

전기전도도와 이온농도 자료를 이용한 지하수 분석의 정확도 평가

Evaluation of the Groundwater Analysis Accuracy using Electrical Conductivity and Ion Concentration Data

최 우 정* 이 승 현** 한 광 현***
Choi, Woo Jung · Lee, Seung Heon · Han, Gwang Hyun

윤 광 식* 최 수 명* 박 정 근****
Yoon, Kwang Sik · Choi, Soo Myung · Park, Jeong Gun

Abstract

Methods for evaluating the accuracy of chemical analysis for groundwater were tested and new methods were developed using electrical conductivity and ion concentration data collected from 15 wells in Gyeonggi province during 1997 and 1999. Charge balance analysis suggested that cation rather than anion tended to be underestimated. Overestimation or underestimation of total ion concentrations could be inferred from the comparison with measured and calculated electrical conductivities. Combined use of the charge balance and electrical conductivity difference, however, rather than use of each independently provided more comprehensive information on analytical errors by informing which charge species (cation and anion) was underestimated or overestimated. By using the correlation between charge sum and electrical conductivity, we could also calculate the percentage of analytical error for each charge species. Furthermore, correlation between ion species and analytical error revealed the dominant ion species (Ca^{2+} for cation and HCO_3^- for anion) causing analytical error for each charge. An effort to minimize analytical error for Ca^{2+} and HCO_3^- needs to be made.

I. 서 론

지하수의 이온 조성은 대수층을 구성하는 암석의 종류, 대수층 상부의 토지이용방식, 지하수 함

양 경로 등에 영향을 받기 때문에 지하수질 평가에서 가장 기본적인 조사 항목이다(안, 2002; Yoo et al., 1999; Bajjali, 2006). 양이온은 주로 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ 를 대상으로 하며 원자흡광

* 전남대학교 생물산업공학과 교수(wjchoi@chonnam.ac.kr)

** 한국농촌공사 농어촌연구원 주임연구원(shyi@erk.or.kr)

*** 일본 국립농업환경과학연구소 연구원(hangh@niaes.affrc.go.jp)

**** C&H 과장(pedol@freechal.com)

키워드: 양이온, 음이온, 이온분석오차, 전하 균형, 지하수, Davies식

(발 광) 분 광 광 도 계 법 (A t o m i c absorption/emission spectrophotometry), 유도결합플라즈마분광광도계법(Inductively coupled plazma spectrophotometry), 양이온교환크로마토그래피법(Cations exchange chromatography) 등을 이용하여 정량한다(환경부, 2004). 음이온은 F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} (또는 $H_2PO_4^-$), HCO_3^- 등이 해당하며 대부분 음이온교환크로마토그래피법(Anions exchange chromatography)을 이용하여 정량하며, HCO_3^- 는 산-염기 적정을 이용한다(환경부, 2004).

지하수 분석의 경우 대부분 장기간에 걸쳐 많은 수의 자료를 축적하기 때문에 분석결과에 대한 신뢰도 확보를 통해 자료의 일관성을 유지하는 것이 필요하다. 일반적으로 지하수질 분석의 신뢰도는 분석된 양이온과 음이온의 전하합 비교(이하 전하오차, Charge error), 실측된 전기전도도(electrical conductivity, EC)와 Davies 식을 이용하여 계산한 전도도 비교(이하 전도도 오차, EC error) 등을 통해서 평가할 수 있다(Murray and Wade, 1996; APHA-AWWA-WPCF, 1992). 이와 같은 방법은 지하수질은 물론 강수, 토양 용탈액 성분 분석 등에도 적용된다(조 등, 2000; McLaren et al., 2003).

양이온과 음이온의 전하합 비교의 경우 일반적으로 오차가 $\pm 5\%$ 범위 이내일 경우 분석 결과를 신뢰할 수 있는 것으로 판단한다. 하지만, 전하합 비교는 양전하와 음전하의 상대적인 비교이기 때문에 두 전하가 모두 참값보다 과대(소)평가될 경우에도 전하오차가 $\pm 5\%$ 이내로 계산될 수 있기 때문에 그 적용에 한계가 있다.

반면, 지하수와 같이 총용존물질(Total Dissolved Solids, TDS) 농도가 낮은 경우는

무한 희석용액의 가정하에서 측정된 이온의 농도와 각 이온의 당량전도도를 이용하여 전기전도도를 계산할 수 있다(APHA-AWWA-WPCF, 1992). 일반적으로 지하수의 실측 EC(Measured EC, EC_m)는 계통 오차(기기오차, 개인오차, 방법오차 등) 가능성이 낮아서 참값으로 인정할 수 있으며, 그 결과 EC_m 과 계산된 EC(Calculated EC, EC_c) 비교를 통해서 이온 농도 분석에 대한 정확도를 평가할 수 있다.

따라서 전기전도도 오차는 전체 이온 농도분석의 정확도 평가에 이용될 수 있고, 전하 오차는 양이온과 음이온 분석의 상대적 정확도 평가에 이용될 수 있기 때문에, 이 둘은 지하수 분석 정확도 평가에서 상호 보완적으로 이용될 수 있다. 하지만, 현재까지 이 둘을 통합적으로 이용하여 지하수 분석 오차를 평가한 연구 결과는 매우 부족하다.

