

Gran적정법을 이용한 지하수 알칼리도분석방법

김강주^{1*} · 이진원¹ · 최승현^{1†} · 김석휘² · 김현구³ · 함세영⁴ · 김락현⁵

¹군산대학교 환경공학과

²고등기술연구원

³국립환경과학원 토양지하수연구과

⁴부산대학교 지구환경시스템학부

⁵한국환경공단 토양지하수처

Alkalinity Measurement of Groundwater using Gran Titration Method

Kangjoo Kim^{1*} · Jin-Won Lee¹ · Seung-Hyun Choi^{1†} · Seok-Hwi Kim² · Hyunkoo Kim³
Se-Yeong Hamm⁴ · Rak-Hyeon Kim⁵

¹Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 54150, Korea

²Institute for Advanced Engineering, Yongin, Gyeonggi 17180, Korea

³Soil and Groundwater Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon, Korea

⁴Division of Earth Environmental System, Pusan National University

⁵Department of Soil and Groundwater, Korea Environment Corporation

ABSTRACT

Alkalinity is an essential parameter for understanding geochemical processes and calculating partial pressure of CO₂, dissolved inorganic carbon, and mineral saturation indices. The Gran Titration Method (GTM) is one of the most accurate methods for measuring the alkalinity in water samples. However, this method has not been widely employed in measuring groundwater alkalinity in Korea, probably due to inadequate and insufficient understanding of the method. In this regard, this article was prepared to introduce GTM and related know-hows learned from the authors' experiences in measuring alkalinity. This paper also introduces a MS Excel-based alkalinity calculator as a handy tool for GTM.

Key words : Alkalinity, Gran titration method, Alkalinity standard solution, pH meter, Titrant calibration

1. 서 론

알칼리도는 물의 산성을 중화할 수 있는 능력을 평가하는 척도이다(Stumm and Morgan, 1996). 알칼리도는 화학반응에 따라 변화되지만 보전성이 크기 때문에 물에 영향을 준 화학반응을 정량화하는데 흔히 사용된다(Kim et al., 2005, 2008). 아울러, 알칼리도는 물의 pH와 함께 지하수의 pCO₂(log partial pressure of CO₂), DIC(dissolved inorganic carbon), 광물의 포화지수 등을 계산하게 해주는 매우 중요한 변수이며(Kim et al., 2010), 이온분석결과에서 큰 이온균형오차를 야기하는 주요 원인으로 알려져 있

다. 알칼리도는 물의 pH를 완충시켜주는 능력과도 직결되기 때문에 폐수처리나 수질관리를 위해서도 흔하게 측정된다.

지하수의 알칼리도 분석은 보통 지하수수질에 영향을 주는 지구화학적 반응을 추적하기 위한 목적으로 이루어지므로, 분석의 질에 크게 주의를 기울여야 한다. 국내의 많은 분석기관과 연구실에서는 Bromocresol green, methyl red와 같은 pH 지시약의 색이 변할 때까지 산을 첨가하는 방법(APHA et al., 2012)이나 pH 미터로 미리 정해진 pH 값까지 산을 첨가하는 방법(APHA et al., 2012; USEPA 1978, Method 310.1)으로 알칼리도를 측

*Corresponding author : kangjoo@kunsan.ac.kr

†Current address : SG Institute of Environment Science & Technology, Kunsan, Jeonbuk, 54012, Korea

Received : 2018. 11. 25 Reviewed : 2018. 12. 11 Accepted : 2018. 12. 13

Discussion until : 2019. 4. 30

정하고 있다. 그러나, 이들 방법들은 지하수와 같이 알칼리도가 작은 시료를 측정하기에는 정확도가 떨어지는 것으로 알려져 있다(Rounds, 2006; Kim et al., 2018).

