

## 탄산수의 알칼리도 및 총 탄소 측정방법 비교 연구

조민기<sup>1,2</sup> · 채기탁<sup>1\*</sup> · 고동찬<sup>1</sup> · 유용재<sup>2</sup> · 최병영<sup>3</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원, <sup>2</sup>충남대학교 지구환경과학부, <sup>3</sup>한국환경기술진흥원

### A Comparison Study of Alkalinity and Total Carbon Measurements in CO<sub>2</sub>-rich Water

Minki Jo<sup>1,2</sup> · Gi-Tak Chae<sup>1\*</sup> · Dong-Chan Koh<sup>1</sup> · Yongjae Yu<sup>2</sup> · Byoung-Young Choi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)

<sup>2</sup>Department of Geology & Earth Environmental Sciences, Chungnam National University

<sup>3</sup>Korea Institute of Environmental Science & Technology

#### ABSTRACT

Alkalinity and total carbon contents were measured by acid neutralizing titration (ANT), back titration (BT), gravitational weighing (GW), non-dispersive infrared-total carbon (NDIR-TC) methods for assessing precision and accuracy of alkalinity and total carbon concentration in CO<sub>2</sub>-rich water. Artificial CO<sub>2</sub>-rich water(ACW: pH 6.3, alkalinity 68.8 meq/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2,235 mg/L) was used for comparing the measurements. When alkalinity measured in 0 hr, percent errors of all measurement were 0~12% and coefficient of variation were less than 4%. As the result of post-hoc analysis after repeated measure analysis of variance (RM-AMOVA), the differences between the pair of methods were not significant (within confidence level of 95%), which indicates that the alkalinity measured by any method could be accurate and precise when it measured just in time of sampling. In addition, alkalinity measured by ANT and NDIR-TC were not change after 24 and 48 hours open to atmosphere, which can be explained by conservative nature of alkalinity although CO<sub>2</sub> degas from ACW. On the other hand, alkalinity measured by BT and GW increased after 24 and 48 hours open to atmosphere, which was caused by relatively high concentration of measured total carbon and increasing pH. The comparison between geochemical modeling of CO<sub>2</sub> degassing and observed data showed that pH of observed ACW was higher than calculated pH. This can be happen when degassed CO<sub>2</sub> does not come out from the solution and/or exist in solution as CO<sub>2(g)</sub> bubble. In that case, CO<sub>2(g)</sub> bubble doesn't affect the pH and alkalinity. Thus alkalinity measured by ANT and NDIR-TC could not detect the CO<sub>2</sub> bubble although measured alkalinity was similar to the calculated alkalinity. Moreover, total carbon measured by ANT and NDIR-TC could be underestimated. Consequently, it is necessary to compare the alkalinity and total carbon data from various kind of methods and interpret very carefully. This study provide technical information of measurement of dissolve CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>-rich water which could be natural analogue of geologic sequestration of CO<sub>2</sub>.

**Key words :** Geologic storage of CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-rich water, Alkalinity, Total carbon, CO<sub>2</sub> degassing

#### 요 약 문

탄산수를 대상으로 알칼리도 및 총 탄소 측정 방법의 타당성을 평가하기 위하여 산중화 적정법, 역적정법, 침전법, NDIR-TC 측정법 등 다양한 측정방법을 적용하였다. 인공적으로 제조한 탄산수(ACW(Artificial CO<sub>2</sub>-rich Water): pH = 6.3, alkalinity = 68.8 meq/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2,235 mg/L)의 알칼리도 및 총 탄소를 측정한 결과, 탄산수 제조와 동시에 측정된 시료에서는 상기한 모든 측정방법에서 비교적 정확한 측정값을 얻어내었다. 이때 퍼센트 오차는 0~12% 수준이었으며, 반복측정 분산분석(repeated measure ANOVA)의 사후 분석 결과 각 측정 방법간 차이는 95% 신뢰수준에서 없는 것으로 판정되었다. 또한 이때 정밀도(분산계수)도 4% 이내로 재현성이 높은 측정 방법이라고 할 수 있

\*Corresponding author : gtchae@kigam.re.kr

원고접수일 : 2009. 4. 18 심사일 : 2009. 4. 23 게재승인일 : 2009. 6. 25

질의 및 토의 : 2009. 8. 31 까지

다. 탄산수와 같이 CO<sub>2</sub>가 탈기(脫氣: degassing)되는 경우 각 측정 방법의 정도관리를 위하여 24시간, 48시간 동안 CO<sub>2</sub>를 탈기시킨 후 각 측정 방법을 적용하였다. 그 결과 산중화 적정법과 NDIR-TC 방법으로 측정된 알칼리도는 CO<sub>2</sub>의 탈기에 상관없이 일정한 값을 유지하고 있었다. 이는 알칼리도의 보존성에 기인한 결과로 해석된다. 반면, 역적정법과 침전법으로부터 구한 알칼리도는 증가하는 것으로 나타났다. 한편 총 탄소 함량은 꾸준히 감소하여 48시간 후에는 최대 약 50%의 CO<sub>2</sub>가 탈기된 것으로 평가되었다. 역적정법과 침전법으로부터 구한 알칼리도가 높아진 이유는 총 탄소 함량이 다른 방법에 비하여 높게 측정되었고, CO<sub>2</sub> 탈기를 모델링 한 결과, 측정된 총 탄소 함량에 평형인 pH보다 측정된 pH가 높기 때문이다. 이는 ACW에 잔류한 CO<sub>2</sub> 기포의 영향으로 생각된다. CO<sub>2</sub> 탈기에 의해 발생한 CO<sub>2</sub> 기포는 pH를 낮추지 못하고 알칼리도에 영향을 주지는 않기 때문에 산중화 적정법과 NDIR-TC 측정에서는 분석되지 않지만 역적정과 침전법을 적용하여 총 탄소를 분석할 경우에는 측정값에 포함된다. 따라서 탄산수에서 알칼리도 및 총 탄소의 측정과 해석을 정확하게 하기 위해서는 역적정법이나 침전법을 이용하여 측정된 결과를 비교 검토하는 것이 필요하다. 이 연구의 결과는 탄산수 연구나 CO<sub>2</sub> 지중저장에 관련된 연구에 활용될 수 있다. 특히 CO<sub>2</sub> 지중저장 연구에 응용될 경우 탈기되지 않는 CO<sub>2</sub> 기포의 함량을 반영할 수 있기 때문에 심부 지층의 pH를 보정하거나 CO<sub>2</sub>의 지중 거동과 CO<sub>2</sub> 저장 용량 평가에 응용될 것으로 기대된다. 이 연구를 기반으로 고온 고압 환경에서 직접 총 탄소를 정확하고 편리하게 측정하기 위한 방법을 개발할 예정이다.

**주제어** : 이산화탄소 지중저장, 탄산수, 알칼리도, 총 탄소, CO<sub>2</sub> 탈기

## 1. 서 론

날로 심해지는 지구온난화에 대응하기 위한 국제 사회의 노력이 가속화 되고 있다(UNFCCC, 2007; IEA, 2008). 그러나 에너지 수요는 당분간 증가될 것으로 예상되며, 이를 감안한다면 당분간은 CO<sub>2</sub> 지중저장과 같은 온실가스 저감 대책의 마련이 시급하다. IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)는 2050년 세계 온실가스 감축 분 중 19% 정도는 CCS(carbon capture and storage) 기술이 담당할 수 있을 것으로 예측하였다(IPCC, 2005). 이에 따라 CO<sub>2</sub> 지중저장에 관한 연구가 국내외적으로 활발하게 수행되고 있으며(채기탁 외, 2005; IPCC, 2005; 김중휘 · 김준모, 2008; 최병영 외, 2009; NETL, 2009), 이 중에서 탄산수(CO<sub>2</sub>-rich water)에 대한 자연유사(natural analogue) 연구의 필요성이 제기되고 있다(Baines and Worden, 2004; Pearce, 2006; Pauwels et al., 2007; Koh et al., 2008; Pruess, 2008; Choi et al., 2009). CO<sub>2</sub> 함량이 높은 탄산수에 대한 연구는 CO<sub>2</sub> 지중저장 연구에서 다음과 같은 중요성이 있다. 첫 번째, 탄산수는 자연적으로 발생한 CO<sub>2</sub>가 지하수에 용해되어 오랜 기간 지질매체와 반응하고 유동하였으므로 CO<sub>2</sub> 지중저장 시 주입된 CO<sub>2</sub>의 지구화학적 거동을 이해하는데 도움이 된다. 지층에 주입된 CO<sub>2</sub>가 지하수나 지질 매체와의 반응을 통하여 영구히 저장되는 과정은 짧게는 1,000년 길게는 10만년 이상의 시간 규모에서 이해되어야 한다(최병영 외 2009, Gaus et al., 2005; Xu et al., 2005; Pearce, 2006). 이러한 변화는 우리가 관찰 할 수 없으므로 주입된 CO<sub>2</sub>의 지구화학적 거동을 실증적으로