지하수 분석 오차 평가를 통해서 향후 분석 결과 정확도를 제고하기 위해서는 오차를 유발하는 주요 이온종을 정확히 구명하여 해당 이온종 분석 기술을 향상시키는 것이 가장 핵심적이다. 현재까지는 기 분석된 이온 농도 자료를 이용하여 오차 원인 이온종을 구명할 수 있는 방법이 제시되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 기 분석된 지하수 이온 농도 자료를 이용하여 지하수 분석 결과의 정확도 평가 및 오차 원인 이온종 구명이 가능한 방법을 제안하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 지하수 분석 자료

1997년 1월부터 1999년 11월까지 경기도

수원 및 군포 일대 농촌지역 15개 관측정에서 채취하여 분석한 81점의 시료에 대하여 EC, 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), 음이온(HCO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)자료를 이용하였다. 양이온은 원자 흡수분광광도계 (AA-6501F, Shimadzu, 일본)로 분석하였다. 음이온 중 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻는 이온교환 크로마토그래프 (MIC2001, 인성, 한국)로 분석하고, HCO₃⁻는 methyl orange를 지시약으로 이용하여 0.01 N H₂SO₄로 적정하여 정량하였다. 본 연구에 활용된 개별 이온의 농도는 관련 보고서에 제시되어 있다(류 등, 2000). 양이온 중 NH₄⁺과 HPO₄²⁻는 대부분 검출되지 않거나 극히 미량으로 존재하였기 때문에 제외하였다.

2. 전하 오차 분석

전하 오차는 다음의 식으로 계산하였다.

Charge error between cation and anion (%)

$$= \frac{(\sum Cations - \sum Anions)}{(\sum Cations + \sum Anions)} \times 100 \quad (1)$$

여기서, $\sum Cations$ 는 양이온 당량농도(meq L⁻¹) 합이고, $\sum Anions$ 은 음이온 당량농도(meq L⁻¹) 합이다. 전하오차가 양의 값일 경우 음이온 보다 양이온의 농도가 과대 평가되었음을 의미한다.

3. 전기전도도 오차 분석

Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺을 주요 양이온, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻를 주요 음이온으로 함유하고 있는 자연수의 TDS가 2,500 mg L⁻¹ 이하인 경우 각 양이온과 음이온의

농도로부터 EC를 식 (2)과 같이 계산할 수 있다.

$$EC_c = k^{\circ} y^2 \quad (2)$$

여기서, k^o는 무한 희석 용액에서 전기전도도이고, y는 이온활동도 계수이다. k^o는 식 (3)과 같이 계산한다.

$$k^{\circ} = \sum(z_{+i})(\lambda_{+i}^{\circ})(C_{+i}) + \sum(z_{-i})(\lambda_{-i}^{\circ})(C_{-i}) \quad (3)$$

여기서, z_{+i}와 z_{-i}는 각각 i번째 양이온과 음이온의 절대 전하값, λ_{+i}^o와 λ_{-i}^o는 각각 i번째 양이온과 음이온의 당량전도도(mho cm⁻¹ 또는 S cm⁻¹), C_{+i}와 C_{-i}는 각각 i번째 양이온과 음이온의 농도(mM)이다. 각 이온종에 대한 당량 전기전도도는 Table .1과 같다.

이온세기(ionic strength, IS)가 0.5 M이하인 경우는 Davies equation을 이용하여 식 (4)와 같이 y를 구한다.

$$y = 10^{-0.5 [IS^{\frac{1}{2}} (1+IS^{\frac{1}{2}}) - 0.3IS]} \quad (4)$$

여기서, $IS = \frac{1}{2} \times \frac{1}{1000} \times \sum(z_i)^2(C_i)$ 이고, z_i는 i번째 이온의 전하값이다.

전기전도도오차는 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$EC_{\text{err}} = \frac{(EC_c - EC_m)}{EC_m} \times 100 \quad (5)$$

EC_{err}가 음인 경우 이온 농도가 실제보다 낮게 정량되었음을 의미한다.

Table 1. Equivalent conductivity of ions (at 25.0°C)

| Cation | λ_{+i}° (S cm ⁻¹) | Anion | λ_{-j}° (S cm ⁻¹) |
|---------------------|--|----------------------------------|--|
| 1/2Ca ²⁺ | 59.5 | HCO ₃ ⁻ | 44.0 |
| 1/2Mg ²⁺ | 53.1 | Cl ⁻ | 76.0 |
| Na ⁺ | 50.1 | NO ₃ ⁻ | 71.0 |
| K ⁺ | 73.5 | 1/2SO ₄ ²⁻ | 80.0 |

4. 오차 원인 전하 및 이온 종 구명

EC가 5.0 dS m⁻¹ 이하인 경우 양이온과 음이온의 전하량은 EC와 식 (6)과 같은 관계가 인정된다(Tanji, 1990).

$$\sum Cations \text{ or } Anions (meq L^{-1}) = EC (dS m^{-1}) \times 10 \quad (6)$$

