

《原著》

홍성 북동부 농촌 지역 지하수의 질산성 질소 오염과 수리지구화학적 특성

기민규^{1,2} · 고동찬^{1*} · 윤희성¹ · 김현수²

¹한국지질자원연구원

²전북대학교 지구환경과학과

Characterization of Nitrate Contamination and Hydrogeochemistry of Groundwater in an Agricultural Area of Northeastern Hongseong

Min-Gyu Ki^{1,2} · Dong-Chan Koh^{1*} · Heesung Yoon¹ · Hyun-su Kim²

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea

²Department of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University, Korea

ABSTRACT

Spatial and temporal characteristics of nitrate contamination and hydrogeochemical parameters were investigated for springs and surficial and bedrock groundwaters in northeastern part of Hongseong. Two field investigations were conducted at dry and wet seasons in 2011 for 120 sites including measurement of field parameters with chemical analyses of major dissolved constituents. Nitrate concentrations were at background levels in springs while 45% of bedrock groundwater and 49% of surficial groundwater exceeded the drinking water standard of nitrate (10 mg/L as NO₃-N). The difference in nitrate concentrations between surficial and bedrock groundwater was statistically insignificant. Cumulative frequency distribution of nitrate concentrations revealed two inflection points of 2 and 16 mg/L as NO₃-N. Correlation analysis of hydrogeochemical parameters showed that nitrate had higher correlations with Sr, Mg, Cl, Na, and Ca, in surficial groundwater in both dry and wet season. In contrast, nitrate had much weaker correlations with other hydrogeochemical parameters in bedrock groundwater compared to surficial groundwater and had significant correlations only in wet season. Temporally, nitrate and chloride concentrations decreased and dissolved oxygen (DO) increased from dry season to wet season, which indicates that increased recharge during the wet season affected groundwater quality. Aerobic conditions were predominant for both surficial and bedrock groundwater indicating low natural attenuation potential of nitrate in the aquifers of the study area.

Key words : Nitrate contamination, Agricultural activities, Crystalline rock aquifer, Correlation analysis, Redox conditions

1. 서 론

지하수 내 여러 오염원 중 특히 질산성 질소는 인간 활동에 의해 쉽게 지하수를 오염시키는 물질로 잘 알려져 있으며, 아질산염으로 환원되어 유아에게 청색증을 유발할 수 있다(Kim et al., 2008; Benefield et al., 1982). 상수도통계(Ministry of Environment, 2010; 2002)에 따르면, 현재 우리나라의 상수도 보급률은 98%로 과거 10년 전 89%와 비교해보면 꾸준히 증가하고 있는 추세이지만 여전히 농촌지역에서는 읍지역 90%, 면지역 56%로

상대적으로 상수도 보급률이 낮아 농업용수 및 생활용수에 대한 지하수의 의존도가 높기 때문에 농촌지역 지하수의 질산성 질소에 의한 오염에 대한 중요성이 대두되고 있다. 국내 농촌지역의 질산성 질소 오염에 대한 연구들에 따르면 많은 관정에서 먹는물 수질기준인 10 mg/L를 초과하는 등 농업활동에 의한 오염이 심각한 수준인 것으로 나타났다. Na and Son(2003)은 섬진강 주변 지하수 50%의 관정에서 질산성 질소 수질기준을 초과하여 화학비료의 사용이 지하수 오염에 가장 큰 영향을 미친 것으로 보고하였고, Kim et al.(2008)은 논산 북부지역의 천부

*Corresponding author : chankoh@kigam.re.kr

원고접수일 : 2013. 1. 14 심사일 : 2013. 5. 21 게재승인일 : 2013. 5. 28

질의 및 토의 : 2013. 8. 31 까지

및 암반 지하수의 질산성 질소 농도가 최고 49 mg/L이고 22%의 관정에서 먹는물 수질기준을 초과하였다고 보고하였다. 또한 Jeon et al.(2011)은 순창군 지하수 90개 관정중 54%가 인위적 오염의 우려가 있으며, 16%의 관정이 먹는물 수질기준을 초과하였다고 보고하였고, Lee and Choi(2012)는 옥천지역 45개의 관정에서 모두 먹는물 수질기준을 초과하여 인위적인 오염이 심각함을 지적하였다.

국외의 경우 농촌지역 지하수에 대해 질산성 질소 오염을 포함한 전반적인 수리지구화학적 오염특성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있지만(Handa, 1975; Böhlke, 2002; Reddy, 2010; David et al., 2012), 국내에서는 질산성 질소와 함께 수반되는 주요 이온 및 미량 원소의 오염 특성에 관한 연구는 잘 이루어지지 않고 있다. 연구지역인 홍성의 이전 연구들 중 Basic Groundwater Survey of Hongseong(2005)에 따르면 87개소의 관정 중 32%가 질산성 질소의 먹는물 수질기준을 초과하였다고 보고되었고, Koh(2008)에 의하면 71개소의 관정 중 42%가 수질기준을 초과하였다고 보고되는 등 전반적으로 질산성 질소 오염 수준이 심각한 것으로 나타났다.

이번 연구에서는 기존 연구에서 질산성 질소에 대한 오염정도가 높은 것으로 조사된 홍성군 북동부 지역에서 농촌 지역 지하수 수질 오염 특성을 평가하기 위해 천부관정, 암반관정, 용천수에서 채취된 지하수에 대해 질산성

질소를 중심으로 수리지구화학 조사를 실시하고, 질산성 질소의 농도 분포, 질산성 질소와 주요 수질인자와의 상관성, 시기적 수질 변동 등의 수질 특성을 종합적으로 분석하였다.

2. 연구 지역

2.1. 수리지질과 지하수 이용

연구지역은 충청남도 홍성군의 북동쪽에 위치한 금마면 일대로 홍북면 일부를 포함하고 있다. 홍성군은 충청남도 서해안과 접해 있고, 동쪽에 봉수산, 서쪽에는 백월산, 북쪽에는 용봉산을 중심으로 구릉을 형성하여 비교적 평탄한 지형을 이루고 있으며, 연구지역은 7 km × 7 km 범위의 유역으로 약 40 km²의 규모이다. 연구지역의 유역은 금마면과 홍북면 일부를 포함하는 화양천 유역과 금마면에 위치한 삽교천 중류 우안지역을 포함하고 있다(Fig. 1). 연구지역의 지질은 화양천 유역은 제 4기 충적층으로 이루어져 있고 기반암으로 결정편암계 덕정리 편마암이 자리 잡고 있으며, 삽교천 중류 우안지역은 경상계 불국사통 화강암류로 이루어져 있어(Lee and Kim, 1963), 조사지역은 충적층과 결정질암의 풍화대와 파쇄대가 주요 대수층을 이루고 있다. 연구지역의 우측에 위치한 봉수산을 제외하면 해발고도 100 m 이하의 낮은 지역 및 소규모

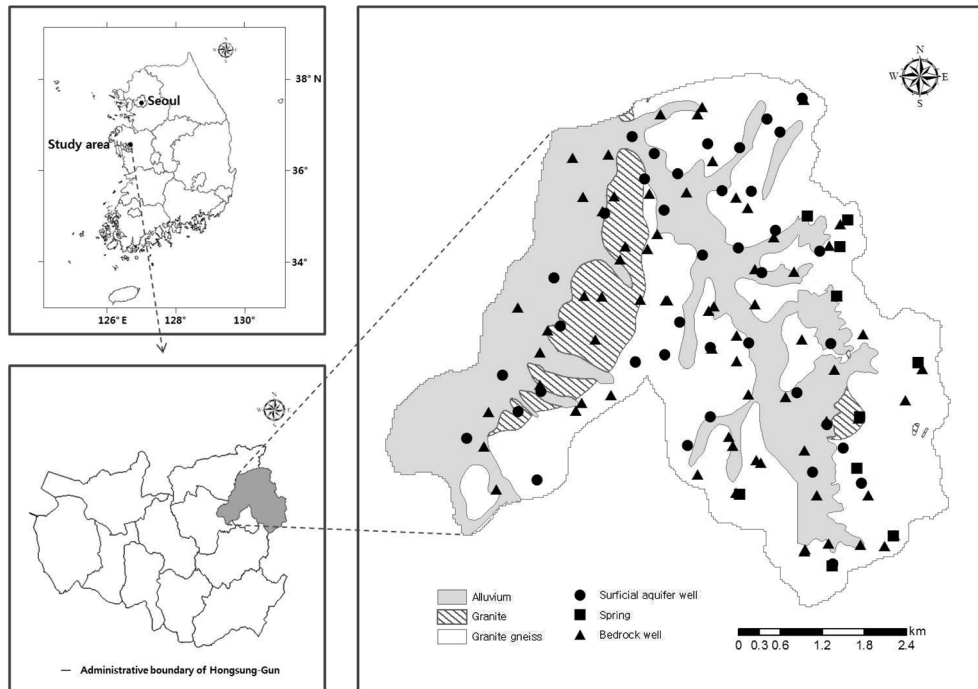


Fig. 1. Simplified geological map of the Hongbuk and Gumma-myeon, and location of groundwater sampling sites.

구릉으로 구성되어 있으며 봉수산 우측으로 예당저수지와 조사지역 남서쪽에 홍양 저수지가 자리 잡고 있어 연구지역을 삼교천과 봉수산 자락으로 구분되고 중앙에 화양천을 포함하는 수계로 설정하였다. 기상 수문 현황을 보면 최근 10년간 홍성군의 연평균 기온은 12.1°C이고 연평균 강우량은 1244.5 mm, 연평균 강우일수는 101.4일인 것으로 나타난다(Korea Meteorological Administration, 2011).

홍성군 통계연보(2010)와 환경부 상수도 통계자료(2010)에 따르면, 홍성군의 광역/지방 상수도과 마을상수도를 포함한 전체 상수도 보급률은 59%로 전국단위의 보급률인 95%에 비해 낮으며, 충청남도 전체 보급률인 82%에 비해서도 낮은 편이다. 홍성군 면단위 지역은 광역/지방 상수도의 보급률이 26%인데 반해 마을상수도 및 소규모 급수시설, 전용상수도를 포함하는 일반상수도의 보급률은 61%를 보여, 인구 밀집도가 낮은 면단위에서는 주로 일반상수도에 의존하고 있는 것으로 나타났다. 특히, 연구지역인 금마면 일대와 홍북면의 상수도 보급률은 각각 34%와 71%로 나타나는데 홍북면은 상대적으로 상수도 보급이 잘 이뤄진 편이긴 하나 농업 및 축산용수의 대부분을 지하수로 이용하고 있으며, 금마면은 상수도 보급률이 현저히 낮아 농업 및 축산용수 뿐만 아니라 생활용수까지 지하수에 크게 의존하고 있다.