이해하는 데에는 탄산수에 대한 자연유사 연구가 필요하다. 아울러 CO<sub>2</sub> 지중저장 시 주입대상 지층 또는 주변 및 상부 대수층 내에 용존하는 CO<sub>2</sub> 변화를 모니터링으로써 지중 주입된 CO<sub>2</sub>의 공간적 분포를 이해하는데 도움이 될 수 있다. 또한 탄산수의 지구화학적 성분 및 측정된 연령은 CO<sub>2</sub> 지중저장의 지구화학 모델링을 검증하고 보정하는 데이터로 활용될 수 있다. 두 번째 탄산수 연구는 CO<sub>2</sub> 지중저장의 입지 선정과 주입 전/중/후 모니터링 전략 수립에 이용될 수 있다. 주입된 CO<sub>2</sub>는 주변 탄산수를 통하여 누출 될 수 있으므로, CO<sub>2</sub> 주입 부지 선정 시 주변에 탄산수의 산출 여부가 매우 중요하다. 따라서 탄산수의 기원과 산출양상에 대한 자료를 DB화 하는 것이 필요하며, 주입 부지 선정 시 탄산수 분포를 면밀히 검토하여야 한다. 이러한 DB에는 탄산수 내 CO<sub>2</sub>의 기원이 화산활동에 의해 발생되었는지(Rose and Davisson, 1996), 퇴적암의 열변성(Chiodini et al., 1999)으로부터 기원하는 지와 유동에 관련되어서는 단층과 탄산수 분포의 상관성(Evans et al., 2004; Choi et al., 2005) 등에 관한 과학적인 해석이 포함되어야 한다. 이러한 해석은 입지 선정과 주입 전/중/후 모니터링 전략, 계획, 설계에 반영되어야 한다.

탄산수의 정의에 관해서는 학계에서 아직 합의가 이루어지지 않은 것으로 보인다. 본 논문에서는 탄산수를 자연적인 고압조건 하에서 다량의 CO<sub>2</sub>가 저장되어 있는 지하수로서, 대체로 pH가 낮고 용존 이온 함량이 높으며 지표조건에서는 CO<sub>2</sub>의 탈기가 발생하는 지하수를 지칭하도록 하겠다. Pearce(2006)에 의하면 탄산수 내 CO<sub>2</sub> 기원을 맨틀에서의 탈기(mantle degassing), 화산활동(volcanic

activity), 퇴적암의 열변성(thermal metabolism of limestone)으로 구분하였다. 또한 이러한 탄산수의 산출 양상에 따라 3가지로 분류하였다. 먼저 탄산지하수 및 탄산천(CO<sub>2</sub>-rich spring)으로서 모두 지하수이나 관정 착정과 양수로 탄산수가 산출되는 경우와 용천수의 형태로 배출(discharge) 되는 경우이다. 이러한 경우 일반적으로 '광천수'라고 불리고 있으며, 유용 성분을 다량 함유하는 경우가 많기 때문에 그동안 먹는 물로서 많이 이용됐으며 최근에는 고부가가치 수자원으로 그 개발가치가 높아지고 있다. 두 번째는 간헐천(dry CO<sub>2</sub> gas vent 또는 geyser)의 형태로 탄산수가 분출되는 경우이다. 이러한 경우는 화산활동에 관련된 온천 지역에서 나타나며, 탄산수의 산출 시 온도 및 압력변화에 의한 상의 변화와 주변 암석과의 열교환, 액체와 기체상의 유동속도 차이로 인하여 CO<sub>2</sub>의 탈기가 주기적으로 일어나며 지표에서는 물기둥을 이루면서 분출한다(Pruess, 2008; Evans et al., 2004). 세 번째는 지구구조의 특성으로 인하여 지하에 CO<sub>2</sub> 저장 구조가 만들어지고 CO<sub>2</sub>가 저장되는 경우로 서부 유럽에서 보고되고 있다(Chiodini et al., 1999; Pauwels et al., 2007).

그동안 탄산수는 탄산온천, 고부가가치 지하수 개발, 심부지하수로서 방사선 폐기물 매립지 연구를 위해 지화학 성분, 안정상사성 동위원소, 희토류원소, 지화학 모델링 등이 연구되었다(김규한 외 2000., 고용권 외 2000., Brugger et al., 2005). 탄산수 연구의 주안점은 CO<sub>2</sub>의 기원과 지화학적 반응, 탄산수의 유동에 관련되었다. 탄산수 연구에서 가장 기초적이고 중요한 항목인 용존 탄산염 이온종(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)은 알칼리도 측정 후, 현장에서 측정된 pH와 온도를 평형열역학 식을 대입하여 구하였다. 알칼리도는 과잉의 수소이온 활동도를 완충하는 수용액의 능력으로 정의된다. 이는 수용액 내에 수소이온과 친화력이 강한 약산의 짝염의 함량으로 정의되기도 하며, 보존성 양이온의 당량합에서 보존성 음이온의 당량합을 뺀 값으로 정의되기도 한다(식 1).

$$\begin{aligned} \text{Total alkalinity (eq/L)} &= \Sigma \text{equivalent cation} - \Sigma \text{equivalent anion} \\ &= (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{B}(\text{OH})_3^-) + (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) + (\text{HS}^-) + \\ &(\text{organic acid}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+) \end{aligned}$$

(식 1)

여기서 괄호( )는 이온종의 몰농도를 의미한다. 따라서 총 알칼리도는 보존성 항목으로 온도, 압력 등에 영향을 받지 않는 항목으로 취급된다. 다만 우항의 이온종 각각은 보존성 이온이 아니라 pH, redox 반응 등에 따라 항목의 성분비가 달라질 수 있다. 대체로 자연수에서 탄산염 이

온종(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 제외하면 농도가 높지 않기 때문에 종종 총 알칼리도는 이 두 이온종의 당량합으로 계산되며, 이를 탄산염 알칼리도라고 한다(식 2).

$$\begin{aligned} \text{Carbonate alkalinity (eq/L)} &= (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) \\ & \text{(식 2)} \end{aligned}$$

탄산염 알칼리도는 시료에 강산을 투여하여 탄산염 이온종이 모두 전자를 띠지 않는 탄산이온(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)으로 변환되는 pH(당량점)까지 적정을 통하여 구하는데, 알칼리도가 보존성을 띠기 때문에 일반적인 자연수의 시료채취, 운반, 측정 중에 CO<sub>2</sub>의 용해와 탈기에 의해 알칼리도가 변화하지 않는다(Drever, 1997). 즉, pH가 높은 지하수 시료를 채취할 경우 대기 중의 CO<sub>2</sub>가 시료에 용해될 수 있는데, 이때 용해된 CO<sub>2</sub>는 해리되어 수소 이온과 중탄산 이온(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 만들어진다. 따라서 식 1에서 증가되는 중탄산 이온만큼 수소 이온이 증가하므로 알칼리도는 변화하지 않는다. 한편 CO<sub>2</sub>가 탈기되는 경우는 반대로 중탄산 이온과 수소이온이 반응하여 CO<sub>2</sub>를 생성하거나, 알칼리도에 영향을 미치지 않는 탄산이온(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)이 CO<sub>2</sub>로 탈기되므로 알칼리도는 변화하지 않는다. 그러나 CO<sub>2</sub>의 용해 및 탈기에 의해 용존 CO<sub>2</sub> 총량은 변화한다.

