

국내 시판 먹는샘물의 물성에 따른 이온성분의 변화 및 침전물 생성

Study on precipitate formation and the change of cations and anions in domestic bottled water

이은경* · 장성일 · 정연욱 · 전성숙 · 주명희 · 이순애 · 박종숙

Lee, Eun-Kyeong* · Jang, Seong-Il · Jung, Yeon-Wook · Jeon, Seong-Sook · Ju, Myeong-Hui ·

Lee, Soon-Ae · Park, Jong-Sook

대구광역시 보건환경연구원

(2008년 8월 4일 접수 ; 2008년 10월 9일 수정 ; 2008년 10월 10일 채택)

Abstract

We analyzed contents of cations and anions for the domestic bottled drinking water. Results showed that total cation content was 45.81 mg/L and contained 40% of Ca. The content of cations were decreased in the order of Ca>Si>Na>Mg>K. Total anion content was 12.20 mg/L and contained 90% of SO₄²⁻ and Cl⁻. F⁻ and NO₃-N were a little contained.

While Si content was reduced 2.3~75.7%(mean value:38.5%) after freezing, Ca content was reduced 45.2% after boiling. It showed that water containing higher Ca content was significantly decreased after boiling.

Precipitates formed by freezing and boiling is composed of minerals such as Si and Ca. Compared to minerals from food intake, concentrations of minerals from water intake are expected to be less influenced.

It is recommended Bottled Water that contains more than 20 mg/L of Ca(exceeding water-quality standard for turbidity) is safe to drink without thawing and boiling.

Key words : bottled drinking water, cation, anion, precipitates, freezing and boiling

주 제 어 : 먹는샘물, 양이온, 음이온, 침전물, 동결 및 끓임

1. 서론

최근 산업의 발달과 환경오염으로 인해 지표수 자원의 오염이 증가함에 따라 지하수에 대한 음용수로서의 의존도는 점점 높아지고 있다.

1995년 먹는물 관리법이 제정되면서, 국내에서는 먹는샘물이 보편적으로 시판됨에 따라 점차 물에 대한 관심이 커지고 있다. 먹는샘물이라 함은 'The natural mineral water'

로서 먹는물 관리법(2007)에서는 '암반대수층 안의 지하수 또는 용천수 등 수질의 안전성을 계속 유지할 수 있는 자연상태의 깨끗한 물을 물리적으로 처리하여, 음용하기에 적합하도록 제조한 샘물을 말한다' 라고 정의하고 있다. 따라서 먹는샘물은 지표의 강수가 지하로 침투되어 유로를 통해 오랫동안 유동하면서 유해한 성분은 자연적으로 제거되고 주변 암석과 상호 반응하여 광물질이 용해되기 때문에 먹는샘물의 화학적인 특징은 주변 분포 암석 구성광물의 특성에 따

라 달라질 수 있다. 이에 국내에서 지질에 따른 먹는샘물의 수질특성에 대한 연구는 조(2002), 임(2004), 성(1998) 등에 의해 이루어졌고, 먹는샘물의 물성에 따른 연구는 윤(2002) 등에 의해 이루어졌다.

일반적으로 물은 -5 °C부터 급속히 결빙되며, 얼음의 중심부에 각종 미네랄이 함축되어 얼음 안쪽에 상당한 압력이 걸리면서 미네랄 등이 매우 강력한 결합을 이루어 결정체를 형성한다고 추정된다. 이렇게 형성된 결정체는 상온·상압에서는 거의 물속에 녹아 들어가지 않으며, 역반응(reverse reaction)이 일어나기 위해서는 상당한 에너지가 필요하다고 한다. 해동 후의 흰 침전물에 대해서 윤(2002)은 칼슘이 적은 물(30 mg/L 이하)에서 생기는 흰 침전물은 규소가 주성분이었고, 칼슘이나 황산이온이 다량 함유된 경우에는 칼슘, 규소, 황산이온 등으로 구성된 침전물이 발생할 수 있다고 하였다. 그리고 김(1996)은 중탄산 이온과 칼슘 성분이 결합하여 탄산칼슘으로 변하고, 어떤 경우에는 탄산마그네슘 등 마그네슘류의 성분들이 결합한 탄산마그네슘으로 침전물이 생성될 수도 있다고 하였다.

한편, 물이 끓었을 때 생성되는 침전물에 대한 연구보고는 거의 없으나, 이들 중 영향력 있는 한 보고서에 의하면 먹는샘물의 경우 칼슘이온이 많이 함유된 물은 물속에 녹아있는 중탄산이온과 칼슘이 결합하여 탄산칼슘으로 침전물이 생성된다고 하였다.

이와 같이 물은 동결시키거나 끓임과 같은 물성에 따라 이온성분의 변화 및 침전물이 발생하는 것을 알 수 있으며, 생성되는 침전물은 물속에 녹아있는 이온과도 상당한 관련성이 있을 것이라 생각된다. 특히 미네랄성분이 다량 함유된 먹는샘물의 경우 동결시키거나 끓일 경우 생성되는 흰 침전물에 대하여 성분 및 인체 유해성과 음용가능 여부를 묻는 민원이 종종 발생하고 있다. 이에 본 연구에서는 국내에서 시판되는 먹는샘물을 대상으로 동결 및 끓임으로 물속에 녹아 있는 이온성분의 변화 및 침전물 생성에 대해 조사하고 먹는샘물 이용방법에 대한 참고 자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료준비

시료는 국내에서 시판되는 먹는샘물로 수원지가 각각 다른 20종의 제품을 선정하였으며, 번호순으로 제품에 명기된 수원지는 Table 1에 나타내었다. 각 시료 2 L 중 500 mL를 PET병에 정확히 계량한 후 -20 °C 냉동고에서 48시간 동결시키고, 동결된 시료는 20 °C 상온에서 8시간 방치하여 해동시켰다. 또 500 mL는 유리 비이커에 담아 뚜껑을 열어둔 채로 30분간 끓인 다음 상온에서 충분히 식힌 후 증류수를 부어 500 mL로 맞추어 시료로 사용하였다. 나머지 1 L

Table 1. Sampling location in bottled waters

No.	Origin
1	Chungbuk-do Goesan-gun
2	Chungbuk-do Goesan-gun
3	Chungbuk-do Cheongwon-gun
4	Chungbuk-do Cheongwon-gun
5	Gangwon-do Hoengseong-gun
6	Gangwon-do Pyeongchang-gun
7	Gangwon-do Goseong-gun
8	Gangwon-do Donghae-si
9	Gyeonggi-do Namyangju-si
10	Gyeonggi-do Gapyeong-gun
11	Gyeongbuk-do Sangju-si
12	Gyeongnam-do Hadong-gun
13	Gyeongnam-do Miryang-si
14	Gyeongnam-do Hapcheon
15	Ulsan-si Ulju-gun
16	Ulsan-si Ulju-gun
17	Jeonnam-do Damyang-gun
18	Jeju-si Jocheon-eup
19	France Evian
20	France Auvers

는 동결 및 끓이기 전의 이온 등을 분석하였다.

