

다변량 통계 분석 및 질량 균형법을 이용한 제주도 지하수의 수질 요소 분리

고동찬, 고경석, 김용제, 이승구

한국지질자원연구원 (dckoh@kigam.re.kr)

<요약문>

Using factor analysis and bivariate comparisons of major components in ground water, three geochemical processes were identified as controlling factors of ground water chemistry; 1) natural mineralization by water rock interactions, 2) effect of seawater which includes salinization by seawater near seashores and deposition of sea salt, and 3) nitrate contamination by N fertilization. Contribution of rainfall was also estimated from the measured composition of wet deposition. The geochemical processes were separated using total alkalinity as an indicator for natural mineralization, Cl for effect of seawater, and nitrate for N fertilization. Relatively high correlation of major components with nitrate suggests that nitrification of nitrogenous fertilizers significantly affects ground water chemistry. Total cations derived from nitrate sources have good linearity for nitrate in equivalent basis with a slope of 1.8, which is a mean of proton production coefficients in nitrification of two major compounds in nitrogenous fertilizers, ammonium and urea. Contribution of nitrate sources to base cations, Cl, and SO₄ in ground water was determined considering maximum contribution of natural mineralization to estimate a threshold of the effect of N fertilization for ground water chemistry, which shows N fertilization has a greatest effect than any other processes in ground water with nitrate concentration greater than 50 mg/L for Ca, Mg, Na and with concentration greater than 30 mg/L for Cl and SO₄.

key word : factor analysis, mass balance, N-fertilization, basalt aquifer, volcanic island.

1. 서론

지하수는 대수층을 통과하면서 다양한 지구화학적 반응을 거치면서 여러 화학 조성을 가지게 되고 용존 성분의 농도도 증가하게 된다 (Runnells, 1993). 제주도는 지하수가 거의 유일한 수자원이다. 그러나 제주도의 지하수 자원의 수질은 해안지역에서 질산성 질소의 오염과 해수의 영향으로 위협받고 있다. 최근의 연구 결과에 의하면 해안지역의 질산성 질소 오염(Koh et al., 2004)과, 동부 해안 지역에서 지하수의 염수화 (Kim et al., 2003)는 상당한 것으로 밝혀졌다. 따라서 제주도에에서 지하수의 수리지구화학적 특성은 자연적인 요소 뿐만 아니라 인위적인 요소에 의해서도 큰 영향을 받는다고 할 수 있다.

이 연구에서는 제주도 지하수의 주요 성분들의 수리지구화학적 특성을 다변량 통계기법으로 분석하고 여러 지구화학적 요인들을 순차적인 분리에 의한 질량 균형법으로 구분하고 정량화하였다.

2. 본론

지하수는 2002년에 제주도 전 지역에서 농업용 관정에서 채취되어 주요 성분들에 대해 분석되었다. 이들 자료의 이성분 도시로부터 해안지역에서 해수의 영향을 크게 받은 시료들을 먼저 구분하고 질산성 질소 오염의 영향을 크게 받은 시료와 배경 수질을 나타내는 시료들을 구분하였다. pH, EC, Ca, Mg, Na, K, HCO₃, Cl, SO₄, NO₃, and SiO₂ 등의 변수들에 대한 요인 분석 (factor analysis)을 이용한 다변량 통계 분석으로부터 해수의 영향, 자연적인 수질 진화, 질산성 질소 오염의 세 가지 지구화학적 요소를 구분할 수 있었다. 요인 1은 EC, Na, Cl 등에 대한 상관성이 크고, NO₃나 SiO₂에 대해서는 작아 해수에 의한 지하수의 염수화 과정을 나타낸다고 할 수 있다. 요인 2는 NO₃에 대한 상관성이 특징적으로 크고, SO₄에 대해서는 중간정도의 상관성, 그리고 pH에 대해서는 음의 상관성을 보여주어 질산성 질소 오염에 의한 영향을 나타낸다고 할 수 있다. 요인 3은 SiO₂와 HCO₃에 대한 상관성이 높아 자연적인 수질 진화와 관련이 큰 것으로 보인다. 또한, 기존에 측정된 제주도 지역 강수 자료로부터 강수의 영향을 평가하였다.

