

국내 농축산단지 내 지하수 수질특성 및 오염인자 상관관계 분석

윤종현¹ · 박선화¹ · 최효정¹ · 김덕현¹ · 김문수¹ · 윤성택² · 김 영² · 김현구^{1,*}

¹국립환경과학원

²고려대학교

Analysis of Groundwater quality and Contamination factors in Livestock Region, South Korea

JongHyun Yoon¹ · Sunhwa Park¹, HyoJung Choi¹ · Deok Hyun Kim¹ · Moonsu Kim¹
Seong-Taek Yun² · Young Kim² · Hyun-Koo Kim^{1,*}

¹National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

²Department of Earth and Environmental Sciences and the Environmental Geosphere Research Laboratory (EGRL),
Korea University, Seoul 136-701, Korea

ABSTRACT

In this study, the concentrations of some of the important ionic contaminants in groundwaters of national monitoring network in Korea were identified, and their correlation to nitrate concentration was investigated. Approximately 80% of the groundwater samples were found to be as Ca²⁺-(Cl⁻+NO₃⁻) type groundwater with the concentration ranges [minimum to maximum values, median (mg/L)] of Ca²⁺[0.1~228.2, 19.7], Mg²⁺[0.1~53.2, 5.1], K⁺[0.1~50.8, 1.9], Na⁺[1.5~130.5, 18.1], NO₃⁻-N[0.1~73.4, 9.3], NH₄⁺-N[0.0~53.9, 0.3], Cl⁻[3.1~482.6, 24.0], and SO₄²⁻[2.8~101.6, 7.0]. The prevalence of Ca²⁺-(Cl⁻+NO₃⁻) type suggest that the composition of groundwaters were greatly influenced by chemical fertilizers and animal manure, Correlation analyses indicated there was positive correlation between NO₃⁻-N concentration and ionic species including Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, and Na⁺. In particular, the correlation was strongest for Cl⁻ and NO₃⁻-N, suggesting that groundwaters largely impacted by agricultural and livestock breeding activities tend to contain high levels of Cl⁻.

Key words : Groundwater, Livestock Region, Nitrate, Chloride, Piper diagram, SPSS

1. 서 론

농촌지역은 농·공·생활용수의 대부분을 지하수에 의존하고 있어 지하수의 보전관리는 매우 중요하다. 본 연구 지역은 상수도 보급률이 66%로 낮고, 군 단위에서는

50%에도 이르지 못하는 실정으로 지하수의 의존도가 높고 이에 맞는 효과적인 지하수 관리가 필수적이다(Yang et al., 2008). 지하수는 층적층과 암반풍화대 존재하는 지하수를 주로 사용하는 것으로 알려져 있고, 지하수를 채우는 지표수의 함양 등은 지하수를 보충함과 동시에 지하수를 오염시킬 수 있다(Jeon et al., 2011, Boulding et al., 2003).

국내 지하수 수질측정망 운영결과(2013~2015년)에 의하면 전국적으로 지하수 수질기준 초과율은 약 8.0%로, 2015년 기준 음용 11.6%, 비음용 1.6%로 음용 초과율이 높은 것으로 확인되고 있다. 오염물질별 초과빈도(개수)는 총대장균군 항목에서 초과율이 가장 컸으며, 질산성질소, 비소 순으로 조사되었다. 이 중 지하수 내 질산성질소는 대기 중 질소의 생물학적 고착·분해, 사람·동물의 분뇨, 생활하수, 산업슬러지, 폐수, 침출수, 화학·유기적 비료 및 토양 내 유기 질소 등 다양한 자연적, 인위적 기원으로부터

*These authors contributed equally.

주저자: 윤종현, 국립환경과학원, 전문위원; 박선화, 국립환경과학원, 연구사

공동저자: 최효정, 국립환경과학원 전문위원; 김덕현, 국립환경과학원, 전문위원; 김문수, 국립환경과학원, 연구관; 윤성택, 고려대학교, 교수; 김영, 고려대학교, 교수; 김문수, 국립환경과학원, 연구관; 윤성택, 고려대학교, 교수; 김영, 고려대학교, 교수

**교신저자: 김현구, 국립환경과학원, 과장

E-mail: kkh228@korea.kr

Received : 2020. 11. 9 Reviewed : 2020. 11. 12 Accepted : 2020. 12. 22
Discussion until : 2020. 2. 28

터 유래한다(Keeney, 1986; Chung et al., 2004; Kim and Woo, 2003; Fernando and David, 2005). 국내 지하수 내 질산성질소 농도는 국가지하수 수질감시망과 농촌지역 연구사례를 검토해 보았을 때, 지하수 수질기준(10 mg/L)을 초과하는 관정이 많고, 농업활동이 활발한 농촌지역에서 평균 이상의 질산성질소 농도를 나타내며 가축 사육이 증가한 지역일수록 고농도 질산성질소가 확인되었다(Jun et al., 2005; Koh et al., 2007; Kaown et al., 2009; Koh et al., 2012).

