실내수영장 내 휘발성유기화합물질 농도 연구

박정옥[†] · 차영욱 · 한상민 · 빈재훈 · 최홍식 산업환경과

Study on Concentration of Volatile Organic Compounds in Indoor Air of Swimming Pool

Jeong-Ok Park[†], Young-Wook Cha, Sang-Min Han, Jae-Hun Bin and Hong-Sik Cheigh Industrial Environment Division

Abstract

This study was conducted to suggest improvement methods for indoor air quality of swimming pool. Volatile organic compounds(VOCs) were analyzed by GC-MS scan mode and thermal desorber(TD) using a triple-bed adsorbent tube.

As the results of this study, the concentrations of major VOCs showed 148.44 \pm 153.34 μ g/m³ of Toluene and 84.89 \pm 69.87 μ g/m³ of Xylene in indoor air of swimming pool. In THMs analysis, the concentrations of Dibromochloromethane, Bromodichloromethane, Chlororoform and Bromoform appeared 44.07 \pm 25.22 μ g/m³, 38.98 \pm 30.08 μ g/m³, 28.64 \pm 27.34 μ g/m³ and 38.98 \pm 30.08 μ g/m³, respectively. Also, TCE and PCE were detedcted 7.07 \pm 23.56 μ g/m³ and 4.96 \pm 12.06 μ g/m³ in indoor air of swimming pool, respectively.

The indoor air quality of swimming pool is quite different with that of office or household having toxic halogen-VOCs. In order to improve air quality of swimming pool, ventilation is necessary periodically to reduce toxic VOCs and the dosage of chlorine and ozone for disinfection is needed to abate THMs.

Key words : indoor air of swimming pools, VOC, THMs

서 론

국민들의 삶의 질 향상에 대한 욕구가 강해지고 웰빙을 추구 하여 건강한 생활을 영위하기위한 여러 가지 노력을 하고 있 다. 특히 전신운동이라고 알려진 수영은 날씨에 구애받지 않고 즐길 수 있는 실내스포츠로서 각광 받아 왔다. 생활체육종목 중 우리나라 국민들이 가장 즐기는 운동은 배드민턴 165만명, 수영 153만명, 볼링 140만명 순으로 나타났으며, 미래 체육활 동 인구수를 예측한 결과로는 수영인구가 2010년 1천만명까 지 증가, 생활체육종목 1위를 차지했다. (고 등, 2001) 하지만 대부분의 실내수영장은 법적으로 수질의 안전을 위해 일정농 도 이상의 잔류염소를 유지하도록 하고 있어 염소소독이 불가 피한 실정인데 이로 인해 발생되는 염소 가스나 염소소독에 의 한 부산물로 인해 장기적인 노출시 피부나 기관지 질환에 노출 될 가능성이 높다는 연구결과도 발표된 적이 있다(박, 2003).

Fantuzzie(2001) 등과 Aggazzotti(1995) 등의 연구에서도 대표적인 소독부산물인 THMs과 chloroform 이 염소 소독된 수영장에서 노출에 의한 인체에 대한 평가에서 성인보다 어린 이에 대한 chloroform의 흡수가 빠르고 실내수영장 근무자는 일반인에 비해 THMs에 높게 노출된다고 나타났다. 수영장 물 의 chloroform은 수영장내의 공기로 방출되어 전형적인 한시 간 수영동안 흡기되는 클로로포름 흡취량은 일인당 25.9 µg으 로 추산되고, 성인 70 kg의 성인 남자 기준으로 0.37 µg/kg 에 해당되는 양이라고 보고되어 있다(조, 1994).

따라서 본 연구는 실내수영장 내 공기 중에 존재하는 유기화 합물질 저감을 위하여 발생물질을 GC-MS로 분석하고, 검출 빈도가 높은 물질에 대한 정량분석을 통하여 농도 분포 특성을 파악하고자 한다. 또한 실내수영장의 환기상태에 따른 공기의 특성을 알아보기 위해 자연환기가 가능한 지상 위치 수영장과 단순 강제배기 방식을 사용하는 지하에 위치한 수영장간의 농 도를 알아보고, 또한 수영장수 안전을 위해 사용하는 소독 방 법에 따른 특성도 파악하여 안전한 생활체육 환경 제공의 자료 로 제시하고자 한다.

실험재료 및 방법

시료채취

흡착관: 실내수영장 공기중 VOC 물질을 흡착하기위한 흡 착관으로서는 Fig. 1과 같은 Gerstel사의 carbotrap 300 glass관을 사용하였는데, 시중에 나와 있는 여러 가지 흡작제 재질 중에서 carbotrap C와 carbotrap 으로 조합된 흡착관 이 대기 중 VOC 측정에 가장 적합한 것으로 보고되어져 있다 (백 등, 2004). carbotrap은 물에 대해 소수성이어서 습도가 높은 샘플링 환경에서도 사용이 가능하며, Tenax에 비해 보 유용량이 상대적으로 크다고 알려져 있다(C.C. 등, 1990). 본 연구에서는 carbotrap과 함께 흡착력이 강해 저비점 VOC 측 정에 주로 이용되는 carbosieve S-II가 트랩 후반부에 충진 된 3중 흡착관을 사용하여 실험을 실시하였다.



Fig. 1. Adsorbents in this study.

시료채취 및 보관

부산시내 소재 실내수영장 15개소를 대상으로 외부 공기의 영향을 가장 적게 받을 것으로 판단되는 대표지점을 선정하여 유량 0.05 L/min로 적정농도 범위에 맞도록 2~5L로 대기 시 료를 흡착관에 포집하였다. 포집된 흡착관은 마개를 막은 후 알루미늄호일로 봉하여 아이스박스로 운반 후 4℃ 냉장 보관 하고 7일 이내 분석하였다.