자연 상태에서 탄산수는 CO<sub>2</sub> 기포가 탈기되기 때문에 현장에서 측정되는 pH 및 알칼리도의 정확도에 관해 의문이 제기되기 되어 왔다. 탄산수는 지표로 산출되면서 압력이 낮아지므로 CO<sub>2</sub>의 용해도가 급격히 낮아진다. 이로 인해 CO<sub>2</sub>는 탈기되며 현장에서 CO<sub>2</sub> 기포를 흔히 관찰할 수 있다. CO<sub>2</sub>의 탈기가 발생하면 pH는 올라가지만, 알칼리도는 변화하지 않는다. 따라서 기존 연구에서는 전통적으로 알칼리도를 산중화 적정법으로 측정하고 측정된 pH로 탄산염 이온종의 농도를 계산한 후에 총 탄소 함량을 계산하였다. 이 경우 물 분석 결과 전하균형이 맞기 때문에 알칼리도 측정의 정확성에 관해서는 의심하지 않았다. 그러나 탈기되는 CO<sub>2</sub> 양이 많은 경우 이 양을 고려하여 pH를 다시 계산하여 해석에 이용하여야 할 필요가 있다. 알칼리도 및 용존 총 탄소 함량은 산중화 적정법 이외에 다양한 방법으로 측정이 가능하다. 먼저 현장에서 NaOH를 첨가하여 용존 탄산 및 CO<sub>2</sub> 기포를 모두 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 고정된 후 알칼리도를 다시 측정하는 방법이다. 또는 석회 등을 투여하여 탄산염을 모두 침전시키고 그 무게를 측정하여 용존 총 탄소 함량을 측정할 수 있다. 또는 고온에서 측매와 반응시켜 용존 탄산염을 모두 기화시킨 후 NDIR(non-dispersive infrared) 검출기를 이용하여 측정하는 방법이다. 그러나 대부분의 탄산수 연구에서는 이

러한 방법을 적용하지 않고 알칼리도만을 분석하여 보고하고 있다(Bruggen et al., 2005; 정찬호 외 2001). 게다가 최근 수행되고 있는 상용 규모나 파일럿 규모의 CO<sub>2</sub> 지중저장 프로젝트에서도 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 산중화 적정법을 적용하고 있다(Mito et al., 2008; Emberley et al., 2005).

본 연구의 목적은 탄산수 연구 또는 CO<sub>2</sub> 지중저장 연구에 활용되는 알칼리도 측정 및 총 탄소 측정방법을 비교, 검증하고 CO<sub>2</sub>의 손실을 최소화한 총 탄소 측정 방법을 제안하는데 있다. 이를 위해서 실험실에서 인공적으로 탄산수를 제조하여 산중화 적정법, 역적정법, 침전법, NDIR-TC 측정법 등 다양한 측정방법을 적용하여 알칼리도 및 총 탄소를 측정하였으며, 방법간 통계적인 차이점 및 시간의 경과에 따른 측정값의 변화를 알아보기 위하여 반복측정 분산분석을 적용하였다. 이를 통하여 CO<sub>2</sub> 탈기가 발생할 수 있는 시료의 적절한 알칼리도 및 총 탄소 측정방법을 제안하였다. 이 연구의 결과는 탄산수 관련 연구나 CO<sub>2</sub> 지중저장에 관련된 연구에 활용될 수 있다. 특히 CO<sub>2</sub> 지중저장 연구에 응용될 경우 탈기되지 않는 CO<sub>2(g)</sub> 기포 등의 측정과 이를 통해 CO<sub>2</sub>의 지중 거동과 CO<sub>2</sub> 저장 용량 평가에 응용될 것으로 기대된다.

## 2. 연구 방법

본 연구에서는 탄산수와 유사하게 제조한 수용액을 이용하여 후술하는 측정방법들을 비교하였다. 또한 제조한 탄산수를 0시간, 24시간, 48시간동안 대기 중 CO<sub>2</sub>에 방치한 후(열린계: open system) 측정하여 CO<sub>2</sub> 탈기에 따른 알칼리도 및 총 탄소 함량의 변화를 관찰하였다.

### 2.1. 실험 방법

다양한 실험 방법을 탄산수 시료에 적용하기 위해 실내 모사실험을 수행하였다. 일반적으로 국내에서 관찰되는 탄산수의 pH는 약 6.3 정도이고, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 농도는 높을 경우 약 2,000 mg/L 정도인 것으로 보고되고 있다(고용권 외, 2000; 김건영 외, 2001). 또한 일본 Nagaoka에서 수행된 CO<sub>2</sub> 지중저장 파일럿 테스트의 관측정에서 측정된 pH는 6.35이고 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 2,320 mg/L로 보고된 바 있다(Mito et al., 2008). 캐나다 웨이번에서 CO<sub>2</sub> 주입 후 측정된 자료는 pH 6.44에 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 2,423 mg/L로 보고되었다(Emberley, et al., 2005). 따라서 pH가 6.3이고 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 약 2,000 mg/L인 인공 탄산수(Artificial CO<sub>2</sub>-rich Water: ACW)를 만들기 위해서 중탄산나트륨

(NaHCO<sub>3</sub>) 0.07 mol(5.88 g)을 1 리터의 증류수에 용해시킨 후 2 mol/L 염산(HCl) 16.4 ml를 첨가하였다. ACW의 제조방법과 동일한 화학반응을 PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 1999)를 이용하여 계산한 결과, pH는 6.3이며 알칼리도는 36.6 meq/L(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2,235 mg/L), 총 탄소는 68.8 mmol/L이다.

제조한 ACW의 pH는 6.3 ± 0.1로서 PHREEQC를 이용한 계산 결과를 잘 반영한다. 따라서 제조한 ACW의 알칼리도와 총 탄소도 계산 결과와 유사할 것으로 예상된다. 측정된 전기전도도(EC)는 6,340 μS/cm로서 국내 경상분지와 강원도에서 관찰되는 일반적인 탄산수의 EC값의 최대값 보다(2,200~3,000 μS/cm: 고용권 외, 2000; 김건영 외, 2001) 2배 가량 높은 값을 나타내고 있다. 따라서 ACW의 경우 이온강도가 실제 탄산수 보다 높으며, 이에 따라 평형반응식에 적용할 때 활동도 계수를 고려하였다. ACW 시료의 온도는 SATO사의 SK2500WPIIK 온도계를 이용하여 측정하였고, pH는 HACH사의 HQ 40d pH/DO multi meter를 사용하여 측정하였다. EC는 WTW사의 340i EC meter를 사용하여 측정하였다. pH의 경우 조사 전에 보정(calibration)을 수행하였다.

ACW의 알칼리도 및 총 탄소 함량을 뒤에서 설명한 방법을 모두 적용하여 측정 하였다. 또한 탄산수의 시료 채취 및 분석 과정에서 발생할 수 있는 CO<sub>2</sub> 탈기와 이에 따른 알칼리도 및 총 탄소의 변화를 알아보기 위하여 ACW를 24시간, 48시간 동안 방치 한 후 알칼리도 및 총 탄소 함량을 측정하였다. 각 측정 방법의 정도 관리를 위하여 각 방법에 대하여 시간별로 3회 이상 반복 분석을 수행하였다. 분석 값은 PHREEQC로 계산된 값과 비교하여 퍼센트 오차(PE(%): Percent error)를 계산하고(식 3), 전하균형을 통하여 정확도를 평가하였다. 분석의 정밀도는 분산계수(CV(%): Coefficient of variation)을 계산하여 평가하였다(식 4).

$$PE(\%) = \frac{|C_{sample} - C_{calculated}|}{|C_{calculated}|} \cdot 100 \quad (\text{식 } 3)$$

여기서 C<sub>sample</sub>은 측정된 알칼리도 또는 총 탄소 함량이고, C<sub>calculated</sub>는 PHREEQC로 계산된 ACW 시료의 알칼리도 또는 총 탄소 함량이다.

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\mu} \cdot 100 \quad (\text{식 } 4)$$

여기서 σ는 3회 반복 측정값의 표준편차이고, μ는 3회 반복 측정값의 평균 함량이다.

