

제주 한림 지역 지하수의
환경 수리지화학적 특성 연구

Environmental Hydrogeochemistry of Ground Water
at Hanlim area, JEJU island

연세대학교 대학원
지구시스템과학과
정 성 욱

제주 한림 지역 지하수의
환경 수리지화학적 특성 연구

Environmental Hydrogeochemistry of Ground Water
at Hanlim area, JEJU island

지도 우 남 칠 교수

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2003년 12월 일

연세대학교 대학원

지구시스템과학과

정 성 욱

정성욱의 석사 학위논문을 인준함

심사위원_____인

심사위원_____인

심사위원_____인

연세대학교 대학원

2003년 12월 일

감사의 글

어느 덧 시간이 흘러 이 자리에 서게 되었습니다. 그 시간 동안 어렵고 힘든 일도 있었겠지만, 그보다는 많은 분들과 함께 한 즐겁고 유쾌한 날들이 더 많았습니다. 짧은 지면 속에서 제 감사의 마음을 다 전할 수는 없겠지만, 이렇게나마 제 주위의 분들께 감사의 인사를 대신 전합니다. 아직 부족한 저이지만, 이제 제가 가려는 길이 무엇이든 제 자리에서 성실히 임할 것을 다짐합니다. 한 가지 작은 소망은 우리나라가 언젠가 기초 과학의 강국이 되었으면 합니다. 한 사람의 과학도로서, 지진 연구를 꿈꾸다 떠나면 남극 땅에 고귀한 뜻을 묻고 오신 서울대학교 지구 환경 과학부의 고 전재규 대원의 명복을 삼가 빕니다.

지난 시간 동안 학업을 지도해 주시고 늘 함께 고민하여 주신 우남철 지도 교수님께 감사 드리며, 항상 건강하시길 기원합니다. 바쁘신 가운데 논문 심사를 흔쾌히 맡아 세심한 조언을 해 주신 송윤구 교수님과 이동호 박사님께도 감사 드립니다. 대학원 재학 동안, 많은 가르침을 주신 유강민 교수님, 민경덕 교수님, 권성택 교수님, 문희수 교수님, 원중선 교수님 그리고 한정상 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 미생물학은 문외한이던 제게 아낌없는 도움과 가르침을 주신 생물학과 김응빈 교수님께도 감사 드립니다.

늘 바쁜 일정 속에서도 도움과 조언을 아끼지 않으셨던 한국 기초과학 연구소의 이광식 박사님께 깊이 감사 드립니다. 또한, 현장 조사 때마다 따뜻하게 맞아 주셨던 제주 발전 연구원의 박원배 박사님과 도움을 주셨던 제주 보건환경 연구원의 김길성 님께 감사 드립니다. GIS 자료를 제공해 주신 제주 광역 수자원 본부 관계자 여러분께 감사의 인사를 전합니다. 질소 동위원소 분석을 맡아 주신 NICEM의 이상모 박사님께도 감사 드립니다. 이 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 2000-2-13200-003-3) 지원으로 수행되었으며, 많은 분들의 도움이 아니었더라면 이루어질 수 없었을 것입니다. 이에 감사 드립니다.

이 논문을 쓰면서 항상 제 곁에서 위로해주고 격려를 보내주신 수리지질 연구실 식구들에게 진심으로 감사 드립니다. 먼 이국 땅에서도 조언을 아끼지 않았던

박은규 박사님, 원식 형께 감사 드리며, 몇 번이나 거듭하여 논문을 읽어 주신 병선 형과 발표 자료를 검토해 주신 문상기 박사님께 감사 드립니다. 현장에서 힘이 되어준 승규 형과 용학, 함께 논문을 쓰면서 위로가 되어 준 막내 우식이와 종석 형 그리고 말벗이 되어 준 연태에게도 감사의 인사를 전합니다. 바쁜 직장 생활 중에도 늘 걱정 해 주시고 든든한 후원자가 되어 주신 이기철 과장님, 최승진 계장님, 성복 형, 형돈 형, 성렬 형, 구영 형, 철희 형, 현정 형, 미정 누나, 주영 누나에게 감사 드립니다. 항상 건강하시고 좋은 일만 일어나기를 기원하겠습니다.

지금껏 많은 일들을 함께 해 왔고, 또 앞으로 해 나갈 친구들이 있습니다. 제게 항상 힘이 되어 주고 많은 것들을 주었던 휘문 고등학교 친구들, 수범, 제우, 경식, 태영에게 이 자리를 빌어서 감사의 마음을 전합니다. 어려운 역경 속에서도 헤쳐온 만큼 우리 모두의 인생에 밝은 희망만이 가득하기를 진심으로 기원합니다. 모든 영문 자료와 문서를 검토해 준 혜정이와 예리한 감각으로 현실을 일깨워 주던 주연이에게도 감사 드립니다.

막내 동생이라고 늘 챙겨 주는 은지 누나, 혜련 누나에게 항상 고마워하는 제 마음을 전합니다. 또한, 제 길에 확신을 주시고 응원해 주신 큰 매형과 작은 매형께도 이 자리를 빌어 감사의 인사를 전합니다. 갓 태어난 새 생명 민서에게도 삼촌의 감사와 사랑의 마음이 닿았으면 합니다. 어렸을 적부터 항상 훌륭한 후원자가 되어 주신 큰 이모, 작은 이모 내외분께 감사 드립니다. 제가 사랑하고 아끼는 태준, 태용, 보리 그리고 보배에게도 고마운 마음을 전합니다.

끝으로, 서른이 다 되어가는 절 아직도 키우고 계시는 사랑하는 어머니, 아버지께 이 논문을 바칩니다. 두 분이 안 계셨더라면, 오늘날의 저 역시 없었을 것입니다. 늘 감사 드립니다. 아직 많이 부족하지만, 항상 사랑하며 열심히 살겠습니다.

차 례

국 문 요 약	1
제1장. 서론	3
제2장. 연구 지역	4
2.1 지형	4
2.2 지질	6
2.2.1 지질 개요	6
2.2.2 지하수 부존 및 산출 특성	9
2.2.3 토양	11
2.3 토지 이용	14
제3장. 연구 방법	16
제4장. 결과 및 토의	18
4.1 수질 특성	18
4.1.1 현장 조사 자료	18
4.1.2 수질 유형 및 특성	22
4.2 해수의 영향	37
4.3 질산성 질소 오염 특성	40
4.3.1 일반적 특성	40
4.3.2 질산성 질소의 시간적 · 공간적 변화	44
4.3.3 질소 동위원소 자료 분석	49
4.3.4 비료의 영향	52
4.4 산소 · 수소 동위원소와 수문 순환 특성	58
제5장. 결론	65
참 고 문 헌	67
ABSTRACT	72
APPENDIX	74

List of Figures

Fig. 1. Regional and local settings of study area	5
Fig. 2. Geologic map of study area	8
Fig. 3. Hydrogeological scheme of JEJU island	10
Fig. 4. Occurrence of ground water in study area	10
Fig. 5. Soil map of study area	13
Fig. 6. Land-use map of study area	15
Fig. 7. Sampling locations in study area	17
Fig. 8. Seasonal and spatial variation of EC in ground water samples	19
Fig. 9. The picture of S2 and S3 springs in study area	21
Fig. 10. Piper diagrams of spring- and ground- water samples in August, November, 2002 and April, 2003	22
Fig. 11. Seasonal and spatial variation of HCO ₃ ion in ground water samples	23
Fig. 12. Seasonal and spatial variation of Cl, SO ₄ and PO ₄ ions in ground water samples	26
Fig. 13. Seasonal and spatial variation of Na ion in ground water samples	28
Fig. 14. Seasonal and spatial variation of K ion in ground water samples	29
Fig. 15. Seasonal and spatial variation of Mg and Ca ions in ground water	

samples	30
Fig. 16. Stiff diagrams of spring- and ground- water samples in August, November and April	34
Fig. 17. Spatial distribution of the calculated Seawater Mixing Index(S.M.I.)	39
Fig. 18. Correlation between Na and Cl ions	42
Fig. 19. Correlation between NO ₃ -N and Cl ions	42
Fig. 20. Relationships between precipitation and avg. NO ₃ -N concentrations from each altitude range	44
Fig. 21. Spatial distribution of NO ₃ -N concentrations in study area	45
Fig. 22. Schoeller diagrams showing distribution of major cations and anions in ground water samples	48
Fig. 23. Correlation between EC and NO ₃ -N ion	49
Fig. 24. Schematic diagram showing various sources of nitrate through relationships between NO ₃ -N concentrations and $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ in ground water	50
Fig. 25. Relationships between NO ₃ -N concentrations and $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ in spring- and ground-water samples	50
Fig. 26. Temporal variation of soil properties due to fertilizer in JEJU island	53
Fig. 27. Correlation between Ca and SO ₄ ions	54
Fig. 28. Correlation between NO ₃ -N and K, Na, Ca, Mg, SO ₄ ions	56

Fig. 29. δD - $\delta^{18}O$ relationships of spring- and ground- water samples	59
Fig. 30. δD - $\delta^{18}O$ relationships of precipitation in JEJU island	60
Fig. 31. δD - $\delta^{18}O$ relationships of spring- and ground- water samples with GMWL in November, 2002, April and August, 2003	62
Fig. 32. Spatial variation of $\delta^{18}O$ values in study area	64

List of Tables

Table 1. A comparison of soil properties in main land and JEJU island	13
Table 2. Land-use types and area at Hanlim	14
Table 3. In-situ water quality parameters of ground water samples	18
Table 4. In-situ water quality parameters of spring water samples	20
Table 5. Representative ionic concentrations of ground- and sea- water	37
Table 6. NO ₃ -N concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ -NO ₃ data of spring- and ground- water samples	42
Table 7. The avg. NO ₃ -N concentrations of each group	46
Table 8. Statistics for $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of spring- and ground- water samples	58
Table 9. Isotope data of precipitation in April and August, 2003	60

국 문 요 약

제주도 한림 지역 지하수의 환경 수리 지화학적 특성 연구

본 연구는 제주도 한림읍 일대를 중심으로 지하수 수질과 오염 특성을 시간적·공간적으로 규명함을 목적으로 한다. 2002년 8월, 11월과 2003년 4월 세 차례의 현장조사와 실내분석을 시행하였으며, 산소·수소 안정동위원소 조성의 계절적 변화를 파악하기 위하여 2003년 8월 한 차례의 추가 조사가 실시되었다.

지하수 수질은 (Na, Mg)-HCO₃ type이 주를 이루며, 해안 지대에서 채취한 시료들은 Na-Cl type을 나타내 해수의 영향을 받고 있음을 지시한다. 한 시료에서 (H28) 특징적으로 (Ca, Mg)-HCO₃ type이 나타나는데, 서귀포층의 함패류 화석의 영향으로 사료된다. 저지대로 내려갈수록 Cl과 Mg의 영향이 상대적으로 증가하여 지표 오염 물질 유입의 영향이 상대적으로 중요함을 암시한다. 해수와의 혼합 작용을 정량적으로 평가하기 위하여 S.M.I 지수를 이용하였고, 대부분의 지하수 시료들은 1이하의 값을 가져 해수의 영향이 거의 없는 것으로 평가되었다.

연구 지역은 농촌 지역의 전형적인 오염 형태인 질산성 질소의 오염이 심각하게 나타났으며, 공간적으로 고도 100m 내외의 저지대에서 질산성 질소의 농도가 급격히 증가하였다. 그러나 저지대에서 채취한 일부 시료들(H28, H34)에서는 낮은 질산성 질소의 농도를 나타냈다. 이들 시료 채취 지점들은 서귀포층과 밀접한 관련을 보이며, 이는 고연령의 지하수가 함양된 지역임을 암시한다. 건기인 11월과 4월에 비해 우기인 8월에 질산성 질소의 농도가 급격히 증가하는 것은 토지 이용 특성에 따른 국지적인 오염 외에 여름철 집중 강수로 인해 생활 하수, 축산 폐수 등이 일시적으로 유입되어 발생할 수 있다. 연구 지역에서 질산염(NO₃)의 질소 동위원소 비를 이용한 오염원 추정에는 대부분 화학비료의 영향으로 나타나, 고도

150m 이하 저지대에서의 토지 이용 특성과 일치하였다. 제주도에서 주로 사용하는 비료 성분과 질산성 질소의 선형 관계는 일정한 정의 기울기를 가져 밀접한 관련이 있음을 암시한다. 이는 경작 활동으로 인해 오랜 기간 과다하게 비료를 시비하는 관행으로 토양 내 축적된 무기 이온이 주된 오염원으로 작용할 수 있음을 지시한다.

제주도 강수의 안정 동위원소 조성비의 계절적인 변화는 기단에 따라 달라지는 것으로 알려져 있는데, 북태평양 기단의 영향을 받은 8월 강수는 비교적 가벼운 조성을 가졌으며, 11월 강수에 비해 4월 강수가 무거워지는 경향을 나타냈다. 대부분 지하수 시료들의 산소·수소 동위원소 조성비는 비슷한 범위 내에 분포하고 있는데, 서로 상이한 동위원소 조성을 가지는 강수가 지역별로 내릴지라도 대수층 내로 침투하게 되면 혼합되어 거의 비슷한 값을 가진다. 또한, 계절별로 다른 군집으로 나타나 연구지역의 빠른 수문 순환 환경을 지시한다. 해안 지대에서 채취한 시료들은 비교적 무거운 산소·수소 동위원소 조성을 나타내 해수의 영향을 뒷받침하였다. 지하수 시료들에서 고도효과는 나타나지 않았지만, 우량효과에 따른 8월 산소 동위원소 조성이 가벼워지는 경향을 확인할 수 있었다. 또한, 질산성 질소의 오염이 심각하게 나타난 일부 시료들에서 비교적 낮은 산소 동위원소 조성비를 나타내 고지대로부터 함양된 지하수임을 암시한다.

본 연구 지역의 주된 산업은 농업으로, 척박한 토양을 개량하기 위하여 오랜 기간 비료 및 토양 개선제를 시비하여 왔다. 이에 따라 광범위한 질산성 질소의 오염이 발생하는 지역으로 농업 활동에 따른 과다한 비료 시비 관행의 개선이 시급하다.

핵심되는 말 : 제주도 한림읍, 지하수 수질, 오염특성, 동위원소, 서귀포층, S.M.I
지수, 질산성 질소, 화학비료

제1장. 서론

제주도는 화산활동에 의해 형성된 섬으로 지표에 지표수계의 발달이 미약하고 투수성이 큰 현무암류로 구성되어 있어 필요한 수자원의 대부분을 지하수에 의존하고 있다. 따라서, 예전부터 도 차원에서 많은 연구와 조사가 이루어져 왔다.

제주 지역의 지질을 규명하기 위한 연구(김봉균, 1969; 원종관, 1975; 이문원, 1994; 오진용, 2000; 박기화, 2002 등)가 진행되었으며, 이를 바탕으로 제주도 지하수 자원의 분포 특성(고기원, 1997 등) 및 함양량, 개발 가능량(농어촌진흥공사, 1989; 한정상, 1994 등) 등 다각적인 방향에서 연구가 진행되어 오고 있다. 특히, 1960년대 이후, 도시화로 인한 지하수 개발량이 증가하고 골프장, 축사 등의 지하수 잠재 오염원이 증가하면서 지하수 수질(최순학, 1989; 윤정수, 1998; 우남철, 2001; 이봉주, 2002 등)에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 또한, 감귤 재배와 밭작물 재배의 증가로 인한 제주도 토양에 대한 연구도 유순호(1993)와 현해남(1994) 등에 의하여 꾸준히 연구되었다. 최근에는 질소 동위원소를 이용한 질산성 질소 오염원의 추적(오윤근, 1997; 송영철, 1999; 강봉래, 2002 등)에 대한 연구와 산소·수소 동위원소를 이용한 지하수의 수문학적인 특성을 밝히기 위한 연구(Davis et al., 1970; Ahn et al., 1992; 이광식 외, 1997; Lee et al., 1999 등)가 활발히 이루어지고 있다. 또한, 제주 지하수의 수질 특성을 오염 특성과 같이 통계적인 기법을 이용하여 상관관계를 밝혀내려는 연구(고경석, 2003 등)가 수행되었다.

하지만, 대부분의 연구가 제주도의 광역적인 차원에서 이루어졌고 국지적인 지역에 그대로 적용하기에는 다소 무리가 있다. 이에 본 연구는 북제주군 한림읍 일대를 중심으로 지하수의 수질과 오염의 시간적·공간적 변화와 그 기작 특성을 규명하고자 한다. 이를 위해 화학적인 분석법과 동위원소를 이용한 분석법 및 기존 자료 등을 통해서 각 자료의 의미를 종합적으로 해석하고자 하였다. 또한, 기초적이고 전반적인 자료를 구축하고 문제점 및 보완점을 제시하여 앞으로의 연구 방향을 설정하고자 하였다.

제2장. 연구 지역

2.1 지형

본 연구 지역은 제주도의 서북부에 위치하는 제주군 한림읍을 포함한 주변 일대로 위도 $126^{\circ}13'30'' \sim 126^{\circ}20'00''$, 경도 $33^{\circ}26'30'' \sim 33^{\circ}20'00''$ 에 해당하며, 약 $8\text{km} \times 12\text{km}$ 의 면적을 가진다. 한림읍 남동쪽으로는 제주도 중앙부에 위치하는 한라산 정상과 연결되어 점차 지대가 높아지는 특징을 보이며, 북서쪽은 해안을 따라 완만한 경사를 갖는 저지대가 형성되어 있다(Fig. 1). 전체적으로 연구지역의 지형은 비교적 완만한 경사를 가지고 있으며, 저지대에서 고지대에 이르기까지 고도 차이는 약 300m에 달한다. 지형의 변화가 심하지는 않지만, 연구지역 내에 존재하는 6개의 대규모 오름 중 금오름의 해발 고도는 430m에 달한다(한국자원연구소, 2000). 제주도에서 이러한 지형적 특징은 분포 암석의 물성과 관련되는데, 완만한 경사 혹은 저지대는 파호이호이(pahoehoe)용암류가 분포하고, 지형 기복이 있는 고지대에는 아아(aa)용암류 및 치밀 견고한 조면암류가 분포한다(박기화, 2002; 이봉주, 2002). 하천은 금성천, 건남천 등이 분포하지만, 이들은 건남천의 일부 구간을 제외한 대부분이 유로상에 발달된 투수층과 절리 구조 등을 통하여 유수가 지하로 침투하여 건천을 이루며 여름철 강우시 일시적으로 유량을 갖는 간헐천의 특성을 가지고 있다.

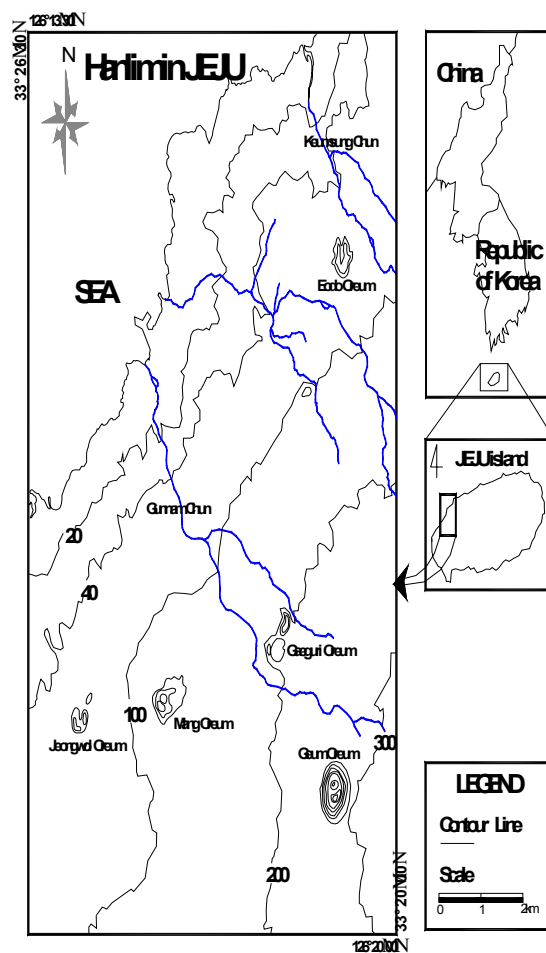


Fig. 1. Regional and local settings of study area.

2.2 지질

2.2.1 지질 개요

원종관(1975)과 Lee(1982)는 제주도의 형성 과정을 다음의 4단계로 나누었다 : (1) 기저 현무암의 형성과 서귀포층의 형성, (2) 해저면 위로 현무암 대지를 형성한 표선리 현무암과 서귀포 하와이아이트의 분출, (3) 제주도 중심부의 한라산체의 형성, (4) 기생화산의 분출.

제주도의 기반암은 백악기 ~ 신생대 초기의 화강암과 시대 미상의 화산 쇄설암류와 화산 쇄설성 퇴적암류이며 이들을 70 ~ 250m 층후의 미고결 퇴적층인 U층과 서귀포층이 덮고 있다. U층의 상위에는 패류 화석을 포함하는 약 100m 두께의 고결 또는 준고결의 퇴적층이 존재하는데, 이는 제주도 지표에 분포하는 서귀포층과 동일 시대로 밝혀졌다(오진용, 2000). 이 상부는 수 차례에 걸친 화산 작용에 의한 현무암류가 피복하고 있다. 제주도 서부 지역은 용암류의 두께가 50 ~ 70m 이며 하부로 서귀포층 및 미고결퇴적층이 분포한다(고기원, 1997). 미고결 퇴적층에서는 해성 유공층이 함유되어 있어 제주도 용암 분출 이전에 퇴적된 해성층으로 해석되었다(원종관 외, 1993). 미고결 퇴적층 하부에는 중생대 기반암층으로 해석되는 용결 응회암, 화강암 등이 분포한다(윤상규과 김원영, 1984; 박준범과 권성택, 1991; Choi. et al., 1991).

지하수의 부존에 큰 영향을 미치는 서귀포층은 노두와 시추코어의 분석에서 스펙타이트, 일라이트, 고령석 등의 점토 광물을 지녀 고결되기 좋은 조건을 가지고 있으며 이로 인해 난투수(aquiclude) 내지 저투수성(aquifuge) 지층에 해당한다. 구성 암석은 역질 사암, 사암, 사질 이암, 이암 및 유리질 쇄설암으로 이루어져 있다. 이 층에서 산출되는 화석은 연체동물 화석을 비롯하여 석회질 초미화석, 유공충, 완족류, 성게, 개형충 등의 탄산 칼슘 껍질을 지닌 화석이 나타난다. 한림 지역에서 서귀포층은 해수면 하 평균 60.22m이고, 표고와는 큰 관계가 없는 것으로 알려져 있다(고기원, 1997).

본 연구 지역의 구성 암석은 용암 분출에 의해 형성된 화산암과 화산 폭발에

의해 형성된 화산 쇄설암 그리고 용암과 용암 사이에 협재하는 퇴적층(역암)으로 구성되어 있다. 화산암은 성분으로 보아 현무암, 조면 현무암, 현무암질 조면 현무암, 조면 안산암, 조면암류로 분류되는데, 일부 조면암류는 관입상을 보여 높은 지형을 이루기도 한다. 현무암은 분출 당시에 점성이 낮아 넓은 지역을 피복하여 평활한 지형을 이룬다. 조면현무암 등의 조면암류는 높은 점성을 가지는 아아(aa)나 블록(block) 용암에 의하여 형성되었으며, 아아 용암에 의해 형성된 암석에는 일반적으로 반정광물로 장석, 휘석, 감람석이 산점한다. 이러한 반정은 조면현무암에 다량으로 분포한다. 분석구인 오름의 대부분은 아아 용암의 분출과 관련이 있고 말발굽 모양을 이루고 있는데, 이는 분석구 형성 말기에 용암이 분출하여 분석구 일부를 파괴한 양상으로 나타난다(박기화, 2001). 층서명은 서귀포층이 산출하고 있는 서귀포 지질도를 기준으로 지질 층서를 제시하였으며, 또한 이를 근거로 하여 작성한 지질도(Fig. 2)와 각 암석의 부연 설명(제주도, 2002)은 다음과 같다 :

1) 신흥리현무암 : 현무암질 용암류로 구성되어 있으며, 암회색을 띠고 반상구조를 가진다. 반정을 이루는 광물은 1 ~ 2mm 크기의 감람석으로 약 5%의 함량을 보이며, 풍화면에서는 0.5 ~ 1mm 크기의 사장석이 침상으로 발달해 있다.

2) 도남동조면현무암 : 용암류로 구성되어 있으며, 회색 내지 암회색의 암석에 기공의 발달이 적은 암석이다. 5mm 크기의 감람석, 1 ~ 2cm 크기의 투명한 사장석과 휘석 결정이 산점하는 양상을 보여준다. 이 암석을 형성시킨 분석구는 어도오름이 있다.

3) 어도리현무암 : 회색 및 암회색으로, 기공을 20% 정도 함유하지만 노두에 따라 변화가 크다. 반정으로는 감람석이 우세하고 소량의 장석과 휘석이 함유되어 있다.

4) 신례리조면현무암 : 단위면적 10cm²에 5 ~ 10mm 크기의 장석과 휘석이 3~5 개 정도 산점한다.