2.2. 질산성 질소 오염원

농촌지역에서 인간 활동에 의한 지하수 내 질산성 질소의 오염원으로는 대표적으로 논, 밭, 축사 등이 있으며, 질소 화학비료 및 퇴비, 축산폐수에 의해 영향을 받는다(Panno et al., 2003; 2006). 연구지역의 2005년도 토지 이용도에 따르면 전체 면적 대비 논이 37%로 가장 많은 면적을 차지하고, 임야 33%, 밭 18%, 주거지 5%, 축사 1%, 과수원 0.7%순으로 나타나며 경작지의 비율은 44%로 매우 높은 수치를 나타내고 있다. 토지이용도에 따른 오염원 분포를 보면, 화양천을 따라 주위로 논과 밭이 넓게 분포하고 있고 논과 밭 사이에 주거지들이 자리잡고 있으며, 축사는 대체적으로 구릉지를 따라 분포하고 있다. 토지이용도 상에 나타나는 축사는 대규모 시설만 포함되어 있고, 개인 또는 소규모 축사는 포함되어 있지 않아서 오염원으로서 축사의 영향 수준을 정확히 파악하기는 쉽지 않다.

연구지역의 질산성 질소 오염원에 대한 오염 부하량을 평가하기 위해 Food, Agriculture, Forestry and Fisheries statistical yearbook(2011)과 Statistical Yearbook of Hongseong(2011)에 따라, 1991년부터 2010년까지 20년간

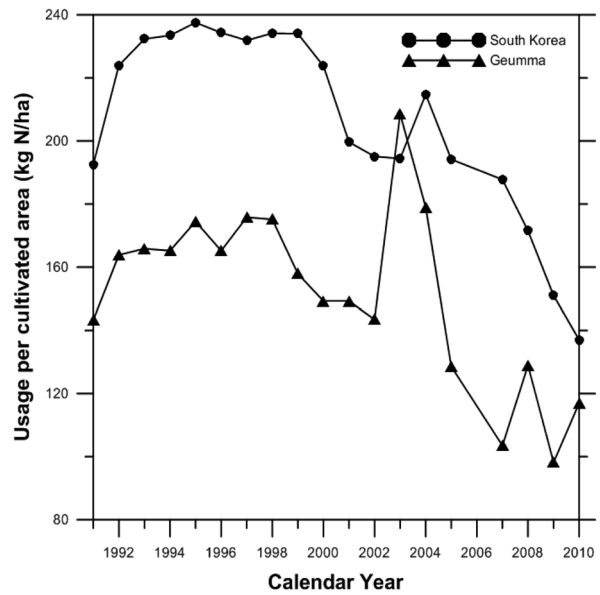


Fig. 2. History of nitrogenous chemical fertilizer uses in South Korea and the study area.

전국과 금마면의 경작지 면적 대비 화학비료의 평균 이용량을 나타내었다(Fig. 2). 금마면은 2003년을 제외하고 매해 경작지 면적 대비 질소질 비료 사용이 전국에 비해 낮게 나타난다. 이러한 결과는 연구지역에서 경작에 활용하는 비료 이용을 화학비료 보다는 상대적으로 퇴비에 의존하고 있을 가능성을 시사하며, 실제로 현장조사 시 농민들을 상대로 비료사용에 관한 설문한 결과 연구지역 내 다수의 농가에서 소규모 가축시설을 운영하면서 발생하는 분뇨 등을 경작에 이용하고 있는 것으로 조사되었다. 또한 이전 연구에서 Koh(2008)은 홍성군의 가축사육밀도를 토대로 홍성군의 소, 돼지, 닭 등의 가축사육에 따른 오염 가능성을 제시하는 등 본 연구지역은 농촌지역의 일반적인 오염원인 화학비료보다 가축분뇨가 지하수 내 질산성 질소 오염에 상대적으로 크게 기여할 것으로 판단된다.

3. 연구 방법

3.1. 현장 조사와 시료 채취

지하수 시료 채취는 총 120개소 관정에 대해 암반대수층 71개소, 천부대수층 39개소, 용천수 10개소로 심도별 관정을 구분하여 조사를 실시하였다. 조사 지역의 대수층은 크게 충적층과 잔류토양/풍화대를 포함하는 지표부근 천부대수층(이하 천부대수층; surficial aquifer)과 기반암인 편마암이나 화강암 파쇄대로 구성된 암반대수층(bedrock

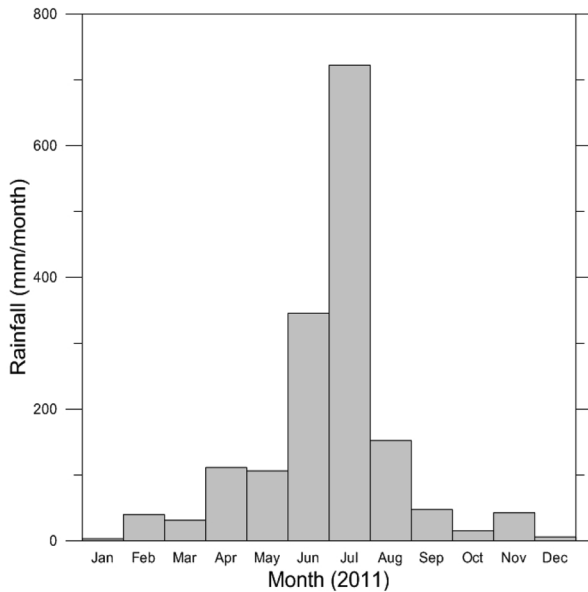


Fig. 3. Monthly rainfall of study area in 2011.

aquifer)으로 구분할 수 있다. 해당 지역에서는 각 층의 분포상황에 대한 자료가 없고, 기존 관정을 대상으로 조사를 진행하였으므로 굴착방법, 구경 등 관정시설규모를 고려하여 천부대수층과 암반대수층으로 구분하였으며(Kim et al., 2008), 각 대수층에 해당하는 관정의 심도 범위는 천부대수층과 암반대수층 각각 7 - 45 m와 50 - 200 m이다.

지하수의 시기적인 수질 변화를 파악하기 위해 갈수기와 풍수기에 해당하는 2011년 5월말과 10월말에 걸쳐 총 2회 전체 수질 조사를 실시하였다(Fig. 3). 이때, 갈수기와 풍수기는 강우가 지표에서 지하수로 함양되는 시간을 고려하여 풍수기인 6, 7, 8월의 영향은 10월에 받고 갈수기인 12, 1, 2월의 영향은 5월에 받는 것으로 판단하였다.

현장 조사는 지하수 관정에 고여 있는 물을 충분히 양수한 뒤 온도, pH, 용존산소(dissolved oxygen, DO), 전기전도도(electrical conductivity, EC), 산화환원전위(oxidation reduction potential, ORP)등의 현장 수질 측정 항목을 대기와의 접촉을 차단하고 유동상태에서 측정하였으며 현장 수질 항목이 모두 안정된 뒤 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 실내 분석을 위해 0.45 μm 의 공극을 갖는 필터로 여과하였으며, 양이온 분석을 위한 시료에는 진한 질산(GR grade, Merck)을 넣어 pH를 2 이하로 조정하였다.

3.2. 화학 분석

지하수내 음이온은 이온 크로마토그래피 시스템(ICS-1500, Dionex)을 이용하여 분석하였고 양이온은 유도결합

플라즈마분광광도계(Optima 7300 DV, PerkinElmer)를 이용하여 분석하였다. 알칼리도(Alkalinity)는 pH 4.5까지 소비된 HCl의 양으로 total alkalinity를 계산하여 측정하였고 이를 HCO_3^- 농도로 환산하였다(APHA, 1998). TN (Total Nitrogen)과 TOC(Total organic carbon)분석을 위한 시료는 현장에서 Glass fiber filter(GF/F, 0.7 μm , Whatman)로 여과하여 amber glass vial에 담았으며, TOC 분석을 위한 시료는 진한 황산으로 산 처리하여 분석 시까지 냉장 보관하였다. TN은 Total Nitrogen Module(TNM-1, Shimadzu)를 이용하여 분석하였고, TOC는 Total Organic Carbon Analyzer(TOC-V CPH, Shimadzu)를 이용하여 NPOC Non-Purgeable Organic Carbon)로 분석하였다. 측정된 주요 양이온과 음이온의 전하균형오차가 $\pm 5\%$ 이내로 나타나 주요 성분 분석 결과가 신뢰할 수 있음을 보여주었다. 현장조사와 실내분석에서 측정된 수리지구화학 자료의 기초 통계치는 Table 1과 Table 2에 제시하였다. 일부 불 검출된(Not Detected) 항목은 각 항목의 검출한계(Detection limit)/2로 제시하였다.

3.3. 통계분석

질산성 질소를 포함한 수질인자들의 정규성을 검정하기 위해 Shapiro-Wilk normality test를 수행하였다. 이때 검정 후 p-value가 0.05보다 작게 나타나면, 정규 모집단이 아니라는 결론을 내려 비모수 검정 법을 선택하고 더 크게 나타나면 모수 검정 법을 선택하는데, 이번 연구에서는 집단 간의 수질 인자 차이를 평가하기 위해 비모수 검정 방법인 Mann-whitney U test를 수행하였다(Helsel and Hirsch, 2002).

각 수질인자들 간의 상관 검증에서 각 수질인자들이 정규 모집단이 아니므로 Spearman's rank-order Correlation 방법을 사용하였다(Helsel and Hirsch, 2002). 상관계수 값인 r은 -1 ~ +1 사이의 값으로 나타나며 1에 가까울수록 상관성이 높고 0에 가까울수록 상관성이 낮다. $r > 0.7$ 이면 강한 상관관계를 의미하고 일반적으로 $0.5 < r < 0.7$ 일 때 상관성이 있는 자료로 평가되는데(Kumar et al., 2006), 이번 연구에서는 중간 값인 $r > 0.6$ 을 사용하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 대수층별 질산성 질소 농도 분포

연구지역 내 지하수에 대해 질산성 질소의 오염현황을 파악하기 위해 대수층별로 오염단계를 구분하여 평가하였다(Table 3). 질산성 질소 농도에 의한 오염 수준은

Table 1. Summary statistics of field parameters and chemical compositions (mg/L) in the groundwater of study area (May, 2011)