## 2.2. 측정 방법

### 2.2.1. 산중화 적정법(Acid neutralizing titration)

산중화 적정법(ANT)은 알칼리도 및 총 탄소 측정에서 가장 일반적으로 적용되는 방법이다. 정확한 당량점을 구하기 위해서 Gran 적정법이 사용되기도 한다. ACW 시료 50 ml를 취하여 Mettler-Toledo사의 Titration Excellence T50A를 이용하여 측정하였다. 기기 분석에서는 0.1 N의 염산(HCl)을 이용하였고, 당량점은 pH 변화의 변곡점을 찾는 방법으로 설정되었다(EQP method). 기기의 알칼리도 측정의 최대치는 20 meq/L로 설정하였기 때문에, 탄산수와 같이 총 CO<sub>2</sub> 함량이 높은 물의 경우 1N HCl 용액을 이용하여 일정정도 pH를 낮추어 준 후 적정하였다. 기기 측정 전 pH 4.0, 7.0, 10.0 표준용액을 이용하여 기기 보정(calibration)을 하였다. 측정된 알칼리도는 meq/L로 나타내었다. 측정된 알칼리도로부터 온도, pH, 이온강도(ionic strength)를 고려하여 탄산염 이온종(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 계산하였고(식 5, 6, 7), 이를 통하여 총 탄소 함량(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 구하였다.

$$(HCO_3^-)(mmol-L) = \frac{Alkalinity(meq-L)}{1 + 2 \cdot \frac{k_2 \cdot \gamma_{HCO_3}}{10^{-pH} \cdot \gamma_{CO_3}}} \quad (\text{식 } 5)$$

$$(CO_3^{2-})(mmol-L) = \frac{Alkalinity(meq-L)}{2 + \frac{10^{-pH} \cdot \gamma_{CO_3}}{k_2 \cdot \gamma_{HCO_3}}} \quad (\text{식 } 6)$$

$$(H_2CO_3)(mmol-L) = \frac{10^{-pH} \cdot \gamma_{HCO_3} \cdot (HCO_3^-)(mmol-L)}{k_1} \quad (\text{식 } 7)$$

여기서 k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>는 탄산의 1차 및 2차 해리 반응의 평형상수이고, van't Hoff 식을 통해 온도에 따른 변화를 고려하였다.  $\gamma_{H_2CO_3}$ ,  $\gamma_{HCO_3}$ ,  $\gamma_{CO_3}$ 는 각 이온종의 활동도 계수로서 다음과 같이 구한다(식 8).

$$\log \gamma = \frac{Az^2 I^{0.5}}{1 + aBI^{0.5}} \quad (\text{식 } 8)$$

$$I = 0.5 \sum m_i z_i^2 \quad (\text{식 } 9)$$

여기서 A, B는 Debye-Hckel 이론에서 사용되는 상수이고(Faure, 1998), a는 이온반경, z는 이온의 전하량, I는 이온강도이다. 식 9에서 m은 용존 이온종(i)의 몰농도이다. 일반적으로 탄산수는 용존 이온 함량이 높기 때문에 이온강도가 높고, 이온 활동도 계수가 낮기 때문에 평형

반응식에 대입하여 탄산염 이온종 함량을 계산하기 위해서는 활동도계수를 고려하는 것이 바람직하다.

### 2.2.2. 역적정법(back titration)

용존 CO<sub>2</sub>의 탈기를 막고 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온종 측정을 위하여 역적정 방법을 적용하였다(Fresenius et al., 1988). 역적정 방법은 탄산수의 pH를 높여주어 물 시료 내의 탄산염 이온종을 모두 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 형태로 변환하는 것으로 이는 시료의 분석, 운반, 보관 시 발생할 수 있는 이산화탄소의 탈기를 막는 방법이다. Fresenius et al. (1988)은 용존 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 측정하기 위한 방법으로 고안하였는데, 본 연구에서는 이를 수정하여 적용하였다. 본 연구에서는 분말 NaOH와 페놀프탈레인 용액을 시료의 pH가 약 8.3이상일 때까지만 첨가한 후 실험실에서 산중화 적정을 통하여 알칼리도를 측정한다. 즉, 총 탄소 함량을 구하고 NaOH 첨가 전 pH와 온도 등을 이용하여 알칼리도를 다시 계산하였다. 즉, 탄산수 시료에 NaOH를 첨가하면 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 OH<sup>-</sup> 이온과 반응하여 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 또는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온으로 변환된다. 따라서 낮은 pH로 인하여 CO<sub>2</sub>의 탈기가 일어나는 것을 방지할 수 있다. 그리고 증가된 pH에서 알칼리도를 측정하면 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>를 식 5과 식 6로 각각 구할 수 있고, 총 탄소 함량을 구할 수 있는데, 이때 총 탄소는 NaOH 첨가 전의 총 탄소와 같으므로 식 10을 이용하여 총 탄소 함량으로부터 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 함량을 구하였다. 또한 식 7과 11을 이용하여 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>를 계산할 수 있다. 결국 식 2를 통하여 시료의 알칼리도를 구할 수 있으며, 총 탄소 함량도 구할 수 있다.

$$(HCO_3^-)(mmol-L) = \frac{Total\ carbon(mmol-L)}{\frac{10^{-pH} \cdot \gamma_{HCO_3}}{k_1} + 1 + \frac{k_2 \cdot \gamma_{HCO_3}}{10^{-pH} \cdot \gamma_{CO_3}}} \quad (\text{식 } 10)$$

$$(CO_3^{2-})(mmol-L) = \frac{k_2 \cdot \gamma_{HCO_3} \cdot (HCO_3^-)(mmol-L)}{10^{-pH} \cdot \gamma_{CO_3}} \quad (\text{식 } 11)$$

Fresenius et al. (1988)에 의하면 역적정법은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 100~3,000 mg/L 범위에서 적용 가능하며, 오차범위가 ±2~3%로 정확도와 정밀도가 높다고 하고 있으나, 본 연구에서는 Fresenius et al. (1988)의 방법을 수정하였으므로 측정 범위, 정확도와 정밀도는 보고된 바와 다를 수 있다.

### 2.2.3. 침전법 (gravitational weighing)

침전법(gravitational weighing)은 물 시료 내의 모든 탄산염 이온종( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ )의 합량 합(총 탄소)을 측정하는 방법이다. 침전법은 다음과 같은 순서로 수행 되었다. 먼저 시료 용기(원심분리기용 튜브)의 무게를 측정하고, 시료 용기에 시료를 담아 무게를 측정하여 물 시료의 무게를 구하였다. 이 후 석회( $\text{CaO}$ ) 5 g을 첨가하여 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )을 침전시켰다. 이때 pH는 약 9.9까지 증가하여 탄산염 이온종은 모두  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 변환된다. 증가한 pH로 인하여 대기 중의 이산화탄소( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  atm)가 용해 될 수 있으므로 시료용기를 가득 채우고 파라핀 필름으로 이산화탄소 유입을 차단하였다. 탄산칼슘 침전이 충분히 일어날 때까지 기다린 후 원심분리기(2,000 rpm, 5분)를 이용하여 수용액과 침전물을 분리하였다. 남은 침전물은 105°C에서 4시간 건조한 후 시료 용기와 용기 내 침전물의 무게를 측정하여 총  $\text{CO}_2$  합량을 산출하였다. 구해진 총 탄소 합량은 석회 첨가 전 pH와 온도 등을 식 10, 11, 12 등에 적용하여 알칼리도를 구하였다. 침전법은 총 탄소의 합량이 22 mmol/L 이상( $\text{HCO}_3^-$ 로는 약 1,300 mg/L)인 시료에 적용가능하다 (Fresenius et al., 1988).

### 2.2.4. NDIR(non-dispersive infrared) 측정법

용존 총 탄소(TC)를 Shimadzu사의 TOC-V<sub>chl</sub>를 사용하여 분석하였다. 총 탄소(TC)분석은 유기탄소 분석에 적용된 방법으로서 680°C에서 촉매와 반응시켜 유기탄소 및 무기탄소 모두를  $\text{CO}_2$  기체로 변환시킨 후 NDIR(non-dispersive Infrared) 검출기를 이용하여 측정하는 방법이다(고온촉매 산화반응). 측정 전에는 분석기의 보정(calibration;  $r^2 = 0.999^*$ ) 수행하였다. NDIR-TC는 분석 전에 측정된 온도, pH를 식 7, 10, 11에 적용하여 각 이온종의 농도를 구하였으며, 식 2를 통해 알칼리도를 구하였다.

