

우리나라 지하수에 적합한 알칼리도 분석법에 대한 고찰

김강주^{1*} · 함세영² · 김락현³ · 김현구⁴

¹군산대학교 환경공학과, ²부산대학교 지구환경시스템학부,
³한국환경공단 토양지하수처, ⁴국립환경과학원 토양지하수연구과

A Review on Alkalinity Analysis Methods Suitable for Korean Groundwater

Kangjoo Kim^{1*}, Se-Yeong Hamm², Rak-Hyeon Kim³ and Hyunkoo Kim⁴

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

²Division of Earth Environmental System, Pusan National University

³Department of Soil and Groundwater, Korea Environment Corporation

⁴Soil and Groundwater Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon, Korea

(Received: 5 November 2018 / Accepted: 11 December 2018)

Alkalinity is one of the basic variables, which determine geochemical characteristics of natural waters and participate in processes changing concentrations of various contaminants either directly or indirectly. However, not a few laboratories and researchers of Korea still use alkalinity-measurement methods not appropriate for groundwaters, and which becomes one of the major reasons for the poor ion balance errors of the geochemical analysis. This study was performed to review alkalinity-measurement methods, to discuss their advantages and disadvantages, and, thus, to help researchers and analytical specialists in analyzing alkalinity of groundwaters. The pH-titration-curve-inflection-point (PTC-IP) methods, which finds the alkalinity end point from the inflection point of the pH titration curve are revealed to be most accurate. Gran titration technique among them are likely to be most appropriate for accurate estimation of titrant volume to the end point. In contrast, other titration methods such as pH indicator method and pre-selected pH method, which are still commonly being used, are likely to cause erroneous results especially for groundwaters of low ionic strength and alkalinity.

Key words : Gran titration, pH titration curve, inflection point, pH indicator, partial pressure of carbon dioxide

알칼리도(alkalinity)는 물의 화학적 특성을 결정하고, 각종 오염물질의 거동에 직간접적인 영향을 주는 중요한 기본 변수이다. 그러나, 적지 않은 실험실과 연구자들이 적절하지 못한 분석법으로 지하수의 알칼리도를 분석하고 있으며, 이것이 불량한 이온균형오차를 야기하는 큰 이유가 되고 있다. 본 연구는 현재까지 보고된 알칼리도분석법들을 조사하고 그 장단점을 분석함으로써, 지하수 알칼리도 분석을 수행하는 실험실이나 분석자들에 도움을 주기 위한 목적으로 수행되었다. 본 연구를 통하여 pH적정곡선의 변곡점으로 알칼리도 적정 종점(end point)를 찾는 방법이 가장 정확도가 높음을 알 수 있었다. 그 중에서도 Gran적정법이 종점까지 적정한 용액의 부피를 정확히 산출하는데 가장 적절한 것으로 조사되었다. 반면, 현재에도 여전히 많이 이용하고 있는 pH지시약을 이용하여 적정하는 방법이나 미리 정해진 pH를 종점으로 하여 적정하는 방법은 묽거나 알칼리도가 낮은 지하수의 분석에는 문제가 있는 것으로 판단된다.

중심어 : Gran 적정법, pH 적정곡선, 변곡점, pH 지시약, 이산화탄소 분압

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: kangjoo@kunsan.ac.kr

1. 서 론

알칼리도(alkalinity)는 물이 pH변화에 저항할 수 있는 능력을 말하며, 이 때문에 물이 가지고 있는 산성 중화능력(Acid Neutralizing Capacity)라고 할 수 있다(Stumm and Morgan, 1996). 알칼리도는 해양연구에서 처음 측정되었으나, 지금은 지표수, 지하수, 폐수 등 다양한 물에 대하여도 측정된다. 알칼리도는 용존 CO₂의 분압(P_{CO₂}) 또는 용존무기탄소(DIC, dissolved inorganic carbon = [H₂CO₃] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻])와 함께 작용하여 물의 pH를 결정한다(Stumm and Morgan, 1996; Kim *et al.*, 2010). 즉, 알칼리도와 물의 pCO₂ (=log P_{CO₂}) 또는 DIC를 알면, 물의 pH를 계산할 수 있다는 얘기이다. 물의 pH, Eh, 알칼리도는 광물의 용해 및 침전, 중금속의 거동, 흡탈착, 미생물반응 등 물속에서 일어나는 대부분의 화학반응에 관여하고, 또 이들의 반응정도는 다시 pH, Eh, 알칼리도에 반영되기 때문에(Stumm and Morgan, 1996), 물의 알칼리도는 pH와 Eh와 함께 물의 지구화학적 특성을 이해하기 위한 기본 변수라고 할 수 있다.

지하수에서의 알칼리도는 주로 광물과의 반응에 의해 증가되고, 이 경우 양이온과 1:1 당량비로 같이 증가된다(Kim, 2003). 반면, 알칼리도에 영향을 주는 다른 화학반응들은 각자 다른 방식으로 수질에 영향을 준다. 이와 같은 특성을 바탕으로 수질에 영향을 준 각종 화학반응의 정도를 정량화할 수도 있다(Kim *et al.*, 2008). 따라서, 정확한 알칼리도 값을 얻는 것은 수질연구에 있어 매우 중요하다.

지하수질의 지구화학적 특성과 이에 영향을 주는 요인들을 이해하고 정량화하기 위해서는 기본적으로 이 화학적 분석을 수행한다. 이 같은 이화학 분석의 질은 다음 식으로 계산되는 이온균형오차(ion balance error; IBE)에 반영된다(Appelo and Postma, 2005).

$$IBE(\%) = \frac{\sum cation - \sum anion}{\sum cation + \sum anion} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

여기에서 $\sum cation$ 과 $\sum anion$ 은 각각 양이온과 음이온의 당량 합을 나타낸다. Appelo and Postma(2005)는 이온균형오차가 5%이상일 경우에는 그 자료를 그대로 받아들이지 말고 시료채취과정과 분석과정에 문제가 없었는지를 검토해보라고 제안하고 있다. 필자들의 경험에 비추어 보면, 대부분의 좋지 않은 이온균형 오차는 알칼리도를 정확하지 않은 방법으로 분석하는 데서 비롯된다. 지하수는 이산화탄소분압이 높은 지하

환경에 있던 물이고, 또 시료에 따라 DIC 값의 변화가 큰 특징이 있다(Clark and Pritz, 1997). 이로 인하여 같은 알칼리도를 갖는 시료라고 하더라도 매우 상이한 pH를 보이기도 한다. 지하수의 이러한 특성을 고려하지 않고 무비판적으로 분석법을 선택하여 사용하는 것은 잘못된 결과를 도출하고 이온균형오차를 증가시키는 요인이 될 수 있다(Jo *et al.*, 2009).