본 논문에서 소개하는 Gran적정법은 가장 정확한 방법으로 알려져 있으며, 세계적으로 유명한 대부분의 수질관련 교과서에서는 지하수의 알칼리도 측정방법으로 제시하고 있다(예, Stumm and Morgan, 1996; Drever, 1997; Appelo and Postma, 2005). Gran적정법은 알칼리도를 측정할 때 사용하는 산의 농도를 표준용액을 통하여 보정하는 데에 사용될 정도로 정확하다. 이에 따라, 미국의 지질조사소(U.S. Geological Survey; USGS)가 자체적으로 마련한 수자원에 대한 지질조사법(U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations; Rounds, 2006)에서는 지시약이나 정해진 pH 값을 이용하는 것은 부정확하므로, Gran적정법을 이용하라고 제안하고 있다.

본 논문은 Gran적정법을 소개하고, 저자들이 그동안 습득한 알칼리도분석의 know-how를 공유함으로써, 국내 수질연구자나 지하수분석기관의 알칼리도 분석에 도움을 주고자하는 목적으로 마련하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 알칼리도의 정의 및 당량점

알칼리도는 보존성 양이온(conservative cation)의 당량에서 보존성 음이온(conservative anion)의 당량을 뺀 것으로 정의된다(Drever, 1997). 여기에서 보존성 이온이라 함은, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} 등과 같이 pH, 온도, 압력에 의하여 농도가 변화되지 않는 것들을 말한다(Stumm and Morgan, 1996; Drever, 1997). 따라서, 알칼리도는 이온균형식으로 부터 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\text{alkalinity} = \Sigma \text{conservative cation} - \Sigma \text{conservative anion} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\approx [\text{HCO}_3^{-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^{-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^{-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^{-}] + [\text{organic anions}] - [\text{H}^{+}] \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\approx [\text{HCO}_3^{-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^{-}] - [\text{H}^{+}] \quad (\text{Eq. 3})$$

용액에 산을 첨가하면 HCO_3^{-} , CO_3^{2-} , OH^{-} , $\text{B}(\text{OH})_4^{-}$, $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-}$, organic anions와 같은 비보존성음이온들은 H^{+} 이온과 반응하여 대전되지 않은 화학종(0가 화학종)으로 전환된다. 즉, 물속에 이와 같은 비보존성음이온들이 많으

면 첨가한 H^{+} 을 흡수할 수 있는 능력이 있다. Eq. 2에서처럼 알칼리도는 비보존성음이온들의 당량합에서 H^{+} 이온 농도를 뺀 값으로 나타낼 수 있다. 이로 인하여 알칼리도는 산을 중화할 수 있는 능력을 의미한다. 해수에서는 $\text{B}(\text{OH})_4^{-}$, $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-}$, organic anions 등이 알칼리도에 영향을 줄 수 있으나, 이들의 농도가 작다면, Eq. 2는 Eq. 3과 같이 단순화시킬 수 있다(Stumm and Morgan, 1996; Drever, 1997). Eq. 3을 통하여 알칼리도는 HCO_3^{-} 와 H^{+} 의 농도가 같아지는 지점에서 '0'이 됨을 알 수 있다. 이 지점에서는 CO_3^{2-} 와 OH^{-} 의 농도가 HCO_3^{-} 와 H^{+} 의 농도에 비하여 매우 작기 때문이다. 따라서, 알칼리도는 시료의 HCO_3^{-} 와 H^{+} 의 농도가 같아지는 지점까지 첨가한 산의 당량을 시료의 부피로 나눈 값이라고 할 수 있다.

2.2. Gran 적정법의 이론

HCO_3^{-} 와 H^{+} 의 농도가 같아지는 지점의 pH를 알칼리도의 당량점(equivalence point) 또는 알칼리도 적정의 종점(end point)이라고 한다. 그러나, 이 당량점은 시료마다 다른 값을 갖는다. 이는 당량점이 시료의 DIC, 이온강도, 온도 등에 영향을 받기 때문이다(Stumm and Morgan, 1996; Jo et al., 2009). 알칼리도의 당량점은 시료에 산을 연속으로 첨가하였을 때 나타나는 pH의 변화를 나타내는 곡선, 즉 pH 적정곡선의 변곡점을 통하여 찾을 수 있다. 시료에 산을 계속 첨가하게 되면, pH 4~5에서 pH 값이 급격히 떨어지는 변곡점이 관찰된다. 본 변곡점은 시료의 DIC, 알칼리도, pCO_2 , 이온강도, 온도 등에 영향을 받지 않고 항상 당량점과 일치한다(Dyrssen and Silln, 1967).