2.2. 분석항목 및 분석방법

먹는샘물의 수질분석 항목은 Ca, Mg, Na, K, Si, Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, NO₃-N, 탁도이며, 분석방법은 먹는물 수질공정시험방법(2007) 및 일본 상수시험방법(1985) 등에 따라 수행하였다. 양이온의 분석에 사용한 유도결합플라즈마방

Table 2. Operating conditions of ICP-OES

Parameter	Condition
Spectrometer	500mm focal length80×160mm grating, 79 line/mm cross disperser 374 line/mm(UV)
R. F. generator	40.68MHz
R. F. power	1300W
Nebulizer	Miramist
Gas flowrate	Nebulizer gas, 0.8L/min Auxiliary gas, 0.5L/min
Intergration time	50μsec.
Plasma viewing	Dual view
Detector	SCD

Table 3. Operating conditions of IC

Parameter	Condition
Column	AS14 column
Eluent	0.371g NaCO ₃ +0.084gNaHCO ₃ /L
Flow rate	1.2mL/min
Detector	Conductivity detector

출분광기는 Perkin Elmer Optima 4500DV(USA)이며 분광기의 제원과 작동조건은 Table 2에 나타내었다. 음이온의 분석에 사용한 이온크로마토그래프는 Dionex DX-120(USA)이며, 작동조건은 Table 3에 나타내었다. 탁도 분석은 HACH 2100N turbidimeter를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양이온의 분석결과

3.1.1. 양이온

국내 시판되는 20종의 먹는샘물의 동결 및 끓이기 전후의 주요 양이온에 대한 함량은 Table 4에 나타내었다.

동결 및 끓이기 전의 양이온 함량을 보면 Na는 1.47~23.82 mg/L, Ca는 1.86~82.03 mg/L, Mg는 0.42~27.42 mg/L, K는 0.30~9.65 mg/L, Si는 3.64~27.83 mg/L로 각각의 평균값은 Na 8.69 mg/L, Ca 18.30 mg/L, Mg 4.51 mg/L, K 1.71 mg/L, Si 12.59 mg/L이었다. 먹는샘물은 지역에 따라 미네랄량의 특징을 찾기가 어려웠으며, 같은 지역의 물도 취수원에 따라 큰 차이가 있었다. 시료번호 15번과 16번의 경우 울산 울주군으로 같은 지역이지만 15번은 Na가, 16번은 Si가 가장 많이 존재하였다. 또 양이온 총 함량은 8.36~127.25 mg/L 범위에서 평균 45.81 mg/L를 나타내었다

데, 강원도 고성군에서 생산된 시료가 가장 낮게 나타났으며, 프랑스 에비앙에서 생산된 시료가 가장 높게 나타났다. 양이온 함량비는 Ca>Si>Na>Mg>K의 순으로 나타났으며, 이는 우리나라에서 생산하는 대부분의 먹는샘물이 화강암질암 지역으로 사장석의 용해작용에 기인하여 Ca가 가장 풍부하게 용존되는 현상과 잘 일치한다(조, 2002). 또한 시료번호 19의 프랑스산은 Ca의 함량이 총 양이온 함량의 약65%를 차지하였는데, 이는 알프스산의 빙하수로서 석회암층에서 용출된 석회성분으로 추측된다.

동결 후 양이온의 함량을 보면 Na는 1.46~23.14 mg/L, Ca는 1.75~78.14 mg/L, Mg는 0.35~27.34 mg/L, K는 0.28~9.65 mg/L, Si는 0.88~14.17 mg/L로, 각각의 평균값은 Na 8.31 mg/L, Ca 17.16 mg/L, Mg 4.35 mg/L, K 1.68 mg/L, Si 7.75 mg/L이었다. 그리고 양이온의 총 함량은 5.34~122.09 mg/L 범위에서 평균 39.24 mg/L로 동결 전과 비교하여 약 14.3% 감소하였다.

한편, 끓인 후 양이온의 함량을 보면 Na는 1.92~24.69 mg/L, Ca는 0.96~17.98 mg/L, Mg는 0.43~23.05 mg/L, K는 0.39~10.33 mg/L, Si는 4.06~36.20 mg/L로, 각각의 평균값은 Na 9.29 mg/L, Ca 10.02 mg/L, Mg 4.21 mg/L, K 1.95 mg/L, Si 15.80 mg/L이었다. 그리고 양이온의 총 함량은 9.20~63.47 mg/L 범위에서 평균 41.28 mg/L로 끓이기 전과