질산성질소가 50 mg/L가 함유된 물은 인간과 동물의 건강 문제를 일으킬 수 있고(WHO., 2007; Gatseva and argirova al., 2008), 또한 질산성질소가 환원된 아질산성질소는 3개월 미만의 유아에게 청색증을 유발한다(Benefield et al., 1982; Canter, 1997). 이에, 농축산지역의 배경농도 파악의 필요성이 대두되고 있으며, 지하수 오염 증가에 따른 과학적 이해에 기반한 지하수 안전대책 마련이 필요 되고 있다. 또한 농축산지역의 농업활동에 의한 지하수 수질오염문제에 대한 국가적인 차원에서의 지하수 수질관리 방안 마련이 요구되고 있는 실태이다. 이에 본 연구는 국내 지하수 수질측정망 운영결과를 토대로 산업화에 따른 농축산지역에서부터 도시화된 지역까지의 배경농도를 파악하고 질산성질소 오염에 따른 오염원간의 상관관계를 도출 및 규명하고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구지역 특성

본 연구지역의 지점 선정은 연구지역의 위성자료와 지적자료, 전국오염원조사 자료 등을 이용하여 현장 전수조사를 실시하고, 오염원조사를 통해 농축산활동에 의한 영향이 있을 것으로 판단되는 지점을 모니터링 지점으로 선정하였다. 본 연구지역은 391개의 사육농가(가구)가 위치하여, 391개의 농가로 한우(10,643마리), 젖소(1,167마리), 돼지(212,258마리), 가금(2,200,172마리), 사슴(222마리)를 주요 축종으로 하고 있다. 조사관정은 총 2,501개로 이

중 음용[1,260개 관정]과 비음용[1,241개 관정(생활용 1,055개 관정, 농업용 186개 관정)]으로 이용되어 지고 있다. 조사관정 중 지하수 수질기준을 초과하는 관정은 총 965개로 이 중 음용[802개 관정], 비음용[163개 관정(생활용 135개 관정, 농업용 28개 관정)]으로 이용되고 있으며, 초과율은 38.58%로 나타났다. 토양의 깊이에 따른 영향 파악을 위해 실시한 정밀조사는 유역 내 축산농가가 위치한 지역으로 주요 오염원인이 축산농가의 지배적인 영향을 미치는 지역으로 선정하였다. 정밀조사 지역은 한우(60마리), 젖소(110마리)를 주요 축종으로 하여, 농경지는 논, 밭으로 이용되고 있다. 재배작물은 일반적인 작물로 벼, 잔디, 고추, 콩 등을 재배하고 있는 지역으로, 농경지 단위면적당 화학비료 및 퇴비 사용량이 13,067 kg/year로 상대적으로 높은 지역이다.

2.2. 지하수 시료 채취 및 분석 방법

지하수 시료는 채취 전 현장수질측정 항목(EC, pH 등)의 측정 값이 안정될 때까지 지하수 수위와 관정을 고려한 총 부피의 약 3배 퍼징을 실시한 다음 채취하였다. 현장수질측정 값의 안정화 여부는 미국지질조사소(USGS, 2010)의 자료를 기준으로 판단하였다(Table 1). 시료채취 과정에서 교란이나 기포가 발생하지 않도록 양수량을 조절하였고, 대기접촉으로 인한 시료의 변질을 방지하기 위해 채수병 상부에 빈공간(Headspace)이 발생하지 않도록 주의하여 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 분석항목에 따라 여과(0.45 µm, nylon) 및 질산처리를 실시하고, 질산처리는 지하수 시료 내 목적물질을 안정한 상태로 유지하기 위해 실시하였다. 시료의 운반 및 보관은 냉장상태(0~4°C)를 유지하여 변질을 방지하였으며, 오염도가 높을 것으로 예상되는 시료는 별도로 분류하여 운반 및 보관하였다.

채취한 지하수 시료는 ‘먹는물수질공정시험기준’과 ‘수질오염공정시험기준’의 방법을 적용하여 분석하였고, 단 ‘먹는물수질공정시험기준’이나 ‘수질오염공정시험기준’에 제시되어 있지 않은 항목의 경우 ‘표준시험방법(Standard

Table 1. Stabilization criteria for recording field measurements

Standard direct field measurement		Stabilization criteria for measurements (variability should be within the value shown)
Temperature	Thermistor thermometer	± 0.2°C
Conductivity	when ≤ 100 µS/cm	± 5 percent
	when > 100 µS/cm	± 3 percent
pH	Meter displays to 0.01	± 0.1 unit
Disolved oxygen	Amperometric method	± 0.3 mg/L

Method, APHA, 1998) 등을 준용하여 분석하였다. 현장 측정항목은 수온, pH, DO, ORP, EC 전극이 각각 장치된 휴대용 수질분석기기(ProPlus Multiparameter, YSI, USA)를 사용하여 분석했다. 측정 전 YSI사의 보정용액을 사용하여 현장에서 각 항목에 대한 보정을 실시하였다. 현장 수질측정항목은 5개의 분석항목전극을 Quatro cable에 결합한 후 용액이 지속적으로 측정 가능 하도록 설계된 plug flow 형태의 연속 흐름 케이블 연결 어댑터에 연결하여 시료 채취와 동시에 측정하였다. 또한, 연속 흐름 케이블 연결 어댑터를 이용한 실시간 현장 모니터링을 통해 양수 간 실제 대수층 내로 유입되는 배경지하수 확보에 활용하였다. 양·음이온 분석항목은 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), 음이온(HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)이었다. 양이온은 'Standard method 3120'에서 제시한 방법을 토대로 측정하였고, 분석기기는 ICP-OES (Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrometer; Perkin Elmer사, USA)의 Optima 8300 and 7300 DV(Varian사, USA)에 720-ES를 이용해 측정하였다. 음이온의 경우, '먹는물수질오염 공정시험기준'에 따라 분석하였고, 분석기기는 ICS-900(Dionex사, USA)의 IonPac AS14(Dionex, USA)컬럼을 장착하여 측정하였다. HCO_3^- 는 현장에서 시료채취와 동시에 0.05 N-HCl를 이용한 적정법을 통해 측정하였다.