Gran적정법은 Gran함수(Gran function)를 바탕으로 적정곡선에서 바로 이 변곡점까지 첨가된 산의 양을 정확하게 알려주는 방법이다. Gran함수(Gran function)는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{Gran function} = 1000 \cdot (V_{\text{sample}} + V_{\text{titration}}) 10^{-\text{pH}} \quad (\text{Eq. 4})$$

여기서 V_{sample} 는 분석하려는 시료의 부피(ml), $V_{\text{titration}}$ 는 매 적정 시마다 첨가되는 산의 부피(ml), pH는 매 적정 시마다 관찰된 값이다. Gran함수는 Fig. 1과 같이 변곡점 이하의 pH에서는 선형을 보이며, 이 선을 연장하여 적정 시 첨가된 산의 양을 나타내는 x축과 만나는 점이 바로 알칼리도 종점까지 첨가된 산의 양(V_{acid})이 된다. 이를 바탕으로 알칼리도는 다음과 같은 식으로 구한다.

$$\text{Alkalinity (meq/L)} = \frac{V_{\text{acid}}(\text{mL}) \times C_{\text{acid}}(\text{N})}{V_{\text{sample}}(\text{mL})} \times 1000 \quad (\text{Eq. 5})$$

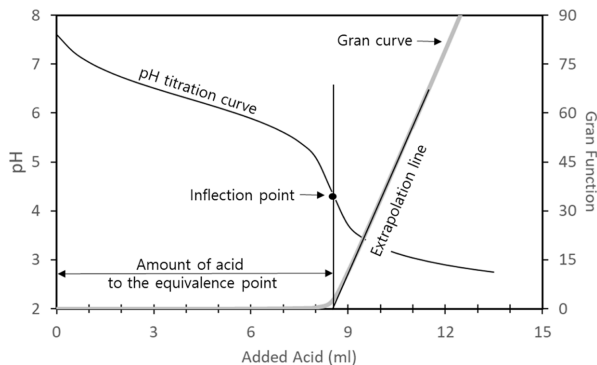


Fig. 1. An illustration of Gran Titration Method.

3. 분석방법

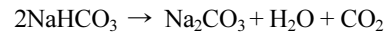
3.1. 준비물

- 적정용액: 알칼리도 표준용액에 대하여 보정함으로써 농도를 유효숫자 3자리 이상 정확하게 알고 있는 0.02~0.1 N 황산 또는 염산
- pH meter: 0.001단위까지 읽을 수 있을 것
- pH 완충용액: 4.0, 7.0
- 알칼리도 표준용액 제조용: Na_2CO_3 또는 NaHCO_3 (순도 99% 이상)
- 적정용액 일정 양을 연속적으로 넣을 수 있는 장비: 부피가 보정된 자동피펫, 마이크로뷰렛(microburette), 자동 적정장치 등
- 적정용기(titration vessel)
분석하려는 시료에 따라 그에 맞는 크기를 선택해야 한다. 예를 들어, 10~20 ml를 분석한 다면, pH 전극이 잠길 수 있도록 바닥이 좁은 비커를 사용하고, 야외 측정 시는 손으로 흔들어 주면서 분석할 수밖에 없으므로 50 ml 이상의 비커를 준비하는 것이 좋다.
- 자력교반기와 교반용 자석
자력교반기와 교반용 자석이 없으면 손으로 부드럽게 흔들어 주면서 교반할 수 있다. 손으로 교반할 경우는 비교적 큰 비커를 사용하는 것이 좋다.

3.2. 표준용액 준비

표준용액에는 건조된 Na_2CO_3 또는 잘 보관된 NaHCO_3 를 사용한다. Na_2CO_3 는 수화물(hydrates)을 형성거나, 물 이산화탄소와 반응하여 NaHCO_3 이 형성되기도 하므로(Wikipedia, 2019a) 105°C에서 밤새 건조한 것을 사용한다(APHA et al., 2012). NaHCO_3 는 수화물을 형성한다는 보고가 없고, 또 50°C 이상에서는 다음과 같이 CO_2 탈기가 일어나므로(Wikipedia, 2019b), NaHCO_3 를 표준용

액 제조에 사용하는 경우는 Na_2CO_3 와 같이 건조해서 사용하는 것이 아니다.



