소독제의 브롬산염과 클로레이트와의 높은 상관성을 확인할 수 있었고, 특히 본 연구에서는 시판 차아염소산나트륨을 사용하는 수영장보다 현장제조염소 방식의 수영장

에서 소독제의 브롬산염과 수영장수의 브롬산염($r=0.733, p<0.01$)과 소독제의 클로레이트와 수영장수의 클로레이트 항목 간의 상관성이 높게 나타났다($r=0.739, p<0.01$). 다만 차아염소산나트륨을 구매해서 사용하는 수영장에서 소독제의 브롬산염과 수영장수의 브롬산염의 상관성이 낮게 분석된 것은 수영장별로 역세척 등 수영장수의 교환 등의 변수와 더불어 소독제의 브롬산염의 농도 변화가 컸던 반면 수영장수의 브롬산염은 농도 변화가 상대적으로 적었기 때문으로 분석횟수가 많아지면 상관성이 높아질 수 있을 것으로 생각되었다. 수영장수에서는 염소이온과 클로레이트의 상관성이 현장제조염소 방식의 수영장($r=0.967, p<0.01$)과 차아염소산나트륨을 구매해서 사용하는 방식($r=0.659, p<0.01$) 모두 높게 나타나 수영장수에서 염소이온의 농도를 낮추면 클로레이트 농도를 낮출 수 있을 것으로 분석되었다.

4. 결 론

이번 연구에서는 광주광역시 실내 수영장에서 사용하는 소독제의 품질 특성을 조사하였고, 수영장수의 순환이용에 따른 소독방식별 수질특성을 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수영장에서 사용하고 있는 현장제조염소와 차아염소산나트륨 유효염소 함유량을 10%로 같게 하여 두 소독제의 브롬산염과 클로레이트 농도를 비교한 결과 상대적으로 브롬산염은 현장제조염소에서 높게 측정되었고, 클로레이트는 차아염소산나트륨에서 더 높은 농도로

Table 8. Correlation analysis of items in disinfectant and swimming pool water

Disinfection Method	Items	Disinfectants		Swimming pool water			
		Bromate	Chlorate	Bromate	Chlorate	Chloride	
On-site oxidant generation	Disinfectant	Bromate	1.000	-	-	-	-
		Chlorate	0.600**	1.000	-	-	-
	Swimming pool water	Bromate	0.733**	0.739**	1.000	-	-
		Chlorate	0.649**	0.785**	0.979**	1.000	-
		Chloride	0.234	-0.082	0.991**	0.967**	1.000
		Residual chlorine	-	-	-0.138	-0.134	-0.136
Sodium hypochlorite	Disinfectant	Bromate	1.000	-	-	-	-
		Chlorate	0.452*	1.000	-	-	-
	Swimming pool water	Bromate	0.277	0.475*	1.000	-	-
		Chlorate	0.431*	0.545**	0.504**	1.000	-
		Chloride	0.042	-0.087	0.118	0.659**	1.000
		Residual chlorine	-	-	-0.203	-0.497**	0.382*

* $p<0.05$, ** $p<0.01$

조사되었다.

2. 수영장수에서 브롬산염과 클로레이트는 연구대상이었던 10개 수영장에서 모두 검출되었고, 브롬산염 농도는 현장제조염소 방식, 클로레이트 농도는 소독제인 차아염소산나트륨을 구매해서 사용하는 수영장과 인공해수전기분해 방식이 비슷하게 측정되었고, 현장제조염소 방식보다는 높게 조사되었다.

3. 염소이온은 연구대상 10개소 중 소독방식의 차이에도 불구하고 이용자 수가 적었던 2개소를 제외한 8개소의 수영장에서 짠 맛을 느끼기 시작하는 수준인 250 mg/L보다 높게 측정되었다.

4. 브롬산염, 클로레이트, 염소이온은 수영장에서 사용하는 소독제에 함유된 성분으로서 소독제 종류 및 품질, 수영장 운영조건에 따라 수영장수에서 농도의 차이는 있었지만 일정농도 이상으로는 증가하지는 않았는데, 이는 수영장에서 주기적으로 실시하는 여과탱크 역세척시 새로운 보충수가 공급되기 때문으로 판단되었다.