2.3. 분석결과 QA/QC

본 연구의 경우 장기간 동안 광범위한 지역에 대한 모니터링 수행의 결과로 분석 결과에 대한 신뢰도 확보가 필요하였다. 이에 수질시료 분석결과의 신뢰도 확보를 위해 아래 절차와 같은 정도관리를 수행하였다. 분석자료의 정도관리를 위해 채수로부터 분석에 이르는 일련의 과정을 종합적으로 통제 및 관리하였고, 현장에서 기록되는 자료를 양식화하여 채취자 간에 발생할 수 있는 오차를 줄였다. 현장 및 실험실에서의 분석 중에는 반복 시료를 제작 및 분석하고, 데이터의 정확성 및 정밀성을 확보하였다. ICP-OES를 이용한 분석 시 플라즈마가 안정화될 때까지 공시료를 주입하여 분광계 감도가 최대로 낮아지는 시점에 분석을 수행하고, 정밀하게 제작된 표준시료를 이용하여 보정을 수행하였다. 이상적인 보정이 이루어질 경우 농도와 분광계 감도와의 상관관계 직선을 얻을 수 있고, 이에 대한 상관계수는 0.9999에서 1.0000 범위로 본 연구수행 간 모든 분석방법이 범위 내 포함될 수 있도록 수행하였다. 이후 표준시료를 분석하여 얻어지는 결과를 통해 아래 식을 활용하여 회수도와 % 오차를 계산하였다.

Recovery (%) =

$$\frac{\text{Analyzed concentration of standard sample}}{\text{Concentration of standard sample}} \times 100 \quad (1)$$

Percent error (%) =

$$\frac{\text{Analyzed concentration of standard sample}}{\text{Concentration of standard sample}} \times 100 - 100 \quad (2)$$

실험실 공시료를 10회 반복 분석하여 분석할 때마다 기기의 검출한계를 계산하였다.

$$\text{Detection limit} = 3 \times \text{Standard deviation of 10 blank samples} \quad (3)$$

Data를 제시할 때 저농도의 경우 data 중 검출한계 이하로 검출된 시료에 대해서는 Data의 신뢰성이 낮으므로 N.D.(Not Detected)로 표기하였다. 분석된 용존 양이온 및 음이온 함량은 수용액의 전기적인 중성을 가정한 전하균형(Charge Balance Error) 식을 이용하여 신뢰성을 검토하였다.

C.B.E (Charge Balance Error) =

$$\frac{\sum \text{cation (eq)} - \sum \text{anion (eq)}}{\sum \text{cation (eq)} + \sum \text{anion (eq)}} \times 100 \quad (4)$$

전하균형은 일반적으로 $\pm 30\%$ 미만인 자료를 신뢰할 수 있는 것으로 판단하였다. 신뢰할 수 있는 분석자료에서는 EC 값과 총이온 농도의 합을 의미하는 총 용존 고형 성분(TDS: Total dissolved solid)이 일정한 상관관계를 보여야 한다.

2.4. 수화학유형 평가

파이퍼도('Piper Diagram')를 이용한 수화학유형분석은 지하수 또는 수질유형을 분류하는 방법 중 하나로 수화학유형을 도출·분석하고, 도출된 주요 수화학유형 인자를 통해 그 특성을 평가하고자 하였다. 본 연구에서는 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) 4개 항목과 음이온(Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) 4개 항목 총 8개 항목을 지하수의 수질 특성에 따라 4가지 유형으로 분류하고, 이를 파이퍼도에 도식화 하였다. 파이퍼도의 각 영역은 양이온의 경우 Na^+ 와 K^+ 가 우세한 Na^+ 유형, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 가 우세한 Ca^{2+} 유형으로 나누었고, 음이온의 경우 HCO_3^- 가 우세한 HCO_3^- 유형과 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- 가 우세한 Cl^- 유형으로 나누었다. 최종 수질 유형은 Ca^{2+} -(Cl^- + NO_3^-)타입, Ca^{2+} - HCO_3^- 타입, Na^+ -(Cl^- + NO_3^-)타입, Na^+ - HCO_3^- 타입 4가지

유형으로 나타났다. Ca^{2+} - HCO_3^- 타입은 천부지하수, Ca^{2+} - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입은 인위적인 오염, Na^+ - HCO_3^- 타입은 천부 지하수가 지하매질과의 반응, Na^+ - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입은 해수의 영향을 나타낸다(Jeon et al., 2001; Cho and Sung, 2013; Na et al., 2005; MOE et al., 2003).

2.5. 통계분석

모니터링 수행 결과로 오염원별 통계학적 상관관계 도출을 통해 오염원별 상호 연관성 도출이 필요하였다. SPSS Ver.25 프로그램을 통해 요인분석을 수행하였고, 요인분석은 ‘데이터 입력 → 데이터 표준화 → 요인도출 → 요인회전 → 최종 요인도출’ 순으로 진행하였다.