표준용액은 분석하려는 시료와 비슷한 농도를 사용하는 것이 좋다. 참고로, 우리나라 지하수의 알칼리도 평균이 1.0~1.5 meq/L 정도이다(Kim et al., 2018). 1.00 meq/L를 준비하는 경우, Na_2CO_3 (mw = 105.998)를 사용하는 경우는 1.0599 g을 정량하여 200 ml 정량플라스크에 넣고 증류수를 조금 넣어 모두 녹인 다음, 모두 녹으면 증류수로 표선까지 채운다. 이후, 이를 100배 희석하면 알칼리도 1.00 meq/L이 된다. 이때, Na_2CO_3 를 정확히 취하지 못하였다면, 용액제조에 들어간 양을 바탕으로 농도를 계산할 수 있다. NaHCO_3 (mw = 84.0066)를 사용하는 경우, 0.840 g을 취하여 같은 방법으로 100 ml 용액(stock solution)을 만든 다음, 이를 100배 희석하여 1.00 meq/L를 제조한다. 이때, 준비되는 Na_2CO_3 (또는 NaHCO_3)의 무게를 정확하게 알고 있다면, 이들의 무게가 앞서 제시한 값과 정확히 같을 필요는 없다. Na_2CO_3 (또는 NaHCO_3)를 넣은 정량플라스크에 준비된 용액의 알칼리도를 정확히 계산한다.

3.3. pH미터 보정

pH미터를 전위차(mV) 값을 읽는 모드로 전환한다. 전극을 pH 4.00 완충용액에 담고, 안정화되었을 때의 mV 값을 기록한다. pH 7.00 완충용액을 이용하여 같은 작업을 반복한다. pH 미터 보정은 매 시료마다 할 필요는 없으나, 측정값이 이상한 느낌이 있으면 수시로 하는 것이 좋다.

3.4. 적정용액 농도 보정

표준용액의 알칼리도를 준비된 적정용액으로 '3.5. 알칼리도 적정' 방법에 따라 측정한다. '3.6. 알칼리도 계산'에 제시된 방법에 따라 계산된 알칼리도가 표준용액 값과 같지 아니하면, 적정용액의 산농도를 조정하여 이것이 같아지도록 한다. '3.6. 알칼리도 계산'에서 소개되는 Microsoft Excel로 만들어진 알칼리도계산기(alkalinity calculator)로 알칼리도를 계산한 경우(Fig. 2), Excel의 '목표값 찾기(Goal Seek)' 기능을 이용하여 표준용액의 알칼리도와 같아지도록 적정용액의 산농도를 보정할 수가 있다(Fig. 3; 논문 보조자료 1).

Fig. 2의 사례에서는 알칼리도 1,000 $\mu\text{eq/L}$ 인 표준시료 30 ml를 적정용액의 농도가 0.0200 N이라고 가정하고 분