## 2.3. 통계분석

실험 방법간 측정 결과의 차이와 시간에 따른 변화의 차이를 정량적으로 검증하기 위하여 반복측정 분산분석(repeated measure analysis of variance: RM-ANOVA)을 적용하였다. RM-ANOVA는 실험 방법을 달리하여 시간에 따라 반복 측정을 하였을 경우 방법간의 차이와 반복 측정 간의 차이, 그리고 이들의 교호작용을 정량적으로 평가한다. RM-ANOVA는 일반선형모형(General linear model-repeated measure: GLM-RM)이라고도 하며, 일종의 분산분석(ANOVA)의 특수한 형태라고 할 수 있다. 실

험 방법 간의 비교의 경우 실험 방법 간에 차이가 없을 경우, 95% 신뢰수준에서 귀무가설이 채택되고( $p > 0.05$ ), 실험 방법 간에 차이가 있을 경우, 귀무가설은 기각된다( $p < 0.05$ ). 시간에 따른 변화의 경우 p 값이 0.05보다 작으면 귀무가설(시간에 따른 측정값의 변화가 없다)이 기각되고 p 값이 0.05보다 클 경우 귀무가설이 채택된다. RM-ANOVA는 실험 방법의 차이와 시간에 따른 변화의 교호작용을 검증을 하는데, 만약 p 값이 0.05보다 작을 경우 교호작용이 통계적으로 의미가 있다고 해석될 수 있다. 이는 시간에 따른 변화율이 실험 방법에 따라 다르게 나타나고 있다는 것을 통계적으로 입증한다. 즉, 시간에 따른 변화의 정도가 실험 방법간에 차이가 있을 수 있다는 것을 의미하게 된다(이원우, 1992; 한상태 외, 2004). RM-ANOVA는 SPSS 8.0(Chicago, IL, USA)을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. ACW 분석 결과

시간에 따른 ACW의 pH, EC 측정 결과는 Fig. 1A에 나타내었다. ACW 시료의 pH는 시간이 지남에 따라서  $\text{CO}_2$ 의 탈기로 인하여 평균 6.3에서 평균 8.4로 증가하였다. EC의 경우 6.4에서 6.8 mS/cm로 약 0.4 mS/cm 증가하였다. 이는 열린계에서 물의 증발에 의해 증가한 것으로 사료된다. 또는 pH 증가로 인한 2가의 탄산염 이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )의 증가로 볼 수 있으나, 산중화 적정 방법으로 측정되었거나, NDIR-TC로 분석된 알칼리도가 증가하지 않은 것으로 보아서 탄산염 이온의 증가는 EC에 영향을 주지 않은 것으로 판단된다. EC의 절대 증가량은 약 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 상당히 많이 증가했으나, 증가율은 약 6%에 지나지 않아서 본 연구에서는 증발효과에 의한 총 탄소 및 알칼리도 변화에 대해서는 논외로 하겠다.

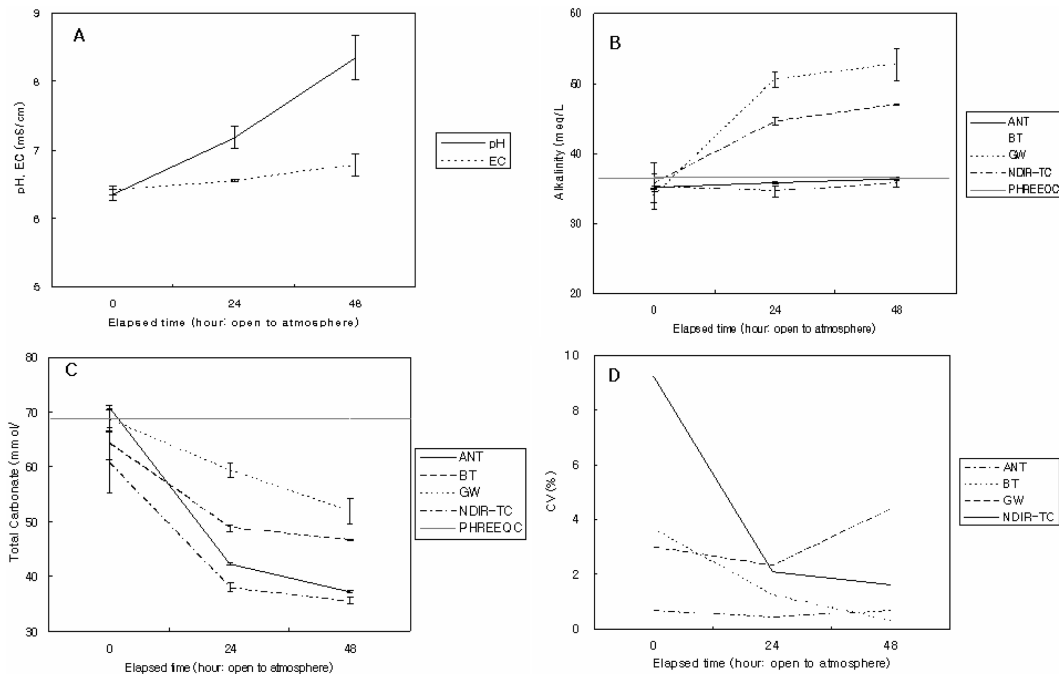
#### 3.1.1. 산중화 적정 분석 결과

산중화 적정법으로 측정된 알칼리도는 Table 1과 Fig. 1B에 나타내었다. ACW 제조 후 바로 측정된 0시간에서의 알칼리도는 평균 35.1 meq/L( $\text{HCO}_3^-$ 로는 2,141 mg/L)로 나타났다. PHREEQC 계산 결과 ACW의 알칼리도는 36.6 meq/L이므로, PE는 평균 4%로 신뢰할 만한 수준의 결과를 나타내었다. 동일 시료를 3회 반복 측정된 결과 CV는 0.7%로 나타나서 분석의 정밀도도 높게 평가될 수 있다. 24시간 후 알칼리도는 평균 35.9 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,184 mg/L), PE는 2%이고, CV는 0.5%로 나타나서, 정

**Table 1.** The result of alkalinity and total carbon measurement. Percent error(PE) and coefficient of variation(CV) are also shown

Method	Mean			PE (%)			CV (%)			
	0 hr	24 hr	48 hr	0 hr	24 hr	48 hr	0 hr	24 hr	48 hr	
Alkalinity (meq/L)	ANT <sup>1)</sup>	35.1	35.9	36.4	4	2	1	0.7	0.5	0.7
	BT <sup>2)</sup>	35.8	44.6	47.0	2	22	28	3.7	1.3	0.3
	GW <sup>3)</sup>	34.0	50.6	52.7	7	38	44	3.0	2.3	4.4
	NDIR-TC	35.3	34.6	35.7	4	6	2	9.2	2.1	1.6
Total carbon (mmol/L)	ANT	70.8	42.2	37.2	3	39	46	0.7	0.5	0.7
	BT	64.2	48.9	46.7	7	29	32	4.6	1.3	0.3
	GW	68.6	59.4	51.8	0	14	25	3.0	2.3	4.4
	NDIR-TC	60.8	37.9	35.5	12	45	48	9.2	2.1	1.6

- 1) Acid neutralizing titration
- 2) Back titration
- 3) Gravitational weighing

**Fig. 1.** pH and EC of ACW open to atmosphere for 48 hours(A). The result of alkalinity (B) and total carbon concentration (C) measured by acid neutralizing titration, back titration, gravitational weighing, and NDIR-TC method. Changes of coefficient of variation is also shown (D).

확도는 상승하였으며, 정밀도도 여전히 높게 나타났다. 48 시간 후의 알칼리도는 평균 36.4 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,199 mg/L), PE는 1%이고, CV는 0.7%로 나타서 정확도는 오히려 가장 높으며 정밀도 또한 높게 나타났다.

산중화 적정 결과 측정된 pH와 알칼리도를 통하여 용존 탄소 이온종( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )을 계산하였고, 총 탄소 함량을 산출하였다(Table 1, Fig. 1C). 0시간에서의 총 탄소는 70.8 mmol/L로 나타났다. PHREEQC 계산 결과 총 탄소 함량은 68.8 mmol/L이므로 PE는 평균

3%이다. 총 탄소 함량의 CV와 알칼리도의 CV는 동일하게 나타나므로 Table 1에 표시되지 않았다. 24시간 후 총 탄소는 평균 42.2 mmol/L로 의 범위로 나타났으며, PE는 39%로 총 탄소는 크게 감소하였으며, 이에 따라 정확도가 매우 낮아졌다. 48시간에서의 총 탄소는 더욱 감소하여 평균 37.2 mmol/L, PE는 46%로 나타났다. 시간이 경과함에 따라 이산화탄소의 탈기로 인하여 총 탄소 함량은 낮아지고, 이에 따라 정확도가 낮아졌다. 그러나 반복 측정 결과 정밀도는 높은 수준을 유지하고 있다.