강수에 의한 주요 성분 기여는 물수지 분석에 의한 증발산을 고려하여 계산하였다. 해수의 영향은 바다로부터 유래된 해염의 영향을 포함하여 Cl 농도를 기준으로 계산하였다. 질산성 질소 오염의 영향을 받지 않은 지하수의 Cl은 강수에 의해 공급된 Cl을 제외하면 해수와 해염에 의해 공급된 것으로 가정하였으며 (Berner and Berner, 1987), 주요 성분들의 농도는 해수에서의 Cl에 대한 농도비를 이용하여 결정하였다. 질산성 질소 오염의 영향을 받은 시료들은 NO₃와 Cl의 관계식으로부터 질산성 질소 오염 원으로부터 유래한 Cl을 고려하여 해수의 영향을 계산하였다. 배경수질을 가지는 시료들에 대한 강수와 해수의 영향을 제거한 주요 양이온의 농도와 HCO₃의 관계로부터 자연적인 수질 진화에 의한 주요 성분들의 기여를 평가하였다. 지표 지질에 따른 주요 양이온과 HCO₃의 관계의 차이는 크지 않으나, 조면 암질 암석이 분포한 지역의 지하수가 상대적으로 Mg와 Ca의 농도가 현무암지역보다 낮았다. 대부분의 지하수는 방해석에 대해 불포화 상태에 해당되어 이 광물에 의한 수질 조절의 영향은 크지 않을 것으로 보인다.

제주도 지하수의 질산성 질소는 지하수의 NO₃에 대한 질소 동위원소 조성 연구로부터 그 기원이 화학비료가 우세하다고 알려져 있다 (송영철 외, 1999). 주로 암모니아나 요소 형태로 공급되는 화학비료는 이들의 미생물에 의한 질산화 (bacterial nitrification) 과정에서 산도 (acidity)가 발생하게 된다 (Ehrlich, 1990). 따라서 이 산도에 의해 토양 및 대수층의 지질물질이 용해되게 되고 이 과정에서 자연적인 수질 진화 이외에 추가적인 주요성분들의 농도가 증가하게 된다. 질산성 질소 오염원에 의한 주요 성분들의 기여는 강수, 해수의 영향 및 자연적인 수질 진화에 의한 기여 정도를 뺀 나머지로 결정하였다.

주요성분들에 대한 순차적 지구화학적 요소별 기여도 분석으로부터, NO₃의 농도가 10 mg/L를 넘는 지하수에서 질산성 질소 오염원에 의한 주요 성분들에 대한 기여가 나타나기 시작하며, NO₃의 농도가 Mg의 경우 40 mg/L, Ca와 Na의 경우 60 mg/L 부근에서 질산성 질소 오염원에 의한 기여가 자연적인 수질 진화에 의한 기여를 초과하는 것으로 나타났다. 질산성 질소 오염원은 음이온에도 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. Cl은 NO₃의 농도가 30 mg/L 이상인 경우에 해수의 영향보다 질산성 질소 오염원에 의해 더 크게 공급되는 것으로 나타났으며, SO₄는 NO₃의 농도가 30 mg/L 이상 일때 강수의 영향보다 질산성 질소 오염원의 기여가 더 큰 것으로 나타났다.

3. 결론

다변량 통계분석 결과 해수와 질산성 질소 오염원이 제주도 지역 지하수의 수리지구화학적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 해염을 포함한 해수의 영향, 질산성 질소 오염, 자연적인 수질 진화, 그리고 강수의 영향등의 네가지 지구화학적 요소들을 순차적인 질량 균형법에 의한 수질 요소 기여 분석을 통해 평가하였다. 지하수의 NO₃ 농도가 10 mg/L 정도 일때부터 주요이온들에 대한 질산염 질소 오염원의 기여가 나타나기 시작하였다. Mg에 대해서는 NO₃ 농도가 40 mg/L이상, Ca와 Na에 대해서는 NO₃ 농도가 60 mg/L이상 일 때 질산성 질소 오염원의 기여가 다른 요소들에 비해 큰 것으로 나타났다.

4. 참고문헌

- Berner, E.K., Berner, R.A., 1987. *The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment*. Prentice-Hall, New Jersey, 397 p.
- Ehrlich, H.L., 1990. *Geomicrobiology*, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 646 p.
- Kim, Y., Lee, K.S., Koh, D.C., Lee, D.H., Lee, S.G., Park, W.B., Koh, G.W., Woo, N.C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *J. Hydrol.* 270, 282-294.
- Koh, D.C., Chang, H.W., Lee, K.S., Ko, K.S., Kim, Y., Park, W.B., 2004. Hydrogeochemistry and environmental isotopes of ground water in Jeju volcanic island, Korea: Implications for nitrate contamination. *Hydrol. Process.* Accepted in publication.
- Runnells, D.D., 1993. Inorganic chemical processes and reactions. In *Regional Ground-Water Quality*, Alley WM (ed). Van Nostrand Reinhold: New York; 131-154.
- 송영철, 고용구, 유장걸, 1999. δ¹⁵N을 이용한 제주도 지하수 중의 질산염 오염원 조사. *지하수환경학회지* 6, 107-110.