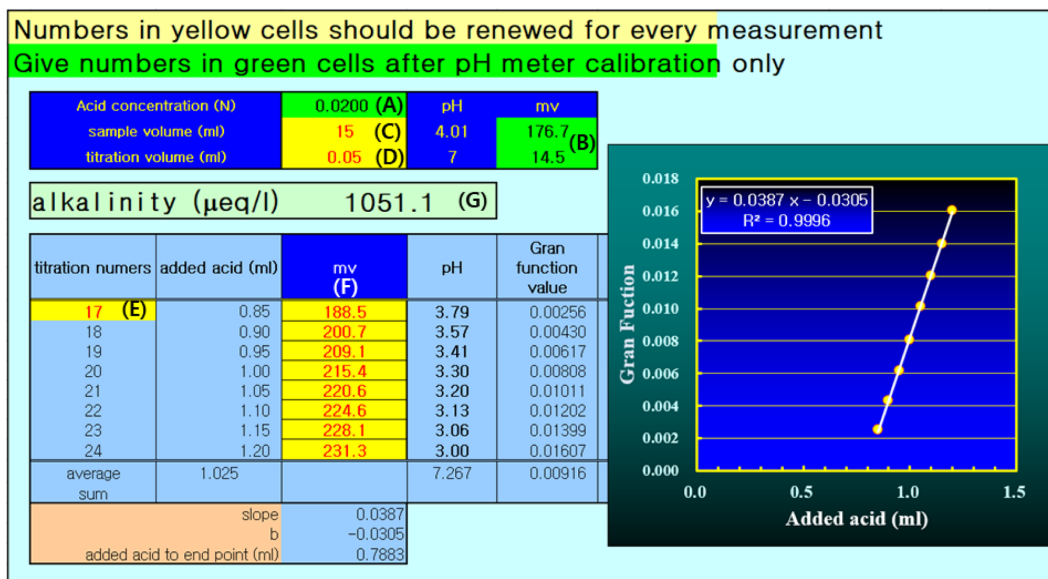
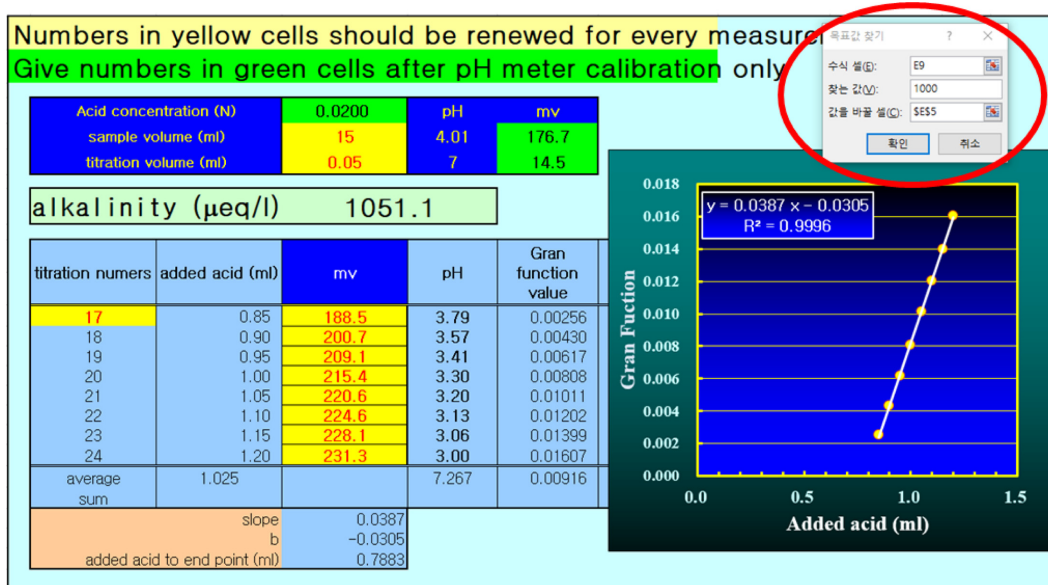


Fig. 2. Alkalinity calculator based on Gran Titration Method.

Fig. 3. Finding corrected acid concentration using 'Goal Seek' manu of Microsoft Excel by setting goal alkalinity value to 1,000 $\mu\text{eq/L}$.

석했더니, 1061.7 $\mu\text{eq/L}$ 로 측정되었다. 측정된 값이 표준 용액의 값과 일치하지 않는 것은 분석에 이용된 산의 실제농도가 준비된 농도(0.02 N)와 정확히 일치하지 않기 때문이다. 사실, 원액을 피펫으로 취하여 분석에 이용될수 있을 만큼 정확한 농도의 산용액을 준비하는 것은 매우 어렵다. 반면, 알칼리도의 표준용액은 매우 정확한 농도로 준비할 수 있다. 따라서, 계산된 알칼리도가 실제 농도와 같아지도록 적정용 산용액의 농도를 보정하였다(Fig. 3). 이런 방식으로 보정된 적정용액의 산농도는 0.01903 N가

되었다. 시료의 알칼리도분석에는 이와 같은 방법으로 보정된 적정용액을 이용한다.