### 3.1.2. 역적정 분석 결과

역적정 방법으로 측정된 총 탄소 함량과 NaOH 첨가 이전의 pH와 온도를 이용하여 알칼리도를 계산하였다. 계산된 알칼리도는 Table 1과 Fig. 1B에 나타내었다. 0시간에서의 알칼리도는 평균 35.8 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,180 mg/L) 범위로 나타났으며, PE는 평균 2%, CV는 3.7%로 나타나서 역적정으로 측정된 알칼리도 또한 0시간에서는 정확도와 정밀도가 높은 것으로 평가된다. 24시간 후 알칼리도는 평균 44.6 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,715 mg/L)로 나타났으며, PE는 22% 이고, CV는 1.3%로 측정되었다. 48시간 후의 알칼리도는 평균 47.0 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,788 mg/L)로 나타났으며, PE는 28%이고, CV는 0.3%로 나타났다. 산중화 적정결과에 비하여 시간에 따라 알칼리도가 증가하고 있으며, 이는  $\text{CO}_2$  탈기에 의한 총 탄소 함량의 감소가 상대적으로 적었으며, 증가된 pH를 대입하여 알칼리도를 계산하였기 때문이다.

반면, 총 탄소 분석결과는 산중화 적정 결과와 유사하게 감소하였다(Table 1, Fig. 1C). 0시간에서의 총 탄소는 평균 64.2 mmol/L이고, 이때의 PE는 평균 7%이다. 이때에도 총 탄소 함량의 CV와 알칼리도의 CV가 같다. 24시간 후의 총 탄소는 평균 48.9 mmol/L이며 PE는 29%이다. 48시간 후에 총 탄소는 평균 46.7 mmol/L이며, PE는 32%이다. 특히 48시간 후 시료의 경우 알칼리도가 총 탄소 함량보다 높게 계산되었다. 이는 측정된 pH가 8.5이므로  $\text{CO}_3^{2-}$  증가로 인하여 알칼리도가 과도하게 계산된 결과로 사료된다.

### 3.1.3. 침전법 분석결과

침전법으로 측정된 총 탄소 함량은 pH와 온도를 이용하여 알칼리도를 계산하였다(Table 1, Fig. 1B). 0시간에서의 알칼리도는 평균 34.0 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,073 mg/L)로 나타났으며, 이때의 PE는 평균 7%로 나타났고, CV는 3.0%로 나타났다. 24시간 경과 후 알칼리도는 평균 50.6 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  3,079 mg/L)이며 PE와 CV는 각각 38과 2.3%로 나타났다. 48시간 후의 알칼리도는 평균 52.7 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  3,075 mg/L)로 나타났으며, PE는 44%이고, CV는 4.4%이다. 역적정의 경우와 마찬가지로 알칼리도는 시간이 지남에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 증가량은 역적정에 비하여 크다(Fig. 1B). 이는 총 탄소 함량으로부터 알칼리도를 구하는 과정에 상대적으로 높은 총 탄소 함량과 높은 pH 때문인 것으로 사료된다.

한편 침전법에 의하여 측정된 총 탄소 함량(Table 1, Fig. 1C)은 0시간에서 평균 68.6 mmol/L로 나타났으며,

이때 PE는 0%, CV는 3.0%로 나타나서, 이때 정확도와 정밀도가 높은 수준이다. 24시간에서의 총 탄소는 평균 59.4 mmol/L이고, PE는 14%이다. 48시간 후의 총 탄소는 평균 51.8 mmol/L이고 PE는 25%로 나타났다. 침전법으로 측정된 총 탄소 함량은 0시간 때 PE가 가장 높았으며, 24시간과 48시간 경과 후 총 탄소 함량도 다른 방법을 적용하였을 때 보다는 높게 나타났다. 그러나 탈기된  $\text{CO}_2$  양을 측정하지 않았으므로 어느 방법의 총 탄소 함량이 가장 정확한지는 알 수 없다. 24시간, 48시간 경과 후 총 탄소 함량이 다른 방법에 비하여 가장 높으므로 알칼리도 역시 침전법에서 높게 계산되었고, 특히 역적정 적용결과와 마찬가지로 48시간 후 시료의 경우 알칼리도가 총 탄소 함량보다 높게 계산되었다.

### 3.1.4. NDIR 측정 결과

NDIR을 이용하여 TC를 측정된 결과는 총 탄소 함량이므로 측정된 온도 및 pH를 이용하여 알칼리도를 구하였다(Table 1, Fig. 1B). 0시간에서 평균 35.3 meq/L ( $\text{HCO}_3^-$  2,155 mg/L)를 나타내며, PE는 평균 4%로 나타났고, CV는 9.2%로 나타났다. 24시간 경과 후 알칼리도는 평균 34.6 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,104 mg/L)이고, PE는 6%, CV는 2.1%로 나타났다. 48시간 후의 알칼리도는 다소 증가하여 평균 35.7 meq/L( $\text{HCO}_3^-$  2,120 mg/L)로 나타났으며, PE는 2%이고, CV는 1.6%이다. 이는 산중화 적정으로부터 구한 알칼리도와 비슷한 결과이고, TC로 측정된 총 탄소 함량이 시간에 따라 급격히 낮아져서 나타난 결과이다. 총 탄소 함량은 0시간에서 평균 60.8 mmol/L를 나타내며, PE는 평균 12%를 나타내었다. 24시간 후에는 총 탄소 함량의 평균이 37.9 mmol/L이고 PE는 45%로 측정되었다. 48시간 후에는 평균 35.5 mmol/L, PE는 48%로 나타났다(Table 1, Fig. 1C).

## 4. 토 의

### 4.1. 측정 방법별 비교

위에서 설명한 실험 결과를 요약하면, ACW를 제조한 후 바로 측정된 알칼리도 및 총 탄소 함량은 대체로 ACW의 이온값과 유사하게 나타나고 있다. 따라서 탄산수의 알칼리도 및 총 탄소 함량을 측정에 있어서 사용된 방법간의 차이는 없었다. 각 방법을 적용하기 위해서는 현장에서 측정을 하거나 적절한 방법으로  $\text{CO}_2$ 의 탈기를 막아서 실험실에서 측정하여도 무방할 것으로 판단된다. 반면  $\text{CO}_2$ 를 탈기시켰을 경우, 산중화 적정법과 NDIR-TC



**Table 2.** Multiple comparisons between the pairs of measurements

		ANT <sup>1)</sup>	BT <sup>2)</sup>	GW <sup>3)</sup>
Alkalinity	0 hr	BT	0.66	
		GW	0.46	0.25
		NDIR-TC	0.88	0.78
	24 hr	BT	0.00	
		GW	0.00	0.00
		NDIR-TC	0.07	0.00
	48 hr	BT	0.00	
		GW	0.00	0.00
		NDIR-TC	0.52	0.00
Total carbon	0 hr	BT	0.03	
		GW	0.41	0.13
		NDIR-TC	0.01	0.22
	24 hr	BT	0.00	
		GW	0.00	0.00
		NDIR-TC	0.00	0.00
	48 hr	BT	0.00	
		GW	0.00	0.00
		NDIR-TC	0.12	0.00

1) Acid neutralizing titration

2) Back titration

3) Gravitational weighing

방법의 적용 결과 알칼리도는 대체로 유지되고 있고, 역 적정 방법과 침전법으로는 알칼리도는 시간에 따라 증가한다. 반면 총 탄소 함량은 정도의 차이는 있어도 모든 방법에서 대체로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 분석의 정밀도를 나타내는 CV의 경우 0시간에서 높고, 24, 48시간으로 갈수록 낮아지는 경향이 있다(Fig. 1D). 이는 ACW를 제조한 초기에는 CO<sub>2</sub> 탈기가 활발하게 일어나기 때문에 0시간 시료의 분석 중에 CO<sub>2</sub> 탈기로 인하여 반복 측정 간 측정값에 차이를 나타내고 있는 것으로 사료된다. 반면 24시간과 48시간 시료에서는 어느 정도 CO<sub>2</sub> 탈기가 평형에 도달하여 반복 측정 중에도 그 값의 변화가 심하지 않는 것으로 생각된다.