GC-MS와 TDS

시료 채취한 흡착관은 Thermal Desorption System(TDS) 이 부착된 GC-MS를 사용하여 scan mode에서 분석을 하였 으며, Total Ion Chromatogram(TIC)의 결과에서 Wiley library 목록 중 similarity값이 60 이상을 검출된 물질로 인 정하였으며, 이때 기기분석 조건은 Table 1.과 같다.

VOCs 농도의 측정 방법

표준물질: 정성분석된 물질 중 염소소독으로 기인되는 것으 로 보고(현 등, 2006)되어 있는 클로로 화합물과 브롬화합물, 그리고 검출빈도가 높은 방향족탄화수소 총 9종에 대해 액상 으로된 Supelco사의 각각 200 µg/mL 농도의 휘발성 유기물 질 분석용 표준물질을 혼합하여 표준용액으로 하였다.

최소검출한계 및 재현성 확인: 정성분석과 동일한 기기 조 건으로 물질의 정확한 실험을 알아보기 위해 최소검출한계값 (Minimum detection limit value, MDLV)을 구하고, 재현 성 확인을 위해 3회 반복 측정한 값의 상대표준편차(RSD %) 를 구하였다.

농도계산 : 흡착관 세척용 주입구에 clean up된 흡착관을 연결한 후, 액상표준용액을 주입하여 유속을 50~100 mL/min로 흘려보내어 흡착관에 흡착시켜 이를 질량으로 환 산하여 피크면적에 대한 검량선을 작성한다. 이 검량선을 통해 물질의 양을 구하고 아래 식(1)과 같이 농도를 계산하였다. 실 내 수영장내의 습도는 전 수영장에서 95% 이상이었고, 온도는 28~31℃ 범위를 유지하고 있어 온도와 습도에 의한 차이는 미 비할 것으로 판단 계산과정에서 무시하였으며, 압력에 의한 영 향도 배제하여 농도를 계산하였다.

 $C_{A} = (A_{S} - A_{t}) \div Q \qquad ------(1)$ $C_{A} \colon concentration \text{ of } VOC \text{ indoor air } (\mu g/m^{3})$ $A_{S} \colon mass \text{ of } VOC \text{ in sample } (\mu g)$ $A_{t} \colon mass \text{ of } VOC \text{ in blank } (\mu g)$ $Q \colon Volume (m^{3})$

환기방법에 따른 공기 특성

실내수영장의 환기 방법에 따른 공기의 특성을 알아보기 위

TDS*	
CIS temp.	70
Desorb temp. and time	260 (10 min)
GC (Agilent HP-6890)	
Column	HP-1 (60 m×320 μ m×1.8 μ m)
Split ratio	10:1
Injector temp.	270
Oven temp	70 (3 min) -1,5 /min - 130
over temp,	10/min – 230 (3 min)
MS (Agilent 5973N)	
Manifold temp.	170
Scan time	0.6 sec/scan
Filament/Multiflier delay	1 min
EM volts	1735
Mass range	35 - 300 m/z
	55 500 III/2

Table 1. Analytical conditions of TDS with GC-MS

*TDS: Thermal Desorption System

하여, 강제 배기방식을 모두 가동하고 있는 수영장 중에서 자 연환기도 실시 가능한 지상 위치 수영장과 강제배기에 의존하 는 지하 수영장 중 실내온도, 수영장수 내 잔류염소, 수소이온 농도가 같거나 유사한 곳을 두 분류하여 지상 · 지하수영장 각 각 5개소를 대상으로 공기 중 VOCs 농도를 비교분석하였다.

수영장수 소독방법에 따른 공기 특성

수영장 수질의 안전을 위해 실시하도록 되어있는 소독방법 중 살균력과 잔류성, 그리고 경제성 때문에 가장 일반적으로 사용되고 있는 차아염소산나트륨(NaClO)과 염소냄새 때문에 NaClO에 오존(O₈)을 병행해서 처리하는 방법을 실시하고 있 는 수영장에 각각에 대해서 VOC 농도를 비교하여 공기 특성 을 알아보았다.

실험 결과 및 고찰

기기분석에 의한 정성분석

휘발성유기화합물질 종류를 알아보기 위한 정성분석에서 Fig. 2에 보이는 바와 같이 여러 종류의 VOC 물질들이 검출 되었는데, 수영장의 환경조건 등에 따라 예외적인 검출 가능성 을 감안 최소 2개소 이상에서 검출된 물질들을 Table 2에 나 타내었다. 주로 Chloroform 등의 할로겐화합물과 톨루엔 등 방향족탄화수소와 알데하이드류가 많이 검출되었다. 이중 대 표적 인 염소소독 부산물로 알려져 있는 THMs (Trihalomethnes)인 Chloroform, Bromodichlorm ethane, Dibromochloromethane, Bromoform이 실내 수 영장 공기에서 검출되었으며, Bromoform을 제외한 3항목은