3.5. 알칼리도 적정

저자의 경험에 의하면, 알칼리도 1.0 meq/L를 기준으로 할 때, 실험실 분석의 경우에는 약 15 ml의 시료, 약 0.02 N의 산을 이용하여 분석하는 것이 적합하며, 야외에서는 약 50 ml의 시료, 0.05 N 정도의 산이 적합하다. 그러나, 시료의 알칼리도가 크면 시료의 양을 줄이거나, 산

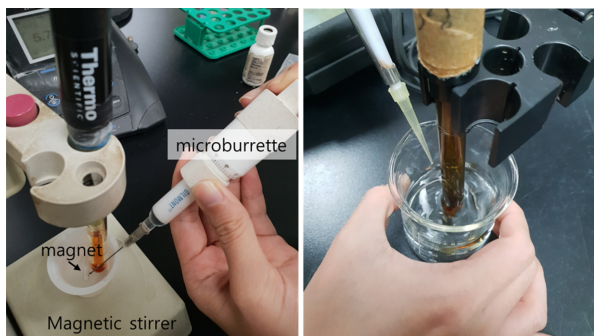


Fig. 4. Photos of alkalinity titration. The left is the one for the small sample amount (10~20 ml) based on micro-burette and magnetic stirrer and the right is for the large sample amount (ca., 50 ml) based on hand-shaking (right).

농도와 적정부피를 늘이는 방법으로 분석시간을 줄일 수도 있다. Fig. 4는 교반자석과 마이크로 뷰렛을 이용하여 소량의 시료의 알칼리도를 분석하는 것과 야외에서처럼 다량의 시료를 비커에 담아 손으로 흔들어주면서 자동피펫으로 적정하는 모습을 보여주는 사진이다. 구체적인 알칼리도 적정순서는 다음과 같다.

1. 여과된 시료 적당량을 준비한다. 준비되는 시료의 양은 pH 전극이 충분히 잠길 수 있고, 교반자석과 부딪치지 않을 정도면 된다.
2. 시료에 농도가 보정된 산 일정량(0.01~0.05 ml; 이를 '적정부피'라 한다)을 반복해서 넣고, pH를 관찰한다. 이를 pH가 4.0 이하가 될 때까지 반복한다.
3. 시료의 pH가 4.0 이하가 되면, 그때까지의 적정횟수를 기록하고, pH미터의 모드를 바꾸어 전위차(mV) 값을 기록한다.
4. 다시, 위 2번에서와 같은 적정부피의 산을 1회 투여하고 pH 미터가 안정화되었을 때의 mV를 기록한다.
5. 4번의 과정을 6회 더 반복한다. 이로써, pH 4.0 이하에서 총 8번의 mV 값이 기록된다.

3.6. 알칼리도 계산

Fig. 2는 저자들이 MS Excel로 만들어 사용하고 있는 알칼리도 계산기이다(논문 보조자료 1). Fig. 2에 입력된 값들은 알칼리도 1.000 meq/L 용액 15 ml를 산농도 0.02 N 적정용액으로 3.5와 같은 방법으로 측정하여 얻은 값들이다. 이를 통하여 얻어진 값들을 입력하는 방법은 다음과 같다.

1. 사용된 적정용액(산)의 농도를 Fig. 2의 (A)에 입력한다.
2. pH 완충용액을 pH 미터 측정하여 얻은 mV 값을

(B)에 입력한다.

3. 사용된 시료의 양을 (C)에 입력한다.
4. 적정 부피(적정 시 매번 첨가되는 산의 부피)를 (D)에 입력한다.
5. pH 4.0 이하가 될 때까지의 적정 횟수(앞의 '3.5. 알칼리도 적정' 방법 3단계에서의 적정횟수)를 (E)에 입력한다. 그러면 그 이후의 횟수는 자동으로 계산된다.
6. '3.5. 알칼리도 적정' 방법 3-5단계에서 읽어진 mV 값 8개를 (F)에 순서대로 모두 입력한다.
7. 1-6번까지의 입력이 완료되면, 계산된 알칼리도가 (G)에 표시된다.