Sample groups	Temp. Statistics (°C)		pH	DO (mg/L)	EC (µS/cm)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	F (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Sr (mg/L)
	Min	Q1																
Spring (n=10)	Min	12.4	6.4	7.6	84	5.9	1.5	6.9	0.2	21.5	5	1.6	0.3	0.05	15.3	0.01	0.01	0.07
	Q1	13.5	6.7	8.0	94	6.9	1.8	8.8	0.3	28.7	6.5	2.7	1.2	0.07	19	0.01	0.01	0.08
	Med	14.5	6.8	8.4	110	9.0	2.0	9.3	0.4	35.7	6.8	4.8	2.0	0.11	22.4	0.01	0.01	0.12
	Q3	15.4	7.0	9.0	120	9.7	2.6	9.7	0.4	42.1	7.6	7.1	2.9	0.12	28.3	0.01	0.01	0.14
	Max	20.6	7.2	11.3	126	10.6	3.4	10.2	0.5	57.2	9.7	11.7	5.4	0.13	30	0.01	0.01	0.17
Avg	15.1	6.8	8.7	107	8.5	2.2	9.0	0.4	36.3	7.1	5.2	2.2	0.10	23.1	0.01	0.01	0.11	
Surficial aquifer well (n=39)	Min	12.8	6.0	0.6	120	6.6	2.4	8.9	0.3	23.5	6.8	0.6	2	0.01	13.1	0.01	0.01	0.06
	Q1	14.1	6.4	5.7	190	17.8	4.4	14.2	0.7	47.4	14.6	5.6	5.5	0.10	30.8	0.01	0.01	0.18
	Med	14.5	6.6	7.0	258	26.0	6.6	17.5	0.9	59.1	22.6	9.7	9.3	0.12	34.0	0.01	0.01	0.30
	Q3	15.1	6.8	7.8	366	36.3	10	19.4	1.6	82.3	30.9	18.7	13.3	0.14	40.4	0.01	0.01	0.42
	Max	17.2	7.1	9.0	688	64.9	25.4	42.4	6.7	155.6	80.4	51.2	50.3	0.23	51	0.01	0.16	0.91
Avg	14.6	6.6	6.5	292	27.9	7.6	17.8	1.5	68.3	25.8	13.3	12.1	0.12	34.8	0.01	0.01	0.33	
Bedrock well (n=71)	Min	12.0	5.7	0.2	51	6.6	2.3	8.3	0.3	21.2	6.5	0.5	0.5	0.01	19.3	0.01	0.01	0.05
	Q1	14.2	6.5	5.7	186	19	4.5	12.6	0.6	51	13.5	5.8	3.7	0.09	28.6	0.01	0.01	0.13
	Med	14.6	6.7	6.5	239	25.0	6.8	16.5	0.8	66.5	21.9	11.4	8.5	0.12	33.2	0.01	0.01	0.22
	Q3	15.1	6.9	7.8	303	39.3	10.3	20.2	1.2	83.5	33.1	20.9	16.4	0.13	37.8	0.01	0.01	0.37
	Max	16.3	7.5	9.9	735	73.8	21.2	43.4	21.3	131.4	109.2	47.1	37.5	0.47	46.8	0.01	3.10	0.95
Avg	14.6	6.7	6.4	260	28.1	7.7	17.6	1.3	69.1	28.1	14.7	10.9	0.12	33.4	0.01	0.06	0.29	

* Med : median, Q1 : 1st quartile, Q3 : 3rd quartile, Avg : arithmetic mean, Min : minimum, Max : maximum

Table 2. Summary statistics of field parameters and chemical compositions (mg/L) in the groundwater of study area (October, 2011)

Sample groups	Statistics		Temp.	pH	DO	EC	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃ -N	F	SiO ₂	Fe	Mn	Sr
	(°C)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Spring (n=10)	Min	11.0	6.0	8.7	86	5.4	1.2	8.1	0.2	16.0	6.0	2.4	0.7	0.08	17.4	0.01	0.00	0.06	
	Q1	14.0	6.6	8.9	87	6.3	1.8	9.2	0.3	25.1	8.1	2.9	1.9	0.12	20.6	0.01	0.01	0.09	
	Med	15.0	6.7	9.0	106	8.8	2.3	10.3	0.4	37.3	8.7	5.4	2.8	0.14	26.3	0.01	0.01	0.12	
	Q3	15.2	7.1	9.6	123	11.3	2.9	10.4	0.6	48.4	10.1	7.0	3.4	0.15	30.2	0.01	0.01	0.14	
	Max	15.9	7.5	10.0	136	12.2	3.8	10.9	0.9	54.5	11.8	10.3	5.3	0.18	32.1	0.01	0.03	0.15	
Avg	14.5	6.8	9.2	105	8.6	2.3	9.8	0.4	36.6	9.1	5.4	2.8	0.14	25.5	0.01	0.01	0.11		
Surficial aquifer well (n=39)	Min	13.7	6.0	1.4	123	6.8	2.4	10.1	0.3	20.4	4.6	0.6	0.6	0.00	18.1	0.01	0.00	0.05	
	Q1	14.4	6.3	5.7	188	17.1	4.4	14.5	0.7	52.8	11.9	5.2	4.8	0.12	32.5	0.01	0.01	0.18	
	Med	15.2	6.6	7.0	267	25.1	6.6	16.2	0.9	61.2	20.8	9.2	8.1	0.15	35.7	0.01	0.01	0.27	
	Q3	15.8	6.8	8.1	379	36.4	10.1	19.6	1.5	88.8	28.5	15.8	13.3	0.17	42.0	0.01	0.01	0.40	
	Max	18.8	7.4	10.0	716	67.4	27.0	44.0	6.6	160.7	96.5	63.5	41.5	0.43	52.5	0.01	1.13	0.99	
Avg	15.2	6.5	6.8	292	28.3	7.6	17.9	1.4	76.2	25.4	12.2	11.3	0.15	36.4	0.01	0.04	0.32		
Bedrock well (n=71)	Min	13.1	5.8	2.6	96	6.4	1.3	8.8	0.2	18.1	7.6	0.7	0.0	0.02	13.6	0.01	0.00	0.05	
	Q1	14.4	6.4	6.0	149	12.9	3.6	11.1	0.6	58.0	12.8	5.0	2.7	0.12	28.6	0.01	0.00	0.13	
	Med	14.9	6.6	7.3	259	24.9	7.2	14.6	0.8	68.2	17.7	7.9	8.1	0.14	33.3	0.01	0.01	0.30	
	Q3	15.4	6.8	8.2	323	34.8	8.9	17.7	1.1	86.3	31.2	23.5	14.6	0.18	38.3	0.01	0.01	0.44	
	Max	16.1	9.3	9.4	827	80.5	22.1	47.9	5.0	143.1	139.0	55.2	35.4	0.59	48.8	0.01	0.01	1.34	
Avg	14.9	6.6	6.9	285	28.0	7.5	16.3	1.0	73.0	27.9	15.0	9.8	0.16	33.5	0.01	0.01	0.36		

* Med : median, Q1 : 1st quartile, Q3 : 3rd quartile, Avg : arithmetic mean, Min : minimum, Max : maximum

Table 3. Comparison of nitrate contamination according to three sample groups using various threshold values (mg/L as NO₃-N) in May, 2011

Sample groups	Proportions (%)				med ¹	n ²
	NO ₃ -N < 1	1 ≤ NO ₃ -N < 3	3 ≤ NO ₃ -N < 10	NO ₃ -N ≥ 10		
Spring	20	60	10	0	2	10
Surficial aquifer well	0	5	46	49	9.3	39
Bedrock well	4	14	37	45	8.5	71
Total	4	15	38	43	7.5	120

Sample groups	Proportions (%)			med ¹	n ²
	NO ₃ -N < 2	2 ≤ NO ₃ -N < 16	NO ₃ -N ≥ 16		
Spring	60	40	0	2	10
Surficial aquifer well	3	77	20	9.3	39
Bedrock well	8	62	30	8.5	71
Total	11	65	24	7.5	120

¹Median concentration

²Number of samples

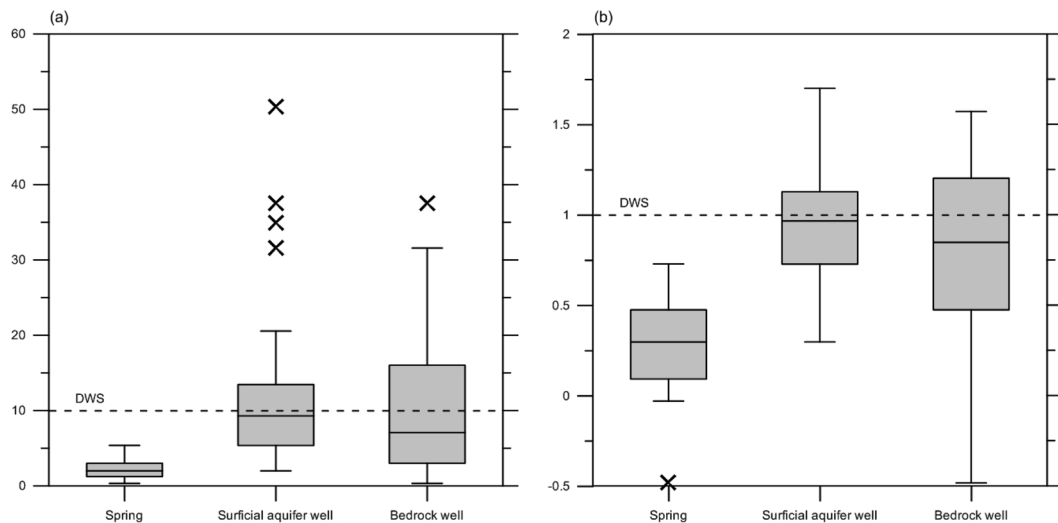


Fig. 4. Box plot of nitrate concentration by the sample groups in groundwater (May, 2011). (a) Linear scale, (b) Log scale.

Hallberg and Keeney(1993)과 Cho et al.(2000)에 의해 배경치로 제시된 1 mg/L, Medison and Brunett(1985)이 제시한 인위적인 오염물질의 유입가능성을 지시하는 수준인 3 mg/L와 국내 먹는물 수질 기준인 10 mg/L의 세 수치를 이용하여 구분하였다. 각 시료군별 질산성 질소의 오염정도를 살펴보면 배경치 이하의 관정은 용천수는 20%, 천부관정은 0%, 암반관정은 4%로 낮은 수치로 나타났다. 인위적 오염물질의 유입가능성이 있는 3 mg/L를 초과하는 관정은 전체의 80%로 매우 높은 수준으로 나타났으며, 특히 천부지하수의 경우는 95%의 관정에서 3 mg/L를 초과해 대부분의 관정에서 인위적인 오염이 진행되고 있음을 보여주고 있다. 암반지하수는 질산성 질소의 농도가

45%의 관정에서 수질기준을 초과하는 높은 수치를 보이는데, 이는 국지적으로 빠른 유동 경로를 통해 대수층 심부까지 질산성 질소가 침투했거나 천부대수층의 오염된 지하수가 관정 내에서 심부지하수와 혼합되었을 가능성을 시사한다(Koh, 2008). 또한 전체의 43%의 관정이 국내 먹는물 수질기준인 10 mg/L를 초과하는 것을 보여 연구 지역의 질산성 질소 오염정도가 심각한 수준에 있는 것으로 나타났다.

용천수, 천부관정, 암반관정 각 시료군 별 질산성 질소 농도와 log 질산성 질소 농도의 분포 특징을 파악하기 위해 Box plot에 나타내었다(Fig. 4). 용천수의 경우 log 질산성 질소 농도에서 이상치가 나타나긴 하나 비슷한 분

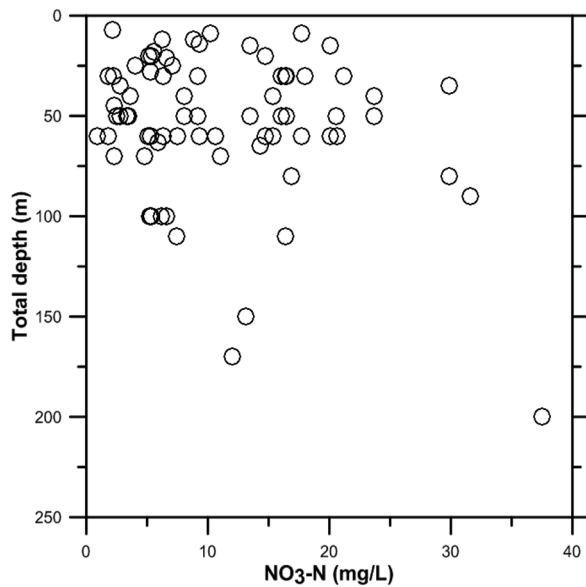


Fig. 5. Relationships between $\text{NO}_3\text{-N}$ and total depth (May, 2011).