본 논문은 현재 보고되어 있는 알칼리도분석법들을 조사하고, 이들을 지하수분석에 이용함에 따른 장단점들을 논의함으로써, 지하수 연구자들이나 분석전문가들이 지하수의 알칼리도분석에 적합한 방법을 선택함에 있어 도움을 주고자 하는 목적으로 작성하였다.

2. 알칼리도의 정의

알칼리도는 산으로 적정할 수 있는 염기로 정의된다(Stumm and Morgan, 1996). 우리가 물을 분석하였을 때 녹아 있는 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ 등은 대표적인 염기의 양이온이고, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻는 강산의 음이온이다. 즉, 물은 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺의 염기와 염산, 질산, 황산이 섞여있는 것이라고 생각할 수 있고, 염기가 강산보다 많이 녹아 있으면 물은 그만큼의 산성중화능력을 가지고 있다고 할 수 있다. 따라서, 알칼리도의 정의는 물의 이온균형식에서도 유도할 수 있다.

$$2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+] + [H^+] + \dots = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [B(OH)_4^-] + [H_3SiO_4^-] + [organic\ anions] \dots \quad (\text{Eq. 2})$$

여기서, []는 몰농도를 나타내고, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻는 pH, 온도, 압력에 의하여 변화되지 않는다는 점에서 보존성 화학종이라고 할 수 있다(Stumm and Morgan, 1995). 알칼리도는 다음 식과 같이 보존성양이온 당량($\sum conservative\ cation = 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+]$)에서 보존성 음이온($\sum conservative\ anion = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$)의 당량을 뺀 값으로 정의된다.

$$\begin{aligned} \text{alkalinity} &= \sum conservative\ cation - \sum conservative\ anion \\ &\approx [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [B(OH)_4^-] \\ &\quad + [H_3SiO_4^-] + [organic\ anions] - [H^+] \\ &\approx [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (\text{Eq. 3}) \end{aligned}$$

이는 알칼리도도 보존성 화학종임을 의미한다. 그러나, HCO_3^- , 2CO_3^{2-} , OH^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, H_3SiO_4^- , organic anions 등은 보존성이 아니다. 산을 넣으면 첨가된 H^+ 와 반응하여 전하가 없는 화학종으로 바뀌게 된다. 즉, 산성을 중화시킨다. $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+]$ 는 물에 녹아든 총강염기의 당량농도이라 할 수 있고, $[\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 는 물에 녹아든 총강산의 당량농도이라고 할 수 있으므로, $\Sigma\text{conservative cation} - \Sigma\text{conservative anion}$ 이 양의 값이면 물의 녹아든 총염기가 총강산보다 많고 이 때문에 산성을 중화시킬 수 있는 능력이 있다고 이해될 수도 있다.

경우에 따라서는 물속의 $[\text{OH}^-]$ 와 $[\text{H}^+]$ 농도가 $[\text{HCO}_3^-]$, $2[\text{CO}_3^{2-}]$ 에 비하여 매우 작다고 생각하고 alkalinity를 다음과 같이 쓰기도 한다.

$$\text{alkalinity} \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{carbonate alkalinity}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Drever(1997)나 USGS(United States Geological Survey)의 알칼리도 측정법(Rounds, 2006)에서는 위의 $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ 를 carbonate alkalinity라고 명명하나, Standard Methods(APHA *et al.*, 2012)에서는 carbonate alkalinity를 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 에 의한 알칼리도라고 다르게 사용하고 있으니, 독자들은 혼동하시지 말기 바란다. 위 Eq. 4는 더 단순화하여,

$$\text{alkalinity} \approx [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{Eq. 5})$$

라고 쓰기도 한다.

위의 Eq. 4 또는 Eq. 5 때문에 물속에 DIC가 탈기되는 경우 알칼리도가 줄어든다고 오해하는 사람들도 있다. 그러나, 이산화탄소가 탈기되거나 녹아드는 경우, $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$ 와 수소이온($[\text{H}^+]$)이 1:1 당량비로 줄어들거나 늘어나기 때문에 알칼리도에는 영향을 주지 않는다(Drever, 1997). 따라서, 알칼리도는 Eq. 3과 같이 이해해 두는 것이 도움이 된다.

3. 알칼리도가 0이 되는 지점

DIC가 일정하다고 했을 때, pH변화에 따른 각 이산화탄소 화학종의 농도분포를 도표(DIC Bjerrum plot)로 나타내면 Fig. 1과 같다. 알칼리도가 '0'인 지점은 $[\text{H}^+]$ 과 $[\text{HCO}_3^-]$ 가 같아지는 지점이다. 이 지점에서는

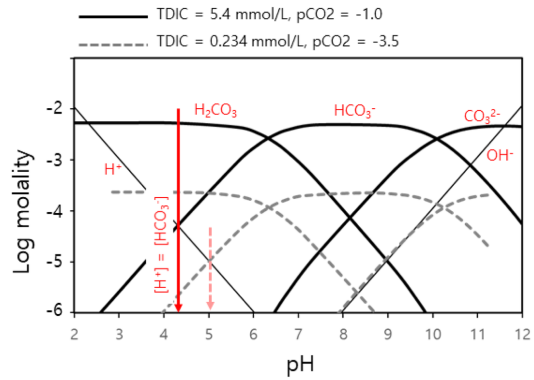


Fig. 1. Bjerrum diagram for dissolved CO_2 species at closed system. This figure shows that the alkalinity end point where $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ changes according to DIC.

Eq. 3의 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 와 $[\text{OH}^-]$ 는 $[\text{H}^+]$ 과 $[\text{HCO}_3^-]$ 에 비하여 매우 작기 때문이다. 이 지점의 pH가 알칼리도의 당량점(equivalence point) 또는 알칼리도 적정의 종점(end point)이 된다(Fig. 1).

알칼리도는 시료의 $[\text{H}^+]$ 와 $[\text{HCO}_3^-]$ 가 같아질 때까지 첨가한 산의 당량을 1 L당으로 표기한 것이다. 그러나, 문제는 당량점 pH값이 일정하지 않다는 점이다. 당량점의 pH는 온도, 이온강도, DIC 등에 크게 좌우된다. 예를 들어, DIC가 5.4 mmol/L 일 때는 $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ 가 되는 pH가 4.3이었지만, 0.234 mmol/L 일 때는 pH 5.0으로 차이가 크다(Fig. 1). DIC는 물의 pCO_2 , 알칼리도와도 관련이 있다. 특히, 지하수의 경우는 시료마다 DIC, pCO_2 , 알칼리도의 편차가 매우 크기 때문에, 특정 pH값을 알칼리도 당량점이라고 정하기에는 다소 문제가 있다.