3.7. 정확도 및 정밀도

8인의 학생들에게 Gran적정법을 가르치고 농도를 알고 있는 표준용액(2023 $\mu\text{eq/L}$)을 분석하게 한 결과, RMS오차(root mean squared error)를 실제농도값으로 나누어 계산한 정확도는 평균 2.1%, 변동계수(= 표준편차/평균)는 3.3%로 정밀도도 매우 양호한 것으로 나타났다. 숙련된 학생들의 경우, 시료 당 15~20분 정도가 소요되었다.

3.8. 정확한 알칼리도 측정을 위한 tip

1. 알칼리도는 현장에서 곧바로 분석하는 것이 가장 좋다. 지하수는 pCO_2 가 높고 산소가 없는 지하환경에 있었기 때문에, 시료를 채취 후에는 각종 화학반응을 거치게 되고, 이는 알칼리도에 영향을 준다. 그러나, 정확하지 않은 방법으로 분석하면, 현장에서 분석한다고 하여도 큰 이점은 없다.
2. 시료는 여과하여 분석한다. 대부분의 공인분석법들은 절대 여과된 시료를 사용하지 말라고 하고 있다. 그러나, 지하수에 대한 분석은 지구화학적 조건을 이해하고, 지하수에서 일어나는 화학반응들을 추적하기 위한 목적이라면 여과한 시료를 사용하는 것이 옳다. 이온균형오차를 맞추어야 할 것이라면 더욱 그렇다. 여과하지 않은 시료를 사용하면, 알칼리도 적정에 사용된 산이 부유물질과 반응하는데 소모되어 더 높은 알칼리도가 발생될 수 있다. 단순히 산에 대한 저항능력(acid neutralizing capacity)을 보고자 하면 여과를 할 필요가 없다. 이로 인하여 USGS에서는 분석의 목적에 따라 여과를 할 수도 있고 않을 수도 있도록 하고 있다(Rounds, 2006).
3. 분석하려는 시료의 양을 정확하게 정량한다. 실험실에서는 가급적 저울을 이용하여 시료량을 정량한다.

- 저울을 이용할 수 없는 야외에서는 시료량을 늘려 분석하면, 시료 준비에 따른 오차를 줄일 수 있다.
4. 적정용액의 산농도는 반드시 표준용액을 이용하여 보정하여야 한다. 물론 보정은 반드시 Gran적정법으로 하여야 한다.
 5. 분석하는 시료의 pH가 산 적정회수 5회 이내에 4.0 이하로 낮아지면, 알칼리도가 너무 작거나, 분석하려는 시료의 양이 너무 소량이거나, 적정용액의 산농도가 시료의 알칼리도에 비하여 높은 경우, 적정용액의 부피가 큰 경우라고 할 수 있다. 이러한 경우는 분석오차가 커질 수 있다. 정확한 분석을 위해서는 시료량을 늘리거나 좀 더 묽은 산을 사용하거나, 적정 부피를 줄이는 것이 좋다. 바람직한 분석을 위해서는 산 적정회수가 적어도 10회 이상 되었을 때 pH가 4.0 이하로 낮아지는 것이 좋다.
 6. pH 장비도 알칼리도 측정결과에 큰 영향을 준다. pH를 소수점 3째 자리까지(또는 mV를 소수점 첫째 자리 까지) 읽을 수 있는 pH 측정장비를 사용하기를 권한다. 물론 소수 셋째자리의 pH 값은 의미가 없는 숫자에 불과하다고 할 수 있다. 그러나, 대부분의 장비는 마지막 숫자가 변화되지 않는 것을 기준으로 안정화되었는지를 판단하고, 값을 읽어도 된다는 메시지를 사용자에게 보낸다. 읽으려는 pH 값의 자리수가 작아지면 지나치게 빨리 안정화되었다는 메시지가 나타날 수 있다. 즉, pH 전극이 시료와 완전한 평형을 이루기도 전에 메시지가 뜰 수 있다. 저자들의 경험에서는 읽을 수 있는 자리수가 작은 장비를 사용할 경우 시료에 따라서는 2배 이상의 측정오차를 야기하기도 하였다.
 7. Fig. 2의 알칼리도 계산기에서 보이는 그래프의 선형성이 좋지 않을 경우, 재측정하고, 그래프 좋지 않을 경우는 pH미터를 바꾸어 다시 측정하기를 권한다.