요인분석은 전체 현장측정항목, 양-음이온, 염소계 유기 화합물 분석결과에 대한 데이터 표준화를 진행하고 요인도출을 진행하였다. 요인도출은 KMO(Kaiser-Meyer-Olkin) 측도 및 Bartlett의 구형성 검정(Bartlett’s test of sphericity)을 통해 진행하였다. 요인분석 적합 기준은 요인도출(KMO) 값이 0.5 이상(Kaise et al., 1974), Bartlett의 구형성 검정 유의확률이 유의적(유의확률이 ‘0.000’으로 나타나면 전반적으로 변수들 간의 상관관계는 유의적이라 볼 수 있다)으로 나타낸다.

공통성(Communality)의 경우, 추출된 요인들에 의해서 각 변수가 얼마나 설명되는지를 나타낸다. 한 변수의 공통성은 그 변수의 분산이 추출된 요인들에 의해 설명되는 정도를 가리키며 0과 1 사이의 값을 갖는다. 공통성 값이 0.50보다 작으면, 그 변수를 무시하고 해석하거나, 그 변수를 제거하고 요인분석을 재실시한다(Lee et al., 2011). 이 때 연구자의 재량과 판단이 중요하므로, 변수를 제거하는 데에 주의해야 할 것으로 판단된다. 통상 공통성의 값은 0.4를 기준(Kaise et al., 1974)으로 판단하며, 이 기준 값 이상이면 변수로 사용하기에 무리가 없다고 판단할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화학유형 평가

수화학유형 평가에 앞서 데이터의 신뢰성을 확보하고자 각 데이터에 대한 전하균형을 구하였다. 전하균형 $\pm 30\%$ 이외의 값을 제외한 나머지 데이터에 대한 전하균형은 평균 $13.0 \pm 0.2\%$ 로 나타났다.

지하수 수질유형 및 특성파악을 위해 수화학유형 평가를 제시하였다(Fig. 1). 수화학유형 평가를 이용한 지하수의 수질 유형 분석결과(2012~2016년) Ca^{2+} - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타

2012~2016 year

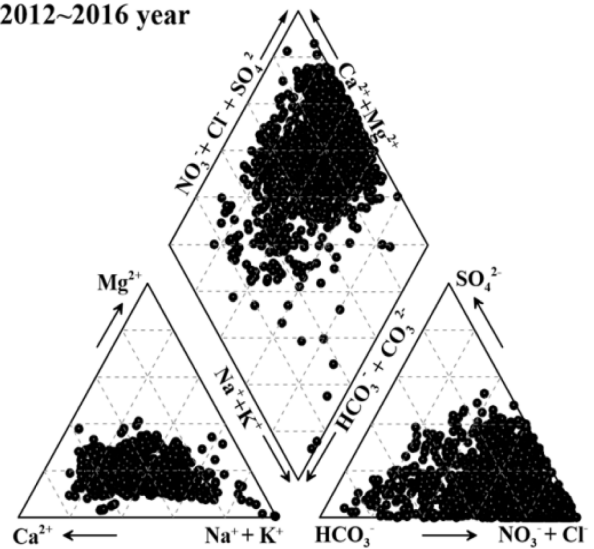


Fig. 1. Piper diagram of monitored sites.

입(80%), Ca^{2+} - HCO_3^- 타입(6%), Na^+ - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입(13%), Na^+ - HCO_3^- 타입(1%)으로 나타났다. 일반적으로 농축산지역 내 지하수 모니터링시 해당 지역이 오염되지 않은 천부지하수를 나타내는 경우 Ca^{2+} - HCO_3^- 타입과 Ca^{2+} - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입이 거의 균등하게 나타나는 반면, 본 연구지역의 경우에는 Ca^{2+} - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입이 80% 이상을 나타냈다(Yun et al., 2017; Lee et al., 2017). 물-암석 반응을 나타내는 Ca^{2+} - HCO_3^- 타입이 적고 하천수 내 유속이 빨라 수리화학적 반응시간이 활발한 것을 의미하는 Ca^{2+} - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입이 많은 점을 비추어 볼 때, 지하수 내 암석층에 의한 수리화학적 반응시간은 짧을 것으로 추정된다(Lee et al., 2012; Yun et al., 2015). 또한, Na^+ - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입과 Na^+ - HCO_3^- 타입이 적게 나타나 모니터링 대부분 지점에서 해수나 기타 물리적 현상에 의한 대수층 내 지연현상은 없을 것으로 사료되며, 위 결과를 뒷받침해주고 있다. Sherwood(1989)와 Panno et al. (1994)에 의하면 Cl^- 는 대표적인 인위적 오염을 나타내는 지표로, 지하수 내 Cl^- 의 존재는 대부분 인위적 오염의 원인으로 제빙용, 생활쓰레기, 가축분뇨 및 비료의 사용 등에 기인될 수 있다고 한다. 결과적으로 본 연구지역의 지하수는 일반적으로 도로용 제설제 및 산업폐수에 의한 오염을 나타내는 지표로 해석되는 Ca^{2+} - $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ 타입이 주로 나타나는 지역으로, 본 연구지역이 농업지역인 점을 비추어 볼 때 제설제 및 산업폐수의 영향보다는 농업지역 내 화학비료와 가축분뇨 사용에 의한 영향으로 NO_3^- - N 과 Cl^- 의 영향이 크게 나타날 것으로 사료된다(Ki et al., 2013; kim et al., 2015; Esmacili et al., 2014).

Table 2. Rotated component matrix of the three principal components (PCs) extracted using a principal component analysis (PCA)

Variable	Factor	
	1	2
Cl ⁻	.903	.1140
Mg ²⁺	.902	.210
Ca ²⁺	.883	.248
Na ⁺	.840	.112
NO ₃ -N	.728	.260
HCO ₃ ⁻	.652	-.553
SO ₄ ²⁻	.423	-.384
T-N	.259	.854
Eigenvalue	4.316	1.380
Variance explained (%)	53.944	17.256

※ Rotations method is varimax with Kaiser normalization. Rotation covered in 3 iterations.