Table 2. Identified VOCs in indoor air of swimming pools by GC-MS

BromodichloromethaneCHBrCh16475–27-4carcinogen with several trialomethanesAcetic AcidCHEAC60 $64-19-7$ Corrosion, comiting, hematemesis, diarrhea, uremia, deathAcetic AcidCHCb119 $67-66-3$ Corrosion, comiting, hematemesis, diarrhea, uremia, deathIsovaloraldehydeCrHCb119 $67-66-3$ Midl macrocytic anemia carcinogen with several chronic chloroform exposure may cause liver andIsovaloraldehydeCrHCb208124-48-1Carcinogen with several carcinogen with several trihalomethanesDibromochloromethaneCHClBr208124-48-1Narcocytic anemia carcinogen with several trihalomethanesTetrachloroethyleneCaHa166127-18-4Narcocytic anemia trihalomethanesXyleneCaHa106100-41-4Initiating, narcoticNonaneCaHa128111-84-2Maxia, Convulsions, Cogh, Uless than benzenelDecaneCoHa120526-73-8Convision, Cogh, Dizanes, trost, Chronic to Xithy (less than benzene)12.3 - trimethyl-benzeneCoHa120108-67-8Convision, Cogh, Dizanes, trost, induce13.5 - trimethyl-benzeneCoHa120108-67-8Convision, Cogh, Dizanes, trost, induceStyreneCaHa141100-42-5irritating to see, narcotic, trost, induce3-cholorostyreneCaHa13279-01-6heedaclehy, carcinomas trost, induceStyreneCaHa141100-42-5irritating to see, narcotic, tr	substanc <i>e</i> s	molecular structure	molecular weight	CASno.	Human Toxicity
Acetic Acid $CaHeO_4$ GO $64-19-7$ Corrosion constitug, hematemesis, diarhea, uremia, death diarhea, uremia, death diarhea, uremia, deathChloroformCHCk 119 $67-66-3$ Chronic chloroform exposure may cause liver andIsovaleraldehydeCsHeO 86 $590-86-3$ $-$ TolueneCrHck 92 $108-88-3$ Mild macrocytic anemiaDibromochloromethaneCHCEre 208 $124-48-1$ carcinogen with several trihabamethanesTetrachloroethyleneCsCla 166 $127-18-4$ Norotic doffing action can lead to dermatitisEthylbenzeneCsHu0 106 $100-41-4$ Intriting, narcoticNonaneCsHu0 106 $106-42-3$ narcotic, chronic toxicity (less than benzene)NonaneCsHu0 106 $100-52-7$ narcotic, clean atifisDecaneCoHu2 120 $526-73-8$ 	Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	164	75-27-4	carcinogen with several trihalomethanes
ChloroformCHCh119 $67-66-3$ dizzness, fatigue, and headache. Chronic chloroform exposure may cause liver and may cause liver and 	Acetic Acid	C2H2O4	60	64-19-7	Corrosion, vomiting, hematemesis, diarrhea ,uremia ,death
IsovaleraldehydeCsHioO86590-86-3-TolueneCrHs92108-88-3Mild macrocytic anemiaDibromochloromethaneCHCIBr2208 $124-48-1$ carcinogen with several trihalomethanesTetrachloroethyleneCsCla166 $127-18-4$ Narcotic,defatting action can lead to dermatitisTetrachloroethyleneCsHio106 $100-41-4$ Irritating, narcoticXyleneCsHio106 $100-41-4$ Irritating, narcoticNonaneCsHio106 $106-42-3$ (less than berzene)NonaneCsHio128 $111-84-2$ Ataxia, Convulsions, Cogh, UnconsciousnessDacaneCioHao106 $100-52-7$ narcotic, dematitis1.2.3-trimethyl-benzeneCoHia120 $526-73-8$ Confusion, Cogh, Dizzness, 	Chloroform	CHCls	119	67-66-3	dizziness, fatigue, and headache. Chronic chloroform exposure may cause liver and
TolueneC:Hs92108-88-3Mild macrocytic anemiaDibromochloromethaneCHCIBr.208124-48-1carcinogen with several trihabmethanesTetrachloroethyleneC:Cl.166127-18-4Narcotic.defatting action can lead to dermatitisEthylbenzeneC:sHio106100-41-4Irritating narcoticXyleneC:sHio106106-42-3(less than berzene)NonaneC:sHio128111-84-2Ataxia, Convulsions, Co gh, UnconsciousnessDecaneC:sHio106105-52-7narcotic, chronic toxicity (less than berzene)12.3-trimethyl-benzeneC:sHio106105-52-7narcotic, consciousness12.4-trimethyl-benzeneC:sHii120526-73-8Confusion, Co gh, Dizzness, Drowsines, Headache, Sore throat, VomitingTrichloroethyleneC:sHii120108-67-8Drowsines, Headache, Sore 	Isovaleraldehyde	C5H10O	86	590-86-3	_
DibromochloromethaneCHCIBr2208 $124-48-1$ carcinogen with several trihalomethanesTetrachloroethylene $C_{c}Cl_{4}$ 166 $127-18-4$ Narcotic, defatting action can lead to dermatitisEthylbenzene $C_{8}H_{10}$ 106 $100-41-4$ Irritating, narcoticXylene $C_{8}H_{10}$ 106 $106-42-3$ narcote, chronic toxicity (less than benzene)Nonane $C_{9}H_{20}$ 128 $111-84-2$ Ataxia, Convulsions, Cogh, UnconsciousnessDecane $C_{10}H_2$ 142 $124-18-5$ Dry skin, RednessBenzaldehyde $C_{14}O$ 106 $100-52-7$ narcotic, deamatitis $1.2.3$ -trimethyl-benzene $C_{9}H_{12}$ 120 $526-73-8$ UnconsciousnessConfusion, Cogh, Dizziness, Drowsines, Headache, Sore Utroat, Vomiting $1.2.3$ -trimethyl-benzene $C_{9}H_{12}$ 120 $95-63-6$ Urosines, Headache, Sore Utroat, VomitingTrichloroethylene $C_{2}H_{12}$ 120 $108-67-8$ Urosition, Cogh, Dizziness, Drowsines, Headache, Sore Utroat, VomitingStyrene $C_{8}H_{2}$ 104 $100-42-5$ irritating to eye, narcotic hepatocellular carcinomasStyrene $C_{8}H_{2}$ 133 $79-01-6$ irritating to skin, throat, eyes 1.3 -dichlorobenzene $C_{8}H_{2}$ 139 $2039-85-2$ Ventilation, local exhaust, or breathing protection headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizzinessMethylisobuthylketone $C_{6}H_{12}$ 100 $108-10-1$ headache, nausea, lightheadedness, vo	Toluene	C7Hs	92	108-88-3	Mild macrocytic anemia