5) 광해악현무암 : 한림읍 옹포리에서 안덕면 사계리까지 해안을 따라 노출되어 있다. 회색이나 암회색으로 1 ~ 10mm 크기의 기공이 20% 정도 함유되어 있으나 노두에 따라 변화가 크며, 반정으로는 감람석이 우세하고 소량의 휘석과 장

석이 함유되어 있다.

6) 왕이매조면현무암 : 회색 및 암회색으로 일반적으로 치밀건고하며, 부분적으로 기공이 함유되어 있는데, 반정으로는 감람석이 단위면적 10cm^2 에 5 ~ 10개 정도 산점한다.

7) 사구층 : 한림읍 협재 해수욕장에서 정월오름 사이에 2km 폭으로 약 3km의 연장을 가지고 분포한다.

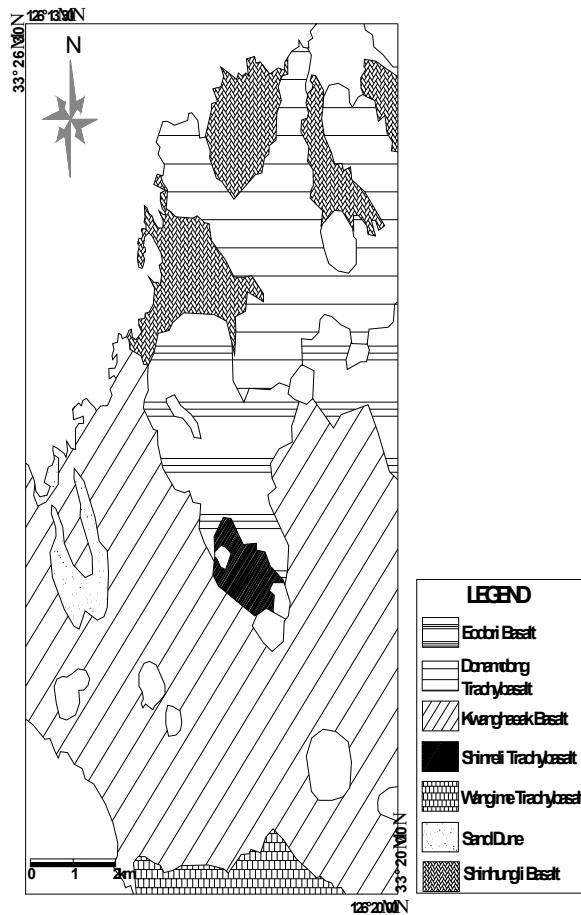


Fig. 2. Geologic map of study area (JEJU province, 2002).

2.2.2 지하수 부존 및 산출 특성

기존 연구(농어촌진흥공사, 1973; 최순학, 1992; 고기원, 1997)에 따르면, 지하수 부존 형태는 상위 지하수(High level ground water), 기저 지하수(Basal ground water)와 준기저 지하수(Parabasal ground water)로 나뉘어진다(Fig. 3). 여기서 상위 지하수란 비포화대 내의 치밀질 화산암류나 퇴적층 등의 저투수성 지층의 상부에 고여 있는 부존 형태로 제주도의 중산간 및 고지대에 주로 발달하는 주수 대수층(Perched aquifer)의 개념이다. 이러한 주수 대수층은 독립적 대수층으로 강수량에 의한 변동이 크지만, 수질이 양호하다. 주로 해안선을 따라 분포하는 기저 지하수는 담수와 염수의 비중차로 인하여 담수가 염수 위에 렌즈 형태로 존재하게 되며, 이는 Ghyben-Herzberg 원리로 설명될 수 있다. 준기저 지하수는 저투수성 퇴적암층인 서귀포층으로 인하여 담수 지하수체가 해수와 직접적으로 접촉하지 않아 Ghyben-Herzberg 원리를 적용시킬 수 없는 지하수이다. 본 연구 지역은 3가지 부존 양상이 모두 나타나고 있지만, 그 경계는 뚜렷하지 않다(Fig. 4).

지하수의 유동은 용암류 사이에 협재된 화산 쇄설층과 크링커층이 주요 역할을 담당하며(농어촌진흥공사, 1989), 화산암 내에 발달한 균열과 절리 등이 지하수의 수직 흐름을 가능하게 한다(한정상 외, 1994). 이 외에도 지하수의 이동 통로로써 용암 터널 및 용암튜브가 알려져 있으며, 이를 통해 지하수가 해안 지대에서 용출수로 배출된다(이문원, 1994).

고기원(1991)과 제주도(2001)에 따르면, 서부 지역의 대수층은 주로 서귀포층에 일종의 저류된 형태로 부존하며, 해안 지대에 분포하는 화산 쇄설성 퇴적암층이 피복암의 역할을 하여 지하수체로 해수의 침투가 용이하지 못하게 하는 조건을 가지고 있다. 특히 서귀포층에서 고결이나 준고결의 퇴적암과 상부의 현무암과의 사이에 협재된 유리질쇄설암과 고결 내지 준고결의 퇴적암 사이에 협재된 중립질 이상의 미고결 모래 및 자갈층이 대수층 역할을 수행하고 있다.

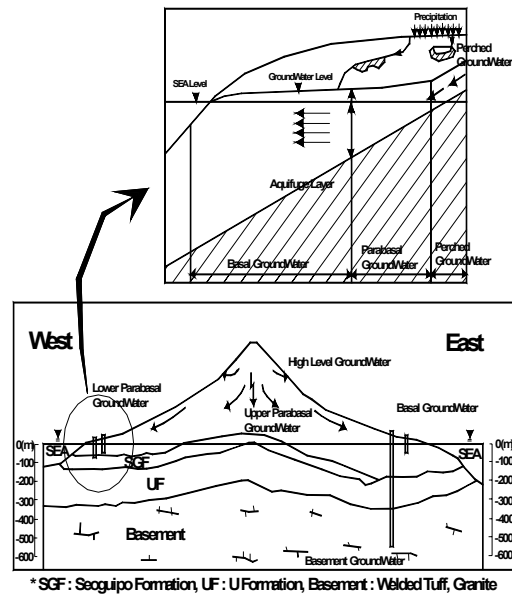


Fig. 3. Hydrogeological scheme of JEJU island (Up : Han, 1994, Down : Ko, 1997).

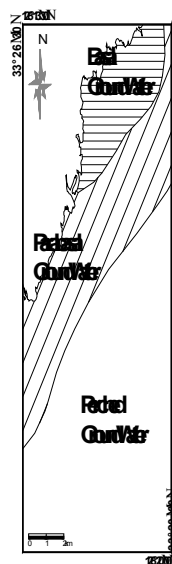


Fig. 4. Occurrence of ground water in study area.

2.2.3 토양

지하수의 수질은 지하수가 함양되는 지역의 토양의 특성에 큰 영향을 받는다. 이는 토양의 성질에 따라 오염물질을 흡착할 수 있는 정도가 달라지기 때문인데, 그 정도는 토양의 성질 중 pH, 유기물 함량, 양이온 치환용량, 점토함량 등에 의해서 결정된다.

토양은 입자 표면에 대부분의 음전하를 가지고 있으며 부분적으로 양전하를 지니고 있다. 따라서, 중금속은 토양 표면의 음전하에 흡착·여과되어 지하수로 유입되는 양이 줄어들 수 있다. 질산성 질소, 염소 이온, 인산 등은 음의 전하를 가지고 있어서 이들은 토양의 양전하에 흡착될 수 있으나, 토양의 양전하는 음전하에 비해 적기 때문에 이들은 쉽게 지하수를 오염시킬 수 있는 요인이 된다. 일반적으로 토양 내 유기물의 함량이 많을수록 중금속류, 유기합성 농약류 등의 흡착량이 많아지며, 지하수 오염에 대한 저항성도 그만큼 커지게 된다. 현해남과 오상실(1994)의 연구에 의하면 제주도 토양은 지역적으로 오염물질의 흡착에 관여하는 성질의 차이가 매우 큰 토양이다. 전세계에서 발견되는 모든 토양의 성질이 제주도 토양에서 발견될 정도로 다양성을 지닌 토양으로 알려져 있다. 제주도 토양은 크게 화산회토와 비화산회토로 분류되며, 화산회토가 전체 분포 면적의 약 80%(유순호, 1984)를 차지한다. 토양의 성질이 전혀 다른 4개의 토양군이 분포되어 있는데, 이들은 암갈색 비화산회토(Dark brown nonvolcanic soil), 농암갈색 화산회토(Very dark brown volcanic soil), 흑색 화산회토(Black volcanic soil), 산림 화산회토(Forest volcanic soil)로 나누어진다(Table 1). 연구 지역의 토양은 해안가를 따라 저지대에 널리 분포하는 암갈색 비화산회토와 중산간 지대에 분포하는 농암갈색 화산회토로 이루어져 있다(Fig. 5).

암갈색 비화산회토와 농암갈색 화산회토는 제주도의 동부 지역에 주로 분포하는 흑색 화산회토에 비해 유기물 함량과 양이온치환용량이 낮은 편이지만, 육지의 토양에 비해서는 높은 편이다. 토양의 투수성은 화산회토에서의 투수속도가 암갈색 비화산회토와 육지의 토양에 비해 현저히 크며, 특히 중산간 지대에서의 투수속도가 크다. 따라서, 제주도에서의 총강수량 중 지하수로 함양되는 양은 육지에

비하여 매우 높을 수 있는 토양학적 조건을 가지고 있다.

종합적으로, 연구 지역의 토양은 육지의 토양에 비해 상대적으로 침식을 받기가 쉬운 반면 비표면적과 양이온 교환용량이 커서 물질을 흡착·여과하는 힘이 크고 농작물이 이용 가능한 수분의 보유 범위가 넓다. 또한, 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 및 염소(Cl)의 흡착 실험에 의하면 비화산회토의 경우 SO_4 와 PO_4 에 비해 현저히 빠르게 이동하여 지하수 오염의 위험성이 더 크다고 할 수 있다.

Table 1. A comparison of soil properties in main land and JEJU island
(Hyon et al, 1994)

	Soil of Study Area		Black volcanic soil	Upland (Main land)
	Dark brown nonvolcanic soil	Very dark brown volcanic soil		
pH	6.2	5.4	5.4	5.5
Organic matter content(%)	2.7	9.2	15.7	2.5
CEC (meq/100g)	14.3	21.6	36.7	10
Hydraulic conductivity (cm/day)	≤ 50	200 ~ 300	100 ~ 200	≤ 50

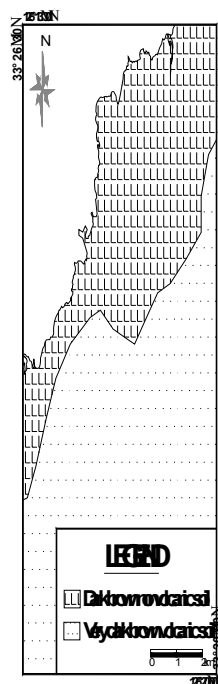


Fig. 5. Soil map of study area (modified from Hyon et al., 1994).

2.3 토지 이용

북제주군에 따르면 2001년 12월 기준으로 한림읍 토지이용 현황은 다음과 같다(Table 2).

Table 2. Land-use types and area at Hanlim (JEJU province, 2001)

Land use	Area(m ²)
Field	29,357,047.0
Paddy Field	228,204.0
Orchard	6,108,794.0
Pasture	12,037,537.0
Forest	32,186,133.0
Residential Area	2,671,725.2
Factory	161,067.8
School	241,444.0
Road	5,297,460.9
River	140,869.0
Embankment	16,504.0
Drain	198,667.0
Open Space	137,000.0
Total	91,094,916.9

한림읍 전체 면적 중 논과 밭 경작지는 약 31%이고, 과수원은 약 9%로 지역 면적의 약 40% 이상이 농업에 이용되고 있다. 가축 사육 두수는 제주도 내에서 한림읍이 가장 많은 것으로 보고되어 있으며, 축산폐수 배출시설은 2002년 12월 기준으로 230개에 달한다. 그 분포 특성은 저지대에서부터 고지대에 이르기까지 광범위하게 밭작물 재배 지역이 분포하고 있으며, 해발 약 100m 선을 중심으로 과수원이 발달하여 있다. 또한, 해발 약 100 ~ 300m에 걸쳐 가축 방목장 및 축사가 산재하고 있다. 주거 지역은 해안 지대를 따라서 대규모로 존재하며 밭작물 재배 지역과 과수원 및 중산간 지역에도 소규모의 마을이 형성되어 있다(Fig. 6). 본 연구 지역의 주된 산업 활동으로는 농업 및 축산 활동이다. 축산 활동은 개, 한우, 돼지, 젓소 등의 순으로 사육하고 있으며, 농업 활동은 투수성이 양호한 토양으로

인한 지표수의 부족으로 논농사보다는 밭농사가 성행하고 있다. 주요 밭작물로는 감자, 고구마, 양배추, 양파, 파, 마늘 등이 있으며, 과수로는 주로 감귤을 재배한다. 그 외 겨울채소, 화훼, 시설재배 등 온난한 겨울의 기후특성을 반영한 특수농업이 발달하여 있다.

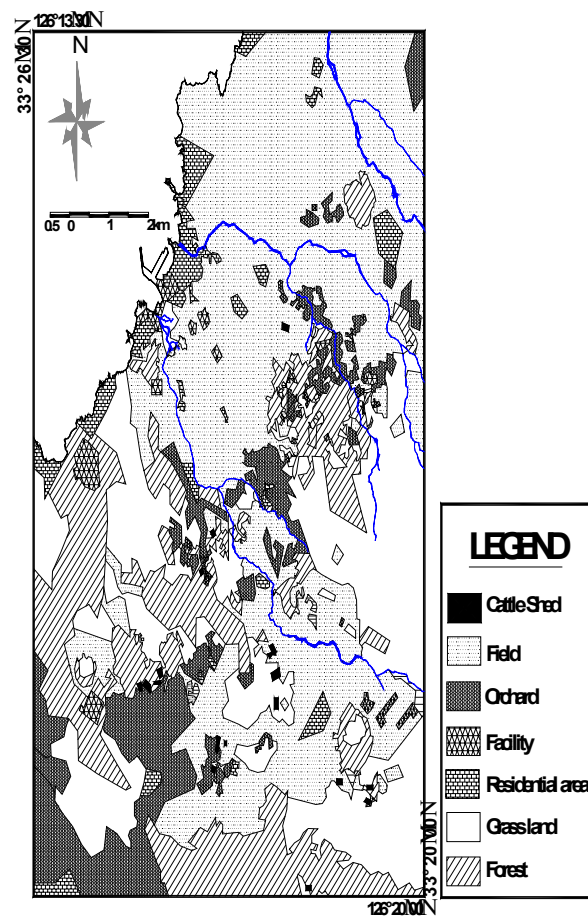


Fig. 6. Land-use map of study area.

제3장. 연구 방법

본 연구지역의 수리 화학적인 특성을 공간적·시간적으로 규명하기 위하여 2002년 8월 19 ~ 23일(1차 조사)과 11월 9 ~ 13일(2차 조사) 그리고 2003년 4월 21 ~ 26일(3차 조사)의 3차례에 걸쳐 지하수 시료를 채취하였다. 질소 동위원소 분석을 위한 시료 채취는 3차 조사에서 이루어졌으며, 산소·수소 동위원소 시료 채취는 2·3차 조사와 계절에 따른 변화를 파악하기 위하여 2003년 8월 11 ~ 14일(4차 조사)에 추가로 채취하였다. 지하수는 제주도에서 관리하는 농업용 관정에서 약 10분 정도 양수하여 수온이 일정해진 다음 시료를 채취하였다. 1차 조사에서 34개 관정에서 지하수를 채취하였으며, 2차, 3차, 4차 조사에서는 지하수 34개 지점에 용천수 5개 지점을 추가하여 시료를 채취하였다(Fig. 7). 특히, 해안에 위치한 용천수 시료들은 조석 시간을 확인하여 간조시 채취하였다.

채취된 각각의 시료들은 현장에서 수온, EC, pH, Eh를 측정하였다. 1차 조사에서는 portable meter를 이용하여 수온, EC(ORION Model 115), pH(ORION Model 290A), Eh(TOA RM-12P)를 측정하였고, 2차 및 3차 조사에서는 Hydrolab Minisonde를 이용하여 측정하였다. 화학 분석을 위해 음이온 및 양이온 시료는 0.45 μ m membrane filter로 여과한 후 폴리에틸렌 병에 채취하였다. 음이온 분석을 위한 시료는 4℃ 이하로 보존하였으며, 양이온 분석 시료는 농축 질산을 첨가하여 pH 2 이하로 보존하였다. 2차, 3차, 4차 조사에서의 산소·수소 동위원소 분석을 위한 시료는 대기 중의 산소·수소로 인한 영향을 방지하기 위하여 채취병에 가득 담아 용기를 밀폐 보관하였으며, 3차 조사에서의 질소 동위원소 분석을 위한 시료는 미생물의 영향을 방지하기 위하여 적정량의 0.001-M 염화수은(HgCl₂)을 첨가하여 미생물의 활동을 억제하였다.

실내 분석에서 음이온(F, Cl, Br, NO₃, PO₄, SO₄)은 연세대학교 지구시스템과학과의 IC(DX-80)를 이용하였고, HCO₃는 동일 기관에 있는 Titroprocessor를 이용하여 0.01N-HCl 적정법으로 분석하였다. 양이온(K, Na, Ca, Mg, Si, Fe, Mn)은 한국 기초과학지원연구원(KBSI) 서울분소에서 ICP-AES(Jobin Yvon 138 Ultrac)를 이용

하여 분석하였다. 산소·수소 동위원소의 분석은 대전 한국기초과학지원연구원에 의뢰하여 시행되었으며, 질소 동위원소는 서울대학교 농업생명 과학대학 부속 농업과학 공동기기센터에 의뢰하여 Continuous Flow Type으로 분석되었다.

시료 분석 결과에 대한 QA/QC를 위하여 현장 공백(Field blank) 시료, 실험실 공백(LAB. blank) 시료, 농도를 미리 알고 있는 Spike sample을 사용하였다. 또한, 분석된 화학적 자료들은 전하 균형법(Charge balance)을 이용하여 자료의 신뢰성을 검증하였다.

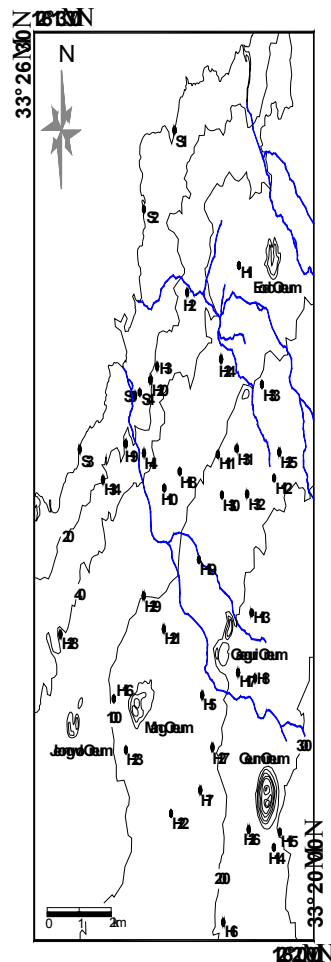


Fig. 7. Sampling locations in study area.

제4장. 결과 및 토의

4.1 수질 특성

4.1.1 현장 조사 자료

현장에서 측정한 지하수의 수질 요소는 다음과 같다(Table 3).

Table 3. In-situ water quality parameters of ground water samples

			Temp (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eh (mV)
Ground Water	August, 2002	Min.	15.4	6.80	106.0	460
		Max.	18.7	8.52	500.0	595
		Avg.	16.9	7.63	231.2	494
		Std.	0.8	0.40	109.8	31
	November, 2002	Min.	12.1	6.91	90.0	296
		Max.	17.2	8.50	399.0	446
		Avg.	15.7	7.67	188.4	380
		Std.	1.0	0.46	80.9	41
	April, 2003	Min.	14.4	6.30	80.1	305
		Max.	17.6	8.72	415.0	605
		Avg.	15.9	7.50	175.8	380
		Std.	0.8	0.62	80.2	65

지하수의 경우 수온은 2002년 8월 15.4~18.7°C (평균 16.9°C), 11월 12.1~17.2°C (평균 15.7°C)로, 여름에서 겨울로의 계절적 변화로 인하여 평균 약 1°C 정도 차이가 났으며 11월과 2003년 4월은 비슷한 분포를 보였다. 3차례의 조사 결과 pH는 8월 평균 7.63, 11월 평균 7.67 그리고 4월 평균 7.50으로 계절적 변화는 거의 나타나지 않았으나, 질산성 질소의 농도가 국내 먹는 물 기준치인 10mg/L를 초과하는 시료들에서는 8월 평균 7.29, 11월 평균 7.22, 4월 평균 7.06으로 전체 평균에 비해 전반적으로 조금 낮은 pH를 가져 질산화(nitrification) 작용을 암시한다.

EC는 2002년 8월 106.0~500.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 231.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 11월 90.0~399.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 188.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 2003년 4월 80.1~415.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 175.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)으로 나타났다. 일반적으로 EC는 수중에 용존하는 이온의 증가와 밀접한 관련이 있는데, 연구지역은 표고가 낮아지면서 EC가 증가하는 공간적 분포 특성을 보인다(Fig. 8). 또한, 건기에 속하는 11월과 4월 시료들에 비해 우기인 8월 시료들의 EC 값이 전반적으로 높은 값을 가지는데, 이는 지질 매체의 영향 외에 강수로 인한 지표 오염 물질의 유입 및 토양과 비포화대에 남아 있던 성분의 용탈이 영향을 끼친 것으로 사료된다.

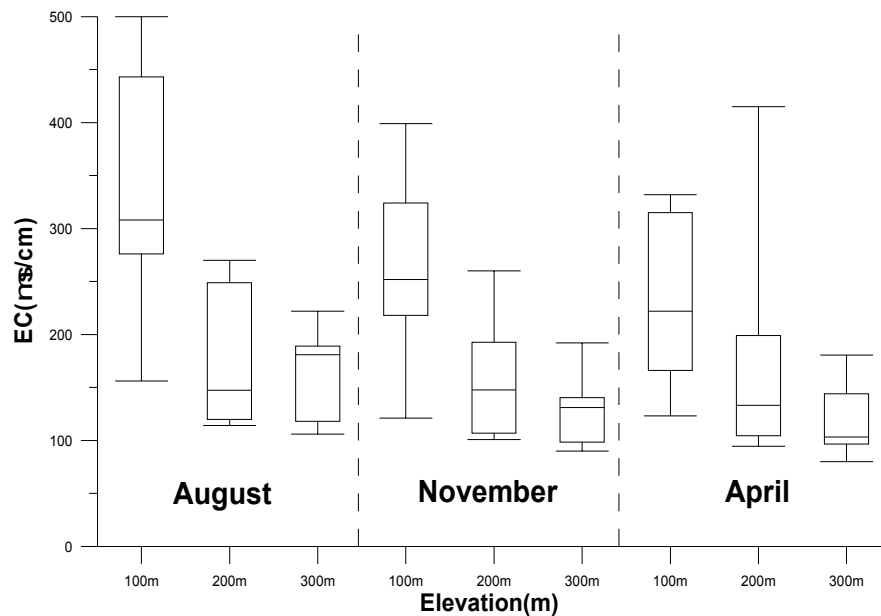


Fig. 8. Seasonal and spatial variation of EC in ground water samples.

2002년 11월과 2003년 4월에 실시한 조사의 현장에서 측정한 용천수의 수질 요소는 다음과 같다(Table 4).

Table 4. In-situ water quality parameters of spring water samples

			Temp (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eh (mV)
Spring Water	November, 2002	Min.	15.2	7.14	221.0	316
		Max.	15.7	7.50	836.0	385
		Avg.	15.5	7.28	570.0	348
		Std.	0.2	0.15	301.9	34
	April, 2003	Min.	15.3	6.38	231.0	349
		Max.	15.7	7.70	1946.0	615
		Avg.	15.5	7.13	840.2	462
		Std.	0.2	0.50	711.8	105

수온은 2002년 11월과 2003년 4월 시료에서 거의 비슷하게 나타나며, 같은 시기의 지하수 시료와 비교하였을 때도 크게 다르지 않다. pH는 11월 7.14~7.50 (평균 7.28), 4월 6.38~7.70 (평균 7.13)이나, 대부분 7 이상으로 CO_3 성분의 함량이 매우 적은 지화학적 환경임을 보여준다(이봉주, 2002). EC는 11월 현장 조사에서는 221.0~836.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 570.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$)으로 매우 다양하게 나타났다. 이는 섬 내에 위치하는 한림 정수장(S5 ; 221.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 및 그 인근의 용천수(S4 ; 264.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 시료와 표고 10m 이하의 해안에 위치한 용천수 S1 (727.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$), S2 (802.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$), S3 (836.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 시료들과의 차이가 크게 나타났기 때문이다. S1, S2, S3은 모두 해안에 위치하여 만조시 해수와 접하다가 간조시 용출되는 용천수(윤정수 외, 1998)로서 이들은 해수 침입의 영향을 받고 있다(Fig. 9). 4월 현장 조사에서는 231.0~1946.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 711.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)으로 11월 현장 조사에서보다 전반적으로 높은 EC 값이 나타났다. 하지만, S4, S5 시료들은 비슷한 값을 가졌으며, 주로 해안에 위치한 S2, S3 시료들의 EC가 크게 증가하였다. 이는 시료 채취 당시 기상 악화 및 만조로 인하여 해수와의 혼합 작용이 더욱 강하게 일어난 것으로 사료된다. 또한, 나머지 S4와 S5 시료들의 경우는 채취 지점들이 표고 약 10m의 저지대에 위치하므로 상류 구배 구간의 오염원으로부터 오염물질 유입에 의한 영향 등으로 EC가 증가하는 가능성을 배제할 수 없다.