Table 4. Analytical results of the cations in bottled waters

No.	bottle water					after freezing b.w					after boiling b.w				
	Na	Ca	Mg	K	Si	Na	Ca	Mg	K	Si	Na	Ca	Mg	K	Si
1	3.21	16.28	3.81	1.32	10.52	2.99	15.29	3.58	1.23	8.22	3.71	17.53	3.62	1.54	14.58
2	6.07	27.84	3.72	2.09	18.35	5.74	27.14	3.47	2.03	14.17	6.67	10.70	3.70	2.46	21.85
3	1.47	12.41	4.78	1.13	5.97	1.46	11.94	4.65	1.16	4.99	1.92	14.40	4.39	1.38	9.47
4	4.45	24.65	3.33	2.59	7.87	4.09	22.07	3.11	2.49	7.05	4.72	6.06	3.32	2.89	9.73
5	10.11	18.72	3.03	1.29	5.58	9.09	15.44	2.76	1.11	4.95	10.91	17.98	3.15	1.47	10.16
6	6.27	13.62	2.59	0.97	13.02	6.07	13.20	2.51	0.98	7.09	7.39	15.47	2.73	1.31	18.05
7	1.96	1.86	0.42	0.48	3.64	1.90	1.75	0.35	0.46	0.88	2.22	1.98	0.43	0.51	4.06
8	5.96	37.01	9.36	1.32	5.67	5.50	32.68	8.75	1.29	5.31	6.41	2.63	9.31	1.67	7.32
9	6.47	11.18	2.06	2.13	13.63	6.28	10.83	1.98	1.99	5.71	7.10	12.17	2.24	2.24	17.43
10	2.71	9.05	7.59	1.02	3.94	2.60	8.90	7.48	1.07	3.72	2.79	9.00	7.09	1.00	5.87
11	8.84	11.39	1.31	0.76	16.21	8.73	11.02	1.25	0.78	9.27	9.521	2.33	1.44	0.89	19.82
12	7.04	13.51	0.94	1.37	6.46	6.20	11.57	0.79	1.22	4.16	6.98	12.73	0.93	1.38	11.06
13	15.35	17.31	3.59	0.30	23.75	14.93	16.24	3.37	0.28	10.81	16.62	13.99	3.18	0.39	27.01
14	18.16	17.18	1.62	0.78	12.79	18.30	11.16	1.63	0.87	12.49	18.25	10.66	1.54	0.84	15.34
15	23.82	7.35	0.62	0.83	17.65	23.14	7.02	0.59	0.80	10.01	24.69	7.73	0.65	0.95	20.91
16	14.15	6.16	1.94	0.65	27.83	12.36	11.24	1.75	0.58	9.47	15.63	6.69	2.04	0.80	36.20
17	13.38	23.23	0.88	0.40	12.72	13.05	22.85	0.81	0.35	9.57	14.26	11.04	0.85	1.08	15.27
18	5.74	3.18	2.69	3.41	17.17	5.41	2.87	2.50	3.47	7.45	6.87	3.79	3.03	4.08	22.47
19	6.97	82.03	27.42	1.68	9.15	6.89	78.14	27.34	1.70	8.02	6.87	0.96	23.05	1.88	8.67
20	11.75	12.13	8.57	9.65	20.00	11.44	11.88	8.27	9.65	11.60	12.28	12.67	7.53	10.33	20.67
Min	1.47	1.86	0.42	0.30	3.64	1.46	1.75	0.35	0.28	0.88	1.92	0.96	0.43	0.39	4.06
Max	23.82	82.03	27.42	9.65	27.83	23.14	78.14	27.34	9.65	14.17	24.69	17.98	23.05	10.33	36.20
Mean	8.69	18.30	4.51	1.71	12.59	8.31	17.16	4.35	1.68	7.75	9.29	10.02	4.21	1.95	15.80
S.D	5.83	17.23	5.96	2.02	6.80	5.70	16.20	5.94	2.03	3.28	6.01	5.05	5.03	2.16	7.91

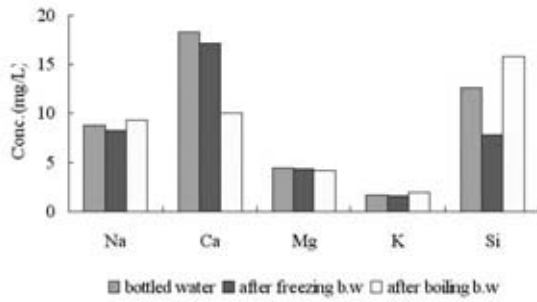


Fig. 1. Conc. cations as to property of water in bottled water.

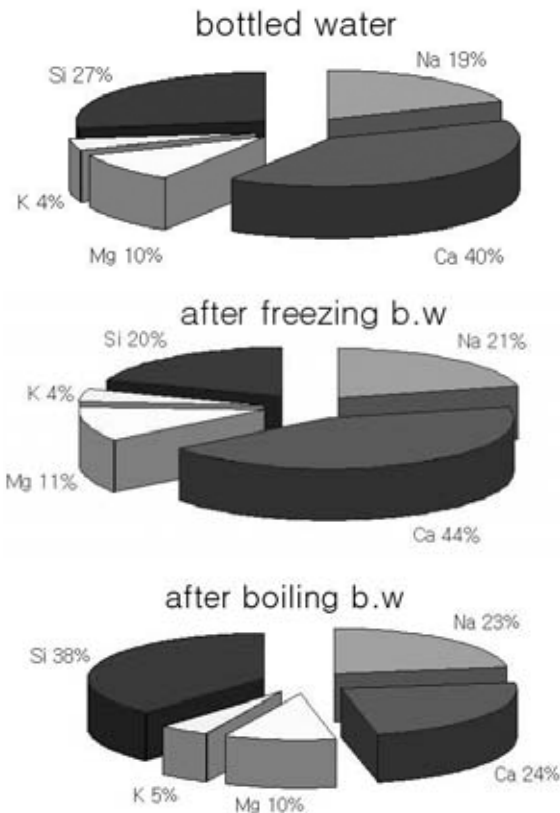


Fig. 2. Percent of cations as to property of water in bottled water.

비교하여 약 9.9% 감소하였다.

동결 및 끓이기 전후의 주요 양이온별 함량변화를 Fig. 1과 함께 살펴보면 다음과 같다.

동결 후 모든 시료에서 Si 함량은 2.3~75.7%(평균 38.5%) 이상 줄어드는 것을 확인하였다. 반면 다른 양이온들도 대부분의 시료에서 줄어들었으나, 그 차이는 5% 내외로 미미하였으며, 이는 동결 후 물속의 양이온 중 Si를 제외하고 다른 이온들은 거의 농도 변화가 없었다는 윤(2002)의 연구보고와 비슷한 경향을 보였다. 양이온의 함량비는 Si의 함량 감소로 인해 Ca>Na>Si>Mg>K순으로, 동결 전과 다른 양상을 보였다.