Tetrachloroethylene C_2Cl_4 166 $127-18-4$ Narcotic, defatting action can lead to dermatitisEthylbenzene C_8H_{10} 106 $100-41-4$ Irritating, narcoticXylene C_8H_{10} 106 $106-42-3$ narcotic, chronic toxicity (less than benzene)Nonane C_9H_{20} 128 $111-84-2$ Ataxia, Convulsions, Cogh, UnconsciousnessDecane $C_{10}H_{20}$ 142 $124-18-5$ Dry skin, RednessBenzaldehyde C_7H_6O 106 $100-52-7$ narcotic, deamatitis $1.2,3-trimethyl-benzeneC_{2}H_{12}120526-73-8Confusion, Cogh, Dizziness,Drowsiness, Headche, Sorethroat, Vomiting1.2,3-trimethyl-benzeneC_{2}H_{12}120108-67-8Throat, VomitingTrichloroethyleneC_{4}H_{12}13179-01-6inebriation, narcotic, inducehepatocellular carcinomasStyreneC_{6}H_{12}O147541-73-1irritating to eye, narcotic1.3-dichlorobenzeneC_{6}H_{12}O100108-10-1headache, nausea,lightheadechess, vomiting,dizzinessMethylisobuthylketoneC_{6}H_{12}O100108-10-1headache, nausea,lightheadechess, vomiting,dizzinessBromoformC_{14}C_{13}25375-25-2abuse may lead to habituation oraddiction$	Dibromochloromethane	CHClBr2	208	124-48-1	carcinogen with several trihalomethanes
EthylbenzeneCsH10106 $100-41-4$ Irritating, narcoticXyleneCsH10106 $106-42-3$ narcotic, chronic toxicity (less than benzene)NonaneC9H20128 $111-84-2$ Ataxia, Convulsions, Cogh, UnconsciousnessDecaneC10H20142 $124-18-5$ Dry skin, RednessBenzaldehydeC7H6O106 $100-52-7$ narcotic, deamatiis1.2,3-trimethyl-benzeneC3H12120 $526-73-8$ UnconsciousnessConfusion, Cogh, Diziness, 	Tetrachloroethylene	C2Cl4	166	127-18-4	Narcotic,defatting action can lead to dermatitis
Xylene C_{8H10} 106 $106-42-3$ narcotic, chronic toxicity (less than benzene)Nonane C_{9H20} 128 $111-84-2$ Ataxia, Convulsions, Cogh, UnconsciousnessDecane C_{0H20} 142 $124-18-5$ Dry skin, RednessBenzaldehyde C_{7H6O} 106 $100-52-7$ narcotic, deamatiis $1.2.3$ -trimethyl-benzene C_{9H12} 120 $526-73-8$ Unconsciousness, Headache, SoreConfusion, Cogh, Diziness, 	Ethylbenzene	C8H10	106	100 - 41 - 4	lrritating, narcotic
Nonane C_9H_{20} 128 $111-84-2$ Ataxia, Convulsions, Co gh, UnconsciousnessDecane C_0H_{22} 142 $124-18-5$ Dry skin, RednessBenzaldehyde C_7H_6O 106 $100-52-7$ narcotic, deamatitis $1,2,3$ -trimethyl-benzene C_9H_{12} 120 $526-73-8$ Confusion, Co gh, Dizziness, Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting $1,2,4$ -trimethyl-benzene C_9H_{12} 120 $95-63-6$ Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting $1,3,5$ -trimethyl-benzene C_9H_{12} 120 $108-67-8$ UnconsciousnessTrichloroethylene C_2HCl_3 131 $79-01-6$ inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasStyrene C_8H_8 104 $100-42-5$ irritating to eye, narcotic $1,3$ -dichlorobenzene $C_6H_{12}O$ 147 $541-73-1$ irritating to skin, throat, eyes 3 -chlorostyrene C_8H_7Cl 139 $2039-85-2$ Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketone $C_6H_{12}O$ 100 $108-10-1$ ieghtheadeche, sausea, lightheadechess, vomiting, dizzinessBromoform $CHBr_3$ 253 $75-25-2$ abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrile C_2CH_3N 144 $545-06-2$ strong irritation to eye, skin	Xylene	C8H10	106	106-42-3	narcotic, chronic toxicity (less than benzene)
Decane CtoH2 142 124-18-5 Dry skin, Redness Berzaldehyde C7H6O 106 100-52-7 narcotic, deamatitis 1.2,3-trimethyl-benzene C9H12 120 526-73-8 Confusion, Cogh, Dizziness, Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting 1.2,4-trimethyl-benzene C9H12 120 95-63-6 Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting 1.3,5-trimethyl-benzene C9H12 120 108-67-8 Invost, Cogh, Dizziness, Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting Trichloroethylene C2HCl3 131 79-01-6 Invost, Vomiting Styrene CeH2 104 100-42-5 irritating to eye, narcotic 1,3-dichlorobenzene C6H2O 147 541-73-1 irritating to skin, throat, eyes 3-chlorostyrene C8H7Cl 139 2039-85-2 Ventilation, local exhaust, or breathing protection Methylisobuthylketone C6Hi2O 100 108-10-1 lightheadechess, vomiting, dizziness Bromoform CHBr3 253 75-25-2 abuse may lead to habituation or addiction Trichloroacetonitrile C2CH3N	Nonane	C9H20	128	111-84-2	Ataxia, Convulsions, Co gh, Unconsciousn <i>e</i> ss
Berzaldehyde C_7H_6O 106 $100-52-7$ narcotic, deamatitis $1,2,3-trimethyl-benzene$ C_9H_{12} 120 $526-73-8$ Confusion, Co gh, Dizziness, Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting $1,2,4-trimethyl-benzene$ C_9H_{12} 120 $95-63-6$ Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting $1,3,5-trimethyl-benzene$ C_9H_{12} 120 $108-67-8$ Throat, VomitingTrichloroethylene C_2HCl_3 131 $79-01-6$ inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasStyrene C_8H_8 104 $100-42-5$ irritating to eye, narcotic $1,3-dichlorobenzene$ $C_6H_{12}O$ 147 $541-73-1$ irritating to skin, throat, eyes $3-chlorostyrene$ C_8H_7Cl 139 $2039-85-2$ Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketone $C_6H_{12}O$ 100 $108-10-1$ headache, nausea, lightheadedness, vomiting, 	Decane	C10H22	142	124-18-5	Dry skin, Redness