위 관계식에 의하면 기울기가 10 이상인 경우는 해당 전하가 과대평가된 것이고, 10 이하인 경우는 과소평가 되었음을 의미하기 때문에, 양전하 또는 음전하와 EC의 상관관계 분석을 이용하여 과대 또는 과소평가된 전하종을 구명하였다. 또한, 각 양이온 또는 음이온 농도 구성비와 분석오차의 상관관계 분석을 통해서 오차 원인 이온종을 제안하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 전하 오차 및 전기전도도 오차 분석을 이용한 신뢰도 평가

신뢰도 평가에 이용된 지하수 자료는 Table 2와 같다. 전기전도도(EC_m)는 0.034~0.690 dS m⁻¹, 양이온과 음이온의 전하합은 각각 0.21~5.58 meq L⁻¹와 0.30~9.15 meq L⁻¹로 측정되었다. 양이온과 음이온 농도를 이용하여 계산한 EC_c는 0.027~0.770 dS m⁻¹로 나타났다.

전체 81점의 시료 중 전하오차는 ±5% 이내 11점, +5% 이상 9점, -5% 이하가 61점으로 분포하였으며, 전기전도도오차는 ±5% 이내 10점, +5% 이상 27점, -5% 이하가 44점으로 조사되었다(Fig. 1). 조 등(2000)은 서울지역 산성강우의 화학적 특성 분석연구에서 전하오차를 조사한 결과, 전반적으로 음전하에 비해 양전하가 부족하고, EC_c가 EC_m보다 낮은 것으로 보고한 바 있다. 이와 같은 결과는 일반적으로 포름산과 아세트산과 같은 미분석 유기 음이온에 의한 것으로 이해되고 있다(이, 1999). 또한, 일부 지하수의 경우는 미량이지만 중금속이 검출된 점을 고려하면(김 등, 1999; 이 등, 2000), 본 연구에서 분석항목에서 제외된 미량원소도 일부 기여한 것으로 판단된다.

서론에서 언급한 바와 같이 전하오차가 ±5% 이내인 경우도 전도도오차가 폭넓게 분포하였기 때문에 양이온과 음이온 전하합의 단순 비교 방법의 한계를 잘 보여준다. 반면, 전하오차와 전도도오차를 상호연동하여 활용할 경우 다음과 같은 해석이 가능하다.

가. I사분면: EC_c > EC_m, ∑Cations > ∑Anions을 의미하기 때문에 양이온이 실제보다 과대평가되었을 가능성이 높음.

나. II사분면: EC_c < EC_m, ∑Cations > ∑Anions을 의미하기 때문에 음이온이 실제보다 과소평가되었을 가능성이 높음.

다. III사분면: EC_c < EC_m, ∑Cations < ∑Anions을 의미하기 때문에 양이온이 실제보다 과소평가되었을 가능성이 높음.