포양상을 나타내고 있다. 천부관정은 질산성 질소 농도에서 높은 농도 쪽에 다수의 이상치가 나타나며 log 질산성 질소 농도에서는 정규분포에 가깝게 분포하는 특징을 보이고 있다. 암반관정의 경우 질산성 질소 농도에서는 천부관정과 비슷하게 높은 농도 쪽에 이상치가 나타나며 log 질산성 질소 농도에서는 용천수와 천부관정과 다르게 낮은 농도 쪽으로 꼬리가 길게 나타나고 있다.

지표기원 오염물질인 질산성 질소의 심도와의 연관성을 파악하기 위해 심도별 질산성 질소 농도를 도시하였다 (Fig. 5). 일반적으로 심도가 증가할수록 질산성 질소 농도는 감소하는 경향을 보인다고 알려져 있다 (Kundu et al., 2007). 하지만 연구지역의 경우 심도 증가에 따른 질산성 질소 농도의 감소 경향은 거의 보이지 않으며, 심도 별로 뚜렷한 특징 없이 다양한 농도 분산을 보이고 있다. 이는 연구지역의 질산성 질소 오염물질의 유입이 활발한 것을 지시하며, 일부 대수층에서는 깊은 심도로 질산성 질소 오염이 확산된 것으로 보인다. 또한 이러한 심도 증가에 따른 질산성 질소 농도의 감소 불일치에 대한 원인으로서는 지표에 노출된 관정상부의 부실한 그라우팅 시공과 소홀한 관정 관리에 따라 오염물질이 관정 입구를 통해 유입되었을 가능성이 있으며, 관정의 총 심도와 스크린 구간의 위치가 일치하지 않았을 가능성이 있다.

Jung et al.(2011)은 제주도 용천수 시료에 대해 질산성 질소 농도와 자연로그(ln) 질산성 질소의 정규성을 검증한 결과 자연로그 질산성 질소 농도에서 정규분포에 가깝

게 분포한다고 보고하였다. 연구지역의 용천수를 제외한 천부, 암반관정 시료에 대해 Shapiro-Wilk normality test로 정규성을 분석한 결과 유의수준 0.05 기준으로 질산성 질소 농도는 $p < 0.001$, log 질산성 질소 농도는 $p = 0.020$ 으로 나타났다. 이때 유의수준을 만족할 경우 정규분포를 따르지 않는 것으로서, 두 가지 경우 모두 정규분포로 보기 어렵지만, log 질산성 질소 농도가 상대적으로 정규분포에 근접한 수치로 나타났다. 용천수의 정규성 검증을 실시한 결과 질산성 질소 농도와 log 질산성 질소 농도 모두 $p = 0.487$ 로 나타나 정규분포를 따르는 것으로 나타났다.

이와 같이 천부, 암반관정에서 정규분포하지 않는 것을 고려하여 시료군별 질산성 질소 농도 차이의 통계적 유의성을 판단하기 위해 비모수적 검정 방법인 Mann-whitney U test를 유의수준 0.05로 적용하였다. 분석 결과 용천수와 천부관정, 용천수와 암반관정은 $p < 0.001$ 로 나타나, 두 집단들 간에 농도분포는 차이가 있는 것으로 나타났다. 이와 다르게 천부관정과 암반관정 간에는 $p = 0.655$ 로 유의수준보다 크게 나타나므로 두 집단은 비슷한 분포를 갖는다고 할 수 있으며 집단 사이의 비율은 1.313으로 나타났다. 이것은 심도가 깊은 암반대수층이 천부지하수와 비슷한 양상으로 오염이 진행되었다는 것을 반증한다. 결론적으로 연구지역의 시료군 별 질산성 질소 오염 특성은 용천수의 경우 대부분이 오염이 되지 않은 낮은 수준의 질산성 질소 오염정도를 보이며, 천부관정과 암반관정은 비슷한 수준의 질산성 질소 오염이 진행되고 있다고 할 수 있다.

전체 관정에 대해 누적확률분포를 분석해 보면, 질산성 질소 농도는 전체 농도 구간에 대해 특정구간으로 치우치는 경향을 보이나 log 질산성 질소 농도에서는 특정 농도 경계점을 기준으로 정규분포를 이루는 3개의 하위 분포 그룹이 존재하는 것을 볼 수 있다(Fig. 6). 이것은 연구지역 전체 관정의 질산성 질소 농도에 대해 동일한 모집단이 아닌 세 개의 서로 다른 모집단에서 추출된 것임을 지시한다. 3개의 집단의 경계를 이루는 지점의 질산성 질소 농도는 2 mg/L와 16 mg/L로 나타나며, 각 시료군 별 구간비율을 Table 3에 나타내었다. 가장 눈에 띄는 점은 천부, 암반관정이 $2 \leq \text{NO}_3\text{-N} < 16$ 구간에서 각각 77%, 62%를 차지하고 전체적으로도 65%의 높은 수치를 보이고 있는데, 이는 연구지역의 질산성 질소 오염이 16 mg/L 이하 수준에서 활발하게 일어나고 있음을 지시한다. 앞선 연구에서 제시된 배경치 1 mg/L와 인위적 오염수준인 3 mg/L 간의 구간은 그 구간이 갖는 의미가 다소 모호했지만, 오염과 비 오염의 기준점을 본 연구에서 나타난 2

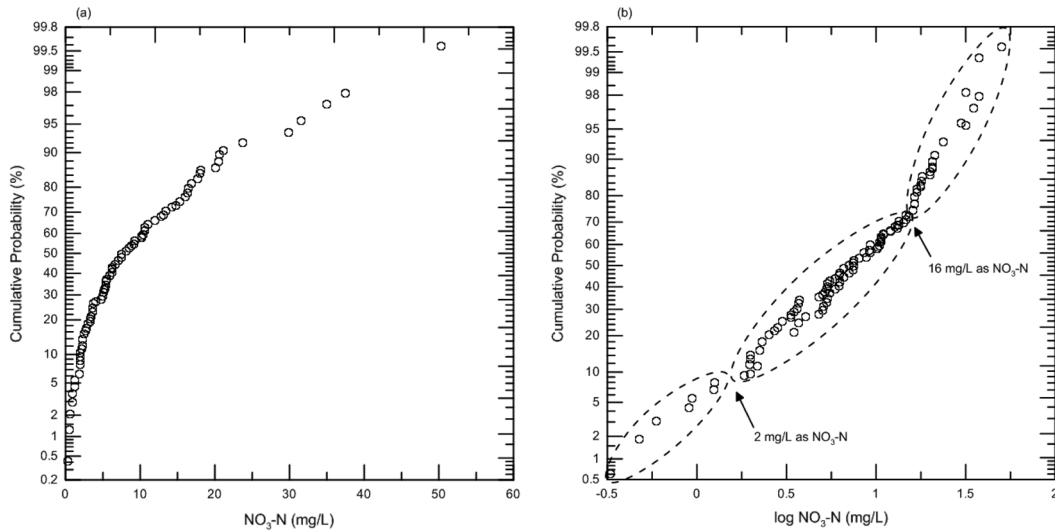


Fig. 6. Cumulative Probability of (a) NO₃-N and (b) log NO₃-N concentrations in all samples (May, 2011).

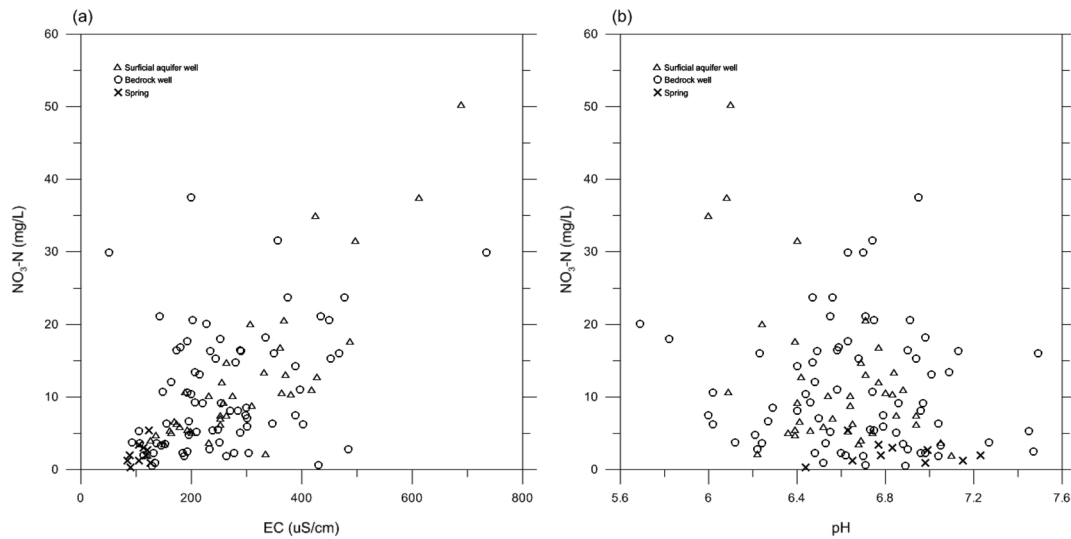


Fig. 7. Relationships between NO₃-N and (a) EC and (b) pH (May, 2011).

mg/L로 한다면 오염과 비 오염 사이의 기준이 좀 더 명확해 질 수 있다. 가령 2mg/L 미만일 경우 비 오염, 2mg/L 이상일 경우 인위적인 오염이 진행되고 있는 것으로 판단할 수 있다. 하지만 이 수치는 일부 지역만을 고려한 수치이므로 대표성을 갖는 기준이 되기 위해서는 추가적으로 다양한 지역에서 많은 연구를 통해 보완되어야 할 것이다.

4.2. 질산성 질소와 주요 수질 인자 비교

EC는 지하수내 용존 되어 있는 이온들의 양을 개략적으로 대변하는 지표로서, 질산성 질소 오염과 관계를 분석하기 위해 시료군 별로 X-Y plot에 나타내었다(Fig. 7a).