1,2,3-trimethyl-benzeneC3H12120526-73-8Confusion, Co gh, Dizziness, Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting1,2,4-trimethyl-benzeneC3H1212095-63-6Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting1,3,5-trimethyl-benzeneC3H12120108-67-8Intervation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasTrichloroethyleneC2HCls13179-01-6inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasStyreneC8H2104100-42-5irritating to eye, narcotic1,3-dichlorobenzeneC6H12O147541-73-1irritating to skin, throat, eyes3-chlorostyreneC8H7Cl1392039-85-2Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketoneC6H12O100108-10-1headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizzinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileC2H3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	Benzaldehyde	C7H6O	106	100 - 52 - 7	narcotic, deamatitis
1,2,4-trimethyl-benzeneC9H1212095-63-6Drowsiness, Headache, Sore throat, Vomiting1,3,5-trimethyl-benzeneC9H12120108-67-8inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasTrichloroethyleneC2HCl313179-01-6inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasStyreneC8H2104100-42-5irritating to eye, narcotic1,3-dichlorobenzeneC6H12O147541-73-1irritating to skin, throat, eyes3-chlorostyreneC8H7Cl1392039-85-2Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketoneC6H12O100108-10-1headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizzinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileC2CH3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	1,2,3-trimethyl-benzene	C9H12	120	526-73-8	_ Confusion, Co gh, Dizziness,
1.3.5-trimethyl-benzeneC3H12120108-67-8throat, VomitingTrichloroethyleneC2HCl313179-01-6inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasStyreneC8H2104100-42-5irritating to eye, narcotic1.3-dichlorobenzeneC6H12O147541-73-1irritating to skin, throat, eyes3-chlorostyreneC8H7Cl1392039-85-2Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketoneC6H12O100108-10-1headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizzinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileC2CH3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	1,2,4-trimethyl-benzene	C9H12	120	95-63-6	Drowsiness, Headache, Sore
TrichloroethyleneC2HCl313179-01-6inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomasStyreneC8H3104100-42-5irritating to eye, narcotic1,3-dichlorobenzeneC6H12O147541-73-1irritating to skin, throat, eyes3-chlorostyreneC8H7Cl1392039-85-2Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketoneC6H12O100108-10-1lightheadedness, vomiting, dizinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileC2CH3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	1,3,5—trimethyl—benzene	C9H12	120	108-67-8	throat, Vomiting
StyreneCaHa104100-42-5irritating to eye, narcotic1,3-dichlorobenzeneCaHaO147541-73-1irritating to skin, throat, eyes3-chlorostyreneCaH7Cl1392039-85-2Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketoneCaHaO100108-10-1headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileCaCH3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	Trichloroethylene	C2HCl3	131	79-01-6	inebriation, narcotic, induce hepatocellular carcinomas
1,3-dichlorobenzeneC6Hi2O147541-73-1irritating to skin, throat, eyes3-chlorostyreneC8H7Cl1392039-85-2Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketoneC6Hi2O100108-10-1headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or 	Styrene	CsHs	104	100 - 42 - 5	irritating to eye, narcotic
3-chlorostyreneCBH7Cl1392039-85-2Ventilation, local exhaust, or breathing protectionMethylisobuthylketoneC6H12O100108-10-1headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizzinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileC2CH3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	1,3-dichlorob <i>e</i> nzene	C6H12O	147	541-73-1	irritating to skin, throat, eyes
MethylisobuthylketoneC6Hi2O100108-10-1headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizinessBromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileC2CH3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	3–chlorostyrene	C8H7Cl	139	2039-85-2	Ventilation, local exhaust, or breathing protection
BromoformCHBr325375-25-2abuse may lead to habituation or addictionTrichloroacetonitrileC2CH3N144545-06-2strong irritation to eye, skin	Methylisobuthylketone	C6H12O	100	108-10-1	headache, nausea, lightheadedness, vomiting, dizziness
Trichloroacetonitrile C2CH3N 144 545-06-2 strong irritation to eye, skin	Bromoform	CHBr3	253	75-25-2	abuse may lead to habituation or addiction
	Trichloroacetonitrile	C2CH3N	144	545-06-2	strong irritation to eye, skin