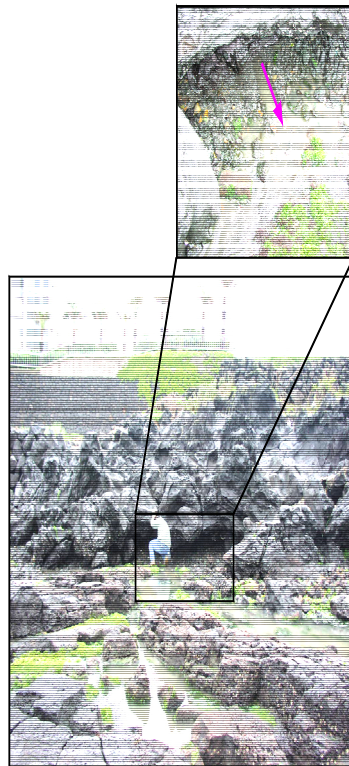


Fig. 9. The pictures of S2 and S3 springs in study area.

4.1.2 수질 유형 및 특성

일반적인 지하수와 용천수의 수질 유형을 파악하기 위하여 주 양이온(Na, K, Mg, Ca)과 주 음이온(HCO_3 , Cl, SO_4)을 Piper diagram에 도시하였다(Fig. 10).

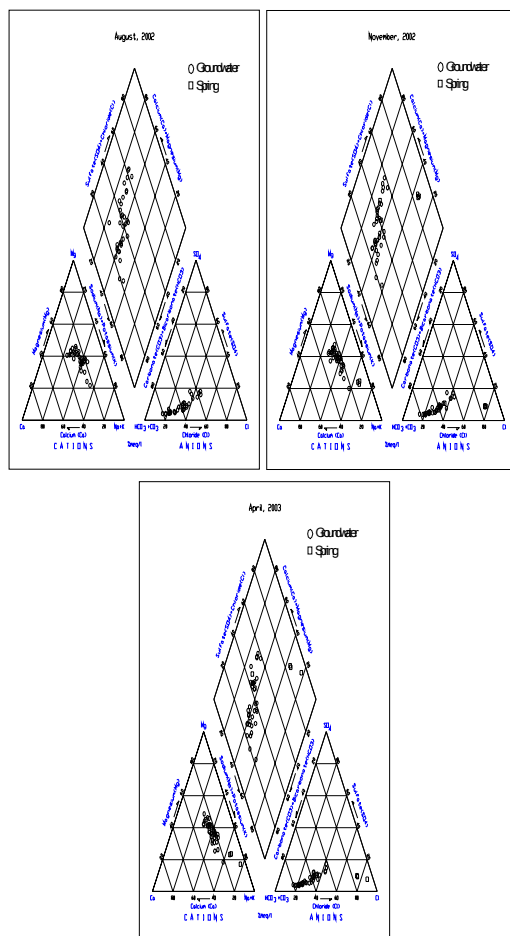


Fig. 10. Piper diagrams of spring- and ground- water samples in August, November, 2002 and April, 2003.

2002년 8월 · 11월, 2003년 4월 모두 전반적으로 유사한 수질 양상을 보였다. 대부분의 시료들에서 양이온은 No-dominant type의 영역에 도시되었고, 음이온은

bicarbonate type을 이루고 있었다. 이는 제주도의 일반적인 수질이 지질학적인 단 순성으로 단순 풍화에 의한 bicarbonate type이 우세한 것으로 보고한 최순학 (1992)의 연구결과와도 일치한다. 이러한 수질 조성은 흔히 지표수나 자유면 대수 층 지하수에서 나타나는 특징으로 제주도의 지하수는 함양(Recharge)과 배출 (Discharge)의 순환 역사가 매우 짧음을 암시한다. S1, S2, S3 시료들은 모두 음이 온은 Cl type, 양이온은 Na type에 도시되어 해수의 영향을 받고 있음을 뒷받침 하였다.

HCO_3 는 해수에 의한 영향을 받지 않는 일반 지하수에서 우세한 성분으로(Jeen et al., 2001), 계절적으로 크게 변화하는 양상은 나타나지 않았다. 또한, 고도에 따 라 해안 지대에서 중산간 지역으로 올라갈수록 농도가 다소 감소하는 공간적인 특성이 나타났다(Fig. 11). 이러한 공간적 특성은 고지대에서 강수에 의해 함양되 는 제주도의 특성에 따라 지하수가 시간이 경과함으로써 자연적으로 지질 매체와 반응하여 수질 양상이 달라질 수 있음을 암시한다.

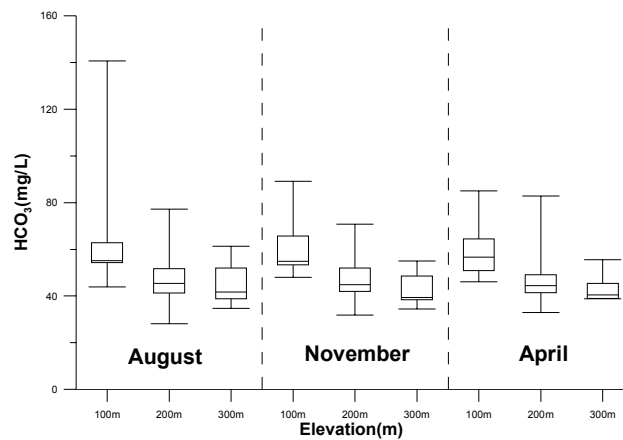


Fig. 11. Seasonal and spatial variation of HCO_3 ion in ground water samples.

2002년 8월 Piper diagram에서는 11월과 4월에 비해 음이온의 경우 Cl 쪽으로 약간 치우치는 경향을 볼 수 있다. 이들 시료들은 H1, H3, H20, H22에 해당하는

시료들로서 H3과 H20은 고도 약 20m의 비교적 해안과 가까이 위치하고 있다. Cl의 기원으로 Todd(1976)는 해수의 침입, 과거 지질 시대 동안 대수층에 침투한 해수, 암염층의 영향, 농업 용수로 사용한 물의 재침투, 인위적인 염의 폐기 등을 제시하였으며, 이 외에 Hounslow(1995)는 해무(Sea spray) 등의 영향을 제시하였다. 따라서, 단순히 지형적인 요건만을 고려했을 때, H3, H20 시료들에서는 해수 침입 등 해수의 영향을 고려할 수 있다. 하지만, H1과 H22는 고도 약 50m 이상의 저지대에 분포하는 시료 채취 지점들로서 해안과의 거리가 약 2km 이상 벗어나 있고, 이러한 네 곳의 지점들 모두 주위에 광범위하게 발작물 재배 지역 및 과수원 등이 존재함을 고려할 때 인위적인 오염 가능성에 대해서도 고려해야만 한다.

일반적으로 자연에서 존재하는 지하수의 경우는 보통 10mg/L 내외의 Cl을 함유하고 있으며 해수에서는 평균 19,000mg/L의 높은 값을 가지는 것으로 알려져 있다(Garrels et al., 1975). S1, S2, S3 시료들의 경우는 11월 조사에서 Cl의 농도가 155.23 ~ 183.71mg/L(평균 170.32mg/L), 4월 조사에서 154.17 ~ 601.74mg/L(평균 305.29mg/L)로 모두 150mg/L 이상의 고농도를 지시했다. 하지만, 나머지 시료들은 최대 40mg/L를 초과하지 않는 범위를 보이고 있어 해수의 침입으로 인한 영향보다 인위적인 오염에 의한 영향 등이 본 연구 지역에서 더 중요할 수 있음을 암시한다. 실제 농도에 있어서 건기인 4월과 11월에 비해 우기인 8월이 비교적 높은 값을 나타냈으며, 고지대로 갈수록 농도가 감소하는 공간적인 분포 양상을 보이고 있다(Fig. 12). 8월 자료에서 고도별로 살펴보면 고도 20 ~ 100m 지역에서는 평균 24.91mg/L, 고도 101 ~ 200m 지역과 고도 200m 이상의 중산간 지역에서는 각각 평균 13.57mg/L와 10.00mg/L로 나타나고 있다.

지하수에서 SO_4 의 일반적인 기원은 주로 황화 광물의 산화나 용해에 의하여 존재하게 된다(Hounslow, 1995). 또한, 제주도와 같이 해안과 인접한 지역에서는 해수에 의한 영향으로 지하수 내 SO_4 의 농도가 증가할 수 있으며, 지표의 농업 활동에 의한 비료 등에 함유된 성분이 유입되어 그 농도가 증가할 수 있다.

본 연구지역의 수질 유형은 음이온의 상대적인 당량 농도에 따라 SO_4 의 영향이 거의 나타나지 않는다. 그러나 Cl과 같이 건기에 비해 우기에 상대적으로 농도가 증가하는 양상을 보였으며, 해안에 인접한 지대로 내려올수록 농도가 증가하는

특성을 보인다(Fig. 12). 8월 자료에서 고도별로 살펴보면 고도 20 ~ 100m 지역에서는 평균 11.60mg/L, 고도 101 ~ 200m 지역과 고도 200m 이상의 중산간 지역에서는 각각 평균 4.87mg/L와 2.97mg/L로 나타나고 있다. 연구 지역의 밭작물 재배 지역에서 사용하는 비료에 대해 후술하겠지만, 대부분 질소+인산+칼리의 복합 비료를 사용하며, 특히 염화칼륨(KCl)의 Cl 성분을 기피하는 작물이나 감자·고구마 등의 질을 좋게 하기 위하여 황산칼륨(K_2SO_4)이 함유된 비료 역시 많이 사용하고 있다. 웃거름용 비료는 겨울 작물을 재배하기 전 8월과 9월에 걸쳐 시비되는 비료로서 토양 중에 남아 있는 성분이 8월 여름철 집중 강수로 인해 토양으로부터 용탈되어 지하수계로 유입될 가능성이 있다. 음이온 중 Cl 과 SO_4 는 고도 약 100m를 기준으로 저지대에서 급격히 증가하는 공간적 분포 양상을 보여주고 있다(Fig. 12). 이는 Cl 과 SO_4 농도의 증가가 주로 고도 150m 이하의 저지대에서 농업 활동이 이루어지는 연구 지역의 토지 이용 특성과 밀접한 관련이 있음을 암시한다.

PO_4 는 해수 기원이나 인회석 등의 자연적인 기원과 광산, 생활하수, 비료 등에 의해 증가할 수 있다(Hem, 1992). 연구 지역의 토지 이용(4.3 참조)을 고려할 때 비료 및 생활 하수 등의 영향과 해수의 영향을 고려할 수 있다. 하지만, 해수의 영향을 받은 용천수 시료들의 PO_4 농도가 S1시료에서만 0.22mg/L(2002년 11월 자료)로 나타나고 다른 시료들(S2, S3)에서는 검출 한계 이하의 값을 나타냈다. 이는 지하수 시료들에서 나타나는 PO_4 가 해수에 의한 영향이 아님을 암시한다. PO_4 는 건기 때보다 우기 때 비교적 증가하는 양상을 보였으나, 고도에 따른 공간적 분포 양상은 나타나지 않았다. (P)은 질소(N), 칼륨(K)과 같이 비료의 주성분으로 식물의 생장에 중요한 필수 영양분이다. 따라서, 농업 활동에 의한 영향을 받을 수 있으나, PO_4 의 경우 물에서의 이동성이 좋지 않고 토양에 흡착이 쉽게 이루어지는(Krapac et al, 2002) 특성의 영향을 받는 것으로 사료된다. 또한, 여름철 집중 강수로 인해 토양 중에 남아있던 성분이 용탈되어 계절별 변화가 나타나는 것으로 사료된다.

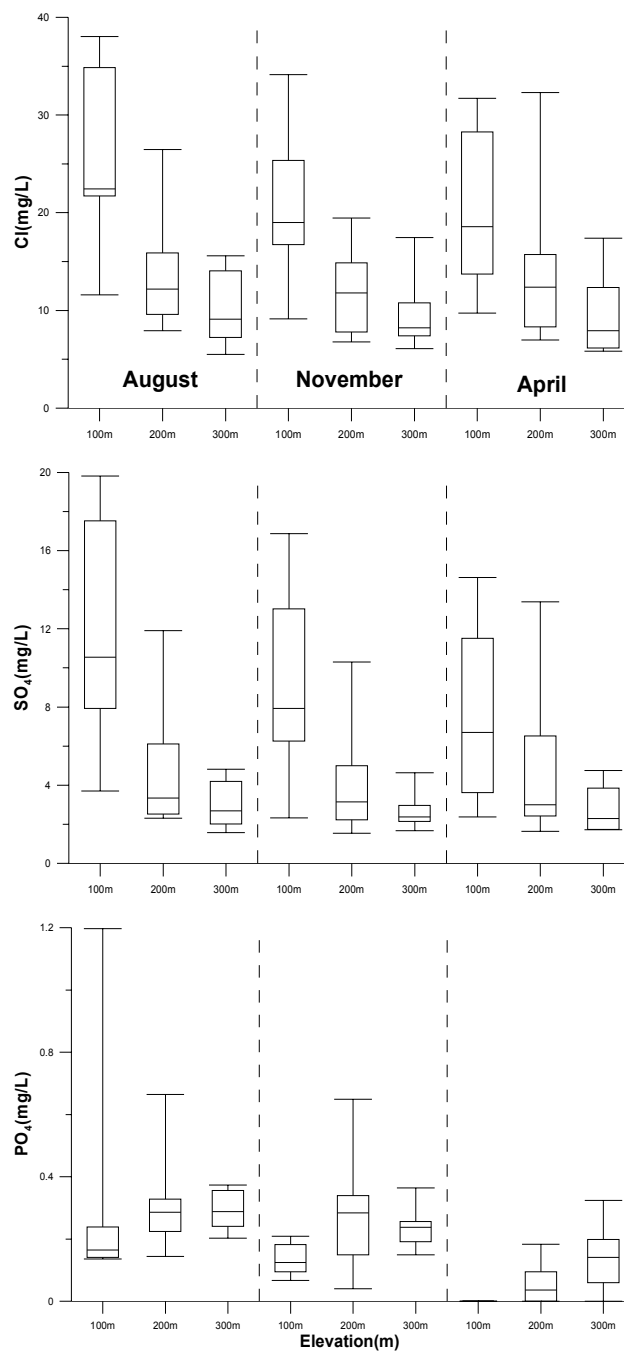
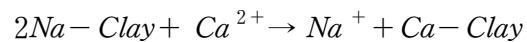


Fig. 12. Seasonal and spatial variation of Cl, SO₄ and PO₄ ions in ground water samples.

Piper Diagram에서 양이온은 No-dominant Type에 도시되었으나, Ca의 함량비가 상대적으로 낮고 주로 Mg와 Na+K 쪽에 치우쳐져 도시되었다. 특히, 건기인 4월과 11월에는 우기인 8월에 비해 Ca의 함량비가 감소하고 Na+K 함량비가 증가하는 양상이 일부 지점들에서 보여지는데, 이는 이온 교환 반응에 대한 가능성을 지시한다. 지하수에서 발생하는 양이온 교환 반응은 주로 대수층 내에 협재되어 있는 몬모릴로나이트(Montmorillonite) 등의 점토광물에 흡착된 양이온의 교환반응으로 이루어진다(Hounslow, 1995) :



Na 이온은 수용성으로 토양이나 풍화 광물에서 용해되는데 가장 중요한 자연적인 기원은 사장석의 비조화 용해이다. 또한, 양이온 교환 반응이나 해수의 침투로 인한 NaCl의 증가나 비료의 성분들에 의해 제공되기도 한다. 일반적으로 8월 시료들에서 4월과 11월에 비해 높게 나타나며, 저지대로 갈수록 농도가 감소하는 뚜렷한 공간적 변화 특성을 보였다(Fig. 13). 8월 기준으로 고도 20 ~ 100m 지역에서 평균 18.22mg/L, 고도 101 ~ 200m 지역에서 평균 12.96mg/L, 고도 200m를 초과하는 지역에서 평균 10.66mg/L로 나타났다. 계절별 분포 범위는 8월 22.60 ~ 7.33mg/L (평균 14.50mg/L), 11월 21.62 ~ 6.95 mg/L (평균 13.00mg/L) 그리고 4월 23.80 ~ 7.17mg/L (평균 12.93mg/L)로 나타났다. S1, S2, S3 시료들의 경우는 11월 조사에서 85.24 ~ 97.08mg/L(평균 91.04 mg/L), 4월 조사에서 86.83 ~ 320.56mg/L(평균 167.89mg/L)로 모두 80mg/L 이상의 고농도를 지시했다.

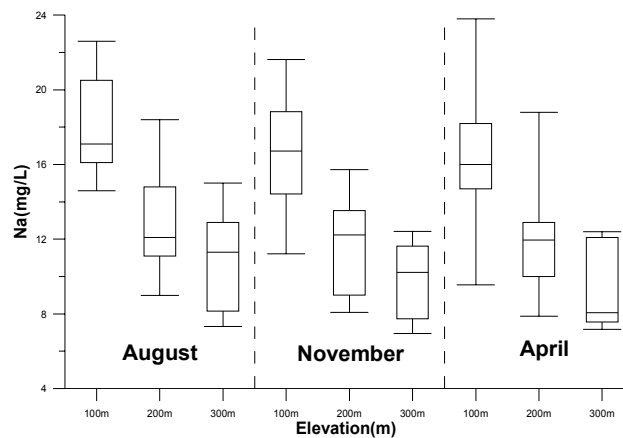


Fig. 13. Seasonal and spatial variation of Na ion in ground water samples.

K 이온의 자연적인 기원은 사장석(KAlSi_3O_8)과 흑운모($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)의 풍화에서 찾을 수 있다. 또한, K 이온은 비료의 주성분이므로 농업 활동이 활발해짐에 따라 인위적으로 지하수계로 유입될 가능성이 있다. 일반적으로 지하수에서 5mg/L 미만의 농도를 가지며, 그 이상의 농도는 오염 가능성을 지시한다(최순학 외, 1989). 해수에 의해 영향은 받고 있는 S1, S2, S3 시료들을 제외한 대부분의 시료들에서 5mg/L 미만의 농도를 나타낸다. 건기인 4월과 11월 시료들에 비해 8월 시료들에서 비교적 높은 값이 나타나는 계절적 특성을 보였다. 고도에 따른 공간적 분포 범위는 8월 자료에서 고도 20 ~ 100m 지대의 평균 5.10mg/L, 고도 101 ~ 200m에서 평균 4.15mg/L, 고도 200m 이상의 지대에서 평균 3.97mg/L로서 저지대에서 중산간 지역에 비해 약간 높게 나타났다. 특히, 고도 100m 부근에서 가장 높은 농도분포를 보여준다. 그러나, 다른 이온종들에 비해 저지대로의 공간적 특성이 미약하게 나타났다. 이는 K가 자연적인 기원에 의해 변질되기 쉬우며, 발작물 등에 의해 영양분으로 섭취되거나 토양에 흡착되는 등 다양한 원인에 의한 것으로 사료된다. 특히, 제주도 토양의 이온 흡착력은 매우 커서 비료 등에서 기원하는 K 성분의 토양 축적도가 높아지고 있으며, 이에 대해선 후술하겠다.

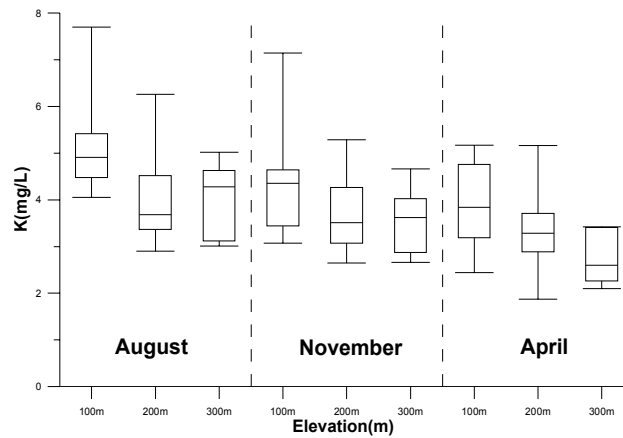


Fig. 14. Seasonal and spatial variation of K ion in ground water samples.

본 연구 지역의 지하수 시료들은 특징적으로 Mg 이온의 상대적 당량 농도가 높게 나타난다. 일반적인 용존 Mg 이온의 기원은 백운석($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)이지만, 제주도의 경우 지질학적 특성상 2.2에서 살펴보았듯이 연구지역의 대부분을 이루고 있는 현무암류와 조면현무암 등으로 이루어져 있다. 이들 암석은 감람석($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), 휘석($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), 장석 등으로 이루어진 반정들과 석기로 구성되어 있어 산성암류에 비해 상대적으로 풍화에 약한 광물들로 배경 수질에 대수층의 매질이 미치는 영향은 크다(제주도, 2001). 따라서, 풍화에 약한 Mg나 Ca와 같은 원소들을 다량 함유한 광물들이 많이 있으므로, 본 연구지역에서는 일반적인 결정질암 지역의 파쇄 대수층과는 달리 특징적으로 Mg의 비중이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 사료된다. Mg는 Turekian(1977)에 의하면 일반 지하수에서 7 mg/L 내외의 값을 가진다. 8월 조사와 11월 조사 및 4월 조사에서 각각 22.60 ~ 7.33mg/L (평균 14.50mg/L), 19.10 ~ 4.49mg/L (평균 9.17mg/L), 21.41 ~ 3.84 mg/L (평균 8.05mg/L)의 분포 범위를 나타내 비교적 높은 농도와 함께 계절적 변화를 보여주었다. S1, S2, S3 시료들은 11월 조사시 16.21 ~ 20.23mg/L (평균 18.44mg/L), 4월 조사시 17.38 ~ 38.70mg/L(평균 25.12mg/L)의 농도 범위를 나타냈다. 이는 우기인 8월 자료에서 다른 지하수 시료들과 비교하였을 때 농도가 높은 시료들과 크게 차이가 없는 농도이다. 따라서, 일부 지하수 시료들이 지질학

적 매체와의 반응 및 인위적인 오염의 영향 외에 해수의 영향을 받고 있을 가능성이 있으므로 이에 대한 고찰의 필요성을 암시한다. 또한, 8월 자료 기준으로 고도 20 ~ 100m 지대의 평균 15.15mg/L, 고도 101 ~ 200m에서 평균 8.15mg/L, 고도 200m 이상의 지대에서 평균 6.57mg/L로서 고도 150m 이하 저지대에서 뚜렷이 증가하는 공간적 분포 특성이 나타났다.

Piper diagram에서 Ca의 상대적인 함량비는 Na+K 및 Mg에 비해 매우 낮게 나타난다. Ca 이온의 농도는 일반적으로 건기인 4월과 11월보다 우기인 8월에 더 높은 농도를 나타냈으며, 저지대에서 농도가 증가하는 공간적 분포 특성을 보였다. 특히, 8월 자료에서 고도 20 ~ 100m 지대의 평균 17.88mg/L, 고도 101 ~ 200m에서 평균 8.70mg/L, 200m 이상의 지대에서 평균 6.72mg/L로서 Ca 역시 고도 150m 이하 저지대에서 급격히 증가하는 공간적 분포 특성이 나타났다(Fig. 15).

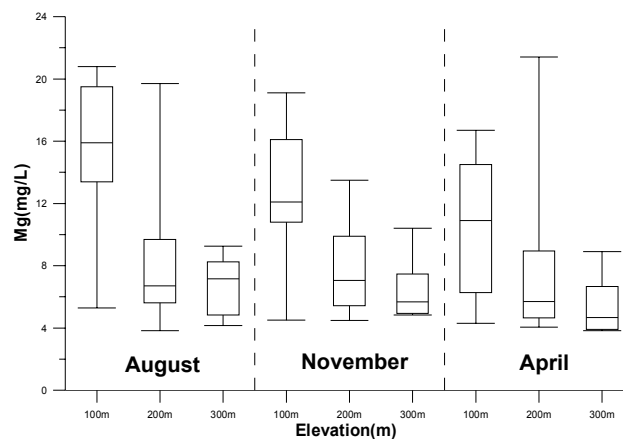


Fig. 15. Seasonal and spatial variation of Mg and Ca ions in ground water samples.

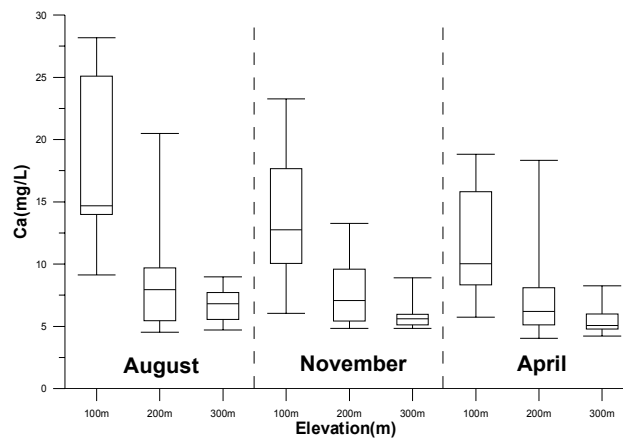


Fig. 15. Continued.