본 연구를 통하여 수영장수에서 소독방식과 관련 없이 모든 수영장에서 소독부산물인 브롬산염과 클로레이트가 검출되는 것을 확인할 수 있었고, 위생적이고 수영장 이용자들의 건강을 위협할 수 있는 수영장수의 소독부산물을 줄이기 위해서는 생산, 유통, 저장과정에서 소독제 품질의 철저한 관리를 통해 소독제 자체의 소독부산물 생성을 낮춰야 하며, 더불어 수영장 욕조수량에 대비 보충수 공급량에 대한 규정을 정할 필요가 있다고 제안한다. 또한, 소독발생장치의 특성에 따른 브롬산염과 클로레이트 발생량 그리고 수영장수 수질에 많은 영향을 미치는 역세척 공정에 따른 물질수지와 더불어 시간대별, 일별, 주기별, 계절별 브로메이트 및 클로레이트 등의 소독부산물 수질특성등에 대한 세부적인 추가 연구가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 환경부 환경분야 시험검사의 국제적 적합성 기반구축사업과 광주광역시보건환경연구원 연구역량강화 사업의 지원으로 완성되었기에 감사드립니다.

참고문헌

1. 문화체육관광부, “2013년 국민생활체육 참여 실태조사”. 2014. 1-6.
2. S. D. Boyce and J. F. Hornig, “Reaction pathway of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid”. *Environmental Science and Technology*, **1983**, 17, 202-211.
3. R. R. Trussel and M. D. Umphres, “The formation of trihalomethanes”. *J. AWWA*, **1978**, 70, 604-612.
4. W. F. Chen, Z. Y. Zhang, Q. Li, and H. Y. Wang, “Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant-modified granular activated carbon (GAC)”, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 203, 319-325.
5. R. Elena, F. Gugliemina, P. Guerrino, and A. Gabriella, “Bromate, chlomite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool water in Italy”, *Microchemical Journal*, **2014**, 113, 23-29.
6. D. A. Reckhow, T. L. Platt, A. L. MacNeill and J. N. McClellan, “Formation and Degradation of Dichloroacetonitrile in Drinking water”, *J. IWA. AQUA*, **2001**, 50, 1-13.
7. H. K. Kim, J. H. Shim, and S. H. Lee, “Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water”, *Chemosphere*, **2002**, 46, 123-130.
8. S. J. Judd, and G. Bullock, “The fate of chlorine and organic materials in swimming pools”, *Chemosphere*, **2003**, 51, 869-879.
9. 수질연구기관협의회, “수질향목해설집”, **2011**, 개정판, 63-84.
10. 박주현, 허유정, 정원화, 조양석, 최인철, 안경희, 민병대, 이연희, 양미희, 장석재, 김지혜, 신희진, 이원정, 이보람, 김영석, 김은석, 김창수, 정현미, “수도자체 및 수처리제의 규격기준 개선 연구”. 환경부, **2013**, 12-15.
11. 환경부, “먹는물공정시험기준”, **2013**.
12. 환경부, “환경부 고시 제 2013-188호 수처리제 기준과 규격기준 및 표시기준”, **2014**, 108-126, 129-131.
13. R. Elena, B. Petra, T. Danila, L. Paolo, C. Elisa, A. Gianni, J. N. Mark, F. Gugliemina, A. Gabriella, “Trihalomethanes, chlomite, chlorate in drinking water and risk of congenital anomalies: A population-based case-control study in Northern Italy”, *Environmental Research*, **2012**, 116, 66-73.
14. Y. Xin, G. Wanhong, Z. Xing, C. Feng, Y. Tingjin, L. Wei, “Formation of disinfection by-products after pre-oxidation with chlorine dioxide or ferrate”, *Water Research*, **2013**, 47, 5856-5864.
15. 윤경애, “액화염소와 소금물 전기분해를 이용한 소독시 부산물생성 특성”, 강원대학교, **2012**, 71-74.
16. 조혁준, “활성탄을 이용한 먹는샘물 중의 브로메이트 저감화”, 중앙대학교, **2011**, 4-5.

17. 박상연, “오존 및 오존/과산화수소수 공정의 정수처리 적용을 위한 브로메이트(BrO_3^-)의 생성특성 연구”, 연세대학교, **2006**, 10-12.
18. L. R. Czarnetzki, and L. J. Janssen, “Fomation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solution at $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ anode”, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1992**, 22, 315.
19. J. H. Bradley, “Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell”, *Water Research*, **2005**, 39, 2245.