Table 2. EC_m , EC_c and charge sum of the groundwater samples used

| No. | EC_m dS m ⁻¹ | EC_c dS m ⁻¹ | Σ Cation meq L ⁻¹ | Σ Anion meq L ⁻¹ | No. | EC_m dS m ⁻¹ | EC_c dS m ⁻¹ | Σ Cation meq L ⁻¹ | Σ Anion meq L ⁻¹ |
|-----|------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------------|-----|------------------------------|------------------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 0.188 | 0.145 | 1.32 | 1.29 | 42 | 0.081 | 0.119 | 0.51 | 2.17 |
| 2 | 0.374 | 0.242 | 2.50 | 2.20 | 43 | 0.175 | 0.168 | 1.38 | 1.72 |
| 3 | 0.131 | 0.101 | 0.91 | 0.99 | 44 | 0.387 | 0.322 | 2.50 | 4.06 |
| 4 | 0.436 | 0.345 | 3.39 | 3.03 | 45 | 0.107 | 0.116 | 0.91 | 1.27 |
| 5 | 0.252 | 0.229 | 1.88 | 2.30 | 46 | 0.482 | 0.453 | 3.76 | 4.78 |
| 6 | 0.242 | 0.186 | 1.74 | 1.58 | 47 | 0.046 | 0.040 | 0.33 | 0.38 |
| 7 | 0.231 | 0.207 | 1.61 | 2.09 | 48 | 0.272 | 0.247 | 2.06 | 2.57 |
| 8 | 0.221 | 0.168 | 1.55 | 1.43 | 49 | 0.089 | 0.082 | 0.72 | 0.80 |
| 9 | 0.174 | 0.131 | 1.25 | 1.11 | 50 | 0.286 | 0.264 | 2.33 | 2.69 |
| 10 | 0.130 | 0.113 | 0.98 | 1.00 | 51 | 0.218 | 0.191 | 1.56 | 1.95 |
| 11 | 0.171 | 0.162 | 1.16 | 1.80 | 52 | 0.138 | 0.129 | 1.14 | 1.21 |
| 12 | 0.378 | 0.318 | 2.24 | 4.03 | 53 | 0.360 | 0.327 | 3.14 | 3.68 |
| 13 | 0.132 | 0.114 | 0.88 | 1.24 | 54 | 0.579 | 0.517 | 3.98 | 5.71 |
| 14 | 0.250 | 0.176 | 1.74 | 1.52 | 55 | 0.322 | 0.278 | 2.22 | 3.39 |
| 15 | 0.034 | 0.027 | 0.21 | 0.30 | 56 | 0.348 | 0.425 | 3.61 | 4.40 |
| 16 | 0.219 | 0.195 | 1.36 | 2.17 | 57 | 0.149 | 0.150 | 1.13 | 1.67 |
| 17 | 0.220 | 0.189 | 1.39 | 2.17 | 58 | 0.348 | 0.460 | 2.93 | 6.08 |
| 18 | 0.143 | 0.108 | 0.93 | 1.21 | 59 | 0.125 | 0.143 | 1.37 | 1.35 |
| 19 | 0.127 | 0.097 | 0.83 | 0.98 | 60 | 0.045 | 0.119 | 1.77 | 0.44 |
| 20 | 0.177 | 0.151 | 0.95 | 1.77 | 61 | 0.234 | 0.289 | 2.75 | 2.75 |
| 21 | 0.386 | 0.290 | 2.13 | 3.79 | 62 | 0.045 | 0.129 | 1.92 | 0.47 |
| 22 | 0.138 | 0.110 | 0.73 | 1.30 | 63 | 0.690 | 0.770 | 5.58 | 9.15 |
| 23 | 0.205 | 0.405 | 3.48 | 4.01 | 64 | 0.251 | 0.292 | 2.69 | 2.92 |
| 24 | 0.171 | 0.231 | 1.99 | 2.29 | 65 | 0.218 | 0.225 | 1.76 | 2.41 |
| 25 | 0.142 | 0.237 | 2.91 | 2.52 | 66 | 0.124 | 0.165 | 2.13 | 1.07 |
| 26 | 0.161 | 0.128 | 0.75 | 1.50 | 67 | 0.264 | 0.262 | 2.24 | 3.34 |
| 27 | 0.175 | 0.195 | 1.50 | 2.18 | 68 | 0.516 | 0.585 | 4.54 | 6.43 |
| 28 | 0.178 | 0.266 | 2.07 | 2.95 | 69 | 0.473 | 0.520 | 4.23 | 6.07 |
| 29 | 0.064 | 0.113 | 0.77 | 1.26 | 70 | 0.159 | 0.192 | 1.63 | 1.56 |
| 30 | 0.182 | 0.147 | 0.92 | 1.73 | 71 | 0.339 | 0.285 | 2.58 | 3.49 |
| 31 | 0.393 | 0.312 | 2.17 | 4.07 | 72 | 0.038 | 0.083 | 1.20 | 0.36 |
| 32 | 0.143 | 0.111 | 0.74 | 1.30 | 73 | 0.387 | 0.463 | 2.67 | 3.99 |
| 33 | 0.411 | 0.408 | 3.33 | 4.36 | 74 | 0.037 | 0.081 | 1.17 | 0.37 |
| 34 | 0.242 | 0.223 | 1.78 | 2.34 | 75 | 0.464 | 0.621 | 3.37 | 4.92 |
| 35 | 0.177 | 0.174 | 1.07 | 2.27 | 76 | 0.318 | 0.327 | 1.96 | 3.18 |
| 36 | 0.087 | 0.084 | 0.57 | 0.93 | 77 | 0.269 | 0.345 | 2.24 | 2.58 |
| 37 | 0.241 | 0.208 | 1.61 | 2.27 | 78 | 0.175 | 0.209 | 2.25 | 1.72 |
| 38 | 0.133 | 0.118 | 0.76 | 1.38 | 79 | 0.429 | 0.374 | 2.55 | 4.52 |
| 39 | 0.119 | 0.103 | 0.73 | 1.12 | 80 | 0.529 | 0.539 | 3.57 | 5.75 |
| 40 | 0.186 | 0.173 | 0.96 | 2.76 | 81 | 0.372 | 0.314 | 2.80 | 4.04 |
| 41 | 0.148 | 0.198 | 1.20 | 3.03 | | | | | |