본 연구 지역의 지하수 및 용천수 시료들에서 각 이온종들은 전반적으로 건기인 11월과 4월에 비해 우기인 8월에 농도가 증가하는 특성을 보였다. 또한, 저지대로 내려올수록 지하수 내 용존 이온들의 농도는 점차 증가하는 특성이 나타났으며, 해안 지대의 용천수에서는 해수와 관련된 주 이온종(Na, Cl, Mg, SO₄ 등)의 농도가 급격히 증가하는 공간적인 분포 특성을 나타냈다. 이러한 공간적 특성은 고도 150m 이내에서 주된 농업 활동이 이루어지는 본 연구 지역의 토지 이용 특성과도 대체로 잘 맞았다. 또한, 중산간 지역에서 저지대에 이르기까지 화학적인 변화가 크게 나타나지 않으며, 이는 지하수의 순환이 매우 빠르다는 것을 암시한다. 이를 바탕으로 본 연구 지역의 지하수 수질에 영향을 미치는 주요한 요인을 추정하여 정리하면 다음과 같다 :

- (1) 지질 매체의 영향
- (2) 농업 활동 등으로 인한 지표로부터 오염 물질의 유입 영향
- (3) 해수의 영향

지하수가 함양 지역에서 배출 지역으로 이동함에 따라 (1)의 영향으로 용존 성분이 증가하는 것이 일반적인 현상이다. 하지만, 본 연구 지역의 경우 지하수의

순환 속도가 빨라 지질 매체와의 반응 시간이 내륙에 비해 상대적으로 짧아진다. 다른 용존 이온종들에 비해 HCO_3 의 공간적 분포 양상이 급격한 변화를 보이지 않는 것은 이러한 사실을 뒷받침한다. 따라서, 본 연구 지역에서는 (1)의 영향이 (2), (3)의 영향에 의한 용존 성분의 증가보다 상대적으로 적을 것으로 사료된다.

공간적인 수질 유형을 분류하기 위하여 Stiff diagram에 도시하였다(Fig. 16). 2002년 8월과 11월 및 2003년 4월 모두 전반적으로 (Na, Mg)- HCO_3 type의 비슷한 수질 유형이 나타났다. 하지만, 고도 100m 내외의 A지역에서 Mg- HCO_3 type이 나타나며, 고도 20 ~ 40m 내외의 B지역에서 Mg- HCO_3 +Cl type이 관찰된다. 공간적으로 수질 유형이 달라지는 것은 지하수의 유동 경로에 따른 자연적인 (1)의 영향 외에 저지대에서 (2), (3)의 영향이 점차 증대할 수 있음을 지시한다. 특히, A지역은 지하수 유동 경로 상 하류로서 Mg가 우세해지는 것은 (1)과 (2)의 영향으로 사료되며, B지역에서 Cl의 부화는 (2)의 영향과 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다.

8월 조사에서 C지역의 H28 시료는 특징적으로 (Ca, Mg)- HCO_3 type으로 분류된다. 하지만, 11월과 4월 조사에서 H28 시료의 수질 유형이 각각 (Na+K, Mg)- HCO_3 type 및 Na+K- HCO_3 type으로 계절별 변화를 나타내므로 지하수 부존 양상에 따른 독립적인 대수층일 가능성은 희박하다. 또한, H28 시료 채취 지점은 비교적 낮은 고도(약 40m)의 해안에 인접한 지점으로 해수의 영향을 고려할 수 있다. 이에 대해선 후술하겠지만, 8월 조사에서 Cl의 농도가 각각 22.42mg/L, 11월 19.64mg/L, 4월 16.78mg/L로 계절에 따른 변화가 크게 나타나지 않았고 오히려 우기에는 증가하는 양상을 보였다. Na의 농도 역시 조사한 달별로 각각 17.10 mg/L, 16.90mg/L, 18.20mg/L로 비슷한 농도값을 가졌다. 해수의 주된 성분이 계절에 따른 변화를 보이지 않는 것은 H28 시료가 직접적인 해수의 영향을 받고 있지 않음을 지시한다. 하지만, Cl의 농도는 연구 지역의 다른 시료들에 비해 높은 편이고, 대표적인 지표 오염 물질인 질산성 질소의 농도가 8월 1.54mg/L, 11월 3.64mg/L, 4월 2.34mg/L로 낮게 나타나 지표 오염 물질의 유입의 영향 역시 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 따라서, 이러한 점들로 미루어 보아 해성층의 영향으로 사료되며, Ca의 상대적인 함량비가 높은 것으로 보아 해성층 기원의 서귀

포층의 함폐류 화석 등이 용해되어 나타나는 것으로 사료된다. 8월 자료에서 HCO_3 의 농도가 142.77mg/L로 매우 높게 나타나는 것이 이러한 사실을 뒷받침한다. 인근 지역에서 채취한 H34 시료는 Na- HCO_3 type으로 매우 낮은 질산성 질소의 농도를 가지는데 반하여 다른 시료들에 비해 Cl과 Na의 농도가 상대적으로 높게 나타났다. H28과 H34 지점들의 관정 심도 등에 대한 정확한 정보가 필요하지만, C지역 일대에서 해성층의 영향이 나타나는 것으로 사료된다.

해안에서 채취한 D지역의 용천수 시료들(S1, S2, S3)은 Na-Cl type에 속하는 것으로 나타나 해수의 영향을 뒷받침했으며, 상대적으로 섬 안 쪽에 위치한 S4, S5 (표고 약 10m)에서는 지하수의 수질 유형과 비슷한 (Na, Mg)- HCO_3 type 등이 나타났다.

이와 같이 서로 다른 유형의 지하수 수질이 관찰되는 것은 지하수 유동 경로를 따라 (1), (2), (3)의 영향이 복합적으로 나타나는 등 연구 지역 내 수리 지화학적 반응이 복잡하게 나타남을 지시한다.

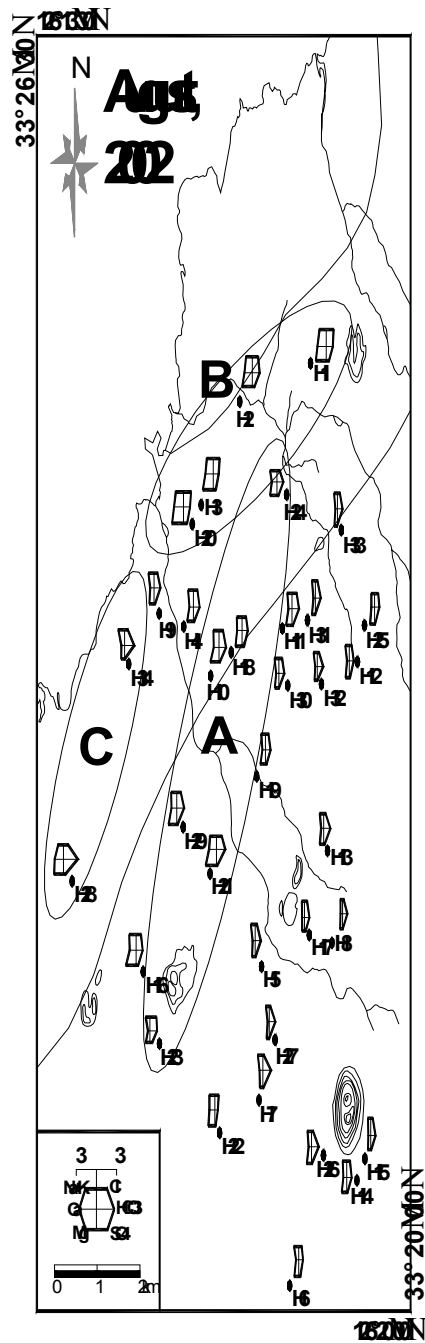


Fig. 16. Stiff diagrams of spring- and ground- water samples in August, November and April.

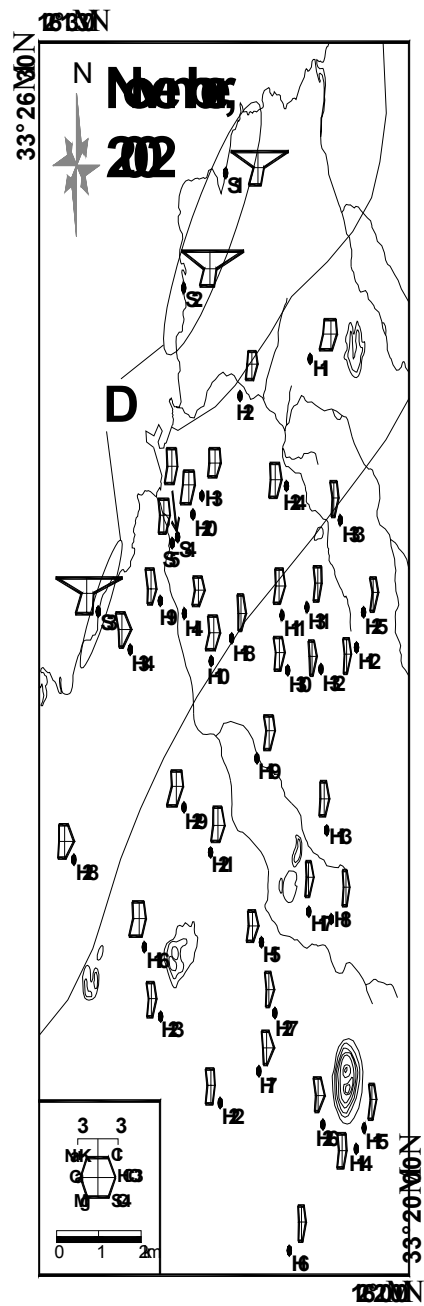


Fig. 16. Continued.

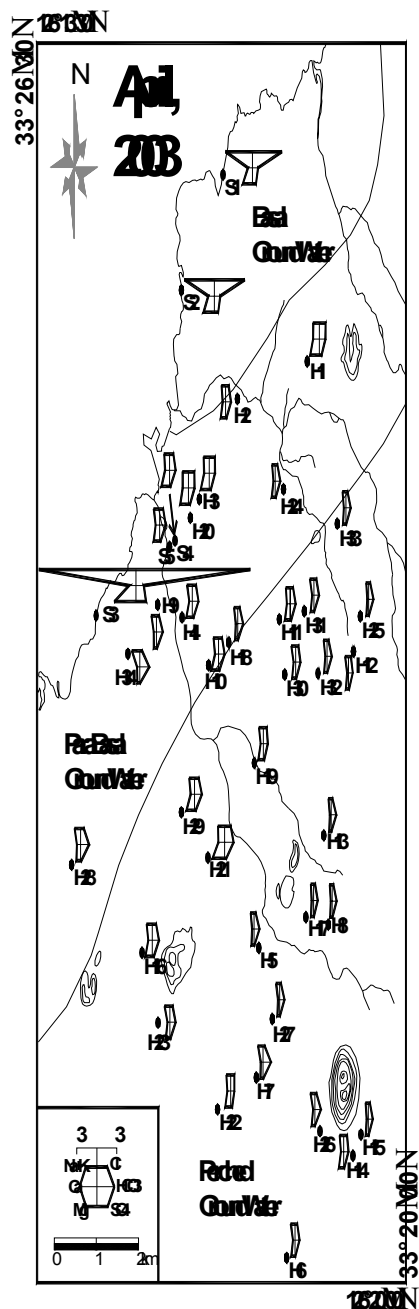


Fig. 16. Continued.

4.2 해수의 영향

해수 침입의 증거로 사용되는 기존의 방법은 이온 농도의 비교, Mg 이온과 Ca 이온의 비교법 그리고 EC contour line을 이용하는 방법들이 있다(최순학, 1992). 그러나, 본 연구에서 이온 농도를 비교하기에는 해수의 영향을 받는 곳으로 보고되었던 해안 지역의 용천수의 우기 채취 시료가 없는 등 자료가 시간적·공간적으로 제약을 받는다. 또한, 연구 지역의 고도가 낮아질수록 EC가 증가하는 현상을 보이지만, 지표 오염 물질의 유입 등으로 인해 수중 용존 이온이 증가할 수 있으므로 해수의 영향으로 단정할 수 없다. Mg와 Ca 이온의 비교는 전술한 바와 같이 Stiff Diagram에서 수질 유형이 지하수 부존 형태와 관계없이 나타나기 때문에 해수의 영향을 알아보기 위해 사용하기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 일반적인 해수의 주된 성분을 이용하여 해수와의 혼합 정도를 정량적으로 측정하기 위하여 S.M.I(Seawater Mixing Index)를 사용하였다. 일반적인 해수와 지하수의 성분과 농도는 다음과 같다(Table 5) :

Table 5. Representative ionic concentrations of ground-¹⁾ and sea- water²⁾
(after ¹⁾ Turekian, 1977, ²⁾ Hem, 1992)

Constituent	Concentration (mg/L)		Constituent	Concentration (mg/L)	
	Groundwater	Seawater		Groundwater	Seawater
Cl ⁻	20	19000	Ca ²⁺	50	410
Na ⁺	30	10500	K ⁺	3.0	390
SO ₄ ²⁻	30	2700	HCO ₃ ⁻	200	142
Mg ²⁺	7.0	1350			

박세창 외(2002)가 고안한 S.M.I. 지수는 기본적으로 해수의 주요 성분인 Na, Cl, Mg, SO₄를 이용하여 계산되는데, 공식은 다음과 같다 :

$$S.M.I. = a \cdot \frac{C_{Na}}{T_{Na}} + b \cdot \frac{C_{Mg}}{T_{Mg}} + c \cdot \frac{C_{Cl}}{T_{Cl}} + d \cdot \frac{C_{SO_4}}{T_{SO_4}}$$

여기서 a, b, c, d는 상수로서 각 이온종의 해수에 대한 상대적인 농도비이다(a = 0.31, b = 0.04, c = 0.57, d = 0.08). C는 측정된 농도(mg/L)로 표현되며, T는 각 이온종의 측정된 문턱값(threshold)을 나타낸다. 본 연구에서는 해수의 영향을 받은 것으로 보고된 제주도 동부 지역 지하수의 평균 농도값(현경남, 2000)을 문턱값(Na = 37.54mg/L, Mg = 8.09mg/L, Cl = 33.64mg/L, SO₄ = 16.59mg/L)으로 설정하였다. 만일 S.M.I 값이 1보다 크다면, 이는 해수와의 혼합에 의한 영향을 받은 것으로 추정할 수 있다.

S.M.I를 이용하여 분석한 결과, 전술한 H28 시료를 비롯한 연구 지역의 대부분 시료들은 1의 값을 초과하지 않았다. 표고 10m 이하의 해안에 위치하는 S1, S2, S3 용천수 시료들에서 S.M.I가 1보다 훨씬 큰 값인 3 이상의 값을 가져 해수와의 혼합 작용이 이루어졌음을 확인할 수 있다(Fig. 17).

지하수 시료들은 2002년 8월 시료들 중 H20에서 1.02의 값을 가져 S.M.I. 지수가 1의 값을 약간 초과하였다. H20 시료 채취 지점은 표고 약 20m에 위치하여 비교적 해안과 가까운 지역에 속한다. 그러나, Cl의 농도 변화를 살펴보면 8월 38.27 mg/L, 11월 27.84mg/L, 4월 31.57mg/L로 큰 변화를 보이지 않는다. 특히, 북제주군 한림읍의 기상 자동 관측 장치(AWS)에 의하면 2002년 8월 한림읍에는 약 400 mm의 많은 강수가 내렸다. 강수에 포함된 Cl의 농도는 보통 10mg/L 내외로 알려져 있고, 제주도의 경우 3.4 ~ 8.8mg/L 내외로 조사된 바 있다(최순학, 1989). 만약 H20 시료가 해수의 영향을 지속적으로 받아 높은 Cl 농도를 유지하고 있다고 가정하면, 우기인 8월에는 다량의 강수의 유입으로 인한 희석현상이 발생해야만 한다. 그러나 8월 채취 시, 이러한 희석현상은 일어나지 않았고 오히려 농도가 더욱 증가하는 양상을 보여준다. 또한, 후술하겠지만 H20 지점에서는 질산성 질소의 농도가 매우 심각하게 오염이 되어 있는 지점으로 Cl 이온과 매우 잘 일치하는 선형관계를 나타내었다. 따라서, 이 지점에서는 해수의 영향이 아닌 지표 오염 물질의 유입 영향으로 판단된다.

S.M.I. 지수가 해수의 주 이온종들의 농도비로 제안된 공식이므로, 비료 등 이온종들의 지하수 내 용존 농도가 높아진 경우에도 1 이상의 값을 가질 수 있는 것으로 사료된다. 실제로 우기인 8월 시료들에서 표고 약 40m의 저지대에 위치하는 H3 시료와 표고 약 300m의 중산간 지역에 위치하는 H15 시료를 비교한 결과, H3 시료가 Cl 약 4.8배, SO_4 약 8.1배, Mg 약 4.1배, Na 약 2.4배 높게 검출되었고, 이들 시료의 질산성 질소는 약 18.7배의 차이를 보였다.

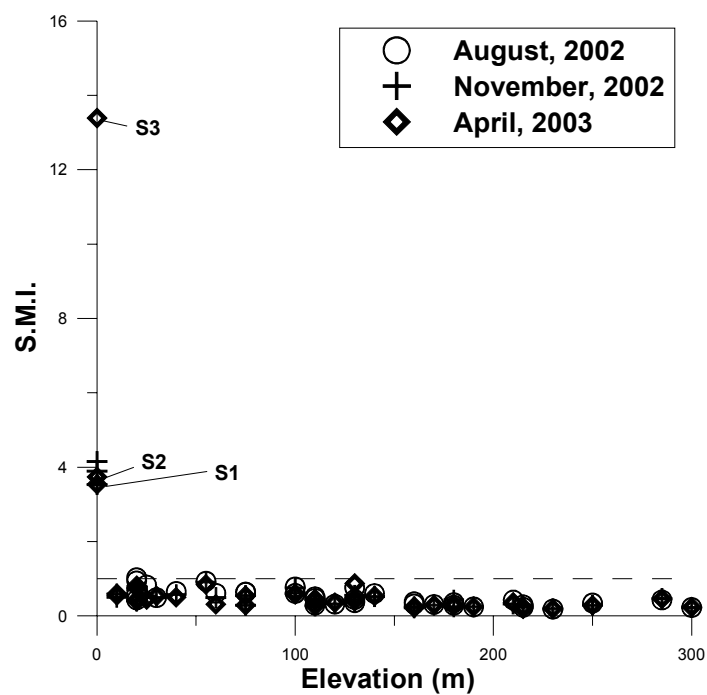


Fig. 17. Spatial distribution of the calculated Seawater Mixing Index(S.M.I.).

4.3 질산성 질소 오염 특성

4.3.1 일반적 특성

지하수 내에 질산성 질소가 다량으로 함유된 경우는 주로 오염된 지표수가 유입되었거나 지표 토양 속의 농축된 질산염이 강수로 인해 지하 대수층으로 유입되어 지하수를 오염시키는 것으로 알려져 있다(윤정수 외, 1994; 한정상, 1982). 이렇게 대수층 내로 침투한 유기 질소는 질소 형태 및 미생물의 영향에 따라 달라질 수 있는데, 대체로 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 순의 변환 과정을 거친다. 질산성 질소가 다량 함유된 지하수를 신생아가 섭취하였을 경우 청색증(blue-baby syndrom)을 유발할 수 있다(Maxcy, 1950). 따라서, 미국 EPA 및 우리나라의 먹는 물 수질 기준에서는 10mg/L로 그 제한치를 설정하고 있으며, 일반적으로 인간 활동에 의해 오염되지 않은 자연 상태의 지하수는 2mg/L보다 적은 질산성 질소의 농도를 가진다(Mueller and Helsel, 1996). 질산성 질소의 기원은 크게 (1) 대기 중의 질소 등 자연 기원, (2) 동물 분뇨·생활 하수·산업 슬러지나 폐수·침출수 기원, (3) 비료의 과다한 사용, 토양 내 유기 질소 등으로 나눌 수 있다(Keeney, 1986, 1989). 특히, 농촌지역에서는 관개 농업 및 축산에 관련된 농약과 화학비료의 과다 사용, 분뇨 시비, 축사 폐기물의 유출 그리고 정화 시설의 미비로 인한 정화조의 누수, 생활 하수의 유입 등 다양하게 질산성 질소의 배출원으로 작용할 수 있다(Canter, 1997).

제주도는 화산섬이 지닌 특수한 지질과 지형조건(숨골, 꽃자왈 등)으로 연 강우량의 45% 정도가 지하로 쉽게 침투되는 특성(농어촌진흥공사, 1994; 한정상, 1994)을 가지고 있어 강수로 인한 지표 오염물질의 유입이 용이하다. 연구 지역에는 숨골이나 꽃자왈 등의 특수한 지형 구조가 많이 분포하지는 않지만, 육지에 비해 투수성이 좋은 토양이 널리 분포하고 있다. 또한, 주된 산업활동으로 농업 및 축산을 하는 전형적인 농촌지역으로, 비료나 농약 이외에 생활 하수 및 축사로부터의 폐수 등 다양한 오염원이 존재하며 복합적인 오염 양상이 나타날 가능성이 있다.

지하수 내의 질산성 질소는 2002년 8월 조사에서 34개 시료 채취지점 중 11개

지점에서 국내 먹는 물 수질 기준치인 10mg/L를 초과하여 전체 시료의 32.4%에 달했으며, 여기에는 국내 생활용수 수질기준인 20mg/L를 초과하여 오염도가 심각한 6개 지점이 포함되어 있다. 11월 조사에서는 전체 지하수 시료 채취 34개 지점 중 9개 지점에서 국내 먹는 물 수질 기준치를 초과하여 전체 시료의 26.5%를 차지하였고, 국내 생활용수 수질기준을 초과한 곳은 2지점이었다. 4월 조사의 경우 전체 시료 채취 지점 중 8개 지점이 10mg/L를 초과하여 23.5%에 달했다. 용천수 시료들에서는 조사한 5개 지점 중 한림 정수장(S5)을 제외한 4개 지점에서 국내 먹는 물 수질 기준치를 초과하였다. 인간 활동에 의한 오염을 지시하는 질산성 질소 농도인 2mg/L를 초과하는 시료들은 2002년 8월과 11월 조사에서 지하수 34개 시료에 대해 각각 79.4%, 64.7%가 2mg/L를 초과하였으며, 2003년 4월 조사에서는 61.8%가 초과하였다(Table 6).

Cl 이온은 지하 환경에서 화학적인 반응을 거의 일으키지 않는 비반응성 물질로서 지표 오염 물질의 유입을 규명하기 위해서 질산성 질소의 농도와 비교하였다. 지하수 중 질산성 질소의 농도가 높은 시료에서 대부분 염소 농도도 높게 나타나는데, 이를 그래프에 도식해 본 결과, 3차례 모두 밀접한 정의 상관 관계를 나타내었다(Fig. 18). 이는 지하수 중의 염소 농도는 질산성 질소와 함께 지표로부터 유입되어 증가함을 지시하고, 연구 지역에서 지속적으로 인위적인 오염이 일어나고 있음을 나타낸다. 해안 지대에서 채취한 S1, S2, S3 용천수 시료들은 해수와 혼합 작용으로 인하여 높은 염소의 농도를 가지므로 논의에서 제외하였다. 윤정수 외(1995)에 의하면 1983년부터 1993년까지 수질 분석 자료 중 중요한 오염인자인 질산성 질소가 약 4.6배 증가하였고 염소 성분은 약 2.5배 증가하여 그 영향이 꾸준히 확대되고 있다고 하였다. 또한, Banks et al.(1995)에 의하면 물-암석간의 반응 결과만으로는 Na와 Cl의 비례 관계가 잘 성립하지 않는다고 하였다. 하지만, 해수의 영향이 거의 없는 지하수 시료들만을 도식해본 결과 몇몇 지점을 제외하고 양호한 정의 비례 관계(Fig. 18)를 보였고, 이는 퇴비나 비료 등의 지표 오염 물질의 유입과 밀접한 관련이 있음을 보여준다(Fig. 19). 추세선에서 벗어나는 지점들은 보통 Cl의 값이 예상보다 높게 나타나는 지점들로 이는 앞서 살펴본 듯이 질산성 질소의 농도 역시 자연 기원 농도 이상으로 검출되는 지점들이다.

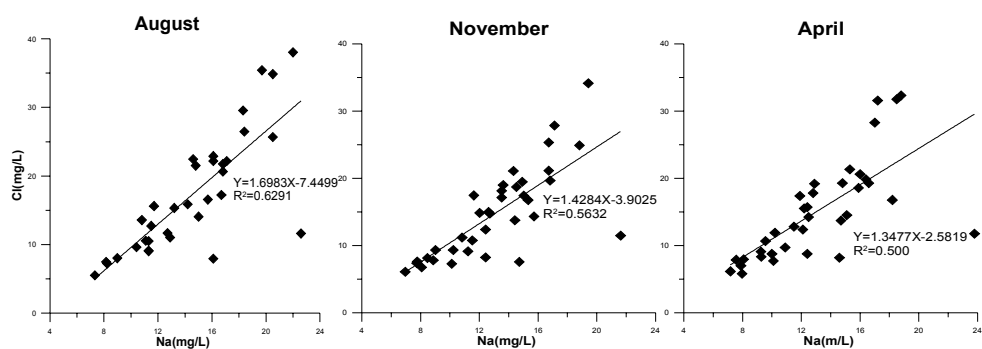


Fig. 18. Correlation between Na and Cl ions.