3.2. 요인분석 결과

본 연구의 경우 장기간 동안 광범위한 지역에 대한 모니터링 수행 결과로 오염원별 통계학적 상관관계 도출을 통해 오염원별 상호 연관성 도출이 필요하였다. 요인분석에 앞서 정규성 검정 결과 12개 항목(NO₃⁻-N, NH₄⁺-N, T-N, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, TOC, HCO₃⁻, PO₄⁻-P) 전 항목이 정규분포를 나타내지 않아 일반화시켰다. 주성분 분석(Principal component analysis, PCA)을 진행하였고, 그 결과 검증은 KMO(Kaiser Meyer Olkin) 측도 및 Bartlett의 구형성 검정(Bartlett's test of sphericity)을 통해 진행하였다. 요인분석 결과 KMO(0.744)와 유의 확률 0.000로 유의한 결과를 나타냈고, 요인추출결과 NO₃⁻-N와 Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺가 하나의 Factor로 그룹화 되었다(Table 2, Fig. 2). 이 결과는 위에서 언급한 바와 같이 질산성질소와 상관관계를 나타냈던 항목과 일치한 결과로써 화학비료와 가축분뇨 사용에 따른 질산성질소 증가에 따른 영향인자를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

3.3. 수질측정결과

양-음이온 분석결과(2012~2016년)는 분석시기(년도별 상·하반기) 및 질산성질소 농도를 기준으로 각 항목별 중앙값과 95% 신뢰구간을 나타냈다(Fig. 3)

본 연구지역 양-음이온 분석결과[최소~최대 값, 중앙 값 (mg/L)]는 Ca²⁺[0.1~228.2, 19.7], Mg²⁺[0.1~53.2, 5.1], K⁺[0.1~50.8, 1.9], Na⁺[1.5~130.5, 18.1], NO₃⁻-N[0.1~73.4, 9.3], NH₄⁺-N[0.0~53.9, 0.3], Cl⁻[3.1~482.6, 24.0],

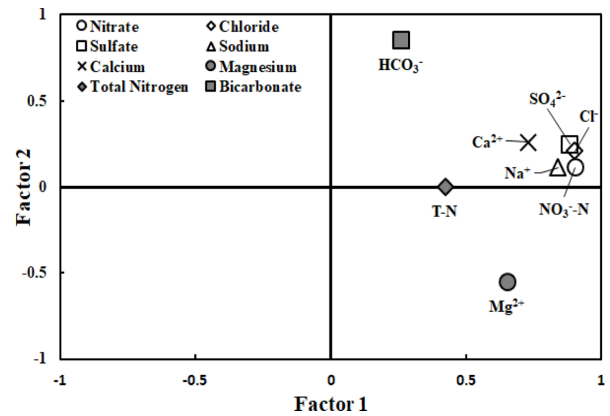
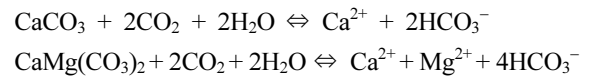


Fig. 2. Rotated component matrix of the three principal components (PCs) extracted using a principal component analysis (PCA).

SO₄²⁻[2.8~101.6, 7.0]으로 시간이 경과함에 따라 NO₃⁻-N와 Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺가 증가하는 경향을 나타냈다(Fig. 4-(A), (C)). 또한, NO₃⁻-N 농도가 증가 할 경우 Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺가 함께 증가하는 경향을 나타냈고(Fig. 4-(B), (D)), 이는 기존 농축산지역 내 지하수 조사 결과에서 나타나는 NO₃⁻-N와 Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 증가 경향과 유사하게 나타났다(Lee and Choi., 2012; Shin et al., 2017; Kaown et al., 2009; Kim et al., 2015).

일반적으로 탄산염광물이 지하수에 용해되면 다음과 같은 반응을 나타낸다(Appelo and postma., 1994).



상기식과 같이 초기에는 주로 방해석[Calcite, 탄산칼슘 (CaCO₃)]이나 백운암[Dolomite, 칼슘 마그네슘 탄산염 (CaMg(CO₃)₂)]과의 반응에 의해 지하수 내 Ca²⁺와 Mg²⁺ 이온 함량이 증가되고, 이들이 포화상태에 도달한 이후에는 주로 사장석[Plagioclase, 칼슘(Ca²⁺), 나트륨(Na⁺)]과의 반응에 의해 지하수 내 Na⁺ 함량이 조절되어 나타난다 (Kim et al., 2007; Lee and Choi., 2012). 여기서, NO₃⁻-N와 Ca²⁺, Mg²⁺ 같은 이온의 경우 화학비료 및 분뇨에서 추출(NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, Ca(NO₃)₂, (Ca, Mg)CO₃, and KCl)될 수 있으며(Frapporti and Vriend, 1993; Puckett and Cowdery, 2002; Kaown et al., 2007), 본 연구지역이 농·축산지역임을 비추어 볼 때 지하수 대수층 내 광물의 영향보다는 화학비료와 가축분뇨에 의한 영향이 주된 원인이라 사료된다. 본 연구지역 주요 표토 토성은 양토(69%)나 미사질양토(12%)로 되어 있고, 배수 등급이 매우양호(33%), 양호(39%)의 분포를 보이며 배수