용천수는 상대적으로 낮은 질산성 질소 농도와 낮은 EC를 보여주고 있다. 천부관정은 크지 않은 분산 정도에서 대체로 EC가 증가하면서 질산성 질소도 같이 증가하는 경향을 보이고 있다. 반면 암반관정은 높은 EC에서 천부관정에 비해 상대적으로 낮은 질산성 질소 농도를 보이는데 이는 암석으로부터 유래하는 HCO₃ 농도가 천부관정보다 많이 용존된 대수층에 질산성 질소가 적게 유입된 것으로 보인다. pH는 일반적으로 6 < pH < 9의 범위로 나타나는 것으로 알려져 있으며(Kim et al., 2009), Appelo and Postma(1994)에 의하면 경작에 사용되는 질소 화학비료 혹은 가축분뇨로부터 질산화작용에 의해 pH가 낮아진다고 제시하였다. 연구지역의 경우 대부분 일반적인 pH

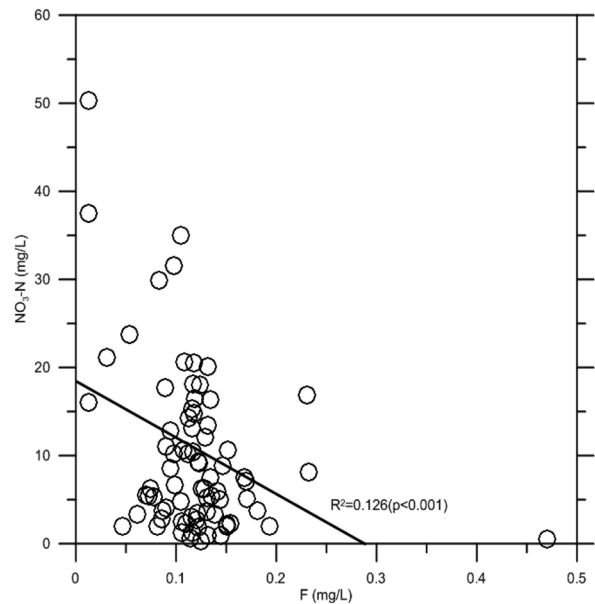
Table 4. Results of linear regression analysis between Cl and NO₃-N in study area with other areas

Site	Slope	R ²	P-value	Ref.
This study	1.377	0.459	< 0.001	
(a)	1.229	0.456	0.023	Lee et al. (2008)
(b)	0.753	0.644	< 0.001	Kim and Woo (2003)
(c)	2.950	0.836	< 0.001	Koh et al. (2007)

범위를 보이고 있으나(Fig. 7b), 일부 관정에서 pH 6 이하로 나타나는데 Koh et al.(2009)에 따르면, 이는 질소 비료로부터 발생하는 산도가 지하수내에서 완충되지 않은 것으로 사료된다.

Cl은 농촌 지역에서 화학비료에 의해 지하수에서 질산성 질소와 수반되어 나타나는 주요 음이온으로, 두 이온 간에는 대체로 비례관계가 나타나지만 오염원의 종류, 사용하는 비료의 조성, 탈질의 유무에 따라 영향을 받는다(Böhlke, 2002; Koh et al., 2007). 이러한 특성의 지역적인 비교를 위해 연구지역과 이전의 국내 연구 중 (a)일반 농촌지역(Lee et al., 2008), (b)축사분포지역(Kim and Woo, 2003), (c)제주도 전역(Koh et al., 2007) 지하수의 Cl과 질산성 질소의 관계를 분석하기 위해 선형 회귀분석을 이용해 slope, R², P-value를 나타내었다(Table 4). 연구지역은 기울기는 1.377, 상관계수(R²)는 0.459, 유의수준은 < 0.001로 나타나며 이는 Cl이 질산성 질소 농도에 어느 정도 영향을 주고 있음을 보여준다. 일반 농촌지역인 (a)의 경우 기울기와 상관계수(R²)는 각각 1.229로, 0.456으로 본 연구지역과 비슷한 결과로 나타나는데 이러한 결과는 농촌지역 지하수의 Cl과 질산성 질소의 관계가 어느 정도 상관성이 있음을 시사한다. (b)는 일반 농촌지역 보다 조금 높은 상관계수 0.644를 보이지만 기울기는 0.753으로 나타나 일반 농촌지역보다 Cl이 질산성 질소에 주는 영향이 상대적으로 작은 것으로 나타났다. (c)는 가장 높은 상관계수(0.836)을 보이며 가장 큰 기울기(2.950)를 보이는데 이는 제주도 지역의 지하수에서 Cl이 질산성 질소에 큰 영향을 주고 있음을 지시한다.

F는 자연적인 지하수 수준에서 일반적으로 1 mg/L 미만의 농도로 존재하는 것으로 알려져 있으며(Hem, 1985), 대부분 이온교환작용에 의해 점토광물인 gibbsite, kaolinite, and halloysite 등에 흡착된다(Flühler et al., 1982). 지하수 내에서 질산성 질소와 F는 반비례 관계를 보이는 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2005). 연구지역의 경우 상관계수가 0.126으로 낮게 나타나지만 높은 F 농도를 보이는 관정과 높은 질산성 질소 농도를 보이는 일부 관정에서 반비례 관계를 보이고 있다(Fig. 8).

**Fig. 8.** Relationship between NO₃-N and F (May, 2011).

4.3. 질산성 질소와 수질인자와의 상관성 분석

연구지역 내 지하수의 수질특성을 결정하는 pH, DO, TOC와 주요 음이온, 양이온에 대해 질산성 질소와의 상관성 분석을 위해 각 인자에 로그를 취해, 유의수준 0.05 기준으로 Shapiro-Wilk normality test를 수행하였다. 단, pH에 대해서는 이미 로그변환 값이므로 원값을 그대로 사용하였다(Table 5). 정규성 검증 분석 결과 전체 관정에 대해서는 DO, Ca, K, SO₄, F, SiO₂, B가 유의수준을 만족시키지 못한 것으로 나타났다. 각 시료군 별로 보면, 용천수에서는 모든 인자에서 유의수준을 만족하는 결과를 얻었으나 천부관정과 암반관정에서는 일부 인자에서 유의수준을 만족하지 못하기 때문에 전체 관정 간 비교를 위해 상관분석은 비모수적 방법인 Spearman's rank-order Correlation (Rho)를 수행하였다(Table 6).

용천수는 거의 대부분의 관계에서 유의수준을 만족하지 못하는 것으로 나타났다. 광물로부터 기인하는 HCO₃, SiO₂와 EC, 주요 양이온간에 높은 상관성을 보이는 반면 질산성 질소와 각 인자들 간에는 상관성이 없는데 이는

Table 5. Results of Shapiro-Wilk normality test for log-transformed concentrations

Sample groups	pH	DO	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	F	SiO ₂	Sr
Spring	0.94	0.21	0.06	0.53	0.12	0.56	0.88	0.69	0.84	0.11	0.33	0.31
Surficial aquifer well	0.47	0.00	0.72	0.43	0.41	0.01	0.89	0.71	0.02	0.00	0.00	0.94
Bedrock well	0.49	0.00	0.17	0.21	0.50	0.00	0.12	0.17	0.00	0.00	0.60	0.31
Total well	0.58	0.00	0.01	0.07	0.23	0.00	0.36	0.07	0.00	0.00	0.00	0.14

Table 6. Results of Spearman's rank-order correlation coefficients between hydrochemical parameters in May, 2011

Sample groups	Parameter	pH	EC	DO	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	F	SiO ₂	Sr	NO ₃ -N
Spring	pH	1													
	EC		1												
	DO			1											
	Ca		0.88		1										
	Mg				0.68	1									
	Na		0.70				1								
	K							1							
	HCO ₃		0.72		0.83	0.79			1						
	Cl					-0.73				1					
	SO ₄										1				
	F											1			
	SiO ₂												1		
	Sr		0.83		0.73				0.87						1
	NO ₃ -N														
Surficial aquifer well	pH	1													
	EC		1												
	DO			1											
	Ca		0.83		1										
	Mg		0.90		0.91	1									
	Na	-0.38	0.68		0.49	0.52	1								
	K		0.38		0.43	0.46		1							
	HCO ₃	0.55	0.30	-0.39	0.54	0.46			1						
	Cl		0.77		0.77	0.73	0.74	0.35		1					
	SO ₄		0.42		0.50	0.49				0.33	1				
	F											1			
	SiO ₂						0.35	-0.33					1		
	Sr		0.73		0.72	0.70	0.60			0.57					1
	NO ₃ -N		0.81		0.61	0.68	0.66			0.66					0.70
Bedrock well	pH	1													
	EC		1												
	DO			1											
	Ca		0.45		1										
	Mg		0.45		0.94	1									
	Na		0.37		0.56	0.60	1								
	K		0.26		0.51	0.52	0.46	1							
	HCO ₃		0.44		0.65	0.63			1						
	Cl		0.41		0.76	0.79	0.86	0.54	0.29	1					
	SO ₄		0.37		0.60	0.58	0.54	0.42	0.34	0.57	1				
	F		-0.24		-0.51	-0.49	-0.42	-0.30	-0.27	-0.49	-0.46	1			
	SiO ₂		0.42										1		
	Sr		0.84		0.38	0.36	0.33		0.42	0.37	0.42	-0.26	0.30		1
	NO ₃ -N		-0.21												-0.25

* Correlations are significant at the 0.05 level (2-tailed) and those higher than 0.6 were shown as bold fonts.

용천수 시료군의 주요 이온들은 지표오염원에 의한 유입 보다는 물-암석 반응에 의한 자연적인 공급이 더 크게 작용함을 지시한다.

천부관정의 경우 EC와 주요 이온 간의 상관성이 좋은 것으로 나타나며, 지하수내 양이온중 가장 많은 함량을 차지하는 Ca와 Mg의 상관계수가 0.91로 가장 높은 수치를 보인다. 지하수내의 높은 농도를 갖는 Ca, Mg, Na는

montmorillonite, illite, chlorite 등의 점토광물로부터 기인한다고 알려져 있다(Garrels, 1976; Kumar, 2008). 이것은 Ca, Mg, Na가 점토광물로부터 자연적으로 공급되는 것을 지시하지만 본 연구에서는 광물로부터 기인하는 HCO₃과는 낮은 상관관계를 보이는 반면 지표오염물질로부터 공급되는 것으로 알려진 Cl, 질산성 질소와 높은 상관관계를 보였다. 따라서 이러한 결과는 천부관정에서 나