156



Fig. 2. TIC of VOCs in indoor air of swimming pools by GC-MS scan mode.

모든 수영장에서 검출되는 것으로 나타났다. 또한 마취성이 있 는 것으로 알려진 Trichloroethylene, Tetrachloroe thylene도 검출되었는데 이는 염소소독에 의한 부산물로 알려 져 있진 않지만 수영장수로 사용하는 지하수에서 기화되었거 나 외부 오염된 공기의 유입에 의한 것으로 추정된다. 그리고 일반 외부 대기에서도 검출되고 있는 Toluene, Ethylbenzene, Xylene 등의 방향족 탄화수소류도 실내수영 장에서 검출되는 것으로 확인되었다.

김 등(2005)의 연구에 의하면, 상수처리에서 염소소독에 의 해서는 THMs 등의 소독부산물이 생성되지만 오존 소독의 경 우 알데하이드류가 검출되는 것으로 보고하고 있다. 본 실험에 서도 염소소독을 하는 수영장에 비해 오존 처리를 병행 실시하 는 수영장에서 알데하이드류가 많이 검출되는 것으로 나타나 유사한 결과를 보였다.

정량분석

GC-MS scan mode에서 검출된 물질 중 염소소독에 의해 발생되는 소독부산물인 THMs (Trihalomethanes)과 일반 대기중에 가장 광범위하게 분포하는 방향족 탄화수소인 Toluene, Ethylbenzene, Xylene, 그리고 비교적 독성이 강 한 것으로 알려진 TCE (Trichloroethylene), PCE(Tetra chloroethylene)에 대한 정량실험을 실시하였다.



Fig. 3. TIC of standards by GC-MS scan mode.

최소검출한계 및 정밀도 확인 : Sulelco사의 각각의 표준물 질을 Methanol로 희석하여 20 µg/mL in Methanol을 사용 하여 액상에서 0.5 µL ~ 5 µL의 양을 질소가 흐르는 carbotrap에 흡착시켜 TDS가 부착된 GC-MS 로 scan mode에서 분석하여 Fig. 3과 같은 표준물질의 TIC를 얻을 수 있었다.

분석결과의 신뢰성과 재현성을 알아보기 위해 최소검출한계 (MDL)와 상대표준편차(% RSD)를 구하였는데 Table 3과 같 다. MDL은 최소값에 다다를 것으로 예상되는 농도를 7회 반 복 측정한 값에 대한 표준편차에 99% 신뢰구간에서의 자유도 값인 3.14를 곱한 값으로 구했다. 또한 표준편차는 20 µg의 값 으로 3회 반복 분석한 값을 바탕으로 RSD %를 알아보았다.

9가지 물질의 MDL Value가 0.0005 µg ~ 0.0044 µg로 모 두 0.005 µg 이하의 값을 보였으며, PCE가 0.0005 µg의 가장 낮은 MDL 값을 보였다. 정밀도를 알아보기 위한 실험에서 20 g을 3회 연속 반복 측정하여 % RSD를 알아보았는데 0.98% ~ 3.51%의 범위로 전 물질에서 5% 이하의 값을 보였고 Dibromochloromethane이 0.98%로 가장 정밀도가 높게 나 타났다.

검량선 작성: 수영장 실내의 VOC 농도를 구하기 위해 GC-MS scan mode에서 분석한 표준물질의 response 값에 대한 검량선은 Fig. 3과 같고 검량선 식은 Table 4와 같다. 9

Table 3. MDL value and % RSD of substances

	MDL value (µg)	RSD (%)
Chloroform	> 0.0009	2.45
Trichloroethylene	> 0.0017	3.25
Bromodichloromethane	> 0.0031	1.24
Toluene	> 0.0015	3.51
Dibromochloromethane	> 0.0017	0.98
Tetrachloroethylene	> 0.0005	1.35
Ethylbenzene	> 0.0044	2.57
Xylene	> 0.0039	3.42
Bromoform	> 0,0022	2.05

가지 물질 r² 값은 0.9828 ~ 0.9911로 모두 r²=0.98 이상으로 양호한 직선성을 보였다

실내수영장내 VOC 농도

Fig. 4의 검량선에 대한 계산식과 그것을 이용하여 각 물질 에 대해 농도 계산 값은 Table 5와 같다. 정량분석을 한 9개 물 질 중 Toluene이 평균 148.44 ± 153.34 µg/m³로 가장 높은 값으로 나타났는데, 농도법위가 8.65 ~ 567.62 µg/m³로 매우 넓은 농도 분포를 보였다. 특히 지하 주차장과 가깝게 위치한 수영장에서 가장 높은 값을 보였다. Xylene도 84.89 ± 69.87 μg/m²으로 높게 나타났고, Ethylbenzene은 12.37 ± 14.71 µg/m³으로 세가지 방향족 탄화수소중 가장 낮게 나타났다.

염소소독으로 인한 소독부산물인 THMs은 Dibromo chloromethane 44.07 \pm 25.22 µg/m³. Bromodichloro methane $38.98 \pm 30.08 \,\mu\text{g/m}^{\circ}$. Chlororoform $\stackrel{\circ}{\leftarrow} 28.64 \pm$ 27.34 µg/m³, Bromoform 0.56 ± 1.38 µg/m³ 순으로 나타났 다. Agazzotti 등(1995)의 연구에 의하면 실내수영장 공기 중 의 chloroform 농도는 16 ~ 853 µg/m[®]라고 발표했으며, 김 등(2002)의 연구에서는 42.1 ± 11.38 µg/m³농도로 나타냈는 데 본 연구에서도 이와 유사하거나 약간 낮은 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 이 등(2006)의 연구에 의하면 염소소독을 하 는 수 영 장 수 에 서 는 Chlororoform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane 등의 순으로 구 성성분이 많이 검출된다고 하였는데 수질과 대기에서의 농도 와는 차이가 있었다. 이는 수영장내 공기 중의 유기물질량과 염소가스의 반응에 따라 다를 것으로 보이며 또한 수영장 원수 의 수질, 수질관리방식, 수영장 이용객 수 등을 고려할 수 있을 것이다.