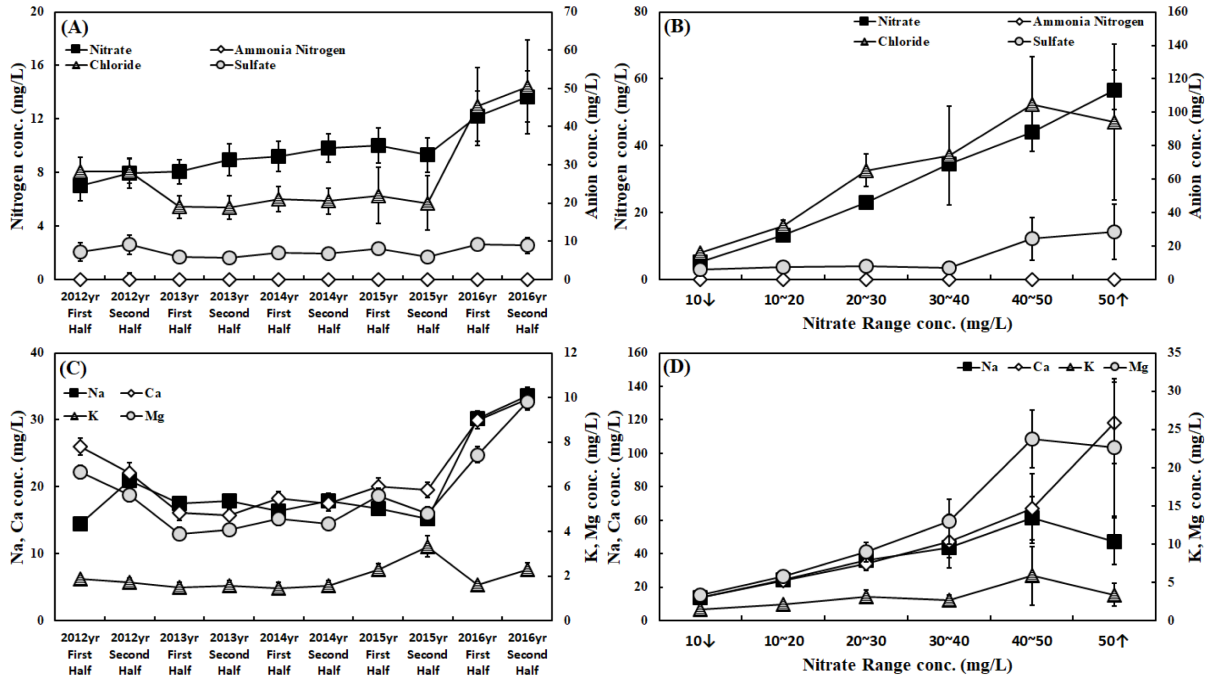


Fig. 3. Anion & Cation Ion of monitored A site (Year or Nitrate conc Range.).

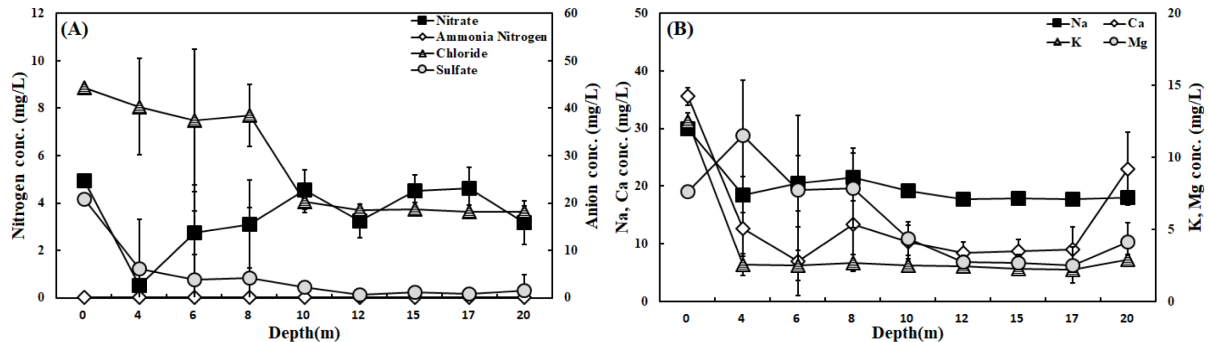


Fig. 4. Anion & Cation Ion of monitored A-1 site (Depth).

성이 우수한 지역으로 나타났다(Kim et al., 1993; 홀도람, 2020)

다음은 토양의 깊이에 따른 영향파악 및 상관관계 도출을 위한 정밀조사 결과로 본 연구지역 중 리단위를 기준 농경지 단위면적당 화학비료 및 퇴비 사용량이 상대적으로 높은 4개 지역 모니터링 관정을 선정하여 정밀조사를 실시한 결과이다(Fig. 4).

지하 대수층 깊이별 영향파악을 위한 정밀조사 결과 농도 범위(중앙 값(0~8m) mg/L, 중앙 값(10~20 m) mg/L)는 NO₃⁻-N[2.73, 4.50], NH₄⁺-N[0.02, 0.03], Cl⁻[39.47, 18.48], SO₄²⁻[4.16, 1.13], Na⁺[21.48, 17.85], Ca²⁺[12.71, 9.02], K⁺[2.58, 2.46], Mg²⁺[7.86, 2.74]로 나타났다. 지하 8~10 m를 기준으로 분석결과의 증감하는 변화양상이

가장 크게 나타났다. 이는 Jung et al., 1996과 이성태 et al., 2012의 연구결과와 유사한 결과로 관정 깊이가 낮을수록 강우의 영향이 직접적으로 나타나고 질산성질소의 용탈이 빠른 결과로 사료된다.