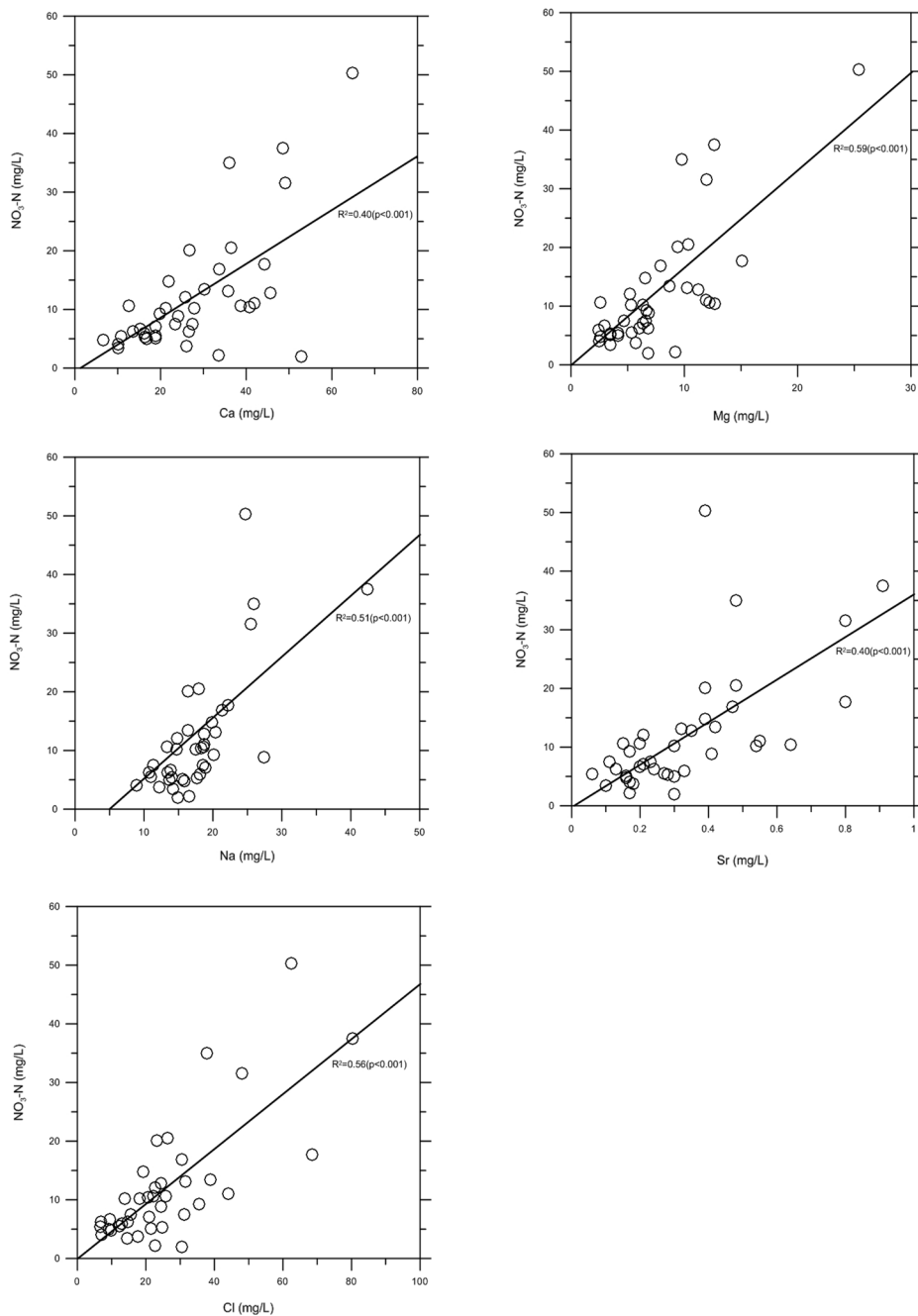


Fig. 9. Relationships between NO₃-N and Cl and major cations in surficial aquifer well. P-value were shown as parentheses.

타나는 Ca, Mg, Na는 Cl, 질산성 질소와 함께 지표로부터 유입된 것임을 지시한다. 일반적으로 Sr은 암석, 토양, 물, 공기 등에 미량으로 존재하는데 고체폐기물이나 인산염 비료 등에 의해 인위적으로 유입되는 것으로 알려져 있으며(Choo et al., 2009; US Dept. Health and Human Services, 2004), 물의 경도를 증가시키는 알칼리 금속 원소로서 Ca, Mg와 함께 수반된다(Drever, 1988). 지하수 내에서는 천청석(celestine)의 용해에 의해 Sr⁺ 혹은 SrSO₄의 형태로 함유된다(Choo et al., 2009). Sr과 함께 수반되는 이온들과의 상관성을 보면, Ca, Mg와는 높은 상관성을 보이거나 SO₄와의 상관성은 낮게 나타났다. 반면 인위적 오염을 지시하는 Cl, 질산성 질소와 상관성이 높게 나타나는데, 이는 Sr이 자연적인 물-암석반응에 의해 공급되는 것 보다 지표로부터 유입이 더 강하게 일어나고 있음을 지시한다.

천부관정에서 질산성 질소와 상관성이 높은 것으로 나타난 Cl, Ca, Mg, Na, Sr에 대해 독립변수로, 질산성 질소를 종속변수로 주어 선형회귀분석을 실시한 결과에서도 질산성 질소와 이 이온들 간의 관계는 $p < 0.001$ 에서 모두 유의미한 것으로 나타났다(Fig. 9). Cl은 전체관정을 대상으로 한 Table 4에 비해 상관계수가 0.56으로 소폭 증가하는 수치로 나타났다. 주요 양이온인 Ca, Mg, Na의 상관계수는 각각 0.40, 0.59, 0.51로 나타나며, Sr의 상관계수는 0.40으로 나타나는 등 뚜렷하지는 않으나 양의 상관성을 갖는 분산을 보였다.

암반관정은 DO를 제외한 모든 인자와 EC간에 유의한 상관성을 보이거나, 그 상관정도는 약한 것으로 나타났다. 주요 양이온인 Ca와 Mg, Mg와 Na간에서 높은 상관성을 보이며 주요 양이온과 주요 음이온간의 관계에서 높은 상관성을 보인다. 주요 양이온인 Ca, Mg와 Na, K가 서로 양의 상관관계를 가질 경우 대수층에서 풍화에 따른 이온교환의 결과로 볼 수 있다(Drever, 1997; Srivastava and Ramanathan, 2008; Oinam et al., 2012). 질산성 질소와 각 인자들 간의 관계에서는 유의확률이 모두 유의수준 이하의 값을 보여 통계적으로 유의성이 없는 것으로 나타났다. 이것은 천부관정에서 질산성 질소와 여러 수질 인자들이 높은 상관성을 가지는 것과 대조적인데, 이는 암반관정에서 질산성 질소 오염이 지하수의 수리지구화학적 특성에 미치는 영향은 상대적으로 작기 때문으로 보인다.

4.4. 시기별 수질 변동 특성

시기에 따른 지하수 수질의 변화를 평가하기 위해 갈수기에 해당하는 2011년 5월과 풍수기에 해당하는 2011년

10월에 야외조사 및 실내분석을 실시하였다. 갈수기 자료와 비교를 위해 풍수기의 질산성 질소 농도를 Table 3와 같이 오염단계 기준에 따라 시료군 별로 분석하였다. 단, 10월 조사 시 일부 측정이 불가능한 5개 관정에 대해서는 분석을 제외하였다. 각 구간별로 보면 NO₃-N < 1은 4%에서 9%로 증가하였고 1 ≤ NO₃-N < 3은 동일한 비율을 보였다. 인위적인 오염의 지표인 3 ≤ NO₃-N < 10은 38%에서 42%로 증가하였고, NO₃-N ≥ 10 범위에서는 43%에서 35%로 감소한 수치를 보였다. 중앙값을 비교해보면 모든 시료군이 갈수기자료에 비해 소폭 감소한 값을 보이며, 먹는물 수질기준을 만족하는 수준을 보였다. 특히, 오염정도가 가장 큰 천부관정의 경우 갈수기의 먹는물 수질기준을 초과하는 관정은 49%였으나 풍수기에는 42%로 감소하였으며, 상대적으로 낮은 수준의 오염구간인 3 ≤ NO₃-N < 10은 46%에서 50%로 증가하는 경향을 보였다. 결과적으로 전체적으로 중앙값이 낮아지고, 또한 가장 오염정도가 심한 천부관정에서 높은 농도를 보이는 관정들의 농도가 낮아지는 것을 보아 갈수기에서 풍수기로 가면서 모든 관정이 뚜렷한 농도감소를 보이진 않으나, 전체적인 오염수준은 낮아진 것으로 보인다. 이러한 결과는 우리나라의 경작형태가 추수기인 10월에 비해 농사를 시작하는 4-5월에 집중적으로 시비를 하기 때문에 상대적으로 갈수기에 조금 더 높은 농도를 보이고 풍수기의 강우가 침투되어 질산성 질소 농도가 희석되기 때문으로 보인다. 이것은 DO가 5월 조사에서 10월 조사로 가면서 증가하는 경향을 보이는 것과 일치한다.

질산성 질소와 관련된 주요 인자들의 각 시료군 별 시기적 경향성을 평가하기 위해 Box plot으로 도시하였다(Fig. 10). 용천수는 모든 수질인자에 대해 눈에 띄는 시기적 경향성을 보이지 않는다. 질산성 질소의 경우 천부관정에서는 이상치를 보이는 높은 농도의 분포와 중앙값이 낮아지는 양상을 보이며, 암반관정에서는 시기적 변화에 따라 다수의 이상치를 보이거나 전체적으로 농도분포가 감소하는 경향을 보이고 있다. 질산성 질소와 상관성이 높은 Cl은 일부 높은 농도 쪽으로 증가하는 분포를 보이긴 하나, 천부관정과 암반관정의 중앙값은 모두 질산성 질소와 마찬가지로 갈수기에서 풍수기로 변함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Cl이 질산성 질소와 함께 수반되어 나타난다는 결과를 잘 뒷받침 해준다. Sr의 경우 질산성 질소는 시기적 변화에 따라 감소하는 경향을 보이는데 반해 천부관정과 암반관정 모두 시기적 변화에 따라 농도분포가 높은 농도 쪽으로 증가하는 경향성을 보인다. 시기적 변화에 따라 질산성 질소는 감소하는 반면