4. 국내 지하수의 특성

앞 절에서 보인 것처럼, 알칼리도 분석을 위한 당량점은 DIC에 크게 영향을 받기 때문에, 국내 지하수의 DIC특성을 이해할 필요가 있다. 그러나, 알칼리도와 DIC는 큰 상관성이 있고, 우리가 분석하려는 것은 알칼리도이므로 알칼리도의 분포를 이해하는 것이 좋을 것으로 보인다. Table 1은 제1저자의 실험실에서 지난 20여년 동안 분석한 국내지하수 자료들을 정리한 결과이다. 제1저자의 자료만을 수집한 이유는 이들이 모두 같은 시험방법(Gran적정법)으로 분석하였기 때문이다. Gran적정법에 대하여는 뒤에 자세히 언급된다.

Table 1을 보면, 지하수의 알칼리도는 전반적으로 만

Table 1. Alkalinity values (meq/L) of Korean groundwaters measured using the Gran titration technique

Location	Mean	Med	Stdev	Max	Min	Ave. ABS(IBE)*	n	Reference
Kunsan	1.61	1.23	1.53	8.92	0.09	3.36%	197	Kim <i>et al.</i> (2004)
Gyeongju, Pohang	1.88	1.47	1.29	6.14	0.197	1.60%	55	Kim and Jeong (2005)
Namwon	1.05	0.956	0.538	3.06	0.054	3.86%	279	Kim <i>et al.</i> (2005)
Mankyong River Basin	1.74	1.69	1.10	5.42	0.127	3.2%	167	Kim <i>et al.</i> (2008, 2009) Choi <i>et al.</i> (2008)
Mankyong River Basin	2.12	1.95	0.886	3.69	0.350	2.99%	168	unpublished
Geumsan	2.43	2.41	1.07	4.85	0.586	1.60%	87	Kim <i>et al.</i> (2012)
Haman	4.86	3.67	3.57	15.6	1.18	4.04%	31	unpublished
Jangseong	1.10	0.676	0.928	4.05	0.113	3.0%	22	unpublished
Deokjin Park, Jeonju	2.23	1.70	1.44	6.23	0.336	3.7%	63	Choi <i>et al.</i> (2016)

Med-median, Stdev-standard deviation, Max-maximum, Min-minimum

*Average of absolute values of ion balance errors (Eq. 1)

경강, 군산, 함양처럼 충적평야지역에서 높은 값을 보이고, 남원처럼 산악지역으로 갈수록 작은 값을 보인다. 산악지역에서는 지하수의 함양이 빠르게 일어남으로 인하여 비교적 광화작용을 덜 받았기 때문이다. 금산의 경우는 산악지역에 해당하나, 석회질 암석이 나타나는 지역이어서 남원보다 알칼리도가 높게 나타났다. 반면, 평야지역 대수층에서는 유기물의 분해로 인하여 pCO₂가 높아지고 이로 인하여 광물의 용해도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 우리나라 지하수의 알칼리도는 평균 1.5 meq/L내외이며, 상당수의 지하수는 1.0 meq/L의 낮은 농도를 보인다.

Table 1의 자료가 IBE가 작은 분석결과만을 선택적으로 제시한 것이 아님에도 불구하고, 이에 보인 수질 자료는 IBE의 절대값에 대한 평균이 모두 4%이하를 보였다. Table 1의 자료가 이처럼 양호한 IBE를 결과가 적절한 알칼리도분석방법(즉, Gran 적정법)이 이용된 것과 관련이 있다고 생각한다.

5. 알칼리도의 표기법

알칼리도는 관행적으로 다음 3가지 방법으로 표시된다.

5.1. Normality (예, mN or meq/L)

알칼리도가 [H⁺]과 [HCO₃⁻]가 같아질 때까지 시료 1L당 첨가한 강산의 당량이므로, 알칼리도를 측정하게 되면 기본적으로 도출되는 단위라고 할 수 있다.

5.2. mg/L as HCO₃

위 5.1에서 측정된 알칼리도가 모두 HCO₃에 의해서

만 발생하였다고 가정하고 이를 전환한 단위이다.

5.3. mg/L as CaCO₃

CaCO₃ 1mmol을 1L에 녹인다고 했을 때, 2meq/L의 알칼리도가 발생하는 것을 기반으로 한다. 즉, 알칼리도 1 meq/L는 CaCO₃를 50 mg를 1 L에 녹이는 것과 같고, 이는 50 mg/L as CaCO₃로 표시된다. 이는 공학에서 흔하게 사용되는 표기법이다.

6. 공인된 분석법들과 기타 분석법들

본 연구에서는 미국의 공인분석법들과 공인되지는 않았지만, 알칼리도 분석에 현재 사용되기도 하거나 사용되었던 방법들에 대하여도 검토하였다(Table 2). 검토된 공인분석법들은 American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation 등 3개 기관(APHA *et al.*, 2012)이 공동발행하는 ‘Standard Methods for Examination of Water and Wastewater’ (약칭‘Standard Methods’), 미국환경보호국(US Environmental Protection Agency; USEPA)의 공인분석법(이하‘USEPA Method’), 미국시험물질학회(American Society for Testing and Materials)에서 발행하는 표준시험법(이하‘ASTM Method’), 그리고 미국지질조사소(US Geological Survey)의 수자원조사를 위한 방법 (이하‘USGS Method’) 등이다.

6.1. Standard Methods

알칼리도 분석법은 Standard Method 2320으로 소

Table 2. Methods for alkalinity measurements

Standard Methods	<ul style="list-style-type: none"> • Standard Method 2320 (APHA <i>et al.</i>, 2012a) <ol style="list-style-type: none"> 1. pH indicator method 2. Preselected pH method using pH <ul style="list-style-type: none"> - modified method for low alkalinity 3. inflection point of potentiometric titration curve (PTC-IP method)
USEPA	<ul style="list-style-type: none"> • USEPA Method 310.1 (1978) <ul style="list-style-type: none"> Preselected pH method <ul style="list-style-type: none"> - modified method for low alkalinity • USEPA Method 310.2 (1974) <ul style="list-style-type: none"> Automated colorimetric method using Methyl Orange
ASTM	<ul style="list-style-type: none"> • ASTM D1067-16 (for general water) <ol style="list-style-type: none"> 1. Method A (Electrometric Titration): PTC-IP method 2. Method B (Electrometric or Color-Change Titration) <ul style="list-style-type: none"> - Titration to preselected pH using pH meter or pH indicator 3. Method C (Color-Change Titration After Hydrogen Peroxide Oxidation and Boiling) • D1121-11 (for engine coolant and antirusts) • D3875 (for seawater)
USGS	PTC-IP method (Rounds, 2006)
Others (not approved by above institutions)	<ul style="list-style-type: none"> • Colorimetric method using kit • TIC method • Gravimetric method • Back titration method • Ion balance method

개되어 있으며, 여기는 지시약을 이용하는 pH지시약법(pH indicator method)뿐 아니라, 미리 정해진 당량점 pH까지 적정하여 알칼리도를 측정하는 ‘기정(既定)pH 적정법¹⁾(titration to preselected pH), ‘pH적정곡선 변곡점법²⁾(inflection point of potentiometric titration curve, PTC-IP method)이 소개되어 있다(APHA *et al.*, 2012a; Table 2). Standard Methods에서는 본 IPC-IP 방법에 따른 분석을 ‘potentiometrical measurement’라고 칭하기도 한다. 특히, 알칼리도가 낮은 시료에 대하여는 ‘변형된 기정당량점 적정법³⁾’을 제시하고 있다.