4. 결 론

국내 농축산지역 내 지하수 질산성질소의 배경농도를 파악하고 지하수 수질에 영향을 미치는 대표적인 오염원인 파악 및 지하수 수질관리를 위한 기초자료로 제공하고자 하였다. 본 연구에서는 5년간(2012~2016년도) 국내 지하수 수질측정망 운영결과를 토대로 질산성질소 농도 분포에 따른 오염원간의 상관관계 도출하고 이를 규명하고

자 수행하였다. 본 연구 분석결과는 평균 $13.0 \pm 0.2\%$ 의 전하균형을 나타내는 신뢰성 있는 데이터로, 지하수 수질 유형 분석결과 80% 이상의 Ca^{2+} - $(\text{Cl}^{-} + \text{NO}_3^{-})$ 타입으로 나타났다. 본 연구지역이 주로 농축산지역인 점을 비추어 볼 때 농업활동간 화학비료와 가축분뇨 사용에 의한 영향으로 사료된다. 이 결과는 요인추출결과에서도 NO_3^{-} -N와 Cl^{-} , Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 5개 항목이 하나의 Factor로 그룹화 되어 통계학적으로도 상호 연관성이 있음을 나타냈다. 양-음이온 분석결과 기존 문헌 조사결과와 유사하게 NO_3^{-} -N 농도가 증가하는 경우 Cl^{-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} 를 동반하여 증가하는 경향을 나타냈다.

농축산지역의 화학비료 및 가축분뇨 사용량 증가로 고농도 질산성질소 오염이 확산되고 있으며, 본 연구지역에서 또한 질산성질소의 오염을 확인 할 수 있었다. 단, 고농도 질산성질소로 오염된 지역에서 Cl^{-} , Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 을 동반하여 그 농도가 증가하는 경향을 나타냈고, 특히, Cl^{-} 가 NO_3^{-} -N의 증가 경향과 가장 유사한 증가경향을 나타냈다. 5년간 평균적으로 1,088개 관정을 2회/년 조사한 데이터 분석을 통하여, 조사된 농축지역 지하수에서는 비교적 높은 농도의 질산성질소와 비례적으로 고농도 염소이온이 검출되는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는, 향후 농축산지역 지하수 수질특성의 데이터 기반 자료로서 활용의 가치가 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-SP2016-327).

References

김건영, 고용권, 배대석, 임만빈, 원종호, 2001, 경북 영천지역 지하수의 지구화학적 특성 연구, 대한지질학회 학술대회, 125-125.

김계훈, 윤주용, 류순호, 1993, 토양 물리·보존: 우리나라 미경작지 토양의 물리화학적 특성-I. 경상남북도 및 전라남북도 토양, 한국응용생명학회 춘계학술발표논문집, 1993, 160-160.

신경희, 백건하, 김덕근, 이석형, 2017, 부안상서지역 지하수의 수질특성 및 질산성질소 공간적 분포, 대한지질학회 학술대회, 471-471.

이성태, 김은석, 송원두, 김진호, 김민경, 이영환, 2012, 경남지역 농업용 지하수의 수질특성, 한국토양비료학회지, 45(5), 698-703.

이인경, 최상훈, 2012, 충북 영동지역 지하수의 수리화학적 특성 및 질산염 오염 특성, 자원환경지질, 45, 23-30.

이학식 외, 2011, SPSS 18.0 매뉴얼, 집현재, 362-389.

양정고, 김환범, 이호범, 임항선, 김행범, 이정일, 오은하, 박보영, 박종수, 양수인, 2008, 전남지역 지하수의 오염실태 조사: 질산성 질소를 중심으로, 대한환경공학회 학술발표논문집, 1282-1285.

윤상용, 전우현, 이진용, 2017, 농업 밀집지역인 해안분지에서 지하수와 하천수의 수리화학적 특성 평가, 지질학회지, 53(5), 727-742.

전서령, 박수정, 김형수, 정숙경, 이영엽, 정재일, 2011, 순창지역 농촌 지하수의 수리화학적 특성 및 질산성질소오염원 추정, 지질학회지, 47(2), 185-197.

휴토람, <http://www.soil.rda.go.kr/soil/chart/chart.jsp> [accessed 20.12.18]

APHA, 1998, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, D.C.

Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2004, Geochemistry, groundwater and pollution, CRC press.

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, p. 449.

Boulding, J.R., Ginn, J.S., 2003, Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination; assessment, prevention, and remediation. CRC Press.

Canter, L.W., 1997, Nitrates in Groundwater, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 15-18.

Cho, C.H. and Sung, K.J., 2013, The characteristics of shallow groundwater in petroleum contaminated site and the assessment of efficiency of biopile by off-gas analysis, *J. Soil Geomwater Environ.* 18(2), 36-44.

Chung, S.W., Woo, N.C. and Lee, K.S., 2004, Temporal & spatial variations of groundwater quality in Hanlim, Jeju island, *Jour. Geol. Soc. Korea*, 40, 537-558.

Esmaili, A., Moore, F., and Keshavarzi, B., 2014, Nitrate contamination in irrigation groundwater, Isfahan, Iran, *Environmental Earth Sciences*, 73(7), 2511-2522.