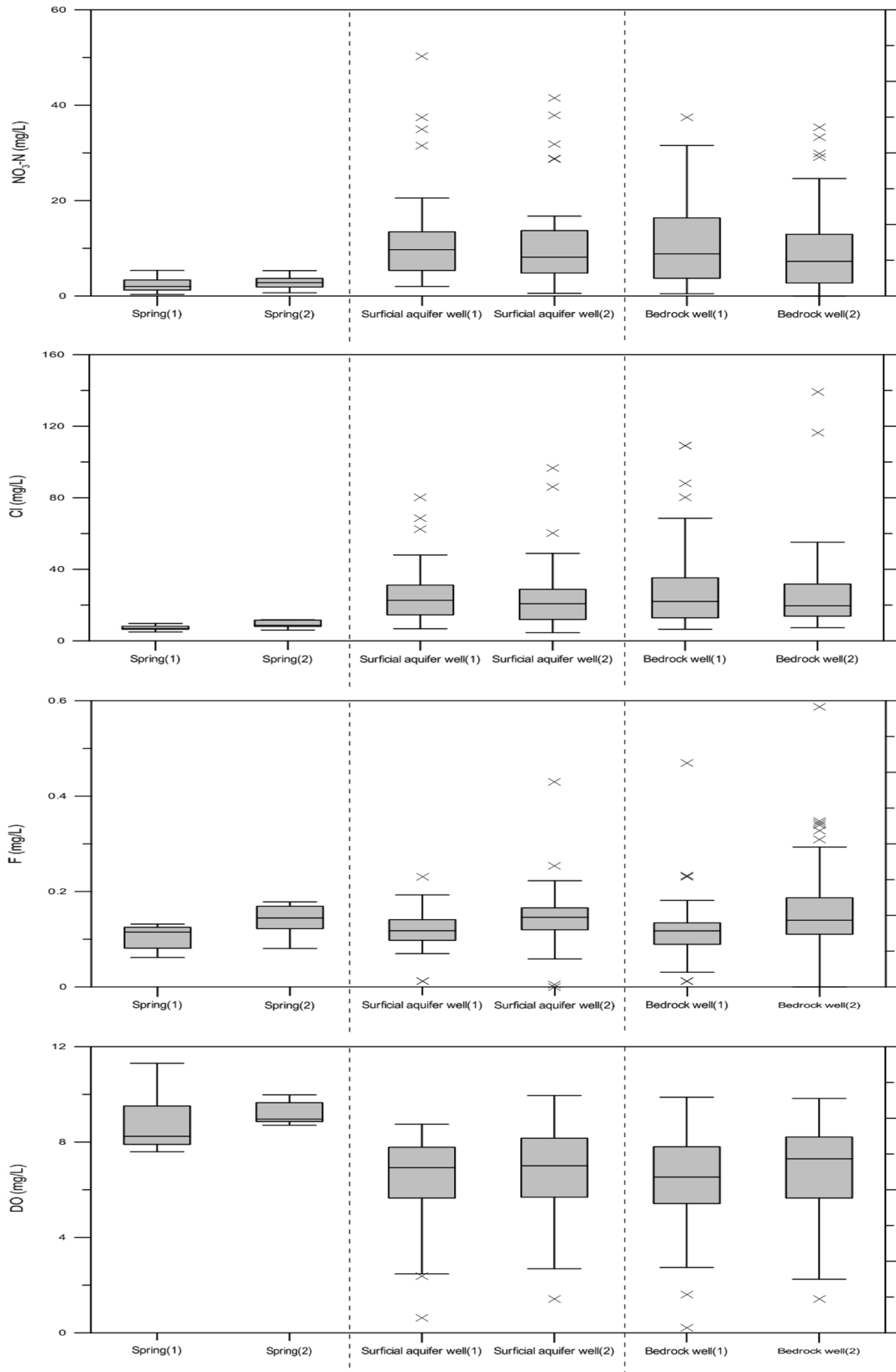


Fig. 10. Variations of NO₃-N, Cl, F, and DO concentrations with sampling periods. (1) : May, 2011, (2) : October, 2011.

Table 7. Results of Spearman's rank-order correlation coefficients between hydrochemical parameters in October, 2011

Sample groups	Parameter	pH	EC	DO	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	F	SiO ₂	Sr	NO ₃ -N
Spring	pH	1													
	EC		1												
	DO			1											
	Ca		0.94		1										
	Mg		0.97		0.90	1									
	Na						1								
	K					0.72		1							
	HCO ₃		0.97		0.88	0.93			1						
	Cl									1					
	SO ₄										1				
	F					0.70		0.72				1			
	SiO ₂						0.83		0.67				1		
	Sr		0.91			0.84	0.88		0.90						1
	NO ₃ -N									-0.72					
Surficial aquifer well	pH	1													
	EC		1												
	DO		-0.19	1											
	Ca		0.96		1										
	Mg		0.94		0.91	1									
	Na		0.58				1								
	K		0.45			0.50		1							
	HCO ₃				0.45				1						
	Cl		0.82		0.74	0.72	0.74			1					
	SO ₄		0.50		0.51	0.49					1				
	F								0.45			1			
	SiO ₂												1		
	Sr		0.78		0.74	0.69	0.51			0.55					1
	NO ₃ -N		0.75		0.64	0.69	0.62			0.66					0.74
Bedrock well	pH	1													
	EC		1												
	DO			1											
	Ca		0.93		1										
	Mg		0.85		0.88	1									
	Na	-0.34	0.74		0.59	0.50	1								
	K		0.51		0.39	0.48	0.43	1							
	HCO ₃	0.35	0.48	-0.39	0.64	0.64			1						
	Cl		0.87	-0.25	0.77	0.74	0.82	0.43	0.38	1					
	SO ₄		0.65		0.68	0.70	0.35	0.33	0.50	0.49	1				
	F	0.29										1			
	SiO ₂		0.38		0.39	0.27	0.54			0.41			1		
	Sr		0.83		0.85	0.80	0.60	0.30	0.50	0.71	0.75		0.39		1
	NO ₃ -N		0.61	0.35	0.54	0.46	0.55	0.39		0.44	0.29		0.42	0.57	

* Correlations are significant at the 0.05 level (2-tailed) and those higher than 0.6 were shown as bold fonts.

에 F는 오히려 증가하는 경향을 보이는데 이에 대한 연구는 주기적인 조사를 통해 평가할 필요가 있다.

풍수기의 수질항목에 대해 비모수 상관분석을 실시하여 갈수기 자료와 비교한 결과, 갈수기에 비해 많은 항목에

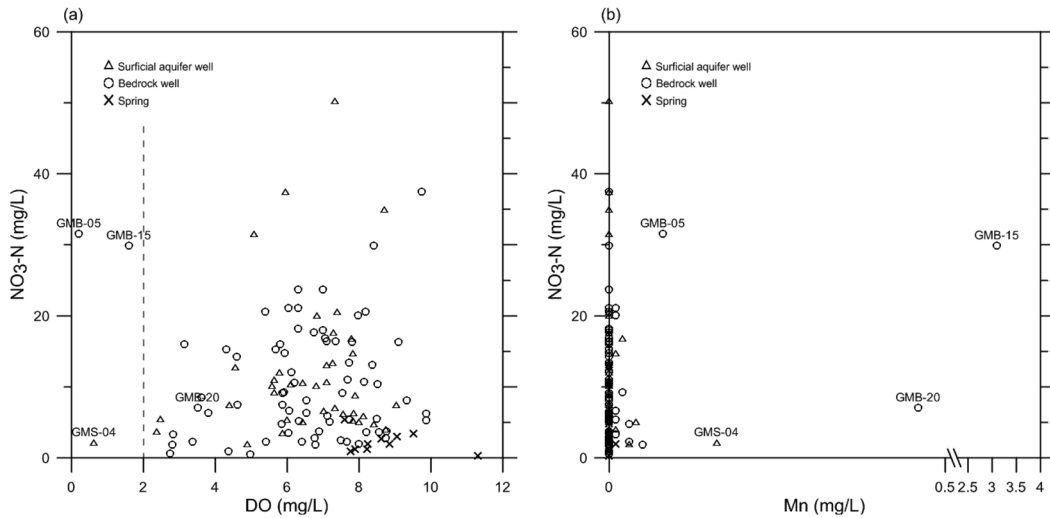


Fig. 11. Relationships between NO₃-N and (a) DO and (b) Mn (May, 2011).

서 유의확률($p > 0.05$)을 만족하는 결과가 나타났다(Table 7). 용천수는 양이온과 양이온, 양이온과 음이온 간에 높은 상관성을 보이며, 갈수기와 마찬가지로 광물기원 물질인 HCO₃와 SiO₂ 간의 상관성이 좋은 것으로 나타났다. 천부관정에서는 질산성 질소와 Cl 간에 양의 상관성을 보이는데 반해 용천수는 음의 상관성을 보이는데 이는 용천수의 질산성 질소의 오염 수준 낮기 때문인 것으로 보인다. 천부관정은 각 수질인자들 간의 상관성이 갈수기와 비슷한 것으로 나타났다. 암반관정은 질산성 질소와 각 수질인자들의 경우 강한 상관성은 보이지 않지만 갈수기에 비해 유의미한 상관성을 보이는데, 이는 풍수기시 강우가 침투하면서 천부지하수의 질산성 질소를 포함한 수질인자들이 암반지하수로 확산된 것으로 사료된다.

4.5. 탈질 가능성 평가

질산화작용(Nitrification)과 탈질작용(Denitrification)은 토양 내에서 동시에 발생하는 것으로 알려져 있으며, 탈질은 주로 환원환경에서, 질산화과정은 주로 산화환경에서 발생하는 것으로 알려져 있다(Reddy, 1982). 탈질과정은 주로 용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon)와 질산성 질소가 함께 수반되어 나타나고 용존 산소가 낮은 환경을 갖는 지역에서 일어나지만, 용존 유기탄소가 낮은 수준인 환경에서 Mn²⁺, Fe²⁺, 황화물(sulphide), CH₄ 등의 전자공여체(Electron donor)가 존재하는 경우에도 발생할 수 있다(Korom, 1992; Clark and Fritz, 1997; Böhlke, 2002).

질산성 질소는 환원환경의 지하수 내에서 탈질 작용에

의해 제거 될 수 있으며, 연구지역의 산화-환원 환경 특성은 산화-환원 민감 화학종(redox-sensitive species)나 유기물 함량 등을 이용하여 평가할 수 있다(Koh, 2008). Rivett et al.(2008)에 의하면 일반적으로 지하수 환경이 DO < 1 mg/L 또는 < 2 mg/L, pH 5.5-8, 온도 2-50°C의 범위를 만족할 때 탈질이 일어날 수 있는 조건의 환경으로 평가되고 있다. 연구지역의 경우 pH와 온도는 모든 관정에서 만족하기 때문에 DO 수준만으로 평가하였으며 본 연구에서 DO수준은 < 2 mg/L 미만의 기준으로 설정하였다. DO가 2 mg/L 미만인 관정은 GMB-05, GMB-15, GMS-04로 나타나며(Fig. 11a), 이들의 DO 농도는 각각 0.2 mg/L, 1.6 mg/L, 0.6 mg/L로 나타났다.

환원환경을 평가하는데 있어 지하수내 Fe(III) Mn(IV) 등의 이온들은 전자수용체로서 유기물과 환원반응하여 용해도가 높은 Fe²⁺, Mn²⁺로 변하기 때문에(Christensen, 2000), 이들의 함량이 높으면 환원환경에 있다고 평가할 수 있다. Fe²⁺의 농도는 모두 검출한계 이하의 농도를 보이지만 GMB-15의 경우 Mn²⁺의 농도가 3.1 mg/L를 보이는데 일반적으로 지하수내에서 미량으로 존재하는 Mn²⁺의 특성을 감안하면 상당량이 용해되어 있다(Fig. 11b). GMB-20 역시 0.46 mg/L 정도가 검출되었다. 따라서 GMB-15와 GMB-20은 질산성 질소의 농도가 높기 때문에 실제로 탈질이 일어나는지 평가하기는 어렵지만 높은 Mn²⁺의 함량을 보이므로 해당 관정은 탈질이 가능한 환원 환경에 있음을 지시한다고 볼 수 있다(Koh et al., 2010). 또한 GMS-04의 경우 낮은 DO와, 낮은 농도이지만 Mn²⁺이 검출되는 것을 보아 환원환경에 있는 것으로

보이며 질산성 질소 농도가 낮은 것으로 보아 해당 관정은 탈질이 일어나는 것으로 판단된다. 따라서 연구지역내 지하수의 탈질이 가능한 환원환경을 지시하는 관정은 4개소로 나타나며 연구지역 대수층의 이러한 산화-환원 환경 특성을 고려할 때, 전체적으로 지표로부터 유입되는 질산성 질소는 대수층 내에서 탈질에 의해 자연적으로 저감되기 어려운 환경임을 시사한다.