6.2. USEPA법

USEPA는 Method 310.1(1978)과 310.2(1974), 두 가지의 분석법을 제시하고 있다. Method 310.1에는 Standard Methods(APHA *et al.*, 2012a) 중, 기정pH 적정법과 변형된 기정당량점적정법과 본질적으로 같은 방법을 포함하고 있다(Table 2). Method 310.2에서는 자동화된 발색분석법(automated colorimetric method)도 승인하고 있다. 그러나, APHA *et al.*(2012a)에 보였던 pH지시약법이나 pH적정곡선 변곡점법은 제시되어 있지 않다.

1), 2), 3) 저자명명

6.3. ASTM 표준시험법

ASTM에서는 D1067(2016), D1121(2011), D3875(2015) 등 다양한 방법들이 표준시험법으로 제시되어 있으나, 지하수에 관련된 방법은 D1067이다(Table 2). 여기에는 APHA *et al.*(2012a)과 유사한 IPC-IP법, AHPH *et al.*(2012a)와는 다소 다른 pH지시약법, 그리고 과산화수소를 이용한 산화/끓임 및 pH 지시약법을 제시하고 있다. 과산화수소를 이용하여 산화하고 끓인 다음 분석하는 방법은 산성광산배수나 그에 영향을 받은 하천수, 또는 산업폐수의 알칼리도 분석을 위하여 고안된 방법이다.

6.4. USGS 수자원조사방법

USGS는 IPC-IP법만을 알칼리도분석법으로 추천하고 있다(Rounds, 2006). 아울러 pH적정곡선에서 변곡점을 찾는 방법으로 pH값변화로 직접 찾는 방법과 Gran함수를 이용하여 변곡점을 찾는 방법 2가지를 제시하고 있다.

6.5. 기타 방법들

이 밖에 자주 쓰이지는 않지만, DIC와 pH를 분석하여 알칼리도를 계산하는 방법(Jo *et al.*, 2009), 석회(CaO)를 첨가하여 DIC를 CaCO₃로 침전시켜 분석하는 방법(gravitational weighing; Fresenius *et al.*, 1988),

Table 3. Estimation of alkalinity contribution from various components indicated in Standard Methods (APHA *et al.*, 2012a)

	Titration result	Hydroxide alkalinity	Carbonate alkalinity	Bicarbonate alkalinity
1	$P_{alk} = 0$	0	0	$= T_{alk}$
2	$P_{alk} = T_{alk}$	$= T_{alk}$	0	0
3	$P_{alk} < \frac{1}{2}T_{alk}$	0	$= P_{alk} \times 2$	$= T_{alk} - P_{alk} \times 2$
4	$P_{alk} = \frac{1}{2}T_{alk}$	0	$= T_{alk}$	0
5	$P_{alk} > \frac{1}{2}T_{alk}$	$= P_{alk} \times 2 - T_{alk}$	$= (T_{alk} - P_{alk}) \times 2$	0

P_{alk} = phenolphthalein alkalinity

T_{alk} = total alkalinity (= hydroxide alk. + carbonate alk + bicarbonate alk.)

역적정법(Fresenius *et al.*, 1988; Jo *et al.*, 2009), 발색법(colorimetric method), 그리고 이온균형법(Reuss and Johnson, 1986) 등이 있다.

7. 적정용액 및 표준용액

적정법을 이용하여 알칼리도를 측정하는 경우, 농도를 정확히 알고 있는 적정용액을 준비하여야 한다. 적정용액으로는 농도가 0.05~0.1 N인 황산이나 염산이 이용된다. 그러나, Standard Methods, USEPA method, USGS 방법 모두 Na_2CO_3 용액을 정확하게 준비한 다음, 이를 이용해서 준비된 적정용액의 산농도를 정확히 보정하도록 하고 있다. 산농도 보정은 Na_2CO_3 를 이용하여 알칼리도를 정확히 알고 있는 표준용액을 준비하고, 이의 알칼리도를 준비한 산으로 측정하는 방식으로 이루어진다. 측정된 값이 실제 값과 다르면, 실제값과 같아지도록 산의 농도를 보정해야 한다(Rounds, 2006). 이때 적정용액 농도보정을 위한 알칼리도 측정은 PTC-IP법이 소개되어 있지 않는 USEPA법에서도 potentiometric titration, 즉, PTC-IP법으로 측정하다고 하고 있다(USEPA Method 310.1, 1978). 이는 바로 이 방법이 가장 정확하기 때문이라고 할 수 있다.

8. pH지시약 분석법

8.1. 개요

본 방법은 APHA *et al.*(2012a)과 ASTM(D1067-16, 2016)에 의해 승인되어 있다(Table 3). 본 방법의 분석원리는 지시약의 변색점이 알칼리도의 당량점(or end point)과 같다는 가정에서 분석하는 것이다. Standard Methods에는 bromocresol green⁴나 bromocresol green-

methyl red혼액을 ‘총알칼리도(total alkalinity)’측정에 사용하도록 제시하고 있다. 여기에서 총알칼리도는 Eq. 3에서 $B(OH)_4^-$, $H_3SiO_4^-$, organic anions 등을 모두 포함한 알칼리도를 말한다(Drever, 1997). Methyl orange도 이들과 비슷한 pH범위에서 변색되기 때문에 알칼리도 측정용 지시약으로 사용되어지기도 하나, Standard Method에는 명시되어 있지 않다.