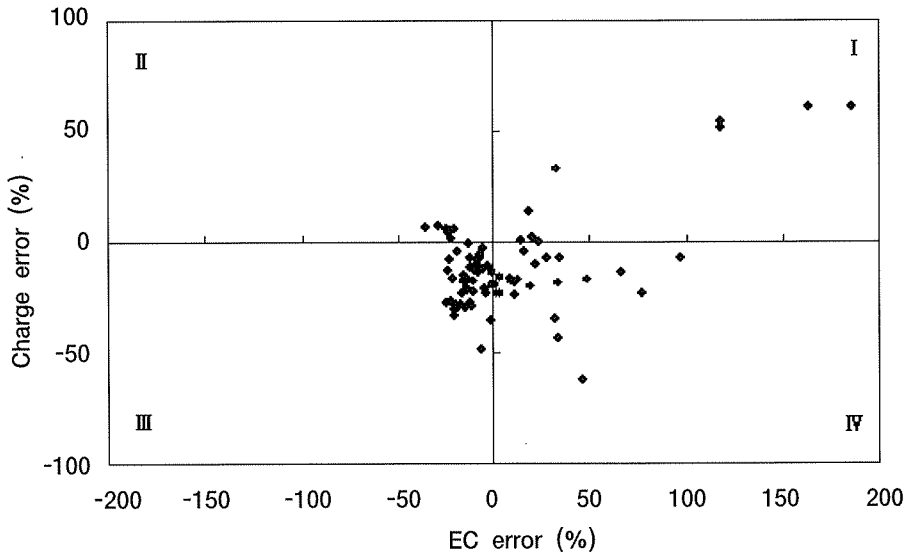


Fig. 1. Distribution of EC error and change error

라. IV사분면: $EC_c > EC_m, \Sigma Cations < \Sigma Anions$ 을 의미하기 때문에 음이온이 실제보다 과대평가 되었을 가능성이 높음.

하지만, 이와 같은 접근 방식은 양이온과 음이온의 상대적 전하량을 근거로 하기 때문에 참값과의 비교가 불가능하며, 각 시료의 분석 오차 원인을 양이온과 음이온 중에서 명확하게 구분하지 못한다는 문제가 여전히 남아있다.

2. 오차 발생 전하종 및 이온종 구명

EC가 5.0 dS m^{-1} 이하인 경우 양이온과 음이온의 전하량은 EC와 식 (6)과 같은 관계가 인정되는데, 본 연구에서 81점의 시료를 대상으로 분석한 상관관계는 Fig. 2와 같다. 양이온과 음이온 전하합의 회귀식 기울기는 각각 7.65과 10.74로 나타나서, 전반적으로 음이온은 오차범위 내로 분석되었지만, 양이온은 과소평가되었음을 알 수 있다.

Fig. 2와 같이, 비록 음이온 전하합과 EC_m 의 회귀식 기울기가 10에 근접하였지만 일부 시료의 경우는 해당 회귀직선으로부터 크게 벗어났으며, 양이온의 경우는 반대로 전반적으로 10보다 낮은 값을 보였지만, 일부 시료는 10에 근접하였다. 따라서 본 연구에서는 보다 정밀한 기울기를 얻기 위하여 식 (6)을 이용하여 계산된 전하량과 측정된 전하량(양이온 또는 음이온 전하합)의 오차가 10%이내인 시료 38점을 선택하여 EC와 전하합의 상관관계 분석을 재실시하였다(Fig. 3). 그 결과 EC와의 회귀식 기울기가 10.17로 10에 보다 근접하였으며, 결정계수도 0.99로 향상되었다. 이 기울기 값을 적용하여 81점 시료에 대하여 전하합을 다시 계산하였으며, 계산된 전하합(Charge sum_c)과 실측된 양이온 또는 음이온의 전하합(Charge sum_m, Table 2)을 변수로 하여 식 7과 같이 양이온과 음이온에 대하여 오차를 각각 계산하였다(Table 3). 이 식에서 양의 값

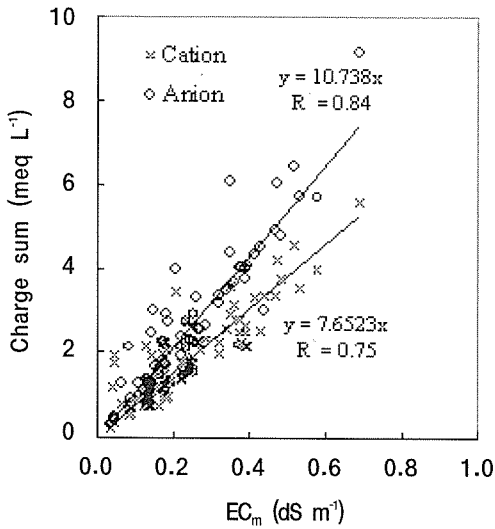


Fig. 2. Correlation between EC_m and charge sum

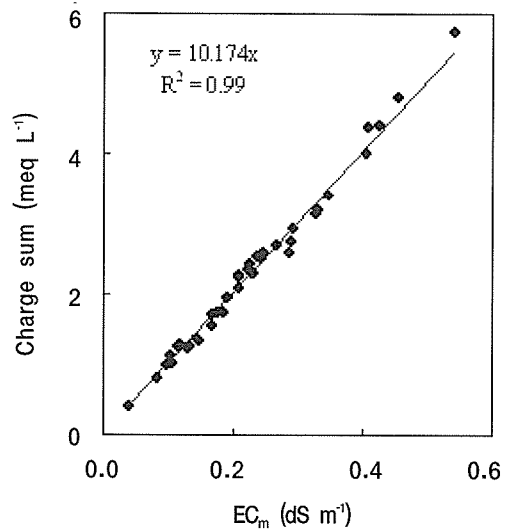


Fig. 3. Correlation between EC_m and charge sum for selected 38 samples which have error less than 10%

이 클수록 참값보다 과대평가되었으며, 음이온이 클수록 과소평가되었음을 의미한다.