TCE와 PCE는 수영장 공기에서 각각 7.07 ± 23.56 μg/m³, 4.96 ± 12.06 µg/m³ 으로 나타났는데, 검출 빈도수는 5회 미 만으로 적었으나 TCE는 최고 78.51 µg/m², PCE는 최고 123.67 µg/m³의 농도로 확인되었다. 이는 TCE, PCE 의 경우 염소소독부산물로는 알려져 있지 않지만 대기 상태에 따른 반 응에 의한 것인지 수영장수 사용 지하수의 오염이나 외부의 오 염공기로의 유입 등에 대한 조사가 이루어져야 할 것으로 판단 되며, 이러한 유기화합물의 저감을 위해 주기적인 환기나 강제 배기 시설 등의 확충이 시급하다고 할 수 있었다.

환기 방법에 따른 농도 특성

본 연구 대상의 15개 수영장은 모두 중앙공조 또는 별도 배 기시설을 갖추고 있었는데, 환기시설에 따른 VOC의 농도를 알아보기 위해 덕트만 설치된 지하 수영장과 창문이 있어 덕트

	Calibration $expression (R^2)$
Chloroform	y = 240603x + 771268 (0.9891)
Trichloroethylene	y = 392657x + 2E + 06 (0.9901)
Bromodichloromethane	y = 161875x + 1E + 06 (0.9866)
Toluene	y = 499436x + 5E + 06 (0.9886)
Dibromochloromethane	y = 174030x + 1E + 06 (0.9828)
Tetrachloroethylene	y = 422042x + 4E + 06 (0.9897)
Ethylbenzene	y = 396750x + 6E + 06 (0.9911)
Xylene	y = 1E + 06x + 2E + 07 (0.9837)
Bromoform	y = 178051x + 2E + 06 (0.9848)

Table 5. Concentrations of VOCs in indoor air of swimming pools

	concentration (μ g/m ³)		
	Mean $\pm S \cdot D^*$	Range**	
Chloroform	28.64 ±27.34	8.57 ~ 49.85	
Trichloroethylene	7.07 ±23.56	ND*** ~ 78.51	
Bromodichloromethane	38.98 ± 30.08	10.89 ~ 84.90	
Toluene	148.44 ±153.34	8,65 ~ 567,62	
Dibromochloromethane	44.07 ±25.22	15.15 ~ 142.92	
Tetrachloroethylene	4.96 ±12.06	ND ~ 123.67	
Ethylbenzene	12.37 ± 14.71	2,85 ~ 67,92	
Xylene	84.89 ±69.87	5.13 ~ 196,85	
Bromoform	0.56 ± 1.38	ND ~ 4.36	

* S \cdot D : Standard Deviation

** Min ~ Max

*** ND: Not Detected

외에 자연환기가 가능한 지상수영장으로 분류하여 농도 분포를 알아보았다. 이중 지하 수영장들은 배기 시설에 의존하는 것에 비해 지상 수영장은 동절기에는 난방비 등으로 자연환기가 불 가능하므로 자연환기가 가능한 7~9월 사이 채취한 시료에 대 해 5개 지하수영장과 5개 지상수영장의 VOC 농도 차이를 알 아보았다. 각각에 대한 VOC 농도 범위는 Table 6과 같다.

Fig. 4는 지하수장과 지상수영장의 9개 물질에 대한 농도 최대값과 평균값에 대해 비교한 그래프이다. 최대 농도와 평균 농도가 거의 대부분의 물질에서 지상수영장이 낮은 것으로 나 타났는데 최고 80 %까지 낮게 나타났다. 지상수영장은 잦은 환기와 공기 유입으로 인해 농도 희석 효과가 큰 것으로 판단 되며, 실내 온도가 높은 하절기에 창문의 개폐 시간에 따라 농 도저감 효과는 더욱더 클것으로 판단된다. 상대적으로 지하수 영장은 강제배기를 하여도 외부공기 유입 자체가 한계가 있으 므로 VOC 농도가 높게 나타나는 것으로 보여진다.

수영장수 소독방법에 따른 농도 특성

현재 우리나라에서 수영장수 수질기준은 유리잔류염소 0.4 ~ 1.0 mg/L(잔류염소는 1.0 mg/L이상), 오존소독시는 0.2 mg/L이하(잔류염소 0.5 mg/L이상)로 규정하고 있어, 염소가스 냄새를 줄이기 위해 오존소독을 실시하는 수영장에서도 염소 소독을 병행 실시하고 있었다. 이는 오존이 잔류성이 없어 잔 류성과 살균력이 뛰어난 염소를 보조 소독제로 함께 사용해야 하기 때문이다.