Standard Methods에는 phenolphthalein alkalinity 라는 용어도 나타나는데, 이는 시료에 phenolphthalein 지시약을 몇 방울 떨어뜨렸을 때, 붉은 색이 나타나면 색이 없어질 때까지 적절한 산의 양을 말한다(APHA *et al.*, 2012a). 이를 CO_3^{2-} 의 농도라고 혼동하는 사람들도 있으나, 이는 사실과 다르다. Standard Methods에서는 알칼리도가 Eq. 3에서처럼 $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$ 등 3가지 화학종에서 나온다고 보고 이들 각각의 공헌도를 계산하는 표를 제시하고 있다(Table 3). 여기에 phenolphthalein alkalinity가 쓰인다. 그러나, 이는 어디까지나 개략적인 농도일 뿐이며, 정확한 값을 계산하고 싶다면, 같이 측정된 pH값과 알칼리도값을 화학평형방정식(mass action law)에 적용하거나 지구화학모형을 이용하여 계산하는 것이 좋을 것이다. 아울러, Standard Methods에서는 CO_3^{2-} 에 의한 알칼리도를 ‘carbonate alkalinity’라고 지칭하고 있으나, 앞서 설명한 것처럼 다른 문헌에서는 다른 실체를 지칭한다(Drever, 1997; Rounds, 2006).

8.2. 토의

앞서도 설명하였듯이 지하수의 알칼리도 당량점 pH는 일정하지 않고 시료에 따라 다른 값을 갖는다(Fig. 1). 아울러, pH지시약은 일정한 범위에서 연속적으로 색이 변화되어(Table 4), 분석자들마다 다른 지점을 중점으로 설정할 수가 있을 뿐 아니라, 이는 알칼리도의 당량점과 같지도 않다. 즉, 본 방법은 본질적으로 큰 오차를 내포하고 있다고 할 수 있다. 이러한 오차는 묽은 시료, 즉 알칼리도가 낮은 시료에서 매우

4) Standard Methods와 ASTM method에는 Bromocresol green으로 표기 되어 있으나, 이는 Bromocresol green과 혼용되는 것으로 판단됨.

Table 4. The pH ranges for color changes of various pH indicators used for alkalinity measurements

Indicator	Color changes (low to high pH)	pH range of the color change
Bromocresol green	Yellow to Blue	3.8 to 5.4
Methyl red	Red to Yellow	4.8 to 6.0
Methyl orange	Red to Yellow	3.2 to 4.4

커진다. 이 때문에 USGS에서는 이 방법을 수자원조사에 사용하지 말 것을 권하고 있다(Rounds, 2006).

지하수는 일반적으로 환원환경에 있고, 유기물의 분해로 인하여 높은 $p\text{CO}_2$ 를 보이기도 한다. 따라서, 이러한 물이 지표로 나오게 되면, 철의 침전과 같은 다양한 산화반응 뿐 아니라, 용존된 CO_2 가스의 탈기도 일어난다. 앞서 설명한 것처럼 CO_2 가스의 탈기 자체가 알칼리도에 영향을 주지는 아니하나, CO_2 가스의 탈기는 pH의 큰 변화를 야기한다. 예를 들어, 알칼리도 2 meq/L 인 지하수가 $p\text{CO}_2$ 가 0.1 atm이던 환경($p\text{CO}_2 = -1.0$)에서 대기($p\text{CO}_2 = -3.5$)로 나왔을 때를 PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013)로 계산하여 보면 물의 pH는 6.10에서 8.58까지 2.6단위나 증가하게 된다. 이는 같은 알칼리도를 가지고 있다고 하더라도 $p\text{CO}_2$ 가 다르면, 같은 양의 산을 첨가하여도 다른 pH값을 보일 수 있고, 이로 인하여 pH지시약의 색변화도 다르게 나타날 수 있음을 의미한다. 아울러, 지시약법은 탁도나 색이 있는 시료에는 사용할 수 없는 방법이다(APHA *et al.*, 2012).

9. 기정(既定) pH 적정법(titration to pre-selected pH)

9.1. 개요

본 방법은 알칼리도 적정을 위한 종점 pH를 미리 정하고 pH미터를 이용하여 그 지점까지 적정하는 방법이다. 지시약의 색이 특정 pH에서 변화되는 것이 아니라 일정한 범위에서 변화되는 것을 어느 정도 극복

한 방법이라고 할 수 있다. 아울러, 물의 알칼리도에 따라 다른 종점 pH를 정해놓고 있다(Table 5). 이는 시료의 DIC에 따라 당량점이 다른 점을 고려한 것이다. 즉, 시료의 알칼리도가 대략 30 mg/L CaCO_3 이면 pH 4.9, 대략 150 mg/L CaCO_3 이면 pH 4.6, 대략 500 mg/L CaCO_3 이면 pH 4.3을 종점으로 제시하고 있다.

9.2. 알칼리도가 특히 낮은 시료.

Standard Method(APHA *et al.*, 2012a)와 USEPA Method 310.1(1978)은 모두 알칼리도가 특히 낮은 경우(20 mg/L CaCO_3) 변형된 분석방법을 제시하고 있다. 본 방법에서는 pH가 4.3-4.7 (USEPA법에서는 4.5)에서 적정을 멈추고, 그때까지 첨가된 산의 양(B)을 기록한다. 이후 pH가 정확히 0.3 낮아질 때까지 조심해서 산을 다시 첨가하고, 그 양(C)을 기록한 후, 다음 식을 이용하여 알칼리도를 계산하도록 하고 있다.

$$\text{Total Alkalinity, mg/L CaCO}_3 = \frac{(2B-C) \times N \times 50,000}{\text{mL of sample}} \quad (\text{Eq. 5})$$

여기서,

B = 처음 적정된 pH까지 첨가된 적정용액의 양(mL)

C = pH 0.3을 낮추기 위해 첨가된 적정용액의 양(mL)

N = 적정용액의 노말농도

그러나, 이 경우는 많은 시료량(>100 mL)을 사용하고, 평소보다 더 묽은 산(0.02 또는 0.05 N)을 적정용액으로 사용하도록 하고 있다.

9.3. 토의

본 방법은 종점pH가 명확히 정해져 사람에 따라 분석자마다 종점이 다를 수 있는 여지가 다소 줄어들었다는 점에서는 지시약을 이용한 방법보다는 다소 진전된 방법이라고 할 수 있다. 그리고 지시약법과는 달리

Table 5. End-point pH values suggested by Standard Method (APHA *et al.*, 2012a)

Sample composition	Phenolphthalein alkalinity	Total alkalinity
Alkalinity approximately 30 mg/L	pH 8.3	pH 4.9
Alkalinity approximately 150 mg/L	pH 8.3	pH 4.6
Alkalinity approximately 500 mg/L	pH 8.3	pH 4.3
Contains silicates or phosphates	pH 8.3	pH 4.5
Industrial wastes or complex system	pH 8.3	pH 4.5
Routine or automated analyses	pH 8.3	pH 4.5

탁도나 색이 있는 시료에도 사용이 가능하다. 그러나, 종점 근처에서는 산을 조금만 넣어도 pH가 급격히 변화되는 특성이 있어, 특정 pH를 정확히 맞추기란 여전히 쉽지 않다. 아울러, 지시약법과 마찬가지로 지하수가 넓은 범위의 pCO_2 값을 보이고, 이로 인하여 지하수의 pH가 크게 영향을 받는 것에 따른 문제는 여전히 극복하지 못한다고 할 수 있다.