Charge error between charge sum calculated and measured =

$$\frac{(\text{Charge sum}_m - \text{Charge sum}_c)}{\text{Charge sum}_c} \times 100 \quad (7)$$

Table 3에서 보는 바와 같이, 양이온은 대부분 참값에 비해 과소평가되었으며, 24, 60, 62, 72, 74번 시료의 경우는 과대평가된 것으로 나타났다. 반면, 음이온은 양이온에 비해 오차가 $\pm 10\%$ 이내인 시료가 43개로 나타나서 양이온에 비해 더 정확하게 분석된 것을 알 수 있다. 그리고 18점의 시료는 양이온과 음이온의 전하합이 모두 계산된 전하합 보다 낮았는데, 이는 양이온과 음이온이 모두 과소평가되었음을

의미한다. 따라서 분석 신뢰도 평가에서 양이온과 음이온의 전하합 단순 비교의 단점을 다시 한번 보여준다. 따라서 단순히 양이온과 음이온의 실측치를 근거로 전하 오차를 구하거나(식 1), EC_c 를 계산하여 EC_m 과 비교하는 방법(식 2~5)보다는 전하량과 전기전도도의 상관관계를 이용하는 것이(식 6, 7) 과대 또는 과소평가된 전하종을 구명하는데 유리한 것으로 나타났다.

양이온과 음이온 중에서 분석 오차와 밀접히 관련된 이온종을 구명하기 위해서, 계산된 전하량(Table 3에서 Charge sum calculated) 중에서 각 이온종의 구성 비율과 전하합 오차(표 3에서 Charge sum error)의 상관관계를 분석하였다. 양이온의 경우는 Ca^{2+} 이 분석 오차에 크게 기여하는 것으로 나타났다(Fig. 4).

Fig. 4에서 일부 시료의 경우 Ca^{2+} 의 전하량 비율이 100% 이상으로 전체 전하량 보다 높게 측정

Table 3. Evaluation of the contribution of cation or anion to analytical error by using the difference between charge sum calculated and measured (Equation 7)

| NO. | Charge sum calculated | Charge sum error (%) | | NO. | Charge sum calculated | Charge sum error (%) | |
|-----|-----------------------|----------------------|-------|-----|-----------------------|----------------------|-------|
| | | Cation | Anion | | | Cation | Anion |
| 1 | 1.91 | -31 | -33 | 42 | 0.82 | -38 | 163 |
| 2 | 3.81 | -34 | -42 | 43 | 1.78 | -22 | -3 |
| 3 | 1.33 | -31 | -26 | 44 | 3.94 | -37 | 2 |
| 4 | 4.44 | -24 | -32 | 45 | 1.09 | -16 | 17 |
| 5 | 2.56 | -27 | -10 | 46 | 4.90 | -23 | -3 |
| 6 | 2.46 | -29 | -36 | 47 | 0.47 | -29 | -18 |
| 7 | 2.35 | -31 | -11 | 48 | 2.77 | -26 | -7 |
| 8 | 2.25 | -31 | -37 | 49 | 0.90 | -21 | -11 |
| 9 | 1.77 | -30 | -37 | 50 | 2.91 | -20 | -8 |
| 10 | 1.32 | -26 | -25 | 51 | 2.22 | -30 | -12 |
| 11 | 1.74 | -33 | 4 | 52 | 1.40 | -18 | -14 |
| 12 | 3.84 | -42 | 5 | 53 | 3.66 | -14 | 0 |
| 13 | 1.35 | -35 | -8 | 54 | 5.89 | -32 | -3 |
| 14 | 2.54 | -32 | -40 | 55 | 3.28 | -32 | 4 |
| 15 | 0.35 | -40 | -14 | 56 | 3.54 | 2 | 24 |
| 16 | 2.23 | -39 | -3 | 57 | 1.52 | -26 | 10 |
| 17 | 2.24 | -38 | -3 | 58 | 3.54 | -17 | 72 |
| 18 | 1.45 | -36 | -17 | 59 | 1.27 | 8 | 6 |
| 19 | 1.29 | -36 | -24 | 60 | 0.46 | 287 | -4 |
| 20 | 1.80 | -47 | -2 | 61 | 2.38 | 16 | 16 |
| 21 | 3.93 | -46 | -4 | 62 | 0.46 | 319 | 3 |
| 22 | 1.40 | -48 | -7 | 63 | 7.02 | -21 | 30 |
| 23 | 2.09 | 67 | 92 | 64 | 2.55 | 5 | 14 |
| 24 | 1.74 | 14 | 32 | 65 | 2.22 | -21 | 9 |
| 25 | 1.45 | 32 | 74 | 66 | 1.26 | 69 | -15 |
| 26 | 1.64 | -54 | -8 | 67 | 2.69 | -17 | 24 |
| 27 | 1.78 | -16 | 23 | 68 | 5.25 | -14 | 23 |
| 28 | 1.81 | 14 | 63 | 69 | 4.81 | -12 | 26 |
| 29 | 0.65 | 19 | 94 | 70 | 1.62 | 1 | -4 |
| 30 | 1.85 | -51 | -7 | 71 | 3.45 | -25 | 1 |
| 31 | 4.00 | -46 | 2 | 72 | 0.39 | 210 | -7 |
| 32 | 1.46 | -49 | -11 | 73 | 3.94 | -32 | 1 |
| 33 | 4.18 | -20 | 4 | 74 | 0.38 | 211 | -2 |
| 34 | 2.46 | -28 | -5 | 75 | 4.72 | -29 | 4 |
| 35 | 1.80 | -41 | 26 | 76 | 3.24 | -39 | -2 |
| 36 | 0.89 | -35 | 5 | 77 | 2.74 | -18 | -6 |
| 37 | 2.45 | -34 | -8 | 78 | 1.78 | 26 | -3 |
| 38 | 1.35 | -44 | 2 | 79 | 4.37 | -42 | 4 |
| 39 | 1.21 | -40 | -8 | 80 | 5.38 | -34 | 7 |
| 40 | 1.89 | -49 | 46 | 81 | 3.79 | -26 | 7 |
| 41 | 1.51 | -20 | 102 | | | | |