끓인 후 Ca 함량은 평균 45.2% 줄어들었다. 특히 Ca 함량

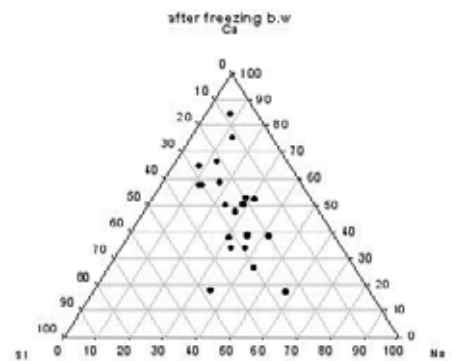
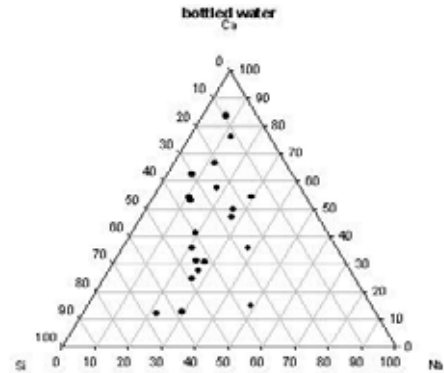


Fig. 3. Diagram of the percent cations as to property of water in bottled water.

이 20 mg/L 이상에서는 평균 76.2% 이상, 최고 98.8% 줄어들었으며, Ca 함량이 높을수록 큰 폭으로 줄어들음을 확인할 수 있었다. 반면 Ca 함량이 낮은 시료들은 오히려 10% 내외로 증가하거나 별 차이가 없었다. Si 함량은 대부분의 시료에서 5.2~82.2%(평균 25.4%) 증가하였으며, 이는 동결 후의 Si 함량이 줄어드는 것과 다른 경향을 보였다. Na와 Mg, K는 각각 10% 내외의 함량변화를 보였다. 양이온 함량비는 Si>Ca>Na>Mg>K의 순으로 끓이기 전과는 다른 양상을 보였다.

동결 및 끓이기 전후 양이온들의 성분 백분율은 Fig. 2에 나타내었다. 동결 전후 Ca 함량은 전체의 40% 이상을 차지

하며 가장 높았고, Si 함량은 동결 후 7% 감소하였다. 한편 끓인 후에는 Ca 함량이 16% 감소한 반면, Si 함량은 11% 증가하면서 Si가 전체의 38%로 가장 높은 비율을 차지하였다.

그리고 Fig. 3에는 전체 양이온 함량 중 85% 이상을 차지하는 Ca와 Si, Na에 대하여 성분 백분율로 계산하여 삼각다이아그램에 표시하였다. 전체 시료 20종 중 Ca와 Si, Na가 각각 50% 이상인 시료를 확인해 보면, 동결 및 끓이기 전에는 Ca 9종, Si 2종이었고 Na는 없었으며, 동결 후에는 Ca 11종, Na 1종이고, Si는 없었으며, 끓인 후에는 Ca 2종, Si 4종이고, Na는 없었다.

3.1.2. 먹는샘물 속의 미네랄량

Ca은 체내 무기질 중 가장 양이 많은 원소로 인체 내 총 Ca의 양은 체중의 약 2% 정도이다. P, Mg과 더불어 뼈와 치아의 구성성분으로 99%는 뼈와 치아 속에 1%는 혈액이나 체액에 용해된 상태로 우리 몸에 들어있다. Mg은 뼈의 구성성분일 뿐만 아니라 신경의 흥분을 억제하고, 효소작용을 촉진하며, 체액의 산, 알칼리 평형에도 관여하는 것으로 알려져 있다. Ca과 Mg의 함유량은 물의 경도를 나타내는 것으로 먹는물의 수질기준에는 심미적 영향물질로 취급되고 있으나 단일 원소로는 항목에 포함되어 있지 않다.

Na은 인체에 60~75 g정도 함유되어 있으며 K과는 대조적으로 주로 세포외액에 염화물, 인산염 또는 탄산염의 형태로 존재한다. K은 인체내에 약 100 g 함유되어 있으며 Na과 함께 체액의 산, 알칼리 평형과 세포의 삼투압을 조절하며 근육의 수축과 신경의 자극전달 및 신경흥분을 억제한다. 그리고 췌장으로부터 인슐린을 방출하는 역할을 한다. Si는 Ca과 결합으로 골격의 석회화에 중요한 요소로 알려져 있으며, 결핍증으로 건망증, 인내력 부족, 골다공증, 노화 등을 유발한다.

이에 인체에 필요한 미네랄을 먹는샘물로부터 섭취할 수 있는 양과 비율을 구하였다. 인체에 요구되는 하루 권장량은 미국의 국립과학아카데미(National Academy of Science, NAS)의 일일 섭취허용량(1980)을 기준으로 하였으며, 일일 섭취 음용수의 양은 2.5 L로 기준하였다. 먹는샘물에 존재하는 원소 함유량의 전체평균값을 이용하여 계산한 결과를 Table 5에 나타내었다.

Ca과 Mg은 필요량을 기준으로 할 때 물로부터 흡수하는 비율이 약 5.72%와 3.22%이고, Na은 0.66~1.98%, K은

0.08~0.23%으로 전반적으로 미네랄을 물로부터 흡수하는 양은 매우 적다. 우리가 하루에 필요로 하는 물은 2.5 L이나 실제로는 이의 절반 정도를 음용수로 섭취하고 나머지는 음식물로 섭취하거나 세포호흡을 통한 생리학적 부산물로서 체내에서 자체 생산하기 때문에 물로부터 흡수하는 미네랄의 양은 Ca의 경우 3%이하, Mg은 2%이하, Na과 K은 1%이하이다. 따라서 물로부터 흡수하는 미네랄의 양은 음식물에서 흡수하는 양에 비하면 무시할 수 있다고 판단된다.