5. 결 론

1) 연구지역 내 암반관정과 천부관정의 질산성 질소 오염현황을 보면 10 mg/L를 초과하는 관정이 각각 45%, 42%로 높은 수준이다. 누적화물분포를 분석한 결과 log 질산성 질소 농도에서 특정 농도 경계점(2 mg/L, 16 mg/L)을 기준으로 3개의 시료군이 구분되었다. 질산성 질소 농도가 2 mg/L를 초과하는 천부관정과 암반관정의 비율은 각각 97%, 92%이며 두 그룹 간에 질산성 질소 농도 차이가 통계적으로 유의미하지 않아 천부대수층과 암반대수층 모두 인위적인 오염의 영향을 받은 것으로 추정된다.

2) 갈수기의 조사 자료에 대한 질산성 질소와 주요 수질인자간의 상관성 분석 결과 용천수는 물-암석 반응으로부터 기인하는 HCO₃, SiO₂와 주요 양이온간에 높은 상관성을 보이는 반면, 천부관정은 질산성 질소가 Sr, Mg, Cl, Na, Ca와 양의 상관성을 갖는 특징을 보였다. 반면, 암반지하수에서는 질산성 질소가 다른 용존 성분들과 유의미한 상관성을 보이지 않았다. 질산성 질소와 Cl과의 관계는 이전 연구에서 나타난 농촌지역 지하수와 비슷한 수준의 상관성을 보였다.

3) 갈수기에서 풍수기로 시기가 변함에 따라 질산성 질소와 Cl 등 지표 기원 오염물질의 농도는 감소하고 DO는 증가하는 경향을 보였다. 암반 지하수에서 질산성 질소와 주요 양이온 즉, Ca, Na, Mg, K 간의 상관성이 유의미하게 나타났는데, 이러한 현상들은 풍수기의 지하수 함양 증가에 기인한 것으로 추정된다.

4) 산화-환원 민감 화학종을 기준으로 탈질이 가능한 환원 환경에 해당하는 관정은 전체 2.5%인 4개소로 나타났다. 조사 관정의 천부관정과 암반관정의 평균 DO 농도는 각각 6.5 mg/L와 6.4 mg/L로 전체적으로 연구지역의 대수층은 호기성환경에 있는 것으로 보이며, 이는 지표로부터 유입되는 질산성 질소가 대수층 내에서 탈질에 의해 자연적으로 저감되기 어려운 환경임을 시사한다.

사 사

본 연구는 환경부 토양·지하수오염방지기술개발사업의 일환인 ‘지하수 질산성 질소 비점 오염 관리 및 취약성 평가 기법 개발(172-112-012)’ 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

Appelo, C.A.J. and Postma, D., 1994, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A. A. Balkema: Rotterdam.

Benefield L.D., Judikins, J.F., and Weand, B.L., 1982, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice Hall Inc, Englewood Cliff, New Jersey, 449 p.

Böhlke, J.K., 2002, Groundwater recharge and agricultural contamination, *Hydrogeol. J.*, **10**, 153-179.

Cho, J.C. and Kim, S.J., 2000, Heavy contamination of a sub-surface aquifer and a stream by livestock wastewater in a stock farming area, Wonju, Korea, *Environ. Pollut.*, **109**(1) 137-146.

Choo, C.O., Lee, J.K., Lee, C.J., Park, K.H., and Jeong, G.C., 2009, Origin of B, Br and Sr in groundwater from Bukahnmyeon, Yeongcheon, Gyeongbuk province, with emphasis on hydrochemistry, *J. of Eng. Geology*, **19**(2), 235-250.

Christensen, T.H., Poul L. Bjerg, S.A., Banwart, R.J., Heron, G., and Albrechtsen, H.J., 2000, Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, *J. Contam. Hydrol.*, **45**, 165-241.

Clark, I. and Fritz, P., 1997, *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers. Boca Raton, 328.

David, T.L., Thomas, C.V., Nedialka, D.N., and Shawn, P.M., 2012, Effects of human activities on karst groundwater geochemistry in a rural area in the Balkans, *Appl. Geochem.*, **27**, 1920-1931.

Drever, I.J., 1988, *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd ed., Prentice Hall, Engleweed Cliffs.

Drever, I.J., 1997, *The Geochemistry of Natural Waters*, third ed. Prentice Hall, Engleweed Cliffs.

Flühler, H., Polomski, J., and Blaser, P., 1982, Retention and movement of Fluoride in soils, *J. Environ. Qual.*, **11**(3), 461-468.

Garrels, R.M., 1976, A survey of low temperature water mineral relations. In : *Interpretation of environmental isotope and hydrogeochemical data in groundwater hydrology*: vienna, International Atomic Energy Agency, p. 65-84.

Hallberg, G.R. and Keeney, D.R., 1993, Nitrate. In: Alley, W.M.(ed.), *Regional Groundwater Quality*, Van Nostrand Rein-

hold, New York, p. 297-322.

Hem, J.D., 1985, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, USGS Water-Supply, p. 2254.

Helsel, D.R. and Hirsch, R.M., 2002, Hydrologic Analysis and interpretation, Chapter A3 Statistical Methods in Water Resources, Techniques of Water-Resources Investigations of the USGS, 210 p.

Hongseong-gun, 2011, Statistical Yearbook of Hongseong.

Jayalakshmi, D.O., Ramanathan, A.L., and Gurmeet, S., 2012, Geochemical and statistical evaluation of groundwater in Imphal and Thoubal district of Manipur, India, *J. Asian Earth Sci.*, **48**, 136-149.

Jeon, S.R., Park, S.J., Kim, H.S., Jung, S.K., Lee, Y.U., and Chung, J.I., 2011, Hydrogeochemical characteristics and estimation of nitrate contamination sources of groundwater in the Sunchang area, Korea, *J. Geol. Soc. Korea*, **47**(2), 185-197.

Jung, Y.Y., Koh, D.C., Kang, B.R., Ko, K.S., and Yu, Y.J., 2011, Prediction of seasonal nitrate concentration in springs on the southern slope of Jeju Island using multiple linear regression of geographic spatial data, *Econ. Environ. Geol.*, **44**(2), 135-152.

Kim, K.J., Koo, M.H., Moon, S.H., Yun, B.W., and Lee, K.S., 2005, Hydrochemistry of groundwaters in a spa area of Korea: an implication for water quality degradation by intensive pumping, *Hydrol. Process.*, **19**, 493-505.

Kim, E.Y., Koh D.C., Ko, K.S., and Yeo, I.W., 2008, Prediction of nitrate contamination of groundwater in the northern Nonsan area using multiple regression analysis, *J. Soil & Groundwater Env.*, **13**(5), 57-73.

Kim, H.J., Hamm, S.Y., Kim, N.H., Cheong, J.Y., Lee, J.H., and Jang, S., 2009, Characteristics of groundwater contamination caused by seawater intrusion and agricultural activity in Sacheon and Hadong Areas, Republic of Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **42**(6) 575-589.

Kim, Y.T. and Woo, N.C., 2003, Nitrate contamination of shallow groundwater in an agricultural area having Intensive livestock facilities, *J. Soil & Groundwater Env.*, **8**(1), 57-67.

Koh, D.C., 2008, Nitrate contamination of bedrock groundwater in the southern Hongseong area: Assessment for impact of livestock feedlots, *KIGAM Bulletin*, **13**(1), 20-33.

Koh, D.C., Kim, E.Y., Ryu, J.S., and Ko, K.S., 2009, Factors controlling groundwater chemistry in an agricultural area with complex topographic and land-use patterns in mid-western South Korea, *Hydrol. Process.*, **23**, 2915-2928.

Koh, D.C., Ko, K.S., Kim, Y, Lee, S.G., and Chang, H.W., 2007, Effect of agricultural land use on the chemistry of groundwater form basaltic aquifers, Jeju Island, South Korea, *Hydrogeol. J.*, **15**, 727-743.

Koh, D.C., Mayer, B., Lee, K.S., and Ko, K.S., 2010, Land-use controls on sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area revealed by multiple environmental tracers, *J. Contam. Hydrol.*, **118**(1-2), 62-78.

Korea Meteorological Administration, 2011, Annual Climatological report.

Korom, S.F., 1992, Natural denitrification in the saturated zone: a review, *Water Resour. Res.*, **28**, 1657-1668.

Kumar, M., Ramanathan, A.L., Rao, M.S., and Kumar, B., 2006, Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India, *Environ. Geol.*, **50**, 1025-1039.

Kumar, P., 2008, Targeting safe aquifers for drinking water with special reference to arsenic contamination in Bhagalpur (Bihar) and Ghazipur (Uttar Pradesh) India, M.phil. Thesis, Jawaharlal Nehru University, New Delhi.

Kumar, S.S. and Ramanathan, A.L., 2008, Geochemical assessment of groundwater quality in vicinity of Bhalswa landfill, Delhi, India, using graphical and multivariate statistical methods, *Environ. Geol.*, **53**, 1509-1528.

Kundu, M.C., Mandal, B., and Sarkar, D., 2008, Assessment of the potential hazards of nitrate contamination in surface and groundwater in a heavily fertilized and intensively cultivated district of india, *Environ. Monit. Assess.*, **146**, 183-189.

Lee, E.J., Woo, N.C., Lee, B.S., and Kim, Y.B., 2008, Variation in nitrate contamination of shallow groundwater in a farmland in Gyeonggi-do, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **41**(4), 393-403.

Lee, I.G. and Choi, S.H., 2012, Hydro-geochemical nature and nitrates contamination characters of groundwater in the Youngdong, Chungbuk province, *Econ. Environ. Geol.*, **45**(1), 23-30.

Lee, J.H. and Kim, S.S., 1963, Geologic map of Hongseong (1:50,000), Geological Survey of Korea, 33 p.

Medison, R.J. and Brunett, J.O., 1985, Overview of the occurrences of nitrate in groundwater of the united state. U.S. Geological Survey Water Supply Paper, **2275**, p. 93-105.

Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries, 2011, Food, Agriculture, Forestry and Fisheries statistical yearbook.

Ministry of Construction & Transportation and Korea Water Resources Corporation, 2005, Basic Groundwater Survey of Hongseong.

Ministry of Construction & Transportation, Korea Water Resources Corporation and Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2005, Hydrogeologic map of Hongseong area.

Ministry of Environment, 2002, Statistics of Waterworks.

Ministry of Environment, 2010, Statistics of Waterworks.

Na, C.K. and Son, C.I., 2005, Groundwater quality and pollution characteristics at Seomjin River Basin: pollution source and risk assessment, *Econ. Environ. Geol.*, **38**(3), 261-272.

Panno, S.V., Kelly, W.R., Weibel, C.P., Krapac, I.G., and Sargent, S.L., 2003, Water quality and agrichemical loading in two groundwater basins of Illinois' sinkhole plain, Environmental Geology Series 156. Champaign, Illinois: Illinois State Geological Survey.

Panno, S.V., Kelly, W.R., Martinsek, A.T., and Hackley, K.C.,

2006, Estimating Background and Threshold Nitrate Concentrations Using Probability Graphs, *Ground Water*, **44**(5), 697-709.

Reddy, A.G.S., Reddy, D.V., Rao, P.N., and Maruthy, P.K., 2010, Hydrogeochemical characterization of fluoride rich groundwater of Wailpalli watershed, Nalgonda District, Andhra Pradesh, India, *Environ. Monit. Assess.*, **171**, 561-577.

Reddy K.R., 1982, Mineralization of nitrogen in organic soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**(3), 561-566.