4. 결 언

Gran적정법은 가장 정확한 알칼리도 분석법으로 알려져 있다. 본 방법은 이산화탄소의 탈기나, DIC에 따른 적정 종점의 변화에도 영향을 받지 않는다. 게다가 개념을 이해하고 분석법이 숙달되면, pH 지시약을 이용한 방법이나 정해진 pH 값까지 적정하는 방법에 비하여 빨리 안정적으로 분석할 수 있다. 사실, 알칼리도의 부정확성이 물에 대한 이화학분석에서 이온균형오차를 증가시키는 가장 주된 요인으로 알려져 있다. 저자가 Gran적정법을 이용하여

수행한 지하수 수질분석 자료를 검토해본 결과, 지하수의 이온균형오차는 절대값의 평균이 약 2-4% 정도(Kim et al., 2018)이었으며, 이는 Appelo and Postma(2005)가 제안하는 바람직한 분석결과라고 할 수 있다. 그러나, 아직도 국내 상당수의 지하수 조사자들이나 지하수분석기관에서는 Gran적정법을 사용하지 않고 있는 실정이다. 본 논문을 계기로 Gran적정방법이 국내 지하수분석에 널리 보급을 기대한다.

보조자료(Supplementary Material)

본 논문에 소개된 알칼리도 계산기는 (사)한국지하수토양환경학회의 인터넷 자료실에서 내려 받을 수 있습니다.

사 사

본 연구는 국립환경과학원(환경부 재원)의 일부 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-SP2014-385).

References

- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation), 2012, Method 2320 Alkalinity. In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd(ed.), American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. DOI: 10.2105/SMWW.2882.023.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2005, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd(ed.), Balkema.
- Drever, J.I., 1997, *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*, 3rd(ed.), Prentice-Hall Englewood Cliffs.
- Dyrssen, D. and Silln, L.G., 1967, Alkalinity and total carbonate in seawater, *Tellus*, **19**(1), 113-121.
- Jo, M., Chae, G.T., Koh, D.C., Yu, Y., and Choi, B.Y., 2009, A Comparison Study of Alkalinity and Total Carbon Measurements in CO₂-rich Water, *J. Soil Groundwater Environ.*, **14**(3), 1-13.
- Kim, K., Hamm, S.Y., Kim, R.H., and Kim, H., 2018, A review on alkalinity analysis methods suitable for Korean groundwater, *Econ. Environ. Geol.* (submitted)
- Kim, K., Kim, H.J., Choi, B.Y., Kim, S.H., Park, K.H., Park, E., Koh, D.C., and Yun, S.T., 2008, Fe and Mn levels regulated by agricultural activities in alluvial groundwaters underneath a

flooded paddy field, *Appl. Geochem.*, **23**, 44-57.

Kim, K., Kim, S.H., Park, S.M., Kim, J., and Choi, M., 2010, Processes controlling the variations of pH, alkalinity, and CO₂ partial pressure in the porewater of coal ash disposal site, *J. Hazard. Mater.*, **181**, 74-81.

Kim, K., Rajmohan, N., Kim, H.J., Kim, S.H., Hwang, G.S., Yun, S.T., Gu, B., Cho, M.J., and Lee, S.H., 2005, Evaluation of geochemical processes affecting groundwater chemistry based on mass balance approach: a case study in Namwon, Korea, *Geochem. J.*, **39**(4), 357-369.

Rounds, S.A., 2006, Alkalinity and acid neutralizing capacity (ver. 3.0): U.S. Geological Survey Techniques of Water-

Resources Investigations, book 9, chap. A6., sec. 6.6, July 2006, accessed from <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A6/>.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, Aquatic Chemistry. 3rd(ed.), New York: John Wiley, 1022p.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1978, Method 310.1, Alkalinity.

Wikipedia, 2019a, HYPERLINK, https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate [accessed 19.02.13]

Wikipedia, 2019b, HYPERLINK, https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_bicarbonate [accessed 19.02.17]