한편, 과량의 Ca을 섭취하면 신장결석 및 연조직의 칼슘 침착이 일어난다고 하지만 오히려 신장결석은 우리 몸에 심한 Ca 부족이 올 때 우리 자신 몸속의 뼈에서 Ca을 빼앗기 때문에 생기는 병이다. 1993년 Dr. Joel Wallach은 보스턴에 있는 하버드의대에서 'Ca이 신장결석 위험율을 감소시킨다'는 연구 보고서(Dr. Joel Wallach, 2002)를 발표했다. 또한 일본 오기야마대학의 고바야시 교수팀은 1950년대 후반부터 일본전역의 약 1백개의 하천에 대한 수질분포를 조사하고, 그것과 뇌졸중의 사망지수와의 상관관계를 비교해 본 결과 알칼리도가 높은(Ca 함량이 높은) 경수지역에서는 뇌졸중 사망률이 낮은 반면 알칼리도가 낮고 유산(젖산) 성분이 높은 수질의 지역에서 뇌졸중 사망률이 높았다고 한다. 실제 뇌졸중의 원인이 될 수 있는 동맥경화는 Ca 섭취가 부족할 때 골격으로부터 Ca이 빠져나와 혈관에 침착되어 일어난다고 하였다. Ca함량이 82.03 mg/L로 가장 높은 프랑스산 시료 또한 물로부터 흡수하는 비율이 12.82%로 다른 시료에 비해서는 상당히 높은 편이지만 역시 음식물에서 흡수하는 양에 비하면 적은 양이며 그러므로 시판되는 먹는샘물의 섭취 가능한 미네랄 함량은 무시할 수 있다고 판단된다.

3.2. 음이온의 분석결과

먹는샘물의 동결 및 끓이기 전후의 주요 음이온에 대한 함량은 Table 6에 나타내었다.

먹는샘물의 음이온 측정항목은 Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, NO₃-N로 각 이온별 함량을 보면 Cl⁻은 1.22~12.42 mg/L, SO₄²⁻는 2.00~24.53 mg/L, F⁻는 불검출~1.24 mg/L, NO₃-N은 0.13~2.03 mg/L로, 통계처리 시 검출한계 이하의 값은 0.0 mg/L로 간주하여 계산하였을 때 각각의 평균값은 Cl⁻ 3.43 mg/L, SO₄²⁻ 7.68 mg/L, F⁻ 0.30 mg/L, NO₃-N 0.80 mg/L이었다. 그리고 음이온의 총 함량은 2.74~30.42 mg/L 범위에서 평균

Table 5. Contribution of mineral water to minerals and trace elements nutrition for human

Element	RDA*(mg)	Concentration(mg/L)	Amount(mg)	Percent(%)
Ca	800	18.30	45.75	5.72
Mg	350	4.51	11.28	3.22
Na	1100~3300	8.69	21.73	0.66~1.98
K	1875~5600	1.71	4.28	0.08~0.23

*Required Daily Allowance

Table 6. Analytical results of the anions in bottled waters

No.	bottled water				after freezing b.w				after boiling b.w			
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ -N	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ -N	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ -N
1	1.62	5.77	N,D*	0.57	1.36	4.90	N,D	0.48	2.05	7.16	0.17	0.70
2	3.12	24.08	0.57	0.52	3.04	22.54	0.66	0.51	3.82	28.71	0.78	0.61
3	1.44	3.46	N,D	0.33	1.19	2.84	N,D	0.27	1.77	4.25	N,D	0.40
4	3.92	5.48	N,D	1.39	3.59	5.06	N,D	1.30	4.61	6.27	N,D	1.60
5	1.69	6.32	0.22	1.27	1.34	5.04	0.15	1.03	2.13	7.65	0.37	1.56
6	3.64	2.69	N,D	1.31	3.05	2.13	N,D	1.14	4.63	2.99	0.11	1.63
7	1.51	2.00	0.37	0.86	1.46	2.02	0.27	0.78	1.70	2.21	0.37	0.98
8	6.61	5.50	N,D	0.13	5.97	4.81	N,D	0.11	8.21	6.37	N,D	0.14
9	1.35	6.35	0.20	2.03	1.15	5.57	0.16	1.80	1.56	7.63	0.29	2.47
10	1.47	4.06	N,D	1.41	1.40	3.78	N,D	1.33	1.55	4.21	N,D	1.49
11	2.64	7.09	0.74	1.51	2.39	6.84	0.51	1.45	3.08	8.47	0.87	1.80
12	1.22	15.48	N,D	0.17	1.24	14.83	N,D	0.18	1.42	18.30	0.15	0.20
13	2.67	3.37	0.50	0.19	2.50	3.19	0.45	0.20	3.11	3.87	0.71	0.22
14	2.07	4.56	1.12	0.26	1.89	4.34	0.98	0.25	2.11	4.83	0.92	0.27
15	4.65	10.49	0.77	1.28	3.02	7.18	0.41	0.86	5.42	12.01	1.06	1.45
16	2.44	6.77	N,D	0.17	1.80	5.18	N,D	0.12	3.26	8.99	0.17	0.22
17	4.48	24.53	1.24	0.17	4.12	22.70	1.13	0.16	5.26	28.87	1.26	0.20
18	4.27	2.00	N,D	0.26	3.36	N,D	N,D	0.22	5.61	1.63	0.09	0.34
19	5.34	10.68	N,D	0.68	4.59	8.97	N,D	0.58	5.74	11.43	N,D	0.71
20	12.42	6.83	0.21	1.46	11.08	6.20	0.18	1.31	15.15	7.78	0.15	1.67
Min	1.22	2.00	N,D	0.13	1.15	N,D	N,D	0.11	1.42	1.63	N,D	0.14
Max	12.42	24.53	1.24	2.03	11.08	22.70	1.13	1.80	15.15	28.87	1.26	2.47
Mean	3.43	7.68	0.30	0.80	2.98	6.91	0.25	0.70	4.11	9.18	0.37	0.93
S.D	2.61	6.69	0.40	0.60	2.32	6.17	0.34	0.54	3.19	7.72	0.40	0.71

* N.D : Not detected.

12.20 mg/L이었다. SO₄²⁻는 일반적으로 해수의 영향, 황화물의 산출 및 인위적인 오염에 의하여 나타나며, NO₃-N은 자연적인 지질매체와의 반응에 의한 것이라기보다 유기물이나 생활하수 등의 오염에 의해 나타난다. 음이온 중 SO₄²⁻와 Cl⁻가 전체 음이온 함량의 90% 이상을 차지하며, F⁻와 NO₃-N는 대부분 미량으로 존재하였으며, 함량비는 SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃-N>F⁻ 순이었다.