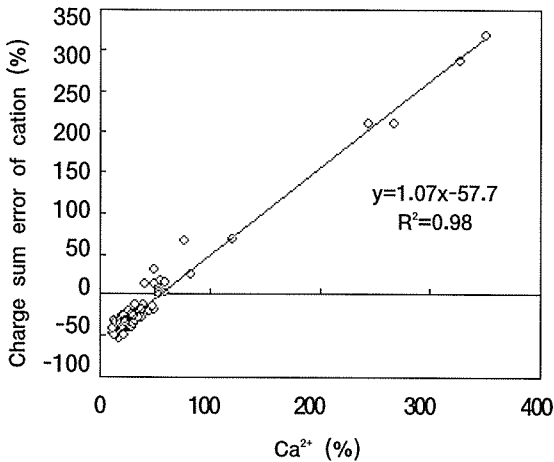


Fig. 4. Correlation between the proportion of Ca^{2+} to total charge sum and charge sum error

된 것으로 나타났다. 전하합 오차가 0이 점을 기준으로 오른쪽 방향은 Ca^{2+} 의 비율이 증가함에 따라 전하합 오차가 증가함을 의미하는데 이는 Ca^{2+} 의 과대평가에 의한 (+)오차가 증가함을 나타낸다. 반면, 왼쪽 방향은 Ca^{2+} 비율이 감소함에 따라 즉, Ca^{2+} 가 과소평가됨에 따라 (-)오차가 증가함을 의미한다. 따라서 양이온 중에서 Ca^{2+} 분석 오차가 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

음이온의 경우는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 어느 특정 이온종 보다는 HCO_3^- 를 포함하는 두 가지 이온종이 공동으로 분석오차에 기여하는 것으로 나타났다. 이를 근거로 판단하면, HCO_3^- 는 확실히 분석오차를 발생시키지만, 분석오차에 기여하는 정도는 일정하지 않음을 알 수 있다.

IV. 요약 및 결론

지하수 중 이온농도 분석의 신뢰도 평가 기법을 마련하기 위해 1997년부터 1999년까지 조사한 경기도 농촌지역 지하수 자료 81점을 대상으로

1) 양이온과 음이온 전하합 비교, 2) 실측된 전기전도도와 계산된 전기전도도 비교, 3) 전하량과 전기전도도 상관관계, 4) 개별 이온의 전하량 비율과 전하 오차 상관관계 등을 조사하였다. 양이온과 음이온의 전하합을 비교한 결과, 전체 81점의 시료 중 61점이 음이온에 비해 양이온이 과소평가된 것으로 나타났다. 반면, 전기전도도 오차는 전하 오차와 상관없이 $-50\sim+200\%$ 사이에서 폭넓게 분포하였다. 전하 오차는 양이온과 음이온의 상대적 과대 및 과소평가 여부에 대한 정보를 제공하며, 전기전도도 오차는 전체 이온종의 과대 및 과소평가 여부를 알려주기 때문에 전하 오차와 전기전도도 오차의 상호분포를 도시한 분포도에서 각 시료의 위치별로 과대 또는 과소평가된 전하종을 추측할 수 있었다. 실측 전하량과 실측 전기전도도의 회귀식을 산정한 결과 음이온은 기울기가 10.738로서 이론치인 10.0과 유사하였지만, 양이온은 기울기가 7.652로서 이론치보다 낮게 나타났다. 이는 전반적으로 양이온이 과소평가되었음을 의미한다. 보다 정밀한 실측 전하량과 실측 전기전도도 회귀식을 산정하기 위하여 오차가 작은 38점의 시료에 대해 회귀식을 재산정한 결과 기울기가 10.174로 이론치에 근접하였다. 이 기울기를 이용하여 전하합을 계산하여 실측된 양이온과 음이온의 오차를 분석한 결과 각 시료에 대해 양이온과 음이온의 과대 또는 과소평가 여부를 정확히 파악할 수 있었다. 더 나아가서 각 이온종의 비율과 전하합 오차와의 상관관계분석을 통해서 양이온 중에서는 Ca^{2+} 에 의한 분석오차가 큰 편이며, 음이온 중에서는 HCO_3^- 가 다른 이온에 비해 큰 기여를 하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 제시된 분석오차 원인 구명 기법을 활용하면 향후 지하수 연구 결과의 신뢰도를 제고할 수 있을 것으로 기대되며, 본 연구 결과에 의하면 Ca^{2+} 와 HCO_3^- 정량 방법 개선이 필요한 것으로 나타났다. 또한, 전하합을 이용한 분석오차 평가를 위해서는 지하수에 존재할 수 있는 모든 미량 양이온