10. 발색법 (colorimetric method)

10.1. 개요

USEPA는 알칼리도 분석법으로 자동화된 발색법을 제시하고 있다(USEPA Method 310.2, 1974). 본 방법은 pH를 3.2로 조정된 완충 메틸오렌지용액을 만들고, 이를 분석하려는 시료와 섞으면, 시료의 알칼리도에 비례하여 pH가 증가되고 지시약의 색도 그에 맞추어 변화된다는 원리를 이용한 것이다. 본 방법에서는 특정회사의 분석장비(Technicon Auto Analyzer)를 이용한 자동 발색분석법(automated colorimetric method)만을 인정하고 있다. 그런데, 특이하게도 수동 발색법은 가능한 방법으로 명시되어 있지 않다.

시중에는 비슷한 원리를 이용하여 알칼리도를 측정하는 휴대용 상용장비들도 많이 유통되고 있다. 이들 장비들은 알약형태로 발색시약 kit를 사용한다. 그러나, 이들 휴대용 장비들은 보통 단점 보정(one-point calibration)을 한다.

10.2. 토의

자동화 방법은 시료를 대규모로 처리할 수는 있으나, 현장에서는 이용하기가 쉽지 않아 보인다. 발색시약 kit를 이용하면 휴대용장비로 현장에서 쉽게 분석할 수 있겠으나, 앞서 지시약법에서와 마찬가지로 지하수의 다양한 pCO_2 로 인한 문제나, 아울러 탁도나 색이 있는 시료에 대한 문제는 그대로라고 할 수 있다.

11. pH적정곡선 변곡점법(IPC-IP 법)

11.1. 개요

본 방법은 시료에 산을 넣으면서 pH를 재고, 이를 바탕으로 pH적정곡선(potentiometric titration curve)을 그리면, pH 4~5사이에 나타나는 변곡점이 당량점과 일치하는 것을 바탕으로 한다(Fig. 2). 즉, 이 변곡점까지 첨가된 산의 양을 바탕으로 알칼리도를 측정하는 방법으로, DIC, pCO_2 , 온도, ionic strength 등에

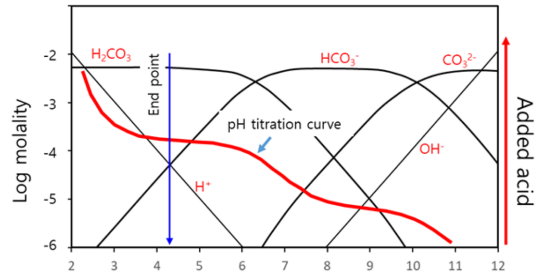


Fig. 2. The relation between alkalinity end point and pH titration curve. End point exactly matches with the inflection point of pH titration curve at pH between 4 and 5. This diagram was prepared with the DIC condition of 5.4 mmol/L and pCO_2 of -1.0.

의하여 영향을 받지 않는다. 지금까지 언급된 알칼리도분석법 중, 가장 정확한 방법으로써, IPC-IP법을 알칼리도 분석법으로 소개하고 있지 않은 USEPA법에서조차, 본 방법으로 적정용액의 산농도를 보정하라고 하고 있다(METHOD 310.1, 5.2).

본 방법은 ASTM방법(D1067-16, 2016)과 USGS방법(Rounds, 2006)으로 승인되어 있다. Standard Method(APHA *et al.*, 2012a)에서는 본 방법을 다음과 같이 단 한 문장으로 언급하고 있어, 본 방법이 APHA *et al.*이 인정하는 방법임을 알지 못하는 사람들도 많다.

“For methods of determining inflection points from titrations curves....., see Section 2310B. 1a”

즉, 변곡점 찾는 방법은 Acidity분석법을 참조하라는 얘기이며, Acidity분석법에는 적정곡선의 변곡점이 가장 정확한 종점이라고 언급하고 있다(APHA *et al.*, 2012b). 변곡점을 찾기 위하여 흔하게 이용되는 방법으로는 (1) 적정곡선에서 직접 찾는 방법, (2) Gran 적정법으로 찾는 방법이 있다. 이중 전자는 적정시 첨가한 산에 대하여 반응하는 pH가 갑자기 크게 줄어들 때를 말한다. USGS법에서는 이를 변곡점적정법(Inflexion Point Titration method)이라 명하고 있다(Rounds, 2006). 그러나, 유기산이 많거나 알칼리도가 작을 때에는 본 방법으로 변곡점을 찾기가 쉽지 않고도 기술하고 있다(Rounds, 2006). Gran적정법은 변곡점까지 첨가된 산의 양을 가장 정확하게 알려주는 방법이며, 이는 다음 장에서 따로 설명하도록 한다.

11.2. 토의

Jo *et al.*(2009)는 본 방법 및 DIC분석법, 역적정법, 침전법으로 탄산수의 알칼리도를 분석하고, 그 결과를 비교한 결과 변곡점법이 가장 좋은 정확도와 정밀도를 보이는 것으로 보고하였다.

12. Gran 적정법

12.1. 개요

Gran적정법은 다음과 같은 Gran함수(Gran function)를 바탕으로 한다(Gran, 1952).

$$\text{Gran function} = 1000 \cdot (V+v) 10^{-\text{pH}} \quad (\text{Eq. 6})$$

여기서 V는 시료의 부피, v는 적정부피, pH는 매 적정시마다 관찰된 값이다. Gran함수는 변곡점이하의 pH에서는 선형을 보이며, 이 선을 연장하여 적정시 첨가된 산의 양을 나타내는 x축과 만나는 점이 바로 알칼리도 종점까지 첨가된 산의 양이 된다(Fig. 3).

12.2. 토의

Gran적정법을 이용한 알칼리도 측정은 Dyrssen and Sillen(1967)에 의하여 처음 제안되었으며, Drever(1997)와 Stumm and Morgan(1996)와 같은 저명한 책에서도 소개되어 있다. 특히, Appelo and Postma(2005)는 지하수의 알칼리도 분석법으로 추천하고 있다. USGS도 알칼리도가 0.4 meq/L이하일 경우나, 전기전도도가 100 μS/cm이하일 경우, 비탄산염에 의한 영향이 클 경우 및 유기산이 검출될 경우는 Gran적정법을 사용하여 변곡점을 찾으려 하고 있다(Rounds, 2006).