한편, 물맛은 양이온과 음이온에 영향을 받지만 음이온이 더 큰 영향을 준다. Pangborn(1970) 등은 물중에 화학성분을 750 ppm 가했을 때 물맛에 미치는 영향을 조사하였는데 CaSO₄와 MgSO₄는 특정한 맛이 없으며, CaCl₂와 MgCl₂는 쓴맛, NaCl 과 Na₂SO₄는 짠맛, Na₂CO₃는 쓴맛과 짠맛, 그리고 NaHCO₃는 단맛이 크다고 보고하였다. 또한 맛의 강도는 양이온의 경우 Na>Mg>Ca 순으로 감소하고, 음이온의 경우 CO₃²⁻>Cl⁻>HCO₃⁻>SO₄²⁻ 순으로 감소한다고 보고하였다. 따라서 물맛은 Ca와 SO₄²⁻가 주종인 물이 좋고 Na, Mg, CO₃²⁻, Cl⁻가 많아질수록 맛의 강도가 증가하여 물맛이 나빠진다.

동결 후 음이온 함량을 보면 Cl⁻은 1.15~11.08 mg/L, SO₄²⁻는 불검출~22.70 mg/L, F⁻는 불검출~1.13 mg/L, NO₃-N은 0.11~1.80 mg/L로, 각각의 평균값은 Cl⁻ 2.98 mg/L, SO₄²⁻ 6.91 mg/L, F⁻ 0.25 mg/L, NO₃-N 0.70 mg/L이었다. 그리고 음

이온의 총 함량은 3.58~28.11 mg/L 범위에서 평균 10.83 mg/L로 동결 전과 비교하여 약 11.2% 감소하였다.

끓인 후 음이온 함량을 보면 Cl⁻은 1.42~15.15 mg/L, SO₄²⁻는 1.63~28.87 mg/L, F⁻는 불검출~1.26 mg/L, NO₃-N은 0.14~2.47 mg/L로, 각각의 평균값은 Cl⁻ 4.11 mg/L, SO₄²⁻ 9.18 mg/L, F⁻ 0.37 mg/L, NO₃-N 0.93 mg/L이었다. 그리고 음이온의 총 함량은 5.26~35.59 mg/L 범위에서 평균 14.60 mg/L로 끓이기 전과 비교하여 약 17.7% 증가하였다.

동결 및 끓이기 전후의 주요 음이온별 함량변화를 Fig. 4과 함께 살펴보면 다음과 같다. 동결 후 대부분의 시료에서 Cl⁻은 2.5~35.0%(평균 13.2%), SO₄²⁻은 3.5~31.5%(평균 10.0%) 이상 줄어들었으며, F⁻와 NO₃-N는 거의 변화가 없는 것을 확인하였다. 한편, 끓인 후에는 대부분의 시료에서 Cl⁻은 1.9~33.7%(평균 19.9), SO₄²⁻은 3.6~32.8%(평균 16.6%)이상 증가하였다. 음이온 함량비는 SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃-N>F⁻ 순으로 동결 및 끓이기 전후 모두 동일하였다.

Fig. 5에서는 동결 및 끓이기 전후 음이온들의 성분 백분율을 나타내었는데 SO₄²⁻가 60% 이상을 차지하면서 모두 동일한 경향을 보였다.

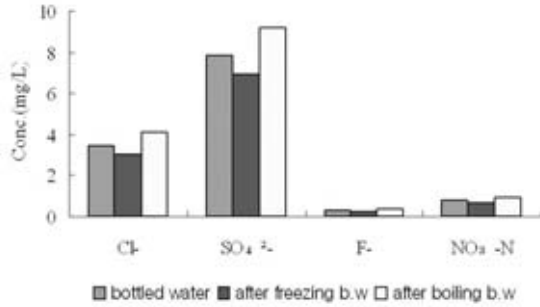


Fig. 4. Conc. anions as to property of water in bottled water.

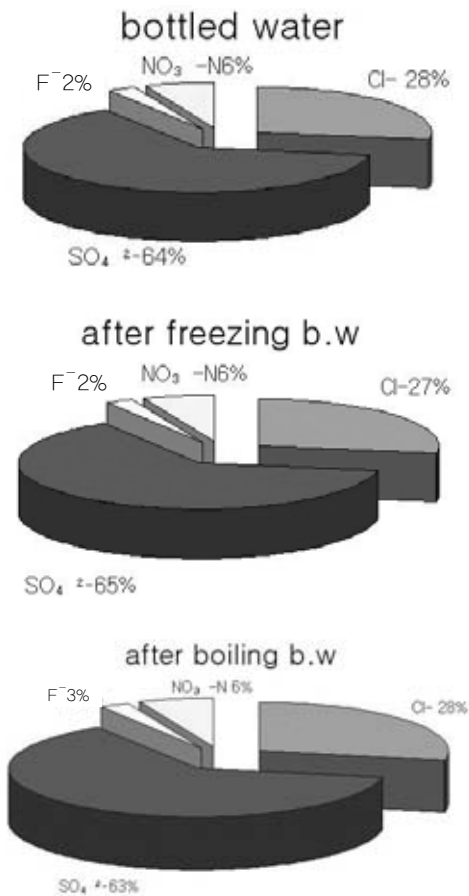


Fig. 5. Percent of cations as to property of water in bottled water.

3.3. 침전물 생성

먹는샘물의 동결 및 끓이기 전후의 탁도는 Table 7에 나타내었다. 탁도는 물속의 여러 가지 비용해성 부유물질에 의하여 물로 통과하는 빛이 분산되거나 흡수되어 물을 흐리게 보이는 정도를 말하며, 먹는샘물의 탁도 평균값은 0.1 NTU였다. 동결 후 탁도는 0.73 NTU로 동결 전에 비해 7배 이상 증가하였으며, 이는 물이 동결될 때 얼음 중심부에 미네랄 등이 함축되면서 결정을 형성하고, 물이 해동되면서 그 결정들이

침전물로 생성되기 때문이라 판단된다. 탁도계의 측정원리인 빛의 흡수와 산란은 침전물의 크기와 표면 특성에 의해 영향을 받기 때문에 탁도는 침전물의 직접적인 정량방법은 아니지만, 탁도의 증가는 침전물의 생성을 의미한다고 할 수 있다. 동결 후 생성된 침전물에 대해 윤(2002)은 침전량과 해동 전후에 변화된 Si농도를 비교하여 침전물의 주성분을 SiO₂라 하였으며, Lerman(1988), Jenkins(1988), Iller(1988) 등은 amorphous silica나 solid silica 침전물은 산소 두분자와 규소 한분자로 이루어져 있고, 물속에서는 silicic acid(H₄SiO₄) 형태로 녹아있다고 하였다. 따라서 본 연구에서도 동결 후 Si의 함량이 줄어들었으며, 다른 양이온들의 함량변화가 거의 없는 것으로 미루어 보아 침전물의 주성분이 Si라고 판단된다.