산중화 적정 결과 알칼리도는 CO<sub>2</sub> 탈기 정도에 상관없이 일정하게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 알칼리도의 보존성에 기인한 것으로 판단된다. 또한 반복 측정 간의 차이가 대체로 5% 이내이므로 좋은 재현성을 나타내고 있다. NDIR-TC로 알칼리도를 분석한 결과도 이와 유사하게 나타났다. 다만 이 경우에는 산중화 적정에 비하여 기기 재현성이 낮게 나타났는데, 이는 염농도가 높은 시료를 사용할 경우 촉매와 반응하는 동안에 촉매 표면에 침전이 발생하여 촉매와 반응에 문제가 있을 가능성이 있다. 따라서 염농도가 높은 시료를 분석할 때에는 촉

매를 자주 교체하거나, 세척시간을 길게 설정하는 등 분석에 주의가 필요한 것으로 사료된다. 역적정 방법과 침전법을 적용한 경우에는 시간에 따른 CO<sub>2</sub> 탈기에 의해 pH가 증가하게 되고, 이에 따라 알칼리도가 높게 계산되었다(Fig. 1B). 다만 총 탄소 함량의 감소율은 다른 산중화 적정법과 NDIR-TC 방법들에 비하여 낮으며 총 탄소 함량이 24시간, 48시간 후에는 뚜렷하게 높게 나타나고 있다(Fig. 1C). CO<sub>2</sub> 탈기에 따른 pH 변화와 알칼리도 계산에 대해서는 뒤에서 논의 하도록 하겠다.

#### 4.2. 반복측정 분산분석 결과

총 탄소 및 알칼리도 측정 방법간의 결과 비교와 CO<sub>2</sub> 탈기 조건의 시간에 따른 측정값의 변화의 통계적인 평가를 하기 위해 반복측정 분산분석(RM-ANOVA)을 수행하였다. 먼저 알칼리도에 관해서는 측정 방법간의 차이를 나타내는 p 값과 시간에 따른 차이를 나타내는 p 값이 모두 0.00으로 나타났다. 따라서 측정 방법간의 차이가 통계적으로 유의하고, 시간에 따른 변화도 통계적으로 유의하게 나타났다. 또한 교호작용도 0.00으로 나타나서, 각 방법별로 시간에 따른 알칼리도의 변화가 상이하다는 것을 의미한다. 즉, 측정 방법별로 변화율이 다르다. 여기서 산중화 적정법과 NDIR-TC 방법의 경우 그래프 상에서는



소 함량과 pH를 이용하여 계산된 알칼리도도 산중화 적정 결과와 잘 일치하고 있기 때문에 pH 측정에 오류가 있는 것으로 보이지 않는다. 따라서 CO<sub>2</sub>가 탈기된 ACW에는 미처 수용액 밖으로 탈기되지 못하고 용액 내에 잔류한 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 남아있을 가능성이 있다. 실제로 실험 기간 동안 방치된 ACW를 담아둔 비커 표면에서 많은 양의 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 관찰되었다. 모델링 결과는 CO<sub>2</sub>가 모두 수용액 밖으로 탈기된 상태를 계산하고, pH meter로도 용존 수소이온만을 측정하므로 잔류 CO<sub>2(g)</sub> 기포는 pH에 영향을 주지 않은 것으로 생각된다. 즉 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 다시 용해되어 pH를 낮추는 반응이 없었을 것을 사료된다. 따라서 24시간, 48시간 동안 방치한 ACW에는 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 탄산염 이온종 외에 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 존재하고 침전법으로 총 탄소를 측정하면 CO<sub>2(g)</sub>까지 측정된 것으로 판단된다. 잔류 CO<sub>2(g)</sub>는 산중화 적정을 통한 알칼리도 측정으로는 측정되지 않고, NDIR-TC 분석에서는 고온(680°C)으로 인하여 촉매와의 반응이전에 수용액 밖으로 탈기되었을 가능성이 있다. 따라서 침전법은 탄산수 등 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 관찰되는 시료에서 기포 내의 CO<sub>2</sub>까지 포함하는 총 탄소를 분석하는데 유용한 것으로 판단된다. 이렇게 따져 본다면 잔류된 CO<sub>2(g)</sub> 기포의 양은 24 시간일 때 18.8 mmol/L이고 48시간일 때는 15.4 mmol/L이다. 이는 NDIR-TC로 측정된 총 탄소의 약 50%와 43%를 차지하는 값이다. 만약 이 시료에 압력이 가해져서 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 모두 다시 용해된다면, pH는 약 6.5(24시간) 또는 6.7(48시간)로 낮아질 것이다. 그러나 이때의 알칼리도는 일정하게 유지될 것이다. 즉 지하에서 산출되어 압력이 떨어짐으로써 CO<sub>2</sub> 기포가 발생하는 탄산수의 경우, 지표에서 측정하는 알칼리도는 지하에서의 알칼리도와 같을 것이지만(따라서 전하 균형도 맞는다), pH의 증가로 인하여 총 탄소 함량은 낮게 계산되었을 수가 있다. 이는 지금까지 탄산수 연구로부터 계산된 자연적으로 배출되는 CO<sub>2</sub>의 양이 저평가 되었을 가능성을 시사한다. 또한 CO<sub>2</sub> 지중저장 시 관측공으로부터 시료를 채취하고 알칼리도를 측정할 때 주입공에서 관측공까지 도달한 CO<sub>2</sub>의 함량이 낮게 평가되었을 가능성도 제시하고 있다.

한편 역적정의 경우 침전법의 결과에 비해 총 탄소 함량이 약 10 mmol/L 가량 낮게 나타났다. 역적정 방법은 시료에 NaOH를 첨가하기 때문에 잔류된 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 있더라도 모두 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 변환시킨다. 따라서 원리적으로는 침전법과 동일한 총 탄소 함량이 측정되어야 한다. 이러한 차이는 역적정시 NaOH와 충분히 반응하지 못하여 CO<sub>2(g)</sub> 기포 일부만 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 변환되었을

가능성을 나타낸다. 그러나 본 실험에서는 그 차이를 구분할 수 있는 추가 실험을 수행하지 않았고, 이에 대해서는 추가적인 연구와 고찰이 필요하다. 또한 침전법의 경우에도 실제 자연 탄산수에는 2가 양이온들의 함량이 높기 때문에 CaCO<sub>3</sub> 이외에 다른 침전물도 생성될 수 있으므로, 침전법 결과를 해석하는데 주의를 기울여야 한다.

## 5. 결론 및 제언

탄산수를 대상으로 알칼리도 및 총 탄소 측정에 적용하기 위해 인공적으로 탄산수(pH = 6.3, 알칼리도 = 36.6 meq/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2,235 mg/L)를 제조하고, 산중화 적정법, 역적정법, 침전법, NDIR-TC 측정법을 적용하였다. 실험 결과, 시료 채취 후 0시간 후에는 모든 방법으로부터 측정된 알칼리도는 비교적 정확한 측정값을 나타냈으며(PE 평균 0~12%), 방법간에는 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 정밀도(CV)도 4~7%로 비교적 정밀한 측정이 이루어졌다.

CO<sub>2</sub>의 탈기에 따라 알칼리도 및 총 탄소 함량의 차이와 측정 방법의 평가를 위하여 24시간, 48시간 동안 ACW를 실험실에 방치하여 CO<sub>2</sub>를 탈기시킨 후 각 측정 방법을 적용한 결과, 산중화 적정법과 NDIR-TC 방법으로 측정된 알칼리도는 CO<sub>2</sub>의 탈기에 상관없이 일정한 값을 유지하고 있었다. 반면 총 탄소 함량은 꾸준히 감소하여 최대 약 50%의 CO<sub>2</sub>가 탈기된 것으로 평가되었다. 그러나 역적정법과 침전법으로 측정된 총 탄소 함량은 산중화 적정과 NDIR-TC의 총 탄소 함량보다 높게 나타났고, 이를 통해 계산된 알칼리도도 높게 나타났다. 이는 역적정법과 침전법으로는 ACW에 잔류한 CO<sub>2(g)</sub> 기포까지 분석되었기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 탄산수에서 알칼리도 및 총 탄소 분석을 위해서는 현장에서 pH를 정확하게 측정하는 것이 필요하며, 알칼리도 측정은 현장 또는 실험실에서 측정하는 것은 무방하나, 역적정방법이나 침전법을 이용하여 총 탄소를 분석할 경우에는 현장에서 NaOH 또는 CaO를 첨가하여 CO<sub>2(g)</sub>를 고정하는 것이 필요하다.