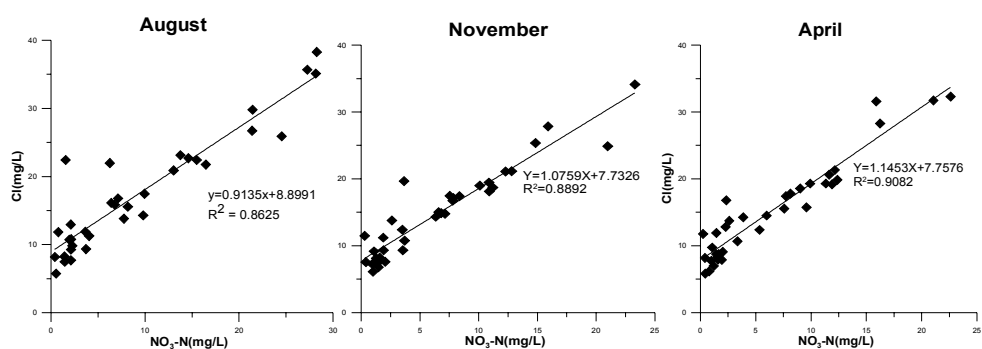


Fig. 19. Correlation between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Cl ions.

Table 6. $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations and $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ data of spring- and ground-water samples

		$\text{NO}_3\text{-N}(\text{mg/L})$		$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$
Sample No.		2002. 8.	2002. 11.	2003. 04.
Spring Water	S1		10.66*	2.4
	S2		11.77*	0.6
	S3		11.58*	5.1
	S4		12.29*	3.2
	S5		8.36	2.9
Avg.			10.93*	11.25*

* > Drinking water standard : 10mg/L

Table 6. Continued

	Sample No.	NO ₃ -N(mg/L)			$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$
		2002. 08.	2002. 11.	2003. 04.	2003. 04.
Ground Water	H1	28.17*	23.30*	21.06*	0.6
	H2	21.43*	10.10*	7.58	1.8
	H3	27.26*	14.84*	16.24*	-2.6
	H4	7.12	7.80	9.02	-2.7
	H5	2.11	7.12	1.67	3.5
	H6	9.80	3.69	5.34	2.9
	H7	0.41	0.39	0.42	5.9
	H8	0.52	1.00	0.80	-4.5
	H9	6.25	2.61	2.61	-0.2
	H10	15.50*	11.20*	11.33*	-2.8
	H11	6.41	6.80	9.59	0.2
	H12	2.09	1.27	1.45	-2.3
	H13	3.71	3.55	0.44	6.1
	H14	6.78	7.54	7.73	1.1
	H15	1.46	1.38	1.60	4.3
	H16	24.54*	20.99*	12.38*	0.5
	H17	2.11	2.03	1.93	4.1
	H18	13.76*	1.09	1.07	2.5
	H19	8.17	6.59	8.14	1.1
	H20	28.27*	15.91*	15.90*	-1.0
	H21	21.39*	10.88*	22.61*	3.4
	H22	16.47*	10.90*	11.90*	-0.9
	H23	9.95	6.34	5.98	0.8
	H24	14.61*	7.83	3.35	7.3
	H25	7.74	1.47	1.21	6.7
	H26	4.04	1.57	1.43	9.2
	H27	1.42	0.94	0.99	5.7
	H28	1.54	3.64	2.34	2.1
	H29	13.03*	12.81*	11.64*	2.2
	H30	3.65	3.50	3.88	-1.9
	H31	1.95	1.87	2.28	4.4
	H32	2.12	1.31	1.56	8.1
	H33	2.25	1.90	2.03	1.0
	H34	0.76	0.29	0.25	1.2
	Avg.	9.32	6.31	6.11	

* > Drinking water standard : 10mg/L

4.3.2 질산성 질소의 시간적 · 공간적 변화

대부분의 시료들이 건기인 4월과 11월에 비해 우기인 8월에 질산성 질소의 농도가 비교적 높게 검출되었다. 하지만, 11월과 4월에 채취한 시료들에서는 질산성 질소의 농도가 비슷하게 유지되었다.

채취한 시료들을 고도별로 분류하여 해안 지대의 용천수를 포함한 5개 Group으로 나누어 질산성 질소의 농도를 비교하였다(Table 7). 고도가 감소함에 따라 질산성 질소의 농도가 급격히 증가함을 지시한다. 강수량과 고도별 평균 질산성 질소의 농도를 도시한 결과, 고도 200m 이상의 중산간 지역에서는 강우에 따른 질산성 질소의 농도 변화가 크게 나타나지 않았지만, 고도 20 ~ 100m의 저지대에서는 강수량에 따라 농도가 급격히 증가하는 양상을 나타냈다(Fig. 20). 또한, 해안 지대는 건기인 11월과 4월 자료에서 국내 먹는 물 수질 기준치인 10mg/L를 초과하여 비교적 일정하게 유지되었다.

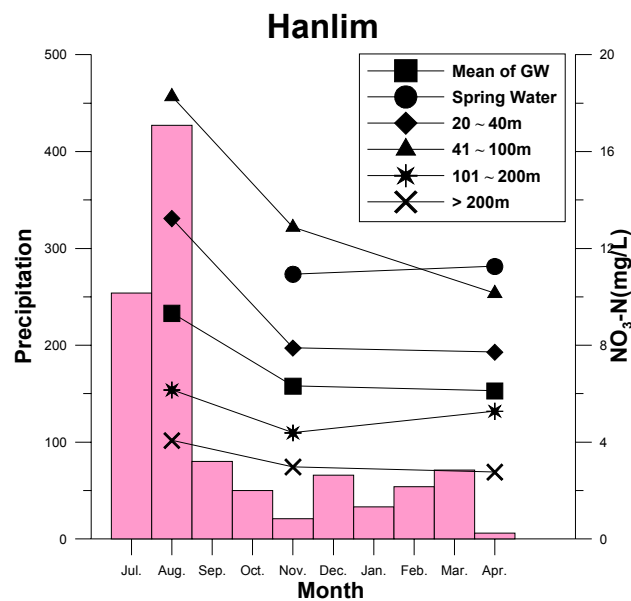


Fig. 20. Relationships between precipitation and avg. NO₃-N concentrations from each altitude range.

질산성 질소의 수평적인 공간 분포는 다음과 같다(Fig. 21).

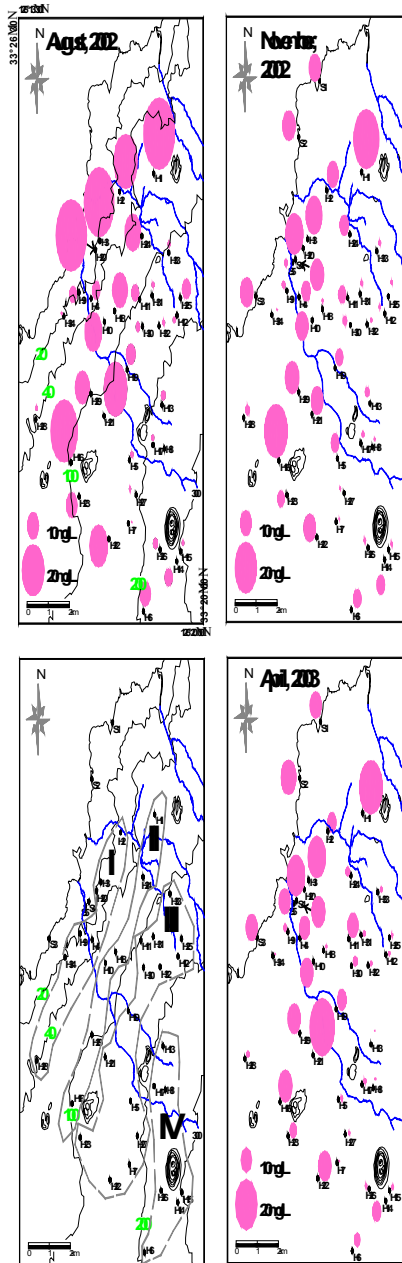


Fig. 21. Spatial distribution of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations in study area.

Table 7. The avg. NO₃-N concentrations of each group (I, II, III and IV from Fig. 21)

The Average Concentration of NO ₃ -N (mg/L)				
Group	Elevation	2002. 08.	2002. 11.	2003. 04.
Spring	≤ 10m		10.93*	11.25*
I	20 ~ 40m	13.23*	7.88	7.71
II	41 ~ 100m	18.27*	12.87*	10.14*
III	101 ~ 200m	6.15	4.38	5.27
IV	201 ~ 300m	4.06	2.97	2.76

* > Drinking water standard : 10mg/L

질산성 질소의 수평적 공간 분포 특성은 고도 100m를 중심으로 급격한 증가를 나타냈으며, 고도 41 ~ 100m(Group II)에서 오염이 가장 심각하게 나타났다. 이러한 저지대에는 주로 밭작물 재배 지역과 과수원이 위치하여, 이들이 주된 오염원으로 작용할 가능성이 있다. 특히, 질산성 질소의 농도가 계절에 관계없이 먹는 물 수질 기준치인 10mg/L를 크게 초과하는 H1, H2, H3, H10, H16, H20, H21, H22, H29 시료들은 모두 고도 150m 이하의 저지대에 위치하는 시료 채취 지점들로 대부분 밭작물 재배 지역과 일치한다. 이들 시료 채취 지점들 중 H2, H3, H16, H20과 고도 100m 이하의 밭작물 재배 지역에 속하는 H18, H24는 우기와 건기 때의 질산성 질소 농도가 2배 이상 차이가 나는 지점들이다.

우기인 8월에 농도가 증가하는 현상은 저지대에서 중산간 지역에 이르기까지 다양한 질산성 질소 오염원이 분포하여 여름철 집중 강수로 인한 생활 하수나 액비, 축산 폐수 등이 유입되어 나타날 수 있다. 또한, 과도한 비료 시비 등으로 인해 토양 중 농축된 질산염이 강수 현상이 거의 없었던 11월과 4월과는 다르게 많은 강수에 의해 특징적으로 급격히 증가할 수 있다. 이번 연구에서 8월의 경우 조사 시점으로부터 4일 전까지 한림 지역에 일주일동안 약 300mm의 많은 강수가 있었다. 이는 연구지역의 빠른 지하수 순환 특성을 고려할 때, 저지대에서 나타나는 농도 증가 현상을 뒷받침한다. 또한, 국내 먹는 물 수질 기준치 이하이지만

5mg/L이상의 비교적 높은 농도를 지시하여 계절에 관계없이 지속적인 오염 가능성을 나타내는 H4, H11, H14, H19 시료들 중 H14를 제외한 나머지 시료들이 고도 100m 근처의 저지대에 속한다. 따라서, 본 연구지역의 오염 특성은 고도 150m 이하의 저지대 경작지에서 농업 활동에 의해 질산성 질소의 주된 오염이 진행되었거나 진행 중인 것으로 사료된다. 이러한 농업 활동을 통한 농약이나 비료에 의한 오염의 특성은 비교적 그 면적이 넓고 오랜 기간에 걸쳐 이루어진다(농어촌진흥공사, 1996).

국내 먹는 물 수질 기준치 이하로 나타나는 시료들 중 H6, H9, H25, H26 시료들은 우기인 8월 자료에서만 급격히 증가하는 양상을 보여준다. 특히, H9를 제외한 나머지 시료들은 고도 200m 내외의 중산간 지역에서 채취한 시료들로서 근처 축사와 밭작물 재배 지역의 영향으로 향후 오염 가능성이 높은 지점이므로 지속적인 모니터링이 필요하다.

고도 20 ~ 40m(Group I)의 저지대에 속하는 H28, H34의 시료 채취 지점에서는 질산성 질소의 농도가 우기인 8월 조사시 각각 1.54mg/L, 0.76mg/L이었으며, 건기인 11월 조사시 각각 3.64mg/L, 2.34mg/L, 4월 조사시 각각 0.29mg/L, 0.25mg/L로 비교적 낮게 나타났다. 고동찬(2003) 등에 의하면 서귀포층 부근에 설치된 관정들의 지하수는 상당히 낮은 ^3H 농도를 가지는데, 이는 서귀포층의 낮은 투수성으로 인한 지하수 유동이 제한되어 연령이 오래되었기 때문이다. 특히, H28과 H34 시료들은 전술한 바와 같이 서귀포층과 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 따라서, 이 지역은 저지대임에도 불구하고 연령이 높은 지하수가 함양되어 있어 질산성 질소가 적게 검출될 가능성이 있으며 이는 추후 ^3H 등의 환경 동위원소를 이용한 연구의 필요성을 제기한다.

이러한 오염의 공간적 특성은 화학적으로 분석하였던 수질 유형과 질산성 질소의 오염이 심각하게 나타나는 지점들과 공간적으로 비교적 일치함을 보여준다. 따라서, 저지대에서의 이 지점들을 제외하고 나머지 지점들을 고도별로 분류하여 Schoeller diagram에 NO_3 와 함께 도식해 보았다(Fig. 22). 모든 이온종들의 상대적 당량비가 100m 이상의 중산간 지역에서 저지대로 내려올수록 증가하였다. 음이온은 질산성 질소가 수질에 크게 영향을 미치고 있음을 보여주며, 양이온에서는 Ca

와 Mg의 변화 양상이 일정치 않게 나타나 지질 매체 외의 영향을 지시한다. 또한, 저지대로 내려올수록 Cl 이온이 부화하고 있는 것을 보여주고 있다. 상대적인 당량비가 작게 나타나 수질 유형에서 보이지 않았던 SO_4 , Ca 등도 저지대로 내려올수록 증가하는 양상을 뚜렷하게 보여준다. 해수의 영향을 거의 받지 않는 본 연구 지역에서 질산성 질소와 함께 공간적 변화를 보이는 이러한 이온종들은 주 음이온과 주 양이온의 분석만으로 오염에 의한 영향을 지시하는 인자가 될 수 있다.

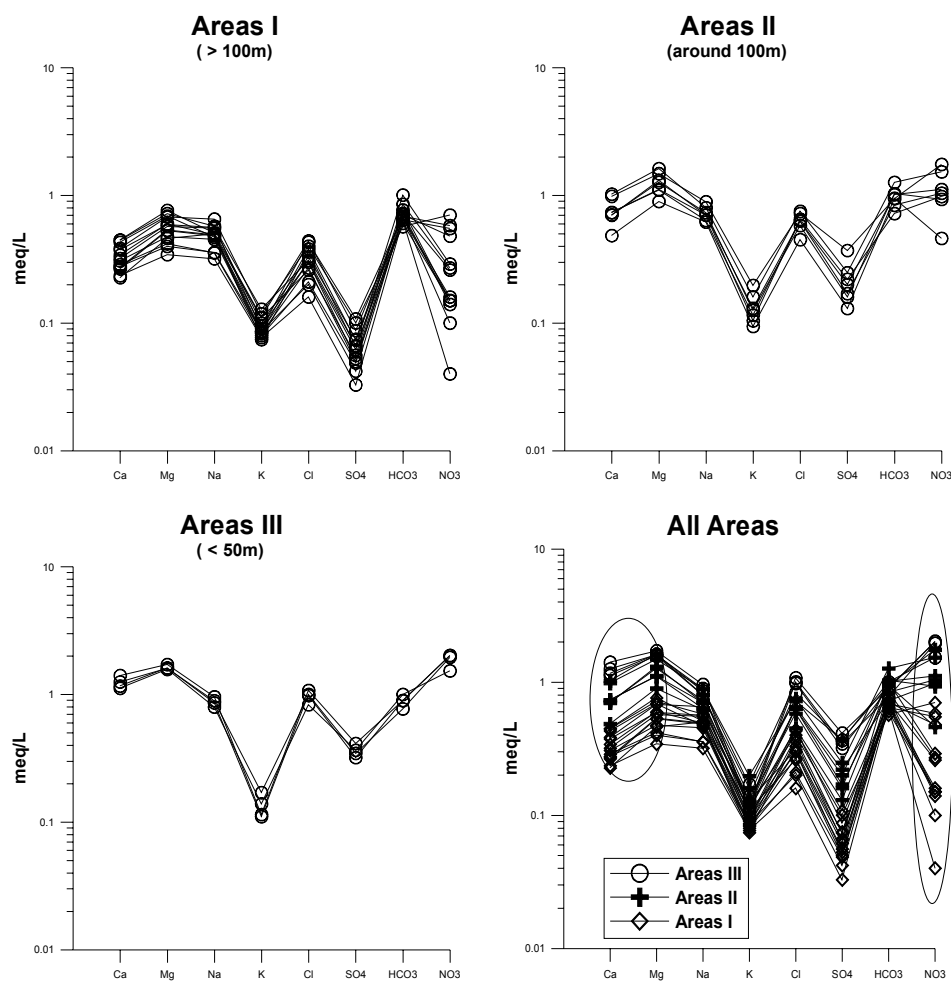


Fig. 22. Schoeller diagrams showing distribution of major cations and anions in ground water samples.

질산성 질소의 농도와 EC의 선형 관계(Fig. 23)는 8월 자료에서는 정의 상관 관계가 나타났지만, 추세선에서 벗어나는 경향을 발견할 수 있다. 이는 질산성 질소 외의 무기 이온종들이 다량의 강수에 의해 증가하여 영향을 끼치는 것으로 사료된다. 하지만, 건기인 4월과 11월 자료에서는 추세선과 매우 잘 일치하여 연구 지역에서 강수가 없을 때 EC를 오염 지시 인자로 활용할 수 있음을 암시한다.

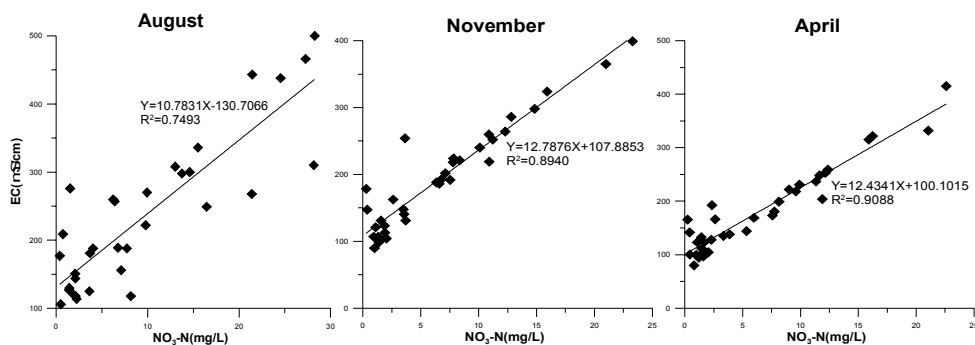


Fig. 23. Correlation between EC and NO₃-N ion.

4.3.3 질소 동위원소 자료 분석

질산성 질소 오염원을 추정하기 위하여 질산성 질소의 질소 동위원소 비를 사용하였다. 일반적으로 지하수에서 질소 동위원소 비를 이용하여 질산성 질소의 오염원을 분류하여 보면, 화학 비료 기원은 -4 ~ +4‰ (Freyer and Aly, 1974; Heaton, 1986), 토양 내 유기질소 기원은 +3 ~ +8‰ (Farrell et al., 1996; Koba et al., 1997), 생활 하수 유래는 +6 ~ +10‰ (Komor and Anderson, 1993) 그리고 동물이나 인간의 분뇨 기원은 +10 ~ +20‰ (Kretler, 1979; Karr et al., 2002) 이라고 알려져 있다. 다음은 질산성 질소의 오염원을 나타낸 모식도(Fig. 24)와 2003년 4월 조사의 질산성 질소 농도와 질소 동위원소 비를 도시한 그림이다(Fig. 25).

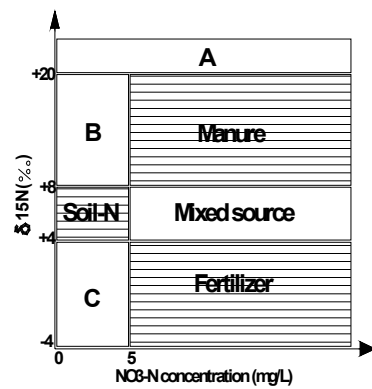


Fig. 24. Schematic diagram showing various sources of nitrate through relationships between $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations and $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ in ground water. A and B zones indicate denitrification and C zone is an incomplete nitrification zone (modified from Choi et. al., 2003).

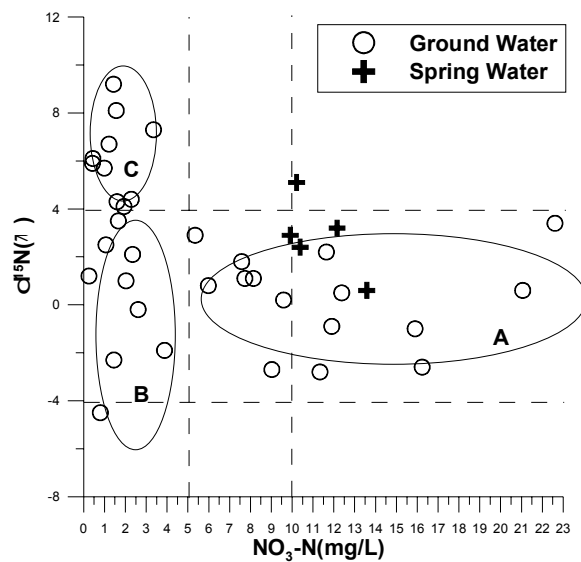


Fig. 25. Relationships between $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations and $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ in spring- and ground- water samples.

지하수에서 질산성 질소의 농도가 5mg/L 이상으로 인위적인 오염 물질의 유입 가능성이 있는 시료들(Mueller and Helsel, 1996)과 국내 먹는 물 수질 기준치인 10mg/L를 초과하는 15개 지하수 시료들(A)은 모두 -2.8 ~ +3.4‰의 값이 나타났다. 이는 기존 연구에서 화학 비료 기원의 동위원소 조성비 영역에 도시되며, 이들 시료 채취 지점들이 대체로 밭작물 재배 지역에 분포하고 있어 이 지역의 토지 이용 형태와도 부합되었다. 하지만, 질산성 질소의 농도가 5mg/L 이상인 시료들 중 근처에 축사나 방목장이 위치하여 이들의 영향이 나타날 것이라고 예상된 H6, H14, H16, H21, H22, H23, H29 시료에서는 축산 폐수나 동물 분뇨 기원으로 보이는 높은 질소 동위원소 비 값이 나타나지 않았다. 따라서, 대부분의 관정들이 축사나 방목장으로부터 최소 100m 이상 떨어져 있고, 대수층의 연결성 역시 확인되지 않아 그 영향이 미비할 가능성이 있다. 또한, 이들 지역에서의 탈질화 작용에 대한 가능성도 배제할 수 없으므로, 이에 대한 추후 연구가 필요하다.

비교적 질산성 질소의 농도가 낮은 시료들(B, C)은 -4.5 ~ +9.2‰로 다양하게 나타났다. 이 중 H7, H13, H24, H25, H26, H27, H32 시료들(C)은 +5.9 ~ +9.2‰의 동위원소 비 값을 가져 토양 유기 질소 기원인 것으로 사료된다. H26 시료의 경우 질산성 질소의 농도가 8과 11월 조사에서 각각 4.04mg/L, 1.57mg/L, 4월 조사에서 1.43mg/L의 값을 가졌으며, 질소 동위원소 비 값이 +9.2‰로 비교적 높게 나타났다. 이는 여름철 집중 강우로 인한 오염이 일어날 가능성이 있는 지점임을 지시한다. 특히, 이 지점은 밭작물 재배 지역이 넓게 분포하며 인근에 축사와 방목장이 자리잡고 있어, 추후 오염 가능성이 타 지점에 비해 높다고 할 수 있다. 또한, 오염원의 영향이 중첩되어 오염 물질의 혼합이 나타날 수 있고, 축사나 방목장 등에서 나오는 폐수의 영향을 받았으나 탈질화 작용이 일어날 가능성이 있으므로 장기적인 모니터링이 필요한 지점이다.

질산성 질소의 농도가 대부분 10mg/L를 초과하는 용천수 시료들의 동위원소 비 값은 A에 속하는 4개 시료들이 +0.6 ~ +3.2‰의 값을 나타냈다. 이러한 값들 역시 화학 비료 기원인 -4 ~ +4‰의 범위와 잘 일치하였으며, A의 S3의 경우 5.1‰의 값을 가져 비료의 영향 외에 생활 하수 등의 복합적인 기원을 가지고 있는 것으로 사료된다. 특히, S3 시료의 채취 지점은 주거 지역이 밀집한 곳으로 이러

한 토지 이용 특성과 부합된다. 하지만, 용천수 시료들은 모두 표고 10m 이하의 지점에서 채취한 시료들이므로 복잡한 지하수 유동 경로를 따라 이보다 고지대에 광범위하게 존재하는 다양한 잠재 오염원들의 영향이 복합적으로 작용할 가능성을 배제할 수 없다. 따라서, 용천수는 공간적으로 범위를 확장시켜 지속적인 연구가 이루어져야만 저지대에서의 오염원 특성 규명이 가능할 것이다.