한편, 끓인 후의 탁도는 전체 20종의 시료 중 6종에서만 많이 증가하였는데, 이는 Ca 함량과 상관이 있는 것으로 보인다. 6종의 Ca 함량은 20 mg/L이상으로 Ca 함량이 높을수록 침전물의 생성이 많아짐을 확인할 수 있었다. 이는 Ca이 다량 함유된 물을 끓일 경우 활발한 물분자 운동과 함께 Ca이 물속에 녹아있던 탄산이온과 결합하여 물에 녹지 않는 난용성염이 되어 탄산칼슘으로 석출되기 때문으로 보인다. 끓인 후 침전물이 많이 생성된 시료의 Ca 함량은 큰 폭으로 감소하였으며, 이에 끓인 후 생성된 침전물의 주성분은 Ca라 판단되지만, 추후 보다 정확한 성분분석이 이루어져야 될 것이다.

Table 7. Results of turbidity in bottled waters

No.	bottled water	after freezing b.w	after boiling b.w
1	0.06	0.27	0.04
2	0.09	0.50	27.14
3	0.08	0.39	0.09
4	0.16	0.80	42.11
5	0.25	0.82	14.97
6	0.06	0.30	0.06
7	0.08	0.34	0.04
8	0.07	1.06	54.17
9	0.07	0.45	0.05
10	0.11	0.27	0.05
11	0.15	0.47	0.12
12	0.10	0.22	0.06
13	0.16	0.92	0.35
14	0.10	0.44	0.04
15	0.08	0.28	0.11
16	0.07	0.47	0.06
17	0.07	0.45	14.00
18	0.07	0.70	0.05
19	0.13	5.32	112.57
20	0.06	0.17	0.17
Min	0.06	0.17	0.04
Max	0.25	5.32	112.57
Mean	0.10	0.73	13.31
S.D	0.05	1.11	28.09

탁도 먹는물 수질기준인 1 NTU를 초과하여 음용수로서 부적합한 시료는 동결 및 끓인 후 각각 2종과 6종이 있었으며 이는 모두 Ca 함량이 높은 시료들이었다. 따라서 먹는샘물을 음용하는데 있어 Ca이 많이 함유된 시료는 되도록이면 동결 시키거나 끓이지 말고 음용하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

3.4. 상관관계

먹는샘물에 존재하는 이온들은 일차적으로 특정한 광물의 용해작용에 의하여 방출된 원소들이 지하수에 용존된 것이다. 이들 원소들은 독립적으로 거동하거나 여러 화학종들이 함께 거동하기도 한다. 따라서 상관계수 이외에도 원소들의 화학적인 특성을 통하여 지하수내 존재하는 화학종들의 거동을 유추해볼 수 있다.

먹는샘물의 동결 및 끓이기 전후의 주요 원소별 상관분석을 실시한 결과는 Table 8에 나타내었다.

동결 및 끓이기 전의 상관계수는 Ca-Mg가 0.87로서 가장 높으며 K-Cl⁻(0.79), Na-F⁻(0.64)도 비교적 높은 상관관계

를 보였으며, 지역에 따라 상관성은 동일한 특징을 찾을 수 없었다. 이러한 수질특성은 먹는샘물의 원수를 부존하는 대수층의 지질특성에 절대적인 지배를 받기 때문에 국내 지질학적 특성 및 분포와 연관하여 고려해야 할 것으로 판단된다. 동결 후에는 Ca-Mg(0.88), K-Cl⁻(0.81), Na-Si(0.61)가 다소 높은 상관관계를 보였다. 또 끓인 후에는 K-Cl⁻(0.83), Na-F⁻(0.67)가 높은 상관관계를 보였다.

4. 결론

국내에서 시판되고 있는 먹는샘물 20종을 대상으로 동결 및 끓이기 전후의 양이온, 음이온, 탁도를 분석하여, 물성에 따른 이온의 변화 및 침전물 생성에 대해 알아보았다.

1) 동결 및 끓이기 전의 먹는샘물의 양이온 함량은 Ca(18.30 mg/L) > Si(12.59 mg/L) > Na(8.69 mg/L) > Mg(4.51 mg/L) > K(1.71 mg/L) 순으로 Ca 함량이 전체 양이온 함량의 40%를 차지하였으며, 음이온 함량은 SO₄²⁻

Table 8. Matrix of correlation coefficients among chemical components

bottled water	Na	Ca	Mg	K	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ -N
Na	1.00	-0.08	-0.19	-0.04	0.59**	0.23	0.20	0.64**	-0.09
Ca		1.00	0.87**	-0.03	-0.19	0.25	0.29	-0.10	-0.16
Mg			1.00	0.21	-0.17	0.38	0.00	-0.34	-0.03
K				1.00	0.21	0.79**	-0.05	-0.22	0.29
Si					1.00	0.27	0.12	0.25	-0.11
Cl ⁻						1.00	0.08	0.00	0.10
SO ₄ ²⁻							1.00	0.46*	-0.23
F ⁻								1.00	-0.10
NO ₃ -N									1.00
after freezing b.w	Na	Ca	Mg	K	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ -N
Na	1.00	-0.08	-0.18	-0.03	0.61**	0.17	0.14	0.57**	-0.15
Ca		1.00	0.88**	-0.02	0.15	0.28	0.30	-0.07	-0.15
Mg			1.00	0.21	0.01	0.38	-0.01	-0.30	-0.01
K				1.00	0.25	0.81**	-0.06	-0.18	0.30
Si					1.00	0.36	0.39	0.56**	-0.16
Cl ⁻						1.00	0.10	0.02	0.08
SO ₄ ²⁻							1.00	0.55**	-0.21
F ⁻								1.00	-0.18
NO ₃ -N									1.00
after boiling b.w	Na	Ca	Mg	K	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ -N
Na	1.00	0.08	-0.24	-0.04	0.59**	0.21	0.18	0.68**	-0.09
Ca		1.00	-0.40	0.01	0.17	-0.21	0.08	0.18	0.22
Mg			1.00	0.21	-0.29	0.35	-0.05	-0.44*	-0.06
K				1.00	0.13	0.82**	-0.03	-0.27	0.26
Si					1.00	0.16	0.12	0.31	-0.11
Cl ⁻						1.00	0.05	-0.09	0.07
SO ₄ ²⁻							1.00	0.51*	-0.23
F ⁻								1.00	-0.08
NO ₃ -N									1.00