변곡점법은 종점이하의 pH값도 같이 관찰하기 때문에 실제 분석시 종점에 다가갈수록 pH가 급격히 변화되는 것에 따른 불안감 없이 편히 분석할 수 있다. 특히, Gran 적정법은 종점이하의 pH구간에서의 pH값만을 기록하면 되므로, 다른 분석법에 비하여 더 간편하다고 할 수 있다. 저자들의 경험에 비추어 볼 때, Gran 적정법에 숙달되면 15~20분 이내에도 매우 정확하게 알칼리도를 적정할 수 있기 때문에 지금까지 나와 있는 알칼리도분석법 중, 가장 적절한 야외측정에 가장 적합한 방법이라고 할 수 있다.

13. 기타 분석법들

다음은 APHA *et al.*, USEPA, ASTM, USGS 등

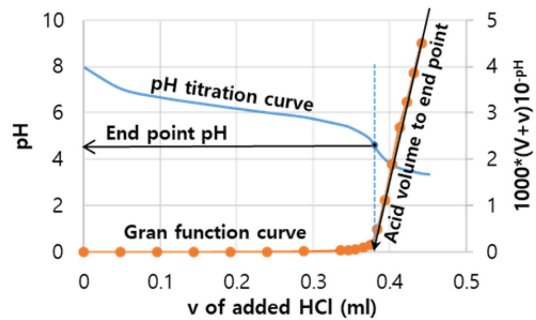


Fig. 3. An illustration of Gran titration method based on actual data.

에 의하여 승인되어 있지 아니한 분석법들에 대한 논의이다.

13.1. DIC분석법

앞서도 언급했듯이, pH, DIC(또는 pCO₂), 알칼리도 중에서 두 가지 변수의 값을 알면, 나머지 하나의 변수를 계산할 수가 있다(Stumm and Morgan, 1996). 따라서, pH와 DIC를 측정하면 알칼리도를 계산해낼 수 있다는 원리이다. PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 2013)와 같은 지화학모델을 이용하면 더 정확하게 계산할 수 있다.

DIC는 보통 시료에 산을 첨가한 다음 초순수질소를 이용하여 폭기할 때 발생하는 CO₂가스를 적외선검출기로 분석한다. 따라서, 적외선검출기로 DIC를 현장에서 분석하는 것은 쉽지 않다. 현장에서 채취한 시료를 가져와 실험실에서 분석하여야 한다. 시료를 옮기고 보관하는 과정 중에 대부분의 지하수시료는 뚜껑을 잘 막았다고 하더라도 pH가 변화되는 것은 일반적이다. 이는 주로 용존 이산화탄소의 탈기에 따른 것이다. 즉, 현장에서 측정된 pH값을 알칼리도계산에 그대로 이용하면 큰 오차를 야기할 수 있다. 따라서, DIC측정 직전에 실험실에서 다시 pH를 측정하여 알칼리도계산에 이용하여야 한다.

Jo *et al.*(2009)은 이러한 방식으로 알칼리도를 측정 한 결과 CO₂탈기에 따른 알칼리도 분석결과 차이는 없음을 관찰한 바 있다. 자동화된 방법으로 다량의 시료를 처리할 수 있으나, 다른 분석법과 달리 고가의 장비가 필요하다는 단점이 있다.

13.2. 질량법(gravimetric method)

본 방법은 시료에 생석회(CaO)를 첨가하여 용존된

모든 이산화탄소 화학종을 CaCO_3 로 침전시키고, 침전된 고체를 회수하여 DIC를 측정하는 방법이다(Fresenius *et al.*, 1988). 그러나, 침전물의 회수 및 건조과정 중에 대기 중의 이산화탄소와 반응, 그리고 산화에 따른 오차가 예상되며, 이러한 오차는 DIC가 작을수록 상대적으로 커질 것으로 판단된다. 이 때문에 본 방법은 엄청나게 높은 알칼리도에 대하여 적용 가능하다고 한다(Fresenius *et al.*, 1988; Jo *et al.*, 2009).

13.3. 역적정법 (back titration method)

본 방법은 물에 염기를 가하여 용존된 화학종들을 HCO_3^- 로 바꾸어 줌으로써 시료의 운반, 보관시 발생할 수 있는 용존 이산화탄소의 탈기를 막도록 고안된 방법이다(Fresenius *et al.*, 1988). Jo *et al.*(2009)는 이를 변형하여, 탄산수의 알칼리도를 측정하였다. 즉, 시료에 NaOH를 가하여, 모든 이산화탄소 화학종을 CO_3^{2-} 의 형태로 전환시킨 후, 실험실에서 적정곡선변곡점법(PTS-IP법)으로 알칼리도를 측정하고, 이를 통하여 DIC를 계산한다. NaOH처리하기 이전에 측정한 pH를 이용하여 이로부터 알칼리도를 계산하는 방식이다. 그러나, Jo *et al.*(2009)의 시험에 의하면, 본 방법은 질량법과 함께 가장 큰 분석오차를 야기하였다.

13.4. 이온균형법

분석된 양이온과 음이온의 이온균형오차를 맞추는 방식으로 알칼리도를 산출하는 방법이다(Reuss and Johnson, 1986). 이온균형오차에 영향을 주는 모든 이온들이 정확하게 분석된 경우에는 이 같은 방식으로 산출한 알칼리도는 측정값과 비슷한 결과를 도출하기도 한다(Kotuby-Amacher and Amacher, 1995). 그러나 알칼리도를 직접 분석하는 것이 아니어서 바람직한 방법은 아니다.

14. 시료전처리

Standard Method(APHA *et al.*, 2012a)와 USEPA Method 310.1(1978)은 알칼리도 분석을 위한 시료는 여과해서도, 희석해도, 농집시키거나 변화시켜서도 안 된다고 기술하고 있다. 그러나, 이는 통상적인 지구화

학적인 연구나 IBE를 계산하기 위한 분석에서는 맞지 않는 말이다. 예를 들어 CaCO_3 와 같은 광물이 부유물질로 포함되어 있는 지하수를 여과 없이 분석한다고 했을 때, 알칼리도 적정을 위해 첨가된 산의 일부 또는 상당부분이 광물을 녹이는데 이용되고, 결과적으로는 여과한 시료보다 매우 높은 알칼리도를 야기할 수 있다. 만약, 물의 pH완충능력이나 산성중화능력을 측정하기 위한 목적이라면, 여과할 필요가 없을 것이나, 지화학반응에 대한 지시자로서 알칼리도를 측정하고자 한다면, 반드시 시료를 여과해야 할 것이다. 아울러, 알칼리도는 보존성이 상당히 좋기 때문에 시료가 적을 경우에는 여과된 시료를 증류수와 희석하는 방법으로 양을 늘려 분석할 수도 있다.

USGS 분석법에서는 알칼리도는 여과된 시료를 분석한 결과이고, 여과하지 않고 분석한 결과를 ANC(acid neutralizing capacity; 산성중화능력)라고 다른 용어를 사용하고 있다(Rounds, 2006)⁵⁾.