본 연구에서는 전반적으로 화학 비료에 의한 오염이 심각함을 확인할 수 있었다. 제주도는 지하수의 분포 특성은 비교적 잘 알려져 있으나, 대수층의 규모와 연결성 등에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 따라서, 질소 동위원소 비를 이용하여 오염원의 근원지는 추정할 수 있으나, 지하수 유동에 따른 영향과 정확한 오염원의 위치를 밝히는데 한계가 있다. 또한, 제주도는 지하수의 수문 순환이 매우 빠르기 때문에 계절별 단위의 자료가 아닌 일간 단위의 자료를 이용한 분석이 필요함을 시사한다. 질산성 질소의 질소 동위원소만을 이용해서 오염원의 정확한 정보를 얻어내는 것은 불가능하다고 알려져 있는데, 이는 질소 동위원소의 분별(fractionation) 작용과 서로 다른 오염원 기원의 질산염 혼합 작용이 본래의 기원을 교란하기 때문이다(Choi et al., 2003). 본 연구 지역은 다양한 오염원이 존재하는 농촌 지역이며, 2003년 4월 조사에서만 질소 동위원소 분석을 하였으므로 자료의 한계가 있을 수 있다. 추후 시간적 분석 단위를 늘리고, 질산성 질소의 산소 동위원소 분석 등의 연구가 필요하다.

4.3.4 비료의 영향

일반적으로 토양에 시비된 질소 비료가 식물에 이용되는 양은 시비된 질소의 50% 이하이고, 8 ~ 23%는 토양 내의 유기물과 결합되어 복합체를 형성하거나 토양 미생물에 의해 유기성 질소로 존재한다. 이러한 질소는 시간이 경과함에 따라 토양 중에서 무기화되고, 시비 질소의 2 ~ 8%는 질산성 질소로 산화되어 토양수와 함께 지하수계로 유입되어 질산성 질소의 오염원으로 작용할 수 있다. 또한, 시비된 질소의 2 ~ 18%는 토양 반응에 따라 암모니아 형태로 휘산되거나 질소 산화물, 질소 가스 상으로 대기 중으로 이동하게 되는데, 이는 강수 발생 시 다시

토양으로 유입되어 질산성 질소 오염원으로 작용할 수 있다(Yun and Yoo, 1993).

제주도의 비료 사용량은 1,167kg/ha로서 우리나라의 육지부 및 일본의 약 3배, 미국의 약 13배에 달하는 양이다. 이는 2 ~ 3모작의 작부 체계가 일반적이고, 화산회의 영향을 받아 형성된 척박한 토양으로 인하여 비료를 과다 시비하는 관행으로 인한 것이다. 제주도 환경 백서(2002)에 따르면 밭작물 재배 지역 및 감귤원에서는 비료 시비 추천량보다 관행적으로 시비되는 비료량이 약 2배에서 3배까지 초과하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 비료의 과다 시비 영향으로 제주도의 토양은 점차 산성화되었으며, 인산 및 칼리의 함량이 다량으로 집적되어지고 있는 실정이다(Fig. 26). 이에 따라, 산성화된 토양을 개량하기 위하여 토양 개량제로 석회 고토 및 규산질 비료를 다량으로 사용하고 있다.

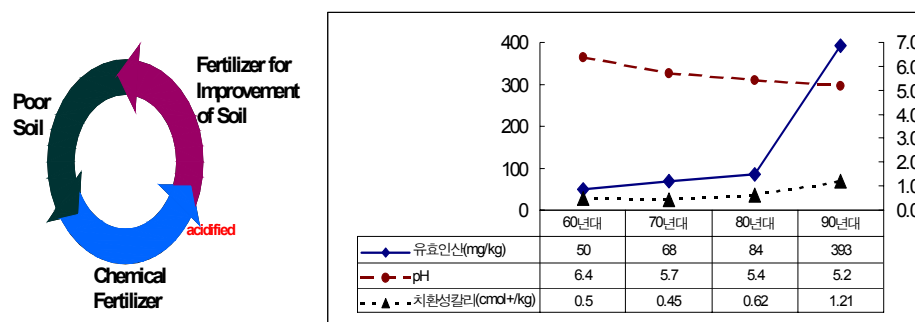


Fig. 26. Temporal variation of soil properties due to fertilizer in JEJU island
(Graph : JEJU province, 2002).

특히, 한림읍의 경우 중산간 지역을 제외하고 대부분 암갈색 비화산회토 지역으로 pH는 평균 5.2였으며, 유효 인산, 치환성 칼리 및 고토 함량은 적정 수준보다 2 ~ 4배 정도 높았다(제주도, 2002).

비료의 주된 성분은 질소, 인산, 칼리로서 보통 3모작을 시행하는 제주도에서는 봄·여름·가을 계절에 따라 배합량을 달리 하여 시비한다. 종류별로 살펴보면, 화학 비료 중 복합 비료가 가장 많이 사용되고 요소((NH₂)₂CO), 용성인비의 순이다. 또한, 유기질 및 기타 비료의 경우 토양 개선을 위해 시비되는 석회질 비

료가 가장 많이 사용되고 있다. 이들의 주된 성분을 원소별로 살펴보면 복합비료에는 염화칼륨(KCl), 황산암모늄((NH₄)₂SO₄), 과인산석회 등이 포함되어 있다. 특히, 과인산석회는 인산칼슘(Ca₃(PO₄)₂) 20%이상과 석고(CaSO₄) 60% 등이 함유되어 있으며, 용성인비와 용과린에는 인산·석회·규산·고토(Mg) 등이 함유되어 있다. 전술한 바와 같이 황산칼륨(K₂SO₄)이 함유된 비료는 염화칼륨(KCl)의 Cl 성분을 기피하는 작물이나 감자·고구마 등의 질을 좋게 하기 위해 많이 사용하고 있다. 실제로 이번 조사에서 Ca와 SO₄의 상관성은 매우 높게 나타나 지하수 수질이 복합 비료 및 석회질 비료 등의 영향을 크게 받고 있음을 암시했다(Fig. 27). 이는 석회 성분 가운데 Ca의 경우 본 연구 지역의 지하수와 같이 pH 7 ~ 8의 중성환경에서 쉽게 안정한 CaSO₄를 만들 수 있기 때문이다.

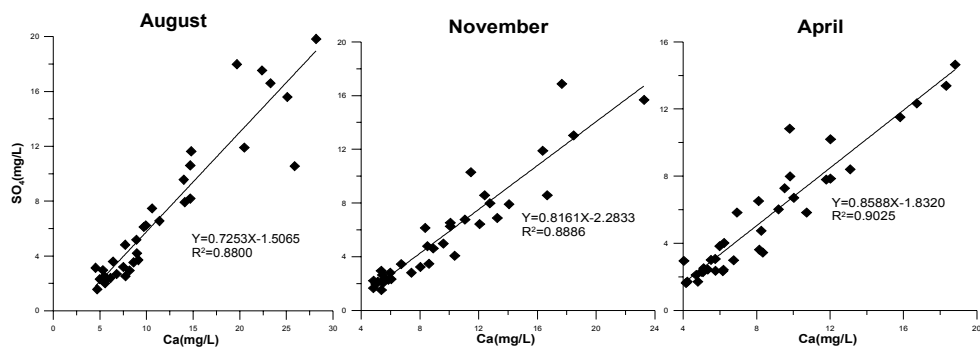


Fig. 27. Correlation between Ca and SO₄ ions.

질소 동위원소를 이용한 오염원 추정의 적합성을 판단하기 위해 이들 원소들과 질산성 질소의 상관 관계를 분석하였다(Fig. 28). Cl 이온은 앞서 제시했으므로 제외하기로 한다. 또한, 해수의 영향을 받은 S1, S2, S3는 앞서서와 같이 배제하기로 한다.

K 이온은 8월, 11월 및 4월 시료들에서 그 상관계수가 각각 0.3408, 0.3025, 0.3465로 다른 이온들에 비해 상관성이 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 앞서 전술한 바와 같이 발작물 등의 식물이 영양분으로 섭취하거나 지질 매체에 의한 교환 작용을 받기 쉬우므로, 이러한 영향을 받았을 것으로 사료된다. 또한, PO₄의 경

우도 질산성 질소와 상관관계가 거의 나타나지 않았는데, PO_4 는 물에서의 이동성이 좋지 않고 토양에 흡착이 쉽게 이루어진다(Krapac et al, 2002). 특히, 제주도 토양에서는 흡착력이 강해 이의 영향을 받은 것으로 사료된다.

질산성 질소와 Na 이온은 비교적 양호한 정의 상관 관계를 나타내었다. Mg 이온은 Ca 및 SO_4 와 마찬가지로 매우 양호한 상관 관계를 나타내었다. 이는 제주도 토양의 산성화로 인해 매년 봄이나 작물 재배 이전에 광범위하게 대량으로 시비하는 석회 고토 등의 토양 개선 비료와 용성인비 등의 화학 비료 시비와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 연구 지역은 해수의 영향이 거의 없으므로 Mg 이온은 제주도 본래의 지질학적 특성이 영향을 끼칠 수 있으나 오랜 기간의 농업 활동으로 인한 오염 지시 인자로서 작용할 수 있는 것으로 사료된다. 이는 앞서 수질 유형 분석에서 하류 구배로 갈수록 음이온은 Cl이 부화하며, 양이온은 Mg의 상대적 함량이 높게 나타나는 것과 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되기 때문이다.

본 연구 지역에서 광범위하게 장기간에 걸친 비료의 과다 시비로 토양 및 지하수에서 오염이 발생했거나 진행 중인 것으로 판단된다. 질산성 질소와 다른 이온종들의 상관 관계는 질소 동위원소로 추정된 오염원과 일치하는 결과를 보여준다. 또한, 제주도 지역의 지하수 내 질산성 질소의 근원은 상당 부분이 화학비료라고 보고한 기존의 연구 결과(송영철 외, 1999)와도 일치하는 것이다. 하지만, 동위원소 분석이 건기인 4월에 1회 분석되었고, 화학적 분석 대상이 된 Na, K, PO_4 , SO_4 , Ca, Mg 등의 이온은 비료 이외의 생활 하수나 축산 폐수, 분뇨 등의 지표 오염물질에 의해서 영향을 받을 수 있다. 따라서, 본 연구지역에 대해 추후 지속적으로 연구·분석 및 모니터링이 이루어져야만 한다. 하지만, 이에 앞서 토양과 작물의 정확한 성질을 알고 적절량의 비료를 시비할 수 있도록 농업 활동 관행을 개선하는 것이 시급하다.

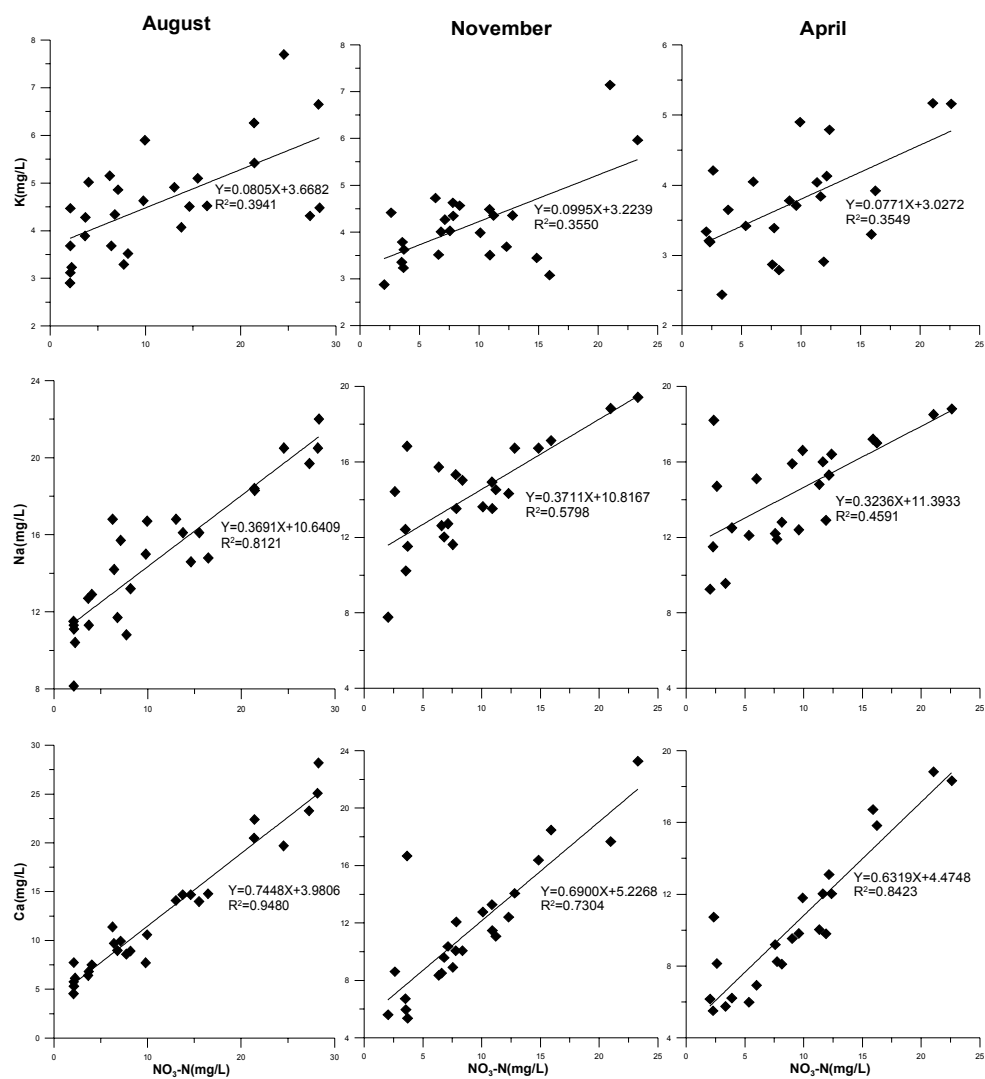


Fig. 28. Correlation between $\text{NO}_3\text{-N}$ and K, Na, Ca, Mg, SO_4 ions.

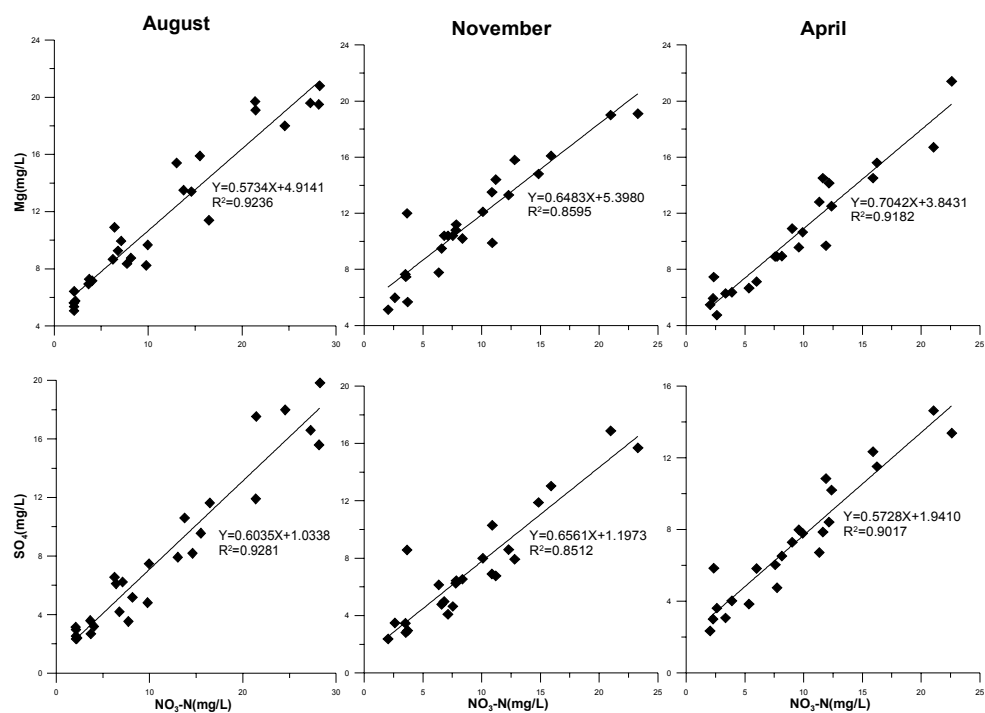


Fig. 28. Continued.

4.4 산소 · 수소 동위원소와 수문 순환 특성

본 연구에서는 한림읍 일대를 중심으로 지하수와 용천수의 동위원소 조성 변화를 파악하여 강수의 지하수계로 유입 및 지하수의 흐름에 대해 전반적으로 고찰하고자 하였다. 지하수와 용천수 시료는 2002년 11월, 2003년 4월, 8월 세 차례 채취되었다. 강수와의 연관성을 살피기 위하여 2003년 4월과 8월 조사 기간 동안 강수 사건이 있었던 때마다 강수 시료를 채집하였다. 산소와 수소 동위원소 비의 측정값들은 비엔나표준평균해수(VSMOW)에 표준화한 천분율(‰)로 나타낸 것으로 분석 정밀도는 $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ 가 $\pm 0.1\text{‰}$, $\delta\text{D}(\text{‰})$ 가 $\pm 1\text{‰}$ 이다.

연구 지역의 2002년 11월과 2003년 4월 및 8월의 산소와 수소 동위원소 조성은 다음과 같다(Table 8).

Table 8. Statistics for $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of spring- and ground- water samples

		November, 2002		April, 2003		August, 2003	
		$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$\delta^{18}\text{O}$	δD
Ground Water	Max.	-7.0	-43	-6.9	-45	-6.7	-45
	Min.	-7.5	-51	-7.5	-48	-7.5	-51
	Avg.	-7.2	-47	-7.1	-46	-7.2	-47
	Std.	0.1	2	0.2	1	0.2	1.6
Spring Water	Max.	-7.0	-43	-6.6	-43	-7.1	-47
	Min.	-7.2	-50	-7.1	-47	-7.3	-50
	Avg.	-7.1	-47	-6.9	-45	-7.2	-48
	Std.	0.1	3	0.2	2	0.1	1.3

2002년 11월 조사에서 지하수 시료들은 산소 동위원소와 수소 동위원소 조성이 각각 $-7.5 \sim -7.0\text{‰}$ (평균 -7.2‰), $-51 \sim -43\text{‰}$ (평균 -47‰)으로 나타났고, 2003년 4월 시료들은 $-7.5 \sim -6.9\text{‰}$ (평균 -7.1‰), $-48 \sim -45\text{‰}$ (평균 -46‰)로 나타났다. 8월 시료들은 $-7.5 \sim -6.7\text{‰}$ (평균 -7.2‰), $-51 \sim -45\text{‰}$ (평균 -47‰)로 비

슷한 범위를 나타내었다. 용천수 시료들은 산소와 수소 동위원소 모두 2003년 4월에 채취한 시료들이 2002년 11월 및 2003년 8월에 채취한 시료들에 비해 전반적으로 더 무거운 조성을 나타내고 있다(Fig. 29). 특히, 4월의 S1, S2, S3 용천수 시료들에서 무거운 조성을 보여주는데, 이들 시료 채취 지점은 해수의 영향을 받는 지점들로서 전술한 바와 같은 결과를 보여주고 있다.

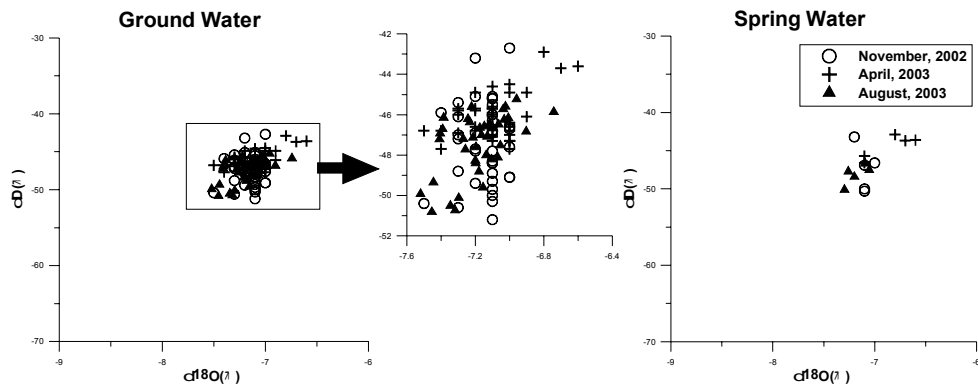


Fig. 29. δD - $\delta^{18}O$ relationships of spring- and ground- water samples.

대부분의 지하수는 강우가 함양되어 만들어지며, 세계 많은 지역에서 지하수의 산소와 수소 동위원소 조성은 그 지역에 오랜 기간 동안 내린 강우의 연가중평균 값(mean weighted annual composition)과 유사한 것으로 보고되고 있다(Clark and Fritz, 1997). 특히, 제주도는 특정한 계절에 편중되어 지하수가 함양되는 것이 아니라, 연중 내내 내리는 강수가 지하수의 함양에 영향을 주고 있다고 알려져 있다(Lee et al., 1999). 2003년 4월과 8월 조사시 채취한 강수의 산소·수소 동위원소 조성은 다음과 같다(Table 9).

Table 9. Isotope data of precipitation in April and August, 2003

	April, 2003		August, 2003	
	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$
R1	-2.5	-6.7	-9.2	-59
R2	-3.1	-14.8		
R3	-4.3	-25.6		
Avg.	-3.3	-15.7	-9.2	-59

제주도에서 강수의 산소 동위원소 조성을 월별로 관찰한 결과, 계절에 따른 변화가 나타났다. 제주도의 경우, 이러한 계절적인 동위원소변화는 주로 강우를 발생시키는 기단의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 즉, 9월과 10월의 경우는 고온 다습한 북태평양 기단의 영향을 받아 GMWL 상에 위치하며, 11월~4월에는 한랭 건조한 시베리아 기단 및 온난 건조한 양쯔강 기단의 영향을 받아 GMWL의 위쪽에 분포한다(Lee et al, 1999). 기존의 2000년 11월과 2001년 4월 자료(제주도, 2001)를 이용하여 2003년 4월 및 8월 조사시 채취한 강수 자료와 함께 도시한 그림은 다음과 같다(Fig. 30).

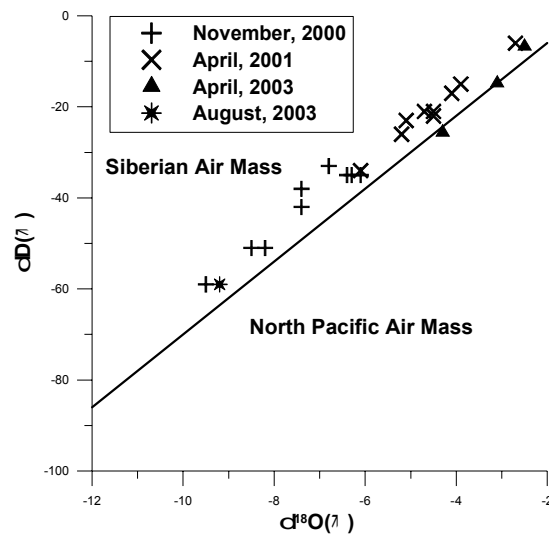


Fig. 30. δD - $\delta^{18}\text{O}$ relationships of precipitation in JEJU island (modified from JEJU province, 2001).

2003년 4월 조사시에 채취한 강수 시료들도 순환수선에 일치하였으며, 기존의 자료와도 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 그러나 8월 채취한 강수의 경우 산소 동위원소가 가벼워지는 경향을 보여 기존의 자료와 일치하는 경향을 보였으나, 결과적으로 시베리아 기단의 영향을 시사하는 순환선 위쪽으로 도시되었다. 이는 강수를 채취하였던 당시 현장 조건의 제약성 및 시료의 대표성을 고려할 때, 본 연구에서는 동위원소 조성비의 변화에 대한 경향성만을 고려하기로 한다.

11월 강수에 비해 4월 강수가 더 무거운 동위원소 조성을 가지고 있음을 보여 준다. 또한, 우기인 8월 강수는 건기인 11월과 4월에 비해 가벼워지는 경향을 나타내 기단에 따라 동위원소 조성비가 달라진다는 기존의 연구 결과와 비교적 일치하였다. 대기의 순환에 의해 형성된 순환수(Meteoric water)는 $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ 의 직선상에 도시된다(Craig, 1961). 이 직선을 순환수선(Global Meteoric Water Line ; GMWL)이라고 부르며, 육상 강수의 시료들은 이 부근에 도시된다(Fetter, 1994). 8월 시료들이 Craig 순환선과 가장 가까운 기울기를 가지며, 4월 시료들에서는 Craig 순환선보다 작은 기울기를 가진다(Fig. 31). 이는 여름철 강수가 집중되는 8월에 비해서 4월에는 일조 시간이 길고 상대 습도가 낮아 지하수가 강수로부터 함양되기 전이나 유동 중 증발이나 식물의 증발산 등의 영향으로 나타날 수 있다(Welhan, 1987). 그러나 제주도와 같이 특수한 지형 및 수리 지질학적 조건으로 인해 빠른 지하수의 순환을 일어나는 곳에서는 동위원소의 교환 및 증발 현상이 적게 일어난다. 특히, 8월, 4월, 11월 지하수의 동위원소 자료가 각기 다른 군집으로 도시(Fig. 29)되는 점은 강수가 지하수면에 도달되는 속도가 한 달 이내로 매우 빠름을 의미한다(우남철 외, 2001). 따라서, 본 연구 지역은 근본적으로 강수의 동위원소 조성비에 의해 지하수의 동위원소 조성이 무거워지는 경향을 보이는 것으로 사료된다. 하지만, 관정 지하수 시료들은 전반적으로 범위의 차이가 크게 나타나지는 않았다. 지하수의 경우 서로 다른 동위원소 조성비를 가지는 강수가 함양될지라도 대수층 내로 침투하여 서로 혼합되어 비슷한 값을 가질 수 있다. 고지대와 저지대의 동위원소 조성의 비가 매우 유사한 범위에 분포하는 것은 이러한 사실을 암시한다. 또한, 해수의 영향을 받은 4월 시료들을 제외하고 11월과 8

월의 용천수 시료들과 지하수 시료들은 대부분 비슷한 영역에 도시되었다. 이는 관정 지하수와 용천수의 함양 지역이 크게 차이가 나지 않아 나타나는 현상으로 판단된다.