** Correlation is significant at the 0.01 level.

* Correlation is significant at the 0.05 level.

- (7.68 mg/L) > Cl⁻(3.43 mg/L) > NO₃-N(0.80 mg/L) > F⁻(0.30 mg/L) 순으로 SO₄²⁻와 Cl⁻가 전체 음이온 함량의 90% 이상을 차지하며, F⁻와 NO₃-N는 대부분 미량으로 존재 하였다.
- 2) 동결 후 양이온의 총함량비는 동결 전과 비교하여 약 14.3% 감소하였으며, 특히 Si 함량은 2.3~75.7%(평균 38.5%) 이상 줄어들어 함량비는 Ca > Na > Si > Mg > K 순으로 동결 전과 다른 양상을 보였다. 또한 탁도는 동결 전에 비해 7배 이상 증가하였는데 이는 물이 동결될 때 얼음 중심부에 미네랄 등이 함축되면서 결정을 형성하고, 물이 해동되면서 그 결정들이 침전물로 생성되기 때문이라 생각되며, 다른 양이온들의 함량변화는 거의 없는 것으로 미루어보아 침전물의 주성분은 Si라 판단된다.
- 3) 끓인 후 Ca 함량은 평균 45.2% 줄어들었으며, Ca 함량이 높을수록(20 mg/L 이상) 큰 폭으로 감소하였다. Si 함량은 5.2~82.2%(평균 25.4%) 증가하였으며, 양이온 함량비는 Si > Ca > Na > Mg > K의 순으로 끓이기 전과 다른 양상을 보였다. Ca이 다량 함유된 물은 침전현상에 많은 영향을 주었는데 이는 Ca이 물속에 녹아있던 탄산이온과 결합하여 물에 녹지 않는 난용성염이 되어 탄산칼슘으로 석출되기 때문이라 생각된다.
- 4) 동결 후 Cl⁻ 함량은 2.5~35.0%(평균 13.2%), SO₄²⁻ 함량은 3.5~31.5%(평균 10.0%) 이상 줄어들었고, 끓인 후에는 Cl⁻은 1.9~33.7%(평균 19.9%), SO₄²⁻는 3.6~32.8%(평균 16.6%)이상 증가하였다. F⁻와 NO₃-N는 물성에 따라 변화가 거의 없었으며, 음이온 함량비는 SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃-N > F⁻순으로 모두 동일하였다.
- 5) 물성에 따른 원소별 상관관계를 살펴보면, 동결 및 끓이기 전에는 Ca-Mg(0.87), K-Cl⁻(0.79), Na-F⁻(0.64)가, 동결 후에는 Ca-Mg(0.88), K-Cl⁻(0.81), Na-Si(0.61)가, 끓인 후에는 K-Cl⁻(0.83), Na-F⁻(0.67)가 비교적 높은 상관관계를 보였으며, 지역에 따라 상관성은 동일한 특징을 찾을 수 없었다.
- 6) 동결 및 끓인 후 생성된 침전물에 대한 민원과 관련하여 살펴보면, 침전물은 Si와 Ca등의 미네랄 성분으로 먹는 물의 수질기준에는 단일 원소로는 항목에 포함되어 있지 않으며 물로부터 흡수하는 미네랄의 양은 Ca의 경우 3%이하, Mg는 2%이하, Na와 K는 1%이하로 음식물에

서 흡수하는 양에 비하면 무시할 수 있다고 판단된다. 하지만 Ca 함량이 20 mg/L이상으로 많이 함유된 먹는샘물은 탁도 먹는물 수질기준을 초과하기 때문에 동결 시 키거나 끓이지 말고 음용하는 것이 바람직하다.



참고문헌

1. 김삼수 (1996) *수자원환경*, 86호, 80.
2. 성익환, 추창오, 조병욱, 이병대, 김통권 (1998) 선캄브라아기 변성암지역 먹는 샘물의 수리화학적 특성, *지하수환경학회지*, 5(4), pp.203-209.
3. 윤수철, 박해룡, 윤형식, 김창수 (2002) 물이 해동한 다음 발생하는 흰 침전물의 정성분석 및 이온의 변화, *한국식품위생안전성학회지*, 17(1), pp.15-19.
4. 임현철 (2004) 먹는샘물 수질에 관한 연구, *지구물리*, 7(1), pp.41-49.
5. 일본수도협회 (1985) *상수도시험방법*.
6. 조병욱, 성익환, 추창오, 이병대, 김통권 (2002) 대보화강암과 불국사화강암지역 먹는샘물의 수리화학적 특성, *대한지질공학회지*, 12(4), pp.395-404.
7. 환경부 (2007) *먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙*, 먹는 물관리법 환경부령 제215호.
8. Dr. Joel Wallach (2002) Dead doctors don't Lie!, *꿈과 의지*, 서울, pp.93
9. Iller, R.K. (1979) *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, New York, N.Y.
10. Jenkins, D., Snoeyink, V.L (1980) *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, N.Y. .
11. Lerman, S.I., Scheerer, C.C (1988) The Chemical Behavior of Silica, *Ultrapure Water*, 5(9), pp.24-30.
12. R.M.Pangborn, I.M. Trabue and R.E. Badwin (1970) *J.AWWA*, 74, 573.
13. Safe Drinking Water Committee (1980) *Drinking Water and Health*, National Academy Press, Washington D.C. 3, pp.373