탄산수와 같이 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 발생하는 시료의 경우 산중화 적정법이나 NDIR-TC로 측정할 수 없는 CO<sub>2(g)</sub> 기포가 있을 수 있으므로, 이 측정 방법들을 적용할 총 탄소 함량이 저평가될 가능성이 있다. 따라서 이러한 경우는 역적정법과 침전법을 이용하여 측정결과를 비교 검토하고 이를 해석하는데 주의를 기울일 것을 제안한다. 이 연구의 결과는 탄산수 연구나 CO<sub>2</sub> 지중저장에 관련된 연

구에 활용될 수 있다. 특히 CO<sub>2</sub> 지중저장 연구에 응용될 경우 탈기되지 않는 CO<sub>2(g)</sub> 기포 등의 측정과 이를 통해 심부 지층의 pH를 보정할 수 있어서 CO<sub>2</sub>의 지중 거동과 CO<sub>2</sub> 저장 용량 평가에 응용될 것으로 기대된다. 이 연구를 기반으로 고온 고압 환경에서 직접 총 탄소를 측정하기 위한 방법의 개선이 필요하고, 또한 측정방법을 편하고 정확하고 정밀하게 측정하기 위한 측정 방법의 개선이 필요하다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본 사업인 'CO<sub>2</sub> 지중 저장 요소기술 개발 기획 연구 (09-3614)'과제의 일환으로 수행되었다.

## 참 고 문 헌

- 고용권, 김천수, 최현수, 박맹언, 배대석, 2000, 강원도지역 탄산 약수의 지화학적 연구, 지하수환경학회지, **7(2)**, 73-88.
- 김건영, 고용권, 배대석, 김천수, 박맹언, 2001, 경상지역 신선 탄산약수의 지화학적 및 동위원소 특성, 지환경지질학회지, **34(1)**, 71-88.
- 김규한, 윤정아, 2000, 남한 탄산수의 지구 화학적 특성과 안정동위원소 조성, 지하수환경학회지, **7(3)** 116-124.
- 김중휘, 김준모, 2008, 지질 구조 특성과 주입 위치에 따른 이산화탄소 지중 저장의 열-수리-역학적 안정성 평가 수치 모델링, 'UN이 정한 지구의 해' 선포식 및 지구과학 한마당 축제 학술발표논문 초록집, p. 168.
- 한상태, 강현철, 허명희, 2004, SPSS를 이용한 실험설계와 분산 분석, 도서출판 한나레, 서울, p. 221.
- 이원우, 1992, 경영사회과학분야를 위한 분산분석, 자유아카데미, 서울, p. 156.
- 정찬호, 김종근, 이재영, 2001, 충청지역 탄산수의 산출양상, 지화학적 특성 및 생성기원, 지환경지질학회지, **34(2)**, 227-241.
- 채기탁, 윤성택, 최병영, 김강주, Shevalier, M., 2005, 이산화탄소 저감을 위한 지중처분기술의 지구화학적 개념과 연구개발 동향, 지환경지질학회지, **38(1)**, 1-22.
- 최병영, 채기탁, 김경호, 고용권, 윤성택, 2009, 이산화탄소의 지중처분에 관한 반응성 용질 이동 모델링 적용, 지질학회지, **45(1)**, 55-67.
- Baines, S.J. and Worden, R.H., 2004, The long-term fate of CO<sub>2</sub> in the subsurface: natural analogues for CO<sub>2</sub> storage, In: Baines and Worden (ed.), Geological storage of carbon dioxide, Geological society, Special publications, 233, London, p. 59-85.
- Bruger, J., Long, N., McPhail, D.C., and Plimer, I., 2005, An active amagmatic hydrothermal system: The Paralana hot springs, Northern Flinders Ranges, South Australia, *Chemical Geology*, **222**, 35-64.
- Chiodini, G., Frondini, F., Kerrick, D.M., Rogie, J., Parello, F., Peruzzi, L., and Zanzari, A.R., 1999, Quantification of deep CO<sub>2</sub> fluxes from central Italy. Examples of carbon balance from regional aquifers and of soil diffuse degassing, *Chemical Geology*, **159**, 205-222.
- Choi, H.S., Koh, Y.K., Bae, D.S., Park, S.S., Hutcheon, I., and Yun, S.T., 2005, Estimation of deep-reservoir temperature of CO<sub>2</sub>-rich springs in Kangwon district, South Korea, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **141**, 77-89.
- Choi, H.S., Yun, S.T., Koh, Y.K., Mayer, B., Park, S.S., and Hutcheon, I., 2009, Geochemical behavior of rare earth elements during the evolution of CO<sub>2</sub>-rich groundwater: A study from the Kangwon district, South Korea, *Chemical Geology* (in press).
- Drever, J.I., 1997, The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environment, Prentice-Hall Inc. Upper Saddle River, NJ, p. 436.
- Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, D., Mayer, B., Gunter, W.D., and Perkins, E.H., 2005, Monitoring of fluid-rock interaction and CO<sub>2</sub> storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO<sub>2</sub>-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada, *Applied Geochemistry*, **20**, 1131-1157.
- Evans, J.P., Heath, J., Shipton, Z.K., Kolesar, P.T., Dockrill, B., Williams, A., Kirchner, D., Lachmar, T.E., and Nelson, S.T., 2004, Natural leaking CO<sub>2</sub>-charged systems as analogs for geologic sequestration sites, Proceedings of third annual conference on carbon capture and sequestration, May 3-6, 2004, Hilton Alexandria Mark Center, Alexandria, VA.
- Faure, G., 1998, Principles and applications of geochemistry: A comprehensive textbook for geology students, 2nd eds., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ., p. 600.
- 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.
- Gaus, I., Azaroual, M., and Czernichowski-Lauriol, I., 2005, Reactive transport modelling of the impact of CO<sub>2</sub> injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea), *Chemical Geology*, **217(3-4)**, 319-337.
- IEA (International Energy Agency), 2008, CO<sub>2</sub> capture and storage: A key carbon abatement option, OECD publishing, p. 261.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2005, Carbon dioxide capture and storage, Cambridge University Press, New York, p. 442.
- Koh, Y.K., Choi, B.Y., Yun, S.T., Choi, H.S., Mayer, B., and

- Ryoo, S.W., 2008, Origin and evolution of two contrasting thermal groundwaters (CO<sub>2</sub>-rich and alkaline) in the Jungwon area, South Korea: Hydrochemical and isotope evidence, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **178**, 777-786.
- Mito, S., Xue, Z., and Ohsumi, T., 2008, Case study of geochemical reactions at the Nagaoka CO<sub>2</sub> injection site, *International journal of greenhouse gas control*, **2**, 309-318.
- NETL (National Energy Technology Laboratory), 2005, Carbon sequestration: CO<sub>2</sub> storage, [http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon\\_seq/core\\_rd/storage.html](http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/core_rd/storage.html)
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., 1999, User's guide to batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Reports 99-4259, 312 p.
- Pauwels, H., Gaus, I., le Nindre, Y.M., Pearce, J., and Czernichowski-Lauriol, I., 2007, Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO<sub>2</sub> storage site (Montmiral, France): Lesson for CO<sub>2</sub>-water-rock interaction assessment and monitoring, *Applied Geochemistry*, **22**, 2817-2833.
- Pearce, J.M., 2006, What can we learn from natural analogues?: An overview of how analogues can benefit the geological storage of CO<sub>2</sub>, In: Lombardie et al. (ed), *Advances in the geological storage of carbon dioxide*, Springer, Netherlands, 129-139.
- Pruess, K., 2008, On CO<sub>2</sub> fluid flow and heat transfer behavior in the subsurface, following leakage from a geologic storage reservoir, *Environmental Geology*, **54**, 1677-1686.
- Rose, T.P. and Davisson, M.L., 1996, Radiocarbon in hydrologic systems containing dissolved magmatic carbon dioxide, *Science*, **273**(6), 1367-1370.
- UNFCCC(United Nations Framework Convention on Climate Change), 2007, The United Nation climate change conference in Bali, [http://unfccc.int/meetings/cop\\_13/items/4049.php](http://unfccc.int/meetings/cop_13/items/4049.php)
- Xu, T., Apps, J.A., and Pruess, K., 2005, Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system, *Chemical Geology*, **217**(3-4), 295-318.