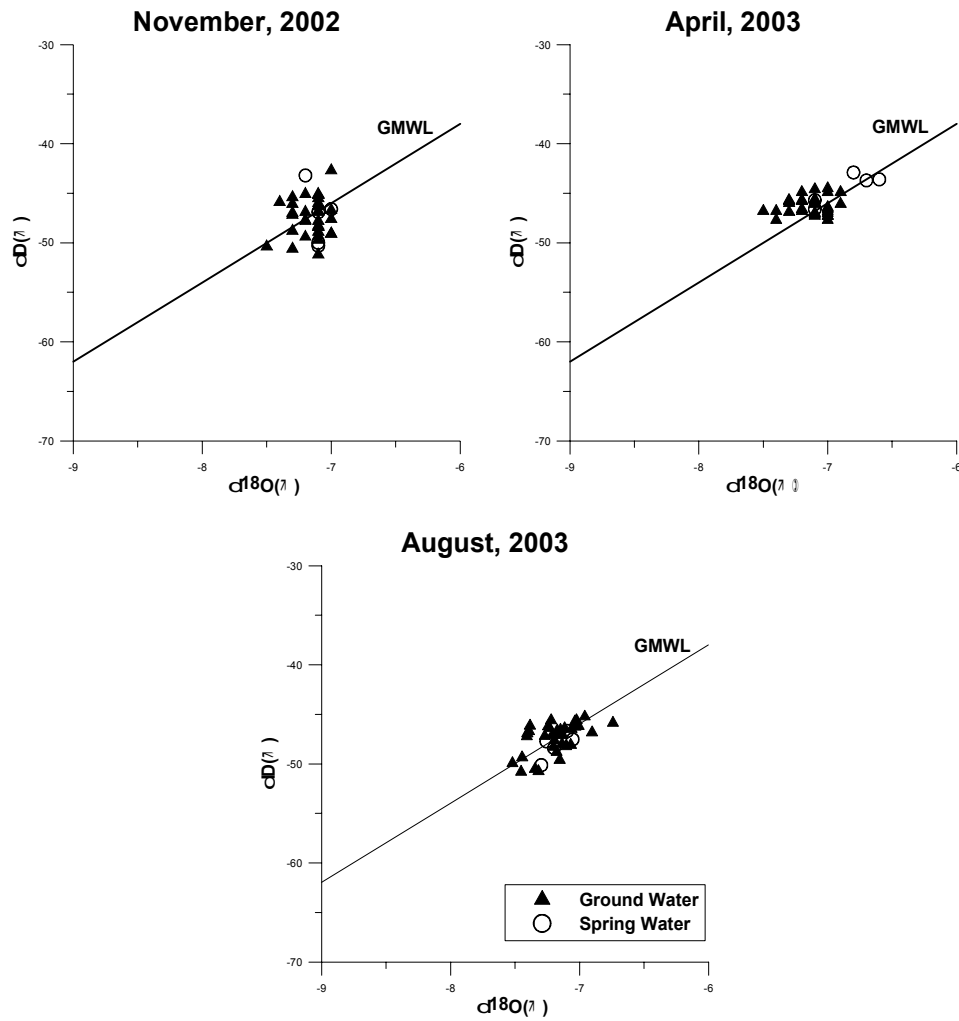


Fig. 31. δD - $\delta^{18}O$ relationships of spring- and ground- water samples with GMWL in November, 2002, April and August, 2003.

산소 동위원소의 공간적인 특성을 알아보고자 고도별로 시료들을 분류하여 도시하였다(Fig. 32). 일반적으로 제주도의 강수와 용천수 시료들은 고도가 높을수록 낮은 산소 동위원소 조성을 나타내는 것을 알려져 있다(제주도, 2001; 이광식, 2002). 본 연구에서 지하수 시료들은 고도효과에 따른 뚜렷한 변화 양상은 나타나지 않았다. 이러한 현상은 관정 지하수는 국지적인 강수의 영향 외에 고지대로부터 넓은 함양 지역에서 다양한 지하수 유동 경로를 통하여 공급되므로 원거리를 통과하여 함양되는 지하수가 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 관정 지하수의 경우 지형 고도뿐만 아니라, 관정의 설치 심도, 관정 내에서 스크린의 설치 심도 등에 따른 많은 변수들에 의해 달라질 수 있다.

8월 산소 동위원소 조성은 대부분의 시료들에서 11월과 4월에 비해 가벼운 조성을 나타내는데, 여름철 강우에 나타나는 우량효과(amount effect)를 반영하기 때문이다(Lee et al., 1999). 고도 100m 이하의 저지대에서 분포하는 H1, H2, H11, H24 시료 채취 지점들에서는 가벼운 산소 동위원소 조성을 나타낸다. 강수의 동위원소 조성이 고도가 높아짐에 따라 감소하는 점을 고려할 때, 이들 시료들은 고지대로부터 함양되는 지하수로 사료된다. 이들 지점들은 질산성 질소의 농도가 5mg/L를 초과해 인위적인 오염이 심각하거나 가능성이 나타나는 지점들이다. 특히, H2, H24 시료들은 질산성 질소의 농도가 우기인 8월에 매우 높게 나타난다. 이는 국지적으로 지속적인 오염 물질의 유입 영향 외에 고지대에서 함양된 지하수가 긴 유동 경로를 따라 하향하면서 질산성 질소 등의 무기 이온 농도가 배가되는 것을 뒷받침한다.

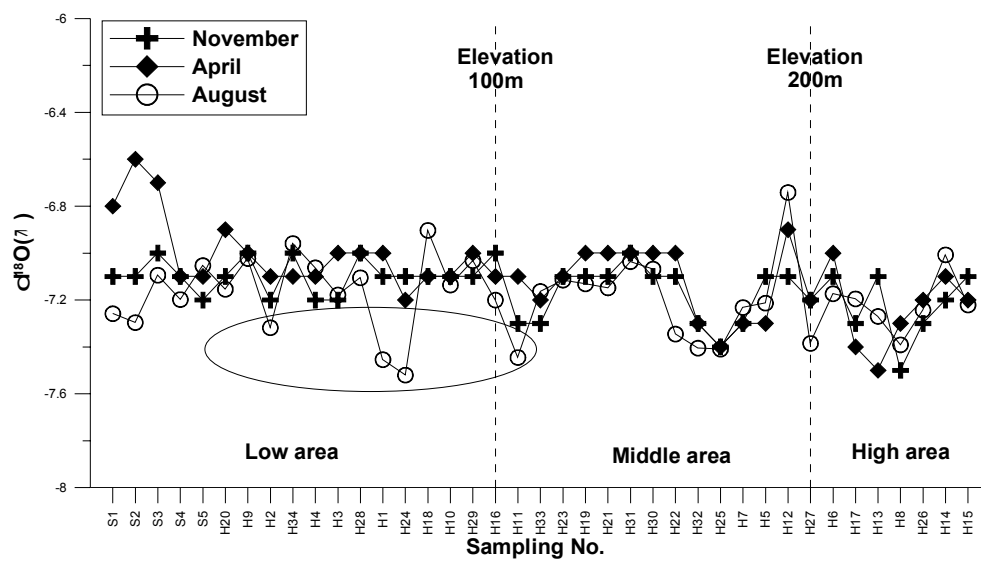


Fig. 32. Spatial variation of $\delta^{18}\text{O}$ values in study area.

제5장. 결론

1. 제주도 한림읍 일대를 중심으로 지하수의 수질과 오염 특성을 시간적·공간적으로 규명하고자 하였다. 수질 유형은 (Na, Mg)-HCO₃ type이 가장 우세하게 나타났으며, 해안 지대에서 채취한 시료들은 Na-Cl type을 나타냈다. 일부 지점 (H28)에서 특징적으로 (Ca, Mg)-HCO₃ type이 나타났으며, 이는 서귀포층의 함패류 화석 등의 영향으로 사료된다.

2. 저지대로 내려갈수록 Cl과 Mg의 영향이 상대적으로 증가했다. 이는 연구 지역에서 지질 매체와의 반응 외에 지표 오염 물질의 유입 영향이 상대적으로 중요함을 암시한다. S.M.I 지수를 이용하여 해수의 영향이 거의 나타나지 않는 것을 확인하였다.

3. 전형적인 농촌 지역에서 나타나는 질산성 질소의 오염 양상이 본 연구지역에서도 심각하게 나타났다. 공간적으로 해발 고도 100m 내외의 저지대에서 질산성 질소의 농도가 급격히 높아지는 양상이 나타났다. 이들 지대는 밭작물 재배 지역이 광범위하게 분포하는 지역으로 토지 이용과 일치하였다.

4. 우기인 8월 조사에서는 건기인 11월과 4월과 달리 질산성 질소의 농도가 급격히 증가하였다. 이는 토지 이용 특성에 따른 국지적 오염 외에 여름철 집중 강수로 인해 생활 하수, 액비, 축산 폐수 등의 유입이 일시적으로 발생하여 급증할 수 있다.

5. 질소 동위원소 비를 이용한 오염원 추정에는 화학 비료 기원이 가장 우세하게 나타났다. 제주도에 주로 사용하는 비료들의 성분과 질산성 질소는 일정한 정의 선형 관계가 나타났다. 이는 경작 활동으로 인해 광역적으로 과다하게 비료를 소비하는 관행으로 토양 내 축적된 무기이온들이 주된 오염원으로 작용할 수 있음

을 지시한다.

6. 제주도에서 강수의 계절적인 안정 동위원소변화는 주로 강우를 발생시키는 기단의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있는데, 8월 강수가 가장 가벼운 조성을 나타냈으며 11월 강수에 비해 4월 강수가 무거워지는 경향을 나타냈다.

7. 산소와 수소 동위원소 조성은 대부분 비슷한 범위를 보였다. 지하수는 서로 상이한 동위원소 비를 가지는 강수가 지역별로 내릴지라도 대수층 내로 침투하게 되면 서로 혼합되어 비슷한 값을 가지게 된다. 특히, 계절별로 다른 군집을 나타내는 것은 연구지역의 수문 순환이 매우 빠름을 지시한다.

8. 고도 300m 이하에서 관정 지하수 시료들의 고도 효과는 관찰 할 수 없었다. 하지만, 질산성 질소의 오염이 심각하게 나타난 일부 시료들에서 비교적 낮은 산소 동위원소 조성을 나타내 고지대로부터 함양된 지하수임을 추정할 수 있었다.

9. 본 연구지역은 비료 등에 의해 광범위한 오염이 발생하는 지역으로 과도한 비료 시비 관행의 개선이 시급하다. 향후 저지대에서의 질산성 질소 오염과 관련하여 대수층의 연결성 및 지하수 유동에 대한 연구와 우기에 동위원소를 이용한 오염원 규명에 대한 연구 및 강수가 발생한 후 저지대에 영향을 끼칠 수 있는 시간에 대한 시계열 분석 등의 연구가 보완되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

- 강봉래, 2002. 동위원소를 이용한 제주도 서부지역 지하수의 질산성질소 오염 원 연구, 한국지하수토양환경학회 2002년도 춘계학술대회 발표논문 요약집, p137-140.
- 고기원, 1991. 제주도 서귀포층의 지하분포 상태와 지하수와의 관계, 지질학회지, 27권, 528p.
- 고기원, 1997. 제주도의 지하수 부존특성과 서귀포층의 수문지질학적 관련성, 부산대학교 이학박사 학위논문.
- 고동찬, 이대하, 박기화, 2002. 제주도지역 대수층들의 수직적 분포와 수리적 연결성, 한국지하수토양환경학회 2002년도 추계학술대회 발표논문 요약집, p17-20.
- 고동찬, 이광식, 고경석, 김구영, 김용제, 2003. 제주도 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소적 특성: NO_3 오염에 대한 의미, 대한지질학회 2003년 추계 학술발표회 초록집, 5p.
- 농어촌진흥공사, 1973. 제주도와 Oahu도의 지하수, p43-162.
- 농어촌진흥공사, 1989. 제주도 지하수 장기개발계획 조사보고서, 396p.
- 농어촌진흥공사, 1996. 지하수내 오염물질의 거동에 관한 연구 96-05-04, 159p.
- 박기화, 2002. 제주 지질에 대하여, 한국자원연구소 지하수 순환 해석기술 워크샵 논문집(제주도 연구사례를 중심으로), p19-38.
- 박세창, 윤성택, 채기탁, 이상규, 2002. 서해 연안지역 천부지하수의 수리지구화학 : 연안 대수층의 해수 혼입에 관한 연구, 지하수토양환경학회지, 7권 1호, p63-77.
- 박준범, 권성택, 1991. 제주도 화산암의 암석화학적 진화(2) : 제주 동부 월라봉 부근 시추코아 연구 요약문, 지질학회지, 27권, 531p.
- 송영철, 고용구, 유장걸, 1999. $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용한 제주도 지하수 중의 질산염 오염원 조사, 지하수환경학회지, 6권 3호, p107-110.

- 오윤근, 현익현, 1997. $\delta^{15}\text{N}$ 값을 이용한 제주도 지하수중의 질산성질소 오염원 추정에 관한 연구, 지하수환경학회지, 4권 1호, p1-4.
- 오진용, 이성숙, 윤선, 고기원, 윤혜수, 이종덕, 2000. 제주도 지하층서, 지질학회지, 36권 3호, p181-194.
- 우남칠, 김형돈, 이광식, 박원배, 고기원, 문영석, 2001. 지하수 수질 관측에 의한 제주도 대정수역의 지하수계 및 오염특성 분석, 자원환경지질학회지, 34권 5호, p485-498.
- 원종관, 1975. 제주도의 형성과 화산활동에 관한 연구, 건국대학교 응용과학연구소 건국대학교 이학논문집 1.
- 유순호, 1993. 초청강연 : 제주도의 농업환경과 토양, 한국농화학회 93년 춘계 학술 발표집, p34-35.
- 윤상규, 김원영, 1984. 제주지역 지열조사 연구, 한국자원연구소 국토이용지질조사 연구 83-5-08, p109-140.
- 윤정수, 박상운, 1998. 제주도 용천수의 수리화학적 특성, 지하수환경학회지, 5권 2호, p66-79.
- 윤정수, 오윤근, 1995. 제주지역 지하수의 지역별 수위 및 수질변화 특성, 대한지하수환경학회 1995년도 춘계학술발표회 발표논문 요약집, p47-48.
- 이광식, 고동찬, 이대하, 박원배, 2002. 제주도 강수의 동위원소 조성의 시공간적 분포: 지하수 함양에의 응용, 지질학회지, 38권 2호, p151-161.
- 이문원, 원종관, 이동영, 박계현, 김문섭, 1994. 제주도 남사면 화산암류의 화산층서 및 암석학적 연구, 지질학회지, 30권 6호, p521-541.
- 이봉주, 문상호, 박기화, 고동찬, 고기원, 2002. 제주도 용천수의 수리지화학적 특성, 지질학회지, 38권 3호, p421-439.
- 제주도, 1998. 제주·애월도폭 지질보고서.
- 제주도, 2001. 제주도 수문지질 및 지하수자원 종합조사(I).
- 제주도, 2002. 제주도 수문지질 및 지하수자원 종합조사(II).
- 제주도, 1996, 2003. 환경백서.
- 최순학, 김용기, 1989. 제주도 지하수의 수질특성, 지질학회지, 25권 3호,

p230-238.

최순학, 1992. 제주도와 OAHU도의 지질구조 및 수자원의 특성, 지질공학학회지, 2권 1호, p70-91.

한국자원연구소, 2000. 모슬포 · 한림도폭 지질보고서.

한정상, 한규상, 김창길, 김남중, 한찬, 1994. 제주도 지하수 자원의 최적개발 가능량, 지하수환경학회지, 1권 1호, p33-50.

현경남, 2000. 제주도 지하수의 고도별 · 지역별 수질 특성, 제주대학교 공학석사 학위논문.

현해남, 오상실, 1994. 제주도 토양의 오염물질 흡착능과 지하수 오염, 지하수 환경 · 전략광물자원 연구센터 제주도 지하수자원의 환경학적 보전과 개발 이용, p23-53.

Banks, D., Reimann, C., Royset, O., Skarphagen, H. and Saether, O.M., 1995. Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwater, Appl. Geochem., Vol. 10, p1-16.

Canter, L.W., 1997. Nitrates in groundwater, CRC Lewis Publishers, p1-17.

Choi, W.J., Lee, S.M., Ro, H.M., 2003. Evaluation of contamination sources of groundwater NO_3^- using isotope data: A review, Geosciences Journal, Vol. 17, p81-87.

Clark, I.D. and Fritz, P., 1997. Environmental isotopes in hydrogeology, Lewis Publishers, New York, p63-108.

Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters, Science, Vol. 133, p1702-1703.

Freyer, H.D. and Aly, A.J.M., 1974. ^{15}N studies on identifying fertilizer excess in environmental systems. In: Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators, IAEA, Vienna, p21-33.

Fetter, C.W., 1994. Applied hydrogeology, 3rd ed., Princeton Hall, p414-418.

Heaton, T.H.E., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review, Chem. Geol., Vol. 59, p87-102.

- Hem, J., 1992. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Third edition, U.S Geological survey water-supply paper 2254.
- Hounslow, A.W., 1995. Water quality data analysis and interpretation, Lewis publishers, p45-75.
- Jeen, S.W., Kim, J.M., Ko, K.S., Yum, B.W., and Chang, H.W., 2001. Hydrochemical characteristics of groundwater in a mid-western coastal aquifer system, Korea, *Geosciences Journal*, Vol. 5, p339-348.
- Karr, J.D., Showers, W.J. and Hinsor, T.H., 2002. Nitrate Source Identification Using $\delta^{15}\text{N}$ in a Ground Water Plume near an Intensive Swine Operation, *Ground Water Monitoring & Remediation*, Vol. 22, p68-75.
- Keeney, D.R., 1986. "Sources of Nitrate to Ground Water," *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, Vol. 16, p257-304.
- Komor, S.C. and Anderson Jr., H.W., 1993. Nitrogen isotope as indicators of nitrate sources in Minnesota Sand-Plain Aquifers, *Ground Water*, Vol. 31, p260-270.
- Krapac, I.G., Dey W. S., Roy W. R., Smyth C. A., Storment E., Sargent S.L., Steele J.D., 1 February 2002. Impacts of swine manure pits on groundwater quality, *Environmental Pollution*, In Press.
- Kretler, C.W., 1979. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and ground water nitrate from alluvial fan aquifers in Texas, *J. Hydrol.*, Vol. 42, p147-170.
- Lee, K.S., Wenner, D.B. and Lee, I., 1999. Using H- and O-isotopic data for estimating the relative contributions of rainy and dry season precipitation to groundwater: example from Cheju Island, Korea. *J. of Hydrol.* Vol. 222, p65-74.
- Lee, M.W., 1982. Petrology and geochemistry of Jeju volcanic island, Korea., *The Science Reports of Tohoku University, Series III*, Vol. 15, p17-256.

- Maxcy, K.F., 1950. Report on Relation of Nitrate Nitrogen Concentration in Well Waters to the Occurrence of Methemoglobinemia in Infants, Acad. Sci.-Research Council Sanit. Eng. and Environment Bull, 264p.
- Mueller, D.K., and Hesel, D.R., 1996, Nutrients in the nation's water-Too much of a good thing?, U.S Geological Survey Circular 1136.
- Turekian, K.K., 1977. Geochemical distribution of elements. In Encyclopedia of Science and Technology, 4th ed., McGraw-Hill, New York, p623-630.
- Welhan, J.A., 1987, Stable isotope hydrology. In: Short course stable isotope geochemistry of low-temperature fluids, Mineral Assoc. Can., Vol. 13, p129-161.
- Yun, S.G. and Yoo, S.H., 1993. Behaviour of NO₃-N in Soil and Groundwater Quality, Korean J. Environ. Agric., Vol. 12, p282-283.

ABSTRACT

Environmental Hydrogeochemistry of Ground Water at Hanlim area, JEJU island

Choung, Sung Wook

Dept. of Earth System Sciences

The Graduate School

Yonsei University

The purpose of this study is to evaluate ground water quality and to identify the seasonal and spatial variation of ground water contamination at Hanlim area, JEJU island. Ground- and spring- water samples were collected three times in August, November, 2002 and April, 2003. Additional investigation for observing seasonal variation of stable isotopes, $\delta^{18}\text{O}$ and δD was conducted in August, 2003.

The main type of ground water is (Na, Mg)- HCO_3 . Spring water samples collected from the sites located on shore indicate Na-Cl type affected by seawater intrusion. Shell fossils of Seoguipo formation affect especially a ground water sample, H28 showing (Ca, Mg)- HCO_3 type. These various water types show complicated reaction processes due to various reasons in the study area. S.M.I.(Seawater Mixing Index) was adapted to evaluating quantitatively the effect of seawater. Most of the ground water samples had less values of S.M.I.

than 1. This result shows little effect of seawater in the study area.

Nitrate contamination is serious in the study area. The properties of spatial distribution show a sharp increase of nitrate concentrations at low areas around altitude 100m. Only two samples, H28 and H34, collected at low areas had low concentrations of nitrate. It is considered that these wells have been recharged by old ground water of Seoguipo formation. The concentrations of nitrate in August, the rainy season, increased sharply compared with those in November and April, the dry season. The relationships between $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations show that the main origin of nitrate is chemical fertilizer. It agrees with the properties of land-use below altitude 150m. The correlation between constituents of fertilizer used generally in JEJU island and nitrate had positive slope.

Seasonal variation of stable isotopes of precipitation in JEJU island depends on air masses. The distribution of $\delta^{18}\text{O-}\delta\text{D}$ values of all ground water samples appeared in similar ranges of diagram. It indicates the effect of mixing in aquifer. The $\delta^{18}\text{O-}\delta\text{D}$ values of each season were grouped separately. It shows very fast hydrologic cycling environment of the study area. Stable isotope fractionation such as altitude effect is not observed in ground water samples. Precipitation affected by amount effect in rainy season controls stable isotopes of ground water. Some samples collected at low areas had relatively low $\delta^{18}\text{O}$ values. It indicates that ground water recharged from high areas can flow through long channels.