15. 결 언

현재까지 이용된 알칼리도분석법들을 검토하여 본 결과, Gran적정법이 가장 안정적이고 정확한 분석결과를 산출하는 것으로 보인다. 특히, 지하수는 시료마다 다양한 pCO_2 를 보이기 때문에 같은 알칼리도를 갖는 시료라고 하더라도 다른 당량점을 가질 수가 있다. 이러한 상황에서 pH지시약을 이용하거나 특정 pH값을 종점으로 설정하고 알칼리도를 분석하는 것은 큰 분석오차를 야기할 수 있다. 실제로, USGS의 알칼리도분석법 설명서에서도 이들 방법은 오차가 크므로 사용하지 말라고 권하고 있다(Rounds, 2006). 이들의 분석오차는 알칼리도가 낮은 시료에서는 더욱 커진다. 더구나, 국내의 적지 않은 지하수는 1 meq/L이하(50 mg/L as CaCO_3)의 비교적 낮은 알칼리도를 보인다(Table 1). 따라서, 지하수 분석을 위해서는 낮은 알칼리도분석에 유리한 방법을 선택할 필요가 있다.

Gran 적정법의 경우는 pCO_2 에 의한 pH차이, 적정 종점의 변화 등의 문제에 대하여 무관하다(Rounds, 2006). 바로 이러한 이유로 알칼리도 측정을 위해 준비된 산용액의 산농도를 보정하는데도 사용된다. 더구나, pH지시약법이나 기정 pH적정법에 비하여 더 많은 시간이 소요되지도 않으며, 야외에서 측정하기에도 더 수월하다. 무엇보다도 묽거나 알칼리도가 낮은 지하수도 정확하게 측정할 수 있기 때문에 우리나라 실정에 적합한 방법이라고 할 수 있다.

5) 물론 다른 문헌에서는 알칼리도를 산성중화능력(acid neutralizing capacity)라고 칭하기도 함. 즉, USGS와 같이 구분하여 사용되지 않는다.

이러한 장점에도 불구하고 Gran적정법은 일부 연구 기관에서 지하화학적연구를 위하여 이 사용되는 경우(예: Kim *et al.*, 2005; Kim and Jeong, 2005; Koh *et al.*, 2006; Jung *et al.*, 2010)를 제외하고는 흔하게 사용되어지지는 않고 있다. 특히, 지하수오염조사나 지하수수질측정망의 이화학적분석에 있어서도 사용되어지지 않고 있다. 본 논문을 통하여 당 분석법이 널리 사용될 수 있었으면 하는 바람이다.

사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 일부 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-SP2014-385).

References

- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation), 2012a. 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.
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation), 2012b. 2310 Acidity. 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.2882.022.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2005) Geochemistry, Groundwater and Pollution, 2nd(ed.), Balkema.
- ASTM D1067-16 (2016) Standard test method for acidity or alkalinity. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D1067-16.
- ASTM D1121-11 (2011) Standard test method for reserve alkalinity of engine coolants and antirusts. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D1121-11.
- ASTM D3875-15 (2015) Standard test method for alkalinity in brackish water, seawater, and brines. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D3875-15.
- Choi, B.Y., Kim, H.J., Kim, K., Kim, S.H., Jeong, H.J., Park, E. and Yun, S.T. (2008) Evaluation of the processes affecting vertical water chemistry in an alluvial aquifer of Mankyeong watershed, Korea, using multivariate statistical analyses. *Environ. Geol.*, v.54(2), p.335-345.
- Choi, S.H., Kim, K. and Moon, S.H. (2016) Calculation of rainwater and groundwater fraction in sewerage: a case study in Deokjin Park, Jeonju. *Econ. Environ. Geol.*, v.49, p.361-370.
- Clark, I.D. and Fritz, P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, NewYork, p.328.
- Drever, J.I. (1997) *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. 3rd(ed.), Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey 07632.
- Dyrssen, D. and Sillen, L.G. (1967) Alkalinity and total carbonate in seawater. *Tellus*, v.19, p.110.
- Fresenius, W., Quentin, K.E. and Schneider, W. (1988) *Water analysis: a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, p.804.
- Gran, G. (1952) Determination of equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* 77, 661-671.
- 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 Groundw. Environ.*, v.14(3), p.1-13.
- Jung, Y.-Y., Koh, D.-C., Yu, Y.-J. and Ko, K.-S. (2010) Analysis of groundwater flow systems for springs in the southern slope of Jeju Island using hydrogeochemical parameters. *J. Geol. Soc. Korea*. 46, 253-273.
- Kim, K., Kim, S.H., Jeong, G.Y. and Kim, R.H. (2012) Relations of arsenic concentrations among groundwater, soil, and bedrock in a small village of Chungnam, Korea: implication for As mobilization according to changes in As-hosting minerals and land use. *J. Hazard. Mater.*, v.199-200, p.25-35.
- Kim, K. (2003) Long term disturbance of groundwater chemistry following well installation. *Ground Water*, v.41, p.780-789.
- Kim, K. and Jeong, G.Y. (2005) Factors influencing the occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. *Chemosphere*, v.58, p.1399-1408.
- 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.*, v.23, p.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.*, v.181, p.74-81.
- Kim, K., Moon, J.T., Kim, S.H. and Ko, K.S. (2009) Importance of surface geologic condition in regulating As concentration of groundwater in the alluvial plain. *Chemosphere*, v.77, p.473-484.
- Kim, K., Rajmohan, N., Kim, H.J., Hwang, G.S. and Cho, M.J. (2004) Assessment of groundwater chemistry in a coastal region (Kunsan, Korea) having complex contaminant sources: A stoichiometric approach. *Environ. Geol.*, v.46, p.763-774.
- 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.*, v.39(4), p.357-369.
- Koh, D.-C., Plummer, L.N., Solomon, D.K., Busenberg, E., Kim, Y. and Chang, H.-W. (2006) Application of environmental tracers to mixing, evolution, and

- nitrate contamination of ground water in Jeju Island, Korea. *Journal of Hydrology* 327, 258-275. doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.11.021
- Kotuby-Amacher, J. and Amacher, M.C. (1995) Comparison of three methods for determining total alkalinity in natural waters. Research Paper INT-RP-480, Inter-mountain Research Station, U.S. Department of Agriculture.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2013) Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Techniques and Methods 6–A43, USGS, p.497.
- Reuss, J.O. and Johnson, D.W. (1986) Acid deposition and the acidification of soils and waters. Springer-Verlag, New York, p.119.
- 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.), John Wiley, New York, p.1022.
- USEPA (1974) Method 310.2, Alkalinity (colorimetric, automated, methyl orange) by autoanalyzer. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA (1978) Method 310.1, Alkalinity. United States Environmental Protection Agency.