조사대상의 수영장 15개소의 수영장수 소독 방법으로는 NaClO 9개소, Os+NaClO 5개소였으며, 1개소는 NaCl을 이 용한 전기분해 방식을 택하여 사용하고 있는 것으로 조사되었 다. 수영장수의 안전을 위해 실시하는 소독 방법에 따른 농도 를 비교해보기 위해 Fig. 5 최대농도와 평균 농도를 각각 나타 내었다. PCE를 제외한 대부분의 항목에서 NaClO 단독 처리 보다 Os+NaClO 병행 처리가 공기중 VOCs 농도가 낮은 것으 로 나타났다. 이 등(2006)의 연구는 수영장수내 소독방법에 따른 THMs 발생특성 연구에서도 농도가 염소 단독처리보다 오존과의 병합처리에서 발생률이 낮다는 결과와 유사하게 나 타났다. 따라서 병원성세균의 억제와 잔류성을 감안하면 염소 단독처리 보다는 오존과의 병행처리가 실내공기질 관리면에서 우수할 것으로 판단된다.

결 과

부산시내 소재 실내수영장 15개소를 대상으로 휘발성유기화 합물질 농도에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

Table 6. Concentrations of VOCs at above and below the ground in indoor swimming pools

	concentration $(\mu g/m^3)$		
	Above (duct+window)*	Below (duct)*	
Chloroform	8.57 ~39.35	23.54 ~ 49.85	
Trichloro <i>e</i> thylene	ND ~ 47,22	ND ~ 78,51	
bromodichloromethane	10.89. ~ 39.25	15.06 ~ 84,90	
toluene	8.65 ~ 115.64	65,49 ~ 567,62	
dibromochloromethane	15,15 ~ 48,25	16.38. ~ 142.95	
Tetrachloroethylene	ND ~ 39,29	ND ~ 123.67	
etyhybenzene	2.85 ~ 18.14	2.73 ~ 67.92	
p-xylene	5.13 ~ 127.91	25.19 ~ 196.85	
Bromoform	ND ~ 1.92	ND ~ 4.36	

* Min ~ Max



Fig. 4. Comparision of MAX&AVG concentrations located on below and above on the ground in indoor air of swimming pools.



Fig. 5. Comparision of MAX&AVG concentrations by NaClO and O3+NaClO disinfection.

- 1. 실내 수영장 공기에서 Chloroform 등의 할로겐화합물과 톨루엔 등 방향족탄화수소와 알데하이드류 총 22종이 GC-MS scan mode에서 검출되었다.
- 정성분석의 정확성을 알아보기 위한 최소검출한계 실험 에서 9개 물질 모두 0.005 µg 이하의 MDL 값을 보였고, RSD%은 5 % 이하였으며, R² 값은 0.98 이상으로 나타 났다.
- 3. 수영장 공기중 VOCs 농도는 Toluene 148.44 ± 153.34 μg/m³, Xylene 84.89 ± 69.87 μg/m³ 으로 비교 적 높게 나타났으며, 염소소독으로 인한 소독부산물인 THMs인 bromochloromethane 44.07 ± 25.22 μg/m³, Bromodichloromethane 38.98 ± 30.08 μg/m³, Chlororoform은 28.64 ± 27.34 μg/m³, Bromoform 0.56 ± 1.38 μg/m³ 순으로 나타났다. TCE와 PCE는 각 각 7.07 ± 23.56 μg/m³, 4.96 ± 12.06 μg/m³ ol었다.
- 4. 수영장의 환기 방법에 따른 특성파악을 위한 결과에서는 강제배기 방식에 의존하는 지하 수영장보다는 자연환기 가 양호하게 이루어지는 지상 수영장의 VOC 농도가 최 고 80 %까지 낮은 것으로 보아 주기적인 자연 환기가 실 내공기질 개선에 필요한 것으로 확인 되었다.
- 5. 실내 수영장 공기의 개선을 위해서는 강제 배기방식과 병 행해서 주기적인 자연 환기가 이루어여야 하며, 수질 소 독은 오존과 염소를 같이 병행사용하여 할로겐족 VOCs 양을 줄이면 공기질 개선에 가장 효과적일 것으로 평가되 었다.

참 고 문 헌

- 고재근, 등, 지역별에 따른 종목별 스포츠 참여 인구수, 한국 체육학회지, 40(4), 371~384 (2001).
- 1. 박병배, 수영장수 처리방법에 따른 비교 연구, 단국대교육대 학원 (2003).

- 3. 조완근, Water chloroform levels in indoor swimming pools in a city of Korea and in a city of New Jersey in the United States, 한국환경과학회지, 3(2), pp.101~109 (1994).
- 4. Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F. and Aggazzotti, G.: Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools, The science of the Total Environment, 264, p.p.257-265 (2001).
- Aggazzoti, G., Fantuzzi, G., Righi, E. and Predrie, G. : Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools, Journal of chromatography A, 710, p.p.181-190 (1995).
- 김준성 등, 염소 및 오존 소독시 정수처리 공정별 소독부산 물 발생 변화, 15(6), pp.676-6 (2005).
- 7. 백성옥 등, 실·내외 공기 중 휘발성 유기화합물에 대한 흡
 착 시료채취 방법의 평가 분석학회지, 17(6), pp.496-513 (2004).
- C.C. Chan, L. Vainer, J.W. Martin and D.T. Williams, J. Air Waste Manage Assoc., 40, 62-67(1990).
- 9. 정명수 등, 실내 수영장 수질의 환경인식에 관한 연구, 한국 스포츠리서치, 12(4), pp.249-260 (2001).
- 10. 현길수 등, 염소처리에 따른 THM 중간체와 브롬화 반응, 한국수처리학회지, 14(1), pp.97-104 (2006).
- 이 진 등, 수영장 욕조수의 소독방법에 따른 THMs 발생 특 성, 한국환경보건학회지, 32(2), p.p.171~178 (2006).
- 12. Maryadele J. O'Neil, MERCK Index 14th, (2001).
- Berman Assoc, NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, (2004).
- APHA, AWWA, WEF : Standard methods, 20th, American Public Health Association, Washington (1998).