Key words : Hanlim JEJU, water quality, stable isotope, Seoguipo formation, S.M.I., nitrate, chemical fertilizer

APPENDIX I

Precipitation in Hanlim, JEJU Island (mm)

Hanlim											
Month Day	2002						2003				
	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May
1	19									6	
2	40										
3					3	10	3				
4	3										
5	56					1					
6	1	68		13		7					
7	1	74			12	3					
8	22	60			1	15					
9		2				1					
10		23				2					
11		1									
12		17									
13	2										
14		36	2								
15		22	41			1					
16			37			16					
17	1					2					
18				33		7					
19	3			1							
20	11										
21	21										
22							13				
23		10									
24		14				1					
25											
26	51			3							
27	21	3									
28	2										
29					1						
30		27									
31		67		14							
Total	254	424	80	64	17	66	16	0	0	6	0

APPENDIX II

In-Situ Water Quality Parameters of Ground Water Samples

Site	August, 2002				November, 2003			
	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Eh (mV)	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Eh (mV)
H1	18.7	7.07	310.0	490	17.0	6.96	399.0	440
H2	17.0	7.24	443.0	550	16.2	7.30	240.0	360
H3	18.1	6.88	466.0	500	16.1	7.09	298.0	380
H4	17.0	7.65	156.0	480	15.8	7.30	218.0	350
H5	16.4	8.22	144.0	600	15.6	7.57	202.0	360
H6	15.7	7.74	222.0	470	13.8	7.90	131.0	330
H7	18.2	8.43	177.0	550	16.2	8.31	147.2	320
H8	15.4	7.95	106.0	500	14.9	7.87	90.0	410
H9	17.5	7.69	260.0	550	16.2	8.50	162.4	370
H10	16.5	7.30	336.0	520	15.9	7.18	252.0	410
H11	16.7	7.22	257.0	500	16.0	7.36	192.7	450
H12	16.5	7.16	151.0	520	15.2	7.65	103.0	410
H13	16.7	7.83	181.0	470	15.8	7.85	140.4	420
H14	15.9	7.43	189.0	490	15.1	8.10	192.0	340
H15	16.2	7.92	130.0	460	14.8	8.39	98.6	330
H16	16.6	7.39	438.0	490	16.0	7.03	365.0	360
H17	15.6	7.84	118.0	480	14.7	7.86	104.0	400
H18	17.3	7.32	298.0	490	17.1	8.33	121.0	410
H19	16.9	7.49	118.0	470	16.1	7.22	186.0	430
H20	17.9	7.08	500.0	500	17.2	6.91	324.0	420
H21	17.1	6.96	268.0	500	15.5	7.10	260.0	370
H22	17.1	7.76	249.0	480	16.1	8.08	219.0	340
H23	16.5	7.83	270.0	460	15.1	7.44	187.9	320
H24	16.7	7.50	300.0	490	12.1	7.67	224.0	350
H25	16.1	7.77	188.0	500	15.2	7.92	101.0	410
H26	16.8	8.06	188.0	500	16.2	8.00	131.2	410
H27	17.1	8.22	127.0	480	15.7	8.20	106.9	350
H28	17.6	7.65	276.0	470	16.2	7.53	254.0	320
H29	16.6	7.63	308.0	480	15.7	7.35	286.0	390
H30	17.8	7.56	125.0	480	15.5	7.40	147.9	400
H31	17.2	7.69	120.0	470	15.7	7.54	123.2	410
H32	17.4	7.53	118.0	460	15.5	7.54	106.4	420
H33	16.7	7.86	114.0	470	15.9	7.68	112.7	410
H34	17.7	8.52	209.0	460	16.9	8.50	178.5	300

APPENDIX II

Continued

April, 2003				
Site	Temp (°C)	pH	EC (μS/cm)	Eh (mV)
H1	16.3	7.31	332.0	520
H2	15.7	7.13	173.2	500
H3	16.4	7.05	322.0	370
H4	15.4	7.22	222.0	350
H5	15.6	8.60	123.2	350
H6	14.4	7.30	144.1	360
H7	17.1	7.85	141.6	360
H8	14.5	7.46	80.1	350
H9	16.5	8.72	166.1	350
H10	16.0	6.76	237.0	380
H11	15.5	7.31	218.0	370
H12	15.8	7.02	111.4	350
H13	14.6	7.60	100.5	350
H14	15.4	6.37	180.5	380
H15	15.2	7.30	96.6	360
H16	16.4	6.30	259.0	370
H17	14.6	7.93	103.2	360
H18	17.1	8.60	123.3	350
H19	15.9	7.22	199.2	360
H20	17.4	6.54	315.0	400
H21	15.7	7.06	415.0	370
H22	16.3	7.93	204.0	310
H23	15.6	7.92	168.8	370
H24	15.5	7.34	135.0	350
H25	15.4	7.60	94.6	340
H26	15.7	8.35	132.8	350
H27	16.6	7.82	99.5	350
H28	17.5	7.03	192.5	360
H29	15.8	7.49	248.0	550
H30	16.0	7.32	138.1	350
H31	15.9	7.52	128.0	370
H32	15.8	7.37	103.4	380
H33	15.1	8.01	104.3	610
H34	17.6	8.70	165.4	320

APPENDIX II

In-Situ Water Quality Parameters of Spring Water Samples

; (A) November, 2002, (B) April, 2003

(A)

November, 2002				
Site	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Eh (mV)
S1	15.4	7.17	727.0	320
S2	15.7	7.20	802.0	330
S3	15.2	7.50	836.0	330
S4	15.7	7.14	264.0	380
S5	15.5	7.37	221.0	390

(B)

April, 2003				
Site	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Eh (mV)
S1	15.3	7.28	681.0	520
S2	15.6	7.38	1090.0	620
S3	15.3	7.70	1946.0	350
S4	15.6	6.93	253.0	420
S5	15.7	6.38	231.0	410

APPENDIX III

Chemical Constituents of Anions in Ground Water Samples

Site	August, 2002						
	F	Cl	Br	PO ₄	NO ₃ -N	HCO ₃	SO ₄
H1	0.04	34.86	0.10	0.28	28.17	54.46	15.59
H2	0.13	29.56	0.09	0.21	21.43	60.92	17.53
H3	0.12	35.42	0.11	0.14	27.26	46.96	16.59
H4	0.14	16.55	0.05	0.24	7.12	55.14	6.23
H5	0.15	9.03	n.d.	0.45	2.11	48.55	2.53
H6	0.05	14.07	0.04	0.20	9.80	34.68	4.81
H7	0.06	7.94	n.d.	0.14	0.41	71.88	2.94
H8	0.15	5.51	n.d.	0.37	0.52	38.86	1.57
H9	0.17	21.73	n.d.	n.d.	6.25	54.33	6.55
H10	0.03	22.18	0.07	0.16	15.50	61.78	9.56
H11	0.12	15.88	0.05	0.26	6.41	57.92	6.11
H12	0.04	12.71	0.04	0.33	2.09	36.83	3.14
H13	0.14	9.11	n.d.	0.29	3.71	51.99	2.68
H14	0.04	15.61	0.06	0.24	6.78	43.13	4.19
H15	0.05	7.25	n.d.	0.32	1.46	41.74	2.02
H16	0.12	25.67	0.08	0.14	24.54	57.48	17.98
H17	0.14	7.46	n.d.	0.29	2.11	40.35	2.34
H18	0.13	22.89	0.07	0.16	13.76	43.94	10.60
H19	0.13	15.33	0.05	0.23	8.17	41.79	5.18
H20	0.12	38.03	0.11	0.14	28.27	54.70	19.83
H21	0.12	26.48	0.08	0.32	21.39	77.18	11.91
H22	0.11	21.51	0.06	0.15	16.47	28.12	11.63
H23	0.14	17.22	0.05	0.22	9.95	51.70	7.47
H24	0.12	22.45	0.07	0.17	14.61	51.06	8.19
H25	0.13	13.57	0.04	0.21	7.74	39.25	3.53
H26	0.05	11.03	0.05	0.36	4.04	61.34	3.19
H27	0.15	8.01	n.d.	0.31	1.42	47.62	2.31
H28	0.13	22.18	0.07	0.17	1.54	140.64	10.55
H29	0.12	20.65	0.07	0.14	13.03	62.85	7.92
H30	0.14	11.65	n.d.	0.27	3.65	43.89	3.59
H31	0.17	10.50	0.04	0.66	1.95	44.06	2.53
H32	0.14	10.55	0.04	0.30	2.12	46.84	2.96
H33	0.15	9.62	n.d.	0.41	2.25	41.23	2.39
H34	0.07	11.60	0.04	1.20	0.76	84.75	3.70

APPENDIX III

Continued

November, 2002							
Site	F	Cl	Br	PO ₄	NO ₃ -N	HCO ₃	SO ₄
H1	0.14	34.12	0.12	0.17	23.31	56.16	15.69
H2	0.14	19.00	0.07	0.18	10.10	51.21	7.99
H3	0.14	25.34	0.08	0.10	14.84	49.70	11.89
H4	0.15	16.75	0.06	0.18	7.80	53.36	6.26
H5	0.13	14.77	0.07	0.21	7.12	52.58	4.09
H6	0.05	10.76	0.04	0.15	3.69	34.49	2.96
H7	0.15	7.56	n.d.	0.04	0.39	70.79	2.82
H8	0.06	6.10	n.d.	0.24	1.00	39.30	1.67
H9	0.17	13.77	0.05	0.13	2.61	54.75	3.48
H10	0.14	18.70	0.07	0.07	11.20	54.85	6.76
H11	0.15	14.87	0.07	0.40	6.80	52.04	4.99
H12	0.15	8.13	n.d.	0.29	1.27	41.20	1.97
H13	0.15	9.32	0.04	0.21	3.55	48.57	2.82
H14	0.13	17.44	0.07	0.19	7.54	40.35	4.64
H15	0.15	7.40	n.d.	0.26	1.38	38.35	2.15
H16	0.13	24.89	0.09	0.07	20.99	58.51	16.87
H17	0.15	7.61	n.d.	0.26	2.03	38.52	2.38
H18	0.16	9.15	n.d.	0.16	1.09	47.94	2.33
H19	0.14	15.00	0.05	0.15	6.59	46.11	4.79
H20	0.13	27.84	0.09	0.08	15.91	53.31	13.03
H21	0.12	19.45	0.08	0.05	10.88	61.85	6.90
H22	0.13	18.11	0.06	0.07	10.90	31.80	10.30
H23	0.17	14.32	0.05	0.49	6.34	46.57	6.15
H24	0.13	17.13	0.06	0.13	7.83	57.51	6.44
H25	0.15	6.78	n.d.	0.28	1.47	41.91	1.54
H26	0.15	8.22	n.d.	0.36	1.57	54.97	2.29
H27	0.16	7.28	n.d.	0.34	0.94	44.64	2.05
H28	0.15	19.64	0.07	0.11	3.64	89.12	8.57
H29	0.12	21.14	0.07	0.10	12.81	65.73	7.92
H30	0.14	12.38	0.04	0.32	3.50	45.06	3.46
H31	0.15	11.21	n.d.	0.29	1.87	42.32	2.66
H32	0.15	7.78	n.d.	0.26	1.31	42.45	2.22
H33	0.17	9.33	0.04	0.65	1.90	40.32	2.24
H34	0.18	11.46	0.04	0.21	0.29	83.40	3.24

APPENDIX III

Continued

April, 2003							
Site	F	Cl	Br	PO ₄	NO ₃ -N	HCO ₃	SO ₄
H1	0.06	31.72	0.10	n.d.	21.06	54.04	14.63
H2	0.08	15.53	0.06	n.d.	7.58	48.23	6.03
H3	0.06	28.26	0.09	n.d.	16.24	50.84	11.51
H4	0.04	18.57	0.07	n.d.	9.02	55.16	7.28
H5	0.09	8.74	n.d.	0.16	1.67	49.18	2.43
H6	0.08	12.36	0.04	n.d.	5.34	40.47	3.84
H7	0.09	8.18	n.d.	n.d.	0.42	72.49	2.99
H8	0.09	6.17	n.d.	0.07	0.80	38.91	1.73
H9	0.11	13.72	0.04	n.d.	2.61	56.58	3.62
H10	0.06	19.30	0.07	n.d.	11.33	56.65	6.71
H11	0.07	15.72	0.05	n.d.	9.59	48.67	7.99
H12	0.09	11.92	n.d.	0.03	1.45	38.79	2.96
H13	0.08	5.82	n.d.	0.14	0.44	45.40	1.72
H14	0.07	17.39	0.08	0.20	7.73	43.03	4.76
H15	0.08	7.94	0.04	0.18	1.60	40.42	2.29
H16	0.07	19.84	0.07	n.d.	12.38	59.73	10.19
H17	0.08	7.88	n.d.	0.06	1.93	38.81	2.45
H18	0.10	9.73	n.d.	n.d.	1.07	49.11	2.37
H19	0.09	17.78	0.05	0.05	8.14	41.13	6.52
H20	0.06	31.57	0.09	n.d.	15.90	56.85	12.33
H21	0.04	32.31	0.10	n.d.	22.61	82.87	13.38
H22	0.06	19.17	0.07	n.d.	11.90	33.00	10.83
H23	0.09	14.51	0.05	n.d.	5.98	51.92	5.83
H24	0.07	10.66	0.04	n.d.	3.35	46.03	3.07
H25	0.10	6.99	n.d.	0.05	1.21	41.49	1.64
H26	0.11	8.76	0.04	0.32	1.43	55.55	2.30
H27	0.09	7.72	n.d.	0.09	0.99	44.79	2.13
H28	0.10	16.78	0.06	n.d.	2.34	76.54	5.83
H29	0.06	20.63	0.08	n.d.	11.64	64.44	7.85
H30	0.07	14.26	0.05	0.01	3.88	42.98	4.02
H31	n.d.	12.83	0.05	0.18	2.28	45.94	3.01
H32	n.d.	8.32	n.d.	0.10	1.56	43.89	2.52
H33	n.d.	9.08	n.d.	0.05	2.03	44.23	2.35
H34	0.01	11.75	0.04	n.d.	0.25	85.04	3.45

n.d. : not determined, Unit : mg/L

APPENDIX III

Chemical Constituents of Cations in Ground Water Samples

August, 2002							
Site	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Si
H1	6.65	20.50	25.09	19.50	0.01	BDL	16.00
H2	5.42	18.30	22.39	19.10	BDL	BDL	15.00
H3	4.31	19.70	23.29	19.60	BDL	BDL	14.10
H4	4.86	15.70	9.93	9.95	BDL	BDL	14.30
H5	4.47	11.30	7.74	5.36	BDL	BDL	14.10
H6	4.63	15.00	7.71	8.24	BDL	BDL	13.90
H7	5.88	16.10	8.17	4.89	BDL	BDL	13.60
H8	3.01	7.33	4.71	4.17	BDL	BDL	15.10
H9	5.15	16.80	11.39	8.67	BDL	BDL	15.50
H10	5.10	16.10	13.99	15.90	BDL	BDL	15.50
H11	3.68	14.20	9.70	10.90	BDL	BDL	15.00
H12	2.90	11.50	4.54	5.61	BDL	BDL	16.70
H13	4.28	11.30	6.81	7.27	BDL	BDL	14.90
H14	4.34	11.70	8.97	9.26	BDL	BDL	13.10
H15	3.36	8.22	5.55	4.84	BDL	BDL	14.10
H16	7.70	20.50	19.69	18.00	BDL	BDL	13.90
H17	3.12	8.15	5.75	5.07	BDL	BDL	13.50
H18	4.07	16.10	14.69	13.50	BDL	BDL	15.00
H19	3.52	13.20	8.91	8.75	BDL	BDL	14.00
H20	4.48	22.00	28.19	20.80	BDL	BDL	13.10
H21	6.26	18.40	20.49	19.70	BDL	BDL	14.80
H22	4.52	14.80	14.79	11.40	BDL	BDL	11.90
H23	5.90	16.70	10.59	9.68	BDL	BDL	13.30
H24	4.51	14.60	14.69	13.40	BDL	BDL	15.30
H25	3.29	10.80	8.60	8.36	BDL	BDL	14.60
H26	5.02	12.90	7.50	7.17	BDL	BDL	13.90
H27	3.48	8.99	4.99	3.82	BDL	BDL	12.70
H28	4.05	17.10	25.89	17.80	BDL	BDL	11.90
H29	4.91	16.80	14.09	15.40	BDL	BDL	14.00
H30	3.89	12.70	6.41	6.93	BDL	BDL	14.70
H31	3.37	11.30	5.46	6.49	BDL	0.01	17.10
H32	3.68	11.10	5.32	6.43	BDL	0.02	16.90
H33	3.23	10.40	6.14	5.76	BDL	BDL	15.40
H34	5.04	22.60	9.12	5.29	BDL	BDL	15.50

APPENDIX III

Continued

November, 2002							
Site	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Si
H1	5.96	19.42	23.27	19.10	BDL	BDL	16.90
H2	3.98	13.62	12.77	12.10	BDL	BDL	16.00
H3	3.44	16.72	16.37	14.80	BDL	BDL	13.90
H4	4.62	15.32	10.07	10.80	BDL	BDL	15.00
H5	4.26	12.72	10.37	10.40	BDL	BDL	13.80
H6	3.62	11.52	5.36	5.68	BDL	BDL	13.30
H7	5.28	14.72	7.42	5.02	BDL	BDL	13.70
H8	2.66	6.95	4.83	4.83	BDL	BDL	14.90
H9	4.41	14.42	8.61	5.98	BDL	BDL	15.20
H10	4.35	14.52	11.07	14.40	BDL	BDL	16.10
H11	4.00	12.02	9.59	10.40	BDL	BDL	14.30
H12	3.04	8.46	4.99	5.47	BDL	BDL	15.30
H13	3.78	10.22	5.97	7.47	BDL	BDL	15.00
H14	4.02	11.62	8.91	10.40	BDL	BDL	12.70
H15	3.00	7.73	5.13	4.94	BDL	BDL	15.20
H16	7.14	18.82	17.67	19.00	BDL	BDL	14.40
H17	2.87	7.77	5.61	5.13	BDL	BDL	14.80
H18	3.08	11.22	6.05	4.96	BDL	BDL	15.20
H19	3.51	12.62	8.51	9.49	BDL	BDL	15.00
H20	3.07	17.12	18.47	16.10	0.01	BDL	13.40
H21	4.48	14.92	13.27	13.50	BDL	0.02	14.40
H22	3.50	13.52	11.47	9.89	BDL	0.02	13.00
H23	4.72	15.72	8.36	7.78	BDL	0.02	14.80
H24	4.34	13.52	12.07	11.20	BDL	0.02	16.70
H25	2.64	8.07	5.38	5.49	BDL	0.02	16.40
H26	4.66	12.42	5.85	6.06	BDL	0.02	15.60
H27	3.68	10.12	5.48	4.49	BDL	0.02	15.30
H28	3.23	16.82	16.67	12.00	BDL	0.02	12.60
H29	4.35	16.72	14.07	15.80	BDL	0.02	14.80
H30	3.35	12.42	6.73	7.65	BDL	0.02	15.80
H31	2.83	10.82	5.44	6.45	BDL	0.02	16.90
H32	3.43	8.86	4.84	5.19	BDL	BDL	15.50
H33	3.07	9.01	5.55	5.43	BDL	BDL	15.30
H34	4.64	21.62	8.03	4.50	BDL	BDL	15.90

APPENDIX III

Continued

April, 2003							
Site	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Si
H1	5.17	18.50	18.82	16.71	BDL	BDL	14.58
H2	2.87	12.20	9.19	8.91	BDL	BDL	13.68
H3	3.92	17.00	15.82	15.61	BDL	BDL	14.18
H4	3.78	15.90	9.52	10.91	BDL	BDL	13.58
H5	3.23	10.00	6.18	4.65	BDL	BDL	12.88
H6	3.42	12.10	5.98	6.67	BDL	BDL	11.78
H7	4.24	14.60	6.74	4.64	BDL	BDL	12.28
H8	2.60	7.17	4.79	3.91	BDL	BDL	13.98
H9	4.21	14.70	8.14	4.74	BDL	BDL	14.28
H10	4.04	14.80	10.02	12.81	BDL	BDL	13.98
H11	3.71	12.40	9.82	9.57	BDL	BDL	12.88
H12	2.28	10.20	4.03	4.75	BDL	BDL	15.68
H13	2.59	7.96	4.21	3.84	BDL	BDL	13.58
H14	3.39	11.90	8.25	8.91	BDL	BDL	13.38
H15	2.26	8.07	5.07	4.64	BDL	BDL	14.18
H16	4.79	16.40	12.02	12.51	BDL	BDL	13.78
H17	2.10	7.56	5.33	4.67	BDL	BDL	13.98
H18	2.50	10.90	5.75	4.41	BDL	BDL	14.58
H19	2.79	12.80	8.10	8.95	BDL	BDL	14.08
H20	3.30	17.20	16.72	14.51	BDL	BDL	13.68
H21	5.16	18.80	18.32	21.41	BDL	BDL	15.38
H22	2.91	12.90	9.79	9.70	BDL	BDL	12.38
H23	4.05	15.10	6.93	7.13	BDL	BDL	13.28
H24	2.44	9.56	5.74	6.29	BDL	BDL	15.38
H25	1.87	7.88	4.15	4.42	BDL	BDL	14.28
H26	3.41	12.40	4.99	5.43	BDL	BDL	14.68
H27	2.89	10.10	4.70	4.07	BDL	BDL	14.38
H28	3.19	18.20	10.72	7.46	BDL	BDL	12.58
H29	3.84	16.00	12.02	14.51	BDL	BDL	13.68
H30	3.65	12.50	6.22	6.37	BDL	BDL	15.17
H31	3.21	11.50	5.51	5.94	BDL	BDL	15.57
H32	3.42	9.27	5.11	5.02	BDL	BDL	14.77
H33	3.34	9.25	6.16	5.47	BDL	BDL	14.97
H34	4.76	23.80	8.33	4.31	BDL	BDL	15.57

BDL : Below Detection Limit, Unit : mg/L

APPENDIX III

Chemical Constituents of Spring Water Samples in November, 2002

; (A) Anions, (B) Cations

(A)

November, 2002							
Site	F	Cl	Br	PO ₄	NO ₃ -N	HCO ₃	SO ₄
S1	0.07	155.23	0.44	0.22	10.66	46.86	24.10
S2	0.29	172.01	0.47	n.d.	11.77	55.53	28.45
S3	0.30	183.71	0.50	n.d.	11.58	61.92	27.79
S4	0.13	21.11	0.07	0.19	12.29	53.28	8.59
S5	0.25	17.41	0.05	0.19	8.36	53.50	6.53

n.d.: not determined, Unit : mg/L

(B)

November, 2002							
Site	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Si
S1	6.69	85.24	12.58	16.21	BDL	BDL	13.32
S2	7.19	90.79	14.73	18.87	BDL	BDL	13.28
S3	8.37	97.08	12.93	20.23	BDL	BDL	12.47
S4	3.68	14.32	12.40	13.30	BDL	BDL	15.10
S5	4.56	15.02	10.07	10.20	BDL	BDL	14.00

BDL : Below Detection Limit, Unit : mg/L

APPENDIX III

Chemical Constituents of Spring Water Samples in April, 2003

; (A) Anions, (b) Cations

(A)

April, 2003							
Site	F	Cl	Br	PO ₄	NO ₃ -N	HCO ₃	SO ₄
S1	n.d.	154.17	0.53	n.d.	10.38	51.43	25.82
S2	n.d.	159.96	0.52	n.d.	13.58	54.85	28.39
S3	n.d.	601.74	1.56	n.d.	10.22	72.22	73.63
S4	0.07	21.31	0.07	n.d.	12.15	56.63	8.42
S5	0.16	19.30	0.05	0.01	9.91	55.72	7.79

n.d.: not determined, Unit : mg/L

(B)

April, 2003							
Site	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Si
S1	7.24	86.83	13.60	17.38	0.12	BDL	14.51
S2	8.69	96.29	17.90	19.27	0.02	BDL	13.20
S3	17.08	320.56	20.42	38.70	BDL	BDL	12.31
S4	4.13	15.30	13.10	14.15	BDL	BDL	15.07
S5	4.90	16.60	11.80	10.65	BDL	BDL	13.67

BDL : Below Detection Limit, Unit : mg/L

APPENDIX IV

Isotope Data of Ground Water Samples at Hanlim

		November, 2002		April, 2003		August, 2003	
	Site	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$
Ground Water	H1	-7.1	-47	-7.0	-46	-7.5	-51
	H2	-7.2	-47	-7.1	-47	-7.3	-51
	H3	-7.2	-48	-7.0	-47	-7.2	-49
	H4	-7.2	-49	-7.1	-46	-7.1	-47
	H5	-7.1	-46	-7.3	-46	-7.2	-47
	H6	-7.1	-48	-7.0	-45	-7.2	-47
	H7	-7.3	-47	-7.3	-46	-7.2	-46
	H8	-7.5	-50	-7.3	-47	-7.4	-47
	H9	-7.0	-49	-7.0	-45	-7.0	-46
	H10	-7.1	-45	-7.1	-46	-7.1	-48
	H11	-7.3	-47	-7.1	-47	-7.4	-49
	H12	-7.1	-45	-6.9	-45	-6.7	-46
	H13	-7.1	-45	-7.5	-47	-7.3	-47
	H14	-7.2	-48	-7.1	-47	-7.0	-46
	H15	-7.1	-46	-7.2	-46	-7.2	-46
	H16	-7.0	-48	-7.1	-45	-7.2	-48
	H17	-7.3	-46	-7.4	-48	-7.2	-48
	H18	-7.1	-50	-7.1	-46	-6.9	-47
	H19	-7.1	-48	-7.0	-47	-7.1	-47
	H20	-7.1	-48	-6.9	-46	-7.2	-50
	H21	-7.1	-47	-7.0	-47	-7.1	-47
	H22	-7.1	-51	-7.0	-47	-7.3	-51
	H23	-7.1	-49	-7.1	-46	-7.1	-46
	H24	-7.1	-48	-7.2	-47	-7.5	-50
	H25	-7.4	-46	-7.4	-47	-7.4	-47
	H26	-7.3	-51	-7.2	-45	-7.2	-46
	H27	-7.2	-45	-7.2	-47	-7.4	-46
	H28	-7.0	-49	-7.0	-48	-7.1	-48
	H29	-7.1	-49	-7.0	-47	-7.0	-46
	H30	-7.1	-46	-7.0	-47	-7.1	-48
	H31	-7.0	-47	-7.0	-47	-7.0	-46
	H32	-7.3	-49	-7.3	-46	-7.4	-47
	H33	-7.3	-45	-7.2	-46	-7.2	-47
	H34	-7.0	-43	-7.1	-46	-7.0	-45

APPENDIX IV

Isotope Data of -samples at Hanlim ; (A) Spring Water, (B) Precipitation

(A)

		November, 2002		April, 2003		August, 2003	
	Site	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$
Spring Water	S1	-7.1	-47	-6.8	-43	-7.3	-48
	S2	-7.1	-50	-6.6	-44	-7.3	-50
	S3	-7.0	-47	-6.7	-44	-7.1	-47
	S4	-7.1	-50	-7.1	-46	-7.2	-48
	S5	-7.2	-43	-7.1	-47	-7.1	-48

(B)

		April, 2003		August, 2003	
	Site	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$
Precipitation	R1	-2.5	7	-9.2	-59
	R2	-3.1	15		
	R3	-4.3	26		