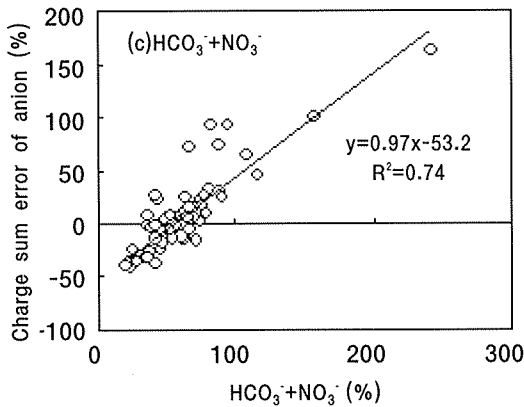
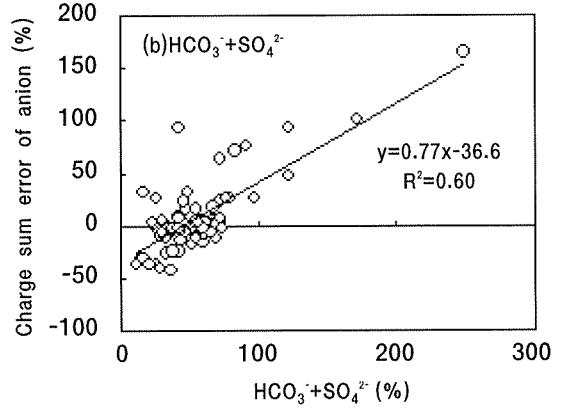
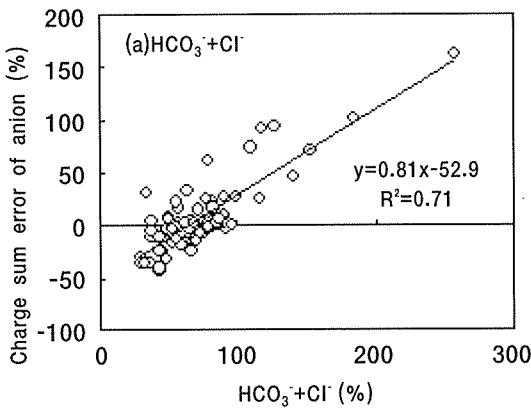


Fig. 5. Correlation between EC_m and charge sum

과 유기성 음이온을 분석하여 각각의 전하 기여도를 평가할 필요성도 제기된다.

참고문헌

1. 김진호, 이종식, 안승구, 1999, 경기지방 농업용 지하수질 특성 요인분석, 한국물환경학회지 15, pp.353-361.
2. 류순호, 최중대, 현해남, 2000, 농촌지역 지하수의 수질변동에 관한 연구, 한국학술진흥재단.
3. 안중기, 2002, 도시화가 빠르게 진행된 지역의 토지이용과 지하수 수질과의 관계에 대한 연구, 한국수자원학회논문집 35, pp.97-108.
4. 이보경, 1999, 한반도 강수의 화학조성과 주요 이

온성분의 습성강하량, 연세대학교 박사학위논문.

5. 이창근, 허점건, 김현주, 유희중, 정일진, 박진영, 민성은, 이경미, 2000, 인천시 하점공단주변 지하수 오염도 조사, 보건환경연구원보 8, pp.189-197.
6. 조석주, 최금숙, 이상열, 정호진, 이승천, 김홍주, 김학수, 박후경, 박창호, 임성철, 김영호, 이민환, 김민영, 2000, 서울지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 서울특별시 보건환경연구원논문집 36, pp.257-264.
7. 환경부, 2004, 수질오염공정시험방법.
8. APHA-AWWA-WPCF, 1992, Standards methods for the examination of water and waste water, Washington DC, USA.
9. Bajjali, W., 2006, Recharge mechanism and hydrochemistry evaluation of groundwater in the Nuaimeh area, Jordan, using environmental isotope techniques, Hydrogeology Journal 14, pp.180-191.
10. McLaren, R. G., Clucas, L. M., Taylor, M. D., and Hendry, T., 2003, Leaching of macronutrients and metals undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge, 1. Leaching of macronutrients, Australian Journal of Soil Research 41, pp.571-588.
11. Murray, K., and Wade, P., 1996, Checking anion-cation charge balance of water quality analyses: Limitations of the traditional method for non-portable waters, Water SA 22, pp.27-32.
12. Tanji, K. K., 1990, Agricultural Salinity Assessment and Management, American Society of Civil Engineers, Manuals and Reports on Engineering Practice Number 71.
13. Yoo, S. H., Choi, W. J., and Han, G. H., 1999, An investigation of the sources of nitrate contamination in the Kyonggi province groundwater by isotope ratios analysis of nitrogen, The Journal of Korean Society of Soil Science and Fertilizer 32, pp.47-56.