Fernando, T.W. and David, N.L., 2005, Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study, *Water Res.*, 39(1), 3-16.

Frapporti, G., Vriend, S.P., and Van Gaans, P.F.M., 1993, Hydrogeochemistry of the shallow Dutch groundwater: interpretation of the national Groundwater Quality Monitoring Network, *Water Resources Research*, 29(9), 2993-3004.

Gatseva, P.D. and Argirova, M.D., 2008, High-nitrate levels in drinking water may be a risk factor for thyroid dysfunction in children and pregnant women living in rural Bulgarian areas, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 211(5-6), 555-559.

- Jeon, S.R., Chang, J.I., and Kim, D.H., 2001, Environmental effects from natural waters contaminated with acid mine drainage in the abandoned Backen mine area, *Econ. Environ. Geol.* **35**(3), 325-337.
- Joseph F. Hair Jr., William C. Black, Barry J. Babin, Rolph E. Anderson, 2006, *Multivariate Data analysis*, 7th Edition.
- Jun, S.C., Bae, G.O., Lee, K.K., and Chung, H.J., 2005, Identification of the source of nitrate contamination in groundwater below an agricultural site, Jeungpyeong, Korea, *Journal of Environmental Quality*, **34**(3), 804-815.
- Jung, G.B., Lee, J.S., and Kim, B.Y., 1996, Survey on groundwater quality under plastic film house cultivation areas in southern part of Gyeonggi province, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, **29**(4), 389-395.
- Kaiser, H.F., 1974, An index of factorial simplicity, *Psychometrika*, **39**(1), 31-36.
- Kaown, D., Hyun, Y., Bae, G.O., and Lee, K.K., 2007, Factors affecting the spatial pattern of nitrate contamination in shallow groundwater, *Journal of Environmental Quality*, **36**(5), 1479-1487.
- Kaown, D., Koh, D.C., Mayer, B., and Lee, K.K., 2009, Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea), *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **132**(3-4), 223-231.
- Keeney, D. and Olson, R.A., 1968, Source of nitrate to ground water, *Crit. Rev. Environ. Control*, **16**(3), 257-304.
- Ki, M.G., Koh, D.C., Yoon, H., and Kim, H.S., 2013, Characterization of nitrate contamination and hydrogeochemistry of groundwater in an agricultural area of Northeastern Hongseong, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **18**(3), 33-51 (in Korean with English abstract).
- Kim, H., Kaown, D., Mayer, B., Lee, J.Y., Hyun, Y., and Lee, K.K., 2015, Identifying the sources of nitrate contamination of groundwater in an agricultural area (Haeon basin, Korea) using isotope and microbial community analyses, *Science of the Total Environment*, **533**, 566-575.
- Kim, Y.T. and Woo, N.C., 2003, Nitrate contamination of shallow groundwater in an agricultural area having intensive livestock facilities, *Jour. KoSSGE*, **8**, 57-67.
- Koh, D.C., Koh, K.S., Kim, Y., Lee, S.G., Chang, H.W., 2007, Effect of agricultural land use on the chemistry of groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, South Korea, *Hydrogeology Journal*, **15**(4), 727-743.
- Koh, E.H., Kaown, D., Mayer, B., Kang, B.R., Moon, H.S., and Lee, K.K., 2012, Hydrogeochemistry and isotopic tracing of nitrate contamination of two aquifer systems on Jeju Island, Korea, *Journal of Environmental Quality*, **41**(6), 1835-1845.
- Lee, G.M., Park, S., Kim, K.I., Jeon, S.-H., Song, D., Kim, D.H., Kim, T.S., Yun, S.T., Chung, H.M., and Kim, H.K., 2017, Evaluation for impacts of Nitrogen Source to Groundwater Quality in Livestock Farming Area, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, **50**(5), 345-356.
- Lee, I.G. and Choi, S.H., 2012, Hydro-geochemical Nature and Nitrates Contamination Characters of Groundwater in the Youngdong, Chungbuk Province, *Economic and Environmental Geology*, **45**(1), 23-30.
- MOE, 2013, Development of Estimation and Modeling Techniques of Groundwater-Derived Pollution Load in Stream.
- 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.*, **33**(3), 261-272.
- Panno, S.V., Hackley, K.C., Cartwright, K., and Liu, C.L., 1994, Hydrochemistry of the Mahomet Bedrock Valley Aquifer, east-central Illinois: Indicators of recharge and ground-water flow, *Groundwater*, **32**(4), 591-604.
- Puckett, L.J. and Cowdery, T.K., 2002, Transport and fate of nitrate in a glacial outwash aquifer in relation to ground water age, land use practices, and redox processes, *Journal of Environmental Quality*, **31**(3), 782-796.
- Sherwood, W.C., 1989, Chloride loading in the south fork of the Shenandoah River, Virginia, USA, *Environmental Geology and Water Science*, **14**(2), 99-106.
- USGS, 2010, National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data, 6.0 Guidelines for field-measured water-quality properties.
- WHO, 2007, Nitrate and nitrite in drinking water. Background document for development of world Health Organization Guidelines for drinking-water quality, WHO/SDE/WSH/07.01/16, Geneva, Switzerland.
- Yun, S.W., Lee, J.Y., and Lee, H.G., 2015, Variation of stream water quality and baseflow contribution from groundwater during rainfall event in the Haeon basin, *Journal of Geology Society of Korea*, **51**(6), 611-621(in Korea with English abstract).