

대전지역 민방위 비상급수용 지하수에 대한 수리화학과 질소 및 황 동위원소 연구

Hydrochemistry and Nitrogen and Sulfur Isotopes of Emergency-use Groundwater in Daejeon City

정 찬 호 (Chan-Ho Jeong)*

대전대학교 지구시스템공학과

요약 / ABSTRACT

이 연구에서는 대전지역 민방위 비상급수용 지하수의 수리화학적 특성을 밝히고 질소 및 황 동위원소를 분석하여 질산성 질소와 황산염의 기원을 해석하고자 하였다. 지하수의 수리화학적 특성은 전반적으로 약산성화 되어 있으며, 전기전도도 값은 142~903 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위로 평균 352 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 을 보인다. 지하수의 화학적 유형은 Ca-HCO_3 형에서 $\text{Ca-Cl} (\text{SO}_4, \text{NO}_3)$ 형까지 넓게 분포한다. 지하수의 CO_2 함량과 pH에 의해 결정되는 EpCO_2 값을 유기오염의 지수로 활용하였다. 지역별 지하수의 성분을 비교하고 성분별 농도분포를 알아보기 위하여 박스-휘스커(Box-Whisker) 다이어그램과 등치선도를 작성하였다. 수리화학적 자료를 종합하면 동구와 중구, 대덕구 일대 구도심권의 지하수가 약산성의 높은 전기전도도 특성과 높은 NO_3 , SO_4 , EpCO_2 분포를 보여 서구와 유성구에 비해 오염이 많이 진행된 상태를 보인다.

지하수 22개 시료에 대한 $\delta^{15}\text{N}$ 분석 값은 서구와 유성구의 지하수에서 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 +7.4~+9.6‰ 범위를 보여 지하수내 질산성질소 오염은 생활하수의 가능성이 높다. 그리고 동구, 중구, 대덕구 등 구도심권 지하수의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 +10.2~+23.5‰의 범위를 보여 정화조에서의 누출수가 주요 오염원일 가능성이 있다. 그리고 지하수의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 +3~13.4‰의 범위를 보인다. 일부 지하수 시료는 황산염 환원반응을 거쳐 10%이상의 높은 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보이고, 7% 내외의 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보이는 지하수는 황철석과 대기기원 외에도 인위적 오염에 의한 황 성분의 유입 가능성을 배제할 수 없다.

주요어 : 지하수, 박스-휘스커, 등치선도, $\text{NO}_3\text{-N}$, 오염원 $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$, EpCO_2

The purpose of this study is to investigate the hydrochemical characteristics of emergency-use groundwater in the Daejeon area, and to elucidate the contamination source of $\text{NO}_3\text{-N}$ and the origin of sulfate in the groundwater. The groundwater shows weak acidic pH, the electrical conductivity ranging from 142 to 903 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and the hydrochemical types of Ca-HCO_3 and $\text{Ca-Cl}(\text{SO}_4, \text{NO}_3)$. The Box-Whisker analysis and the Krigging analysis of chemical data of

* Corresponding author: chjeong@dju.ac.kr

groundwater were made to demonstrate the concentration distribution of hydrochemical composition, and to compare the trend of hydrochemical data. The groundwater in the area of Dong-gu, Jung-gu and Daeduk-gu, where are old town, shows higher electrical conductivity, nitrate content, sulfate and EpCO_2 levels than groundwater in new town area of Seo-gu and Yusung-gu.

$\delta^{15}\text{N}$ of groundwater in the area of Seo-gu and Yusung-gu ranges from +7.4 to +9.6‰, indicating that major contamination source of $\text{NO}_3\text{-N}$ is the leakage from municipal sewage pipe lines. $\delta^{15}\text{N}$ of groundwater in the old town area of Tong-gu, Jung-gu and Daeduk-gu shows the range between +10.2 and +23.5‰, meaning that major contamination source is leakage of septic tank. $\delta^{34}\text{S}$ of groundwater shows the range of +3~13.4 ‰. Sulfur isotope indicates the possibility of a sulfate reduction and the input of anthropogenic source.

Key words: groundwater, Box-whisker, krigging, $\text{NO}_3\text{-N}$, contamination source, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$, EpCO_2 .

서론

대도시의 민방위급수용 지하수는 상수원지의 파괴, 전쟁이나 천재지변과 같은 유사시 상수도 시설이 제 기능을 다 할 수 없을 때를 대비하여 음용수, 생활용수, 청소용수 등 비상급수용으로 활용하기 위하여 개발한 지하수 시설이다(행정자치부, 2000). 민방위 비상급수용 지하수는 평상시 시민들에게 개방되어 음용수로 이용되고 있으며, 국가 비상시 시민 모두가 이용해야 할 매우 중요한 수자원이다. 따라서 민방위 비상급수용 지하수에 대한 수량과 수질에 대한 관리는 국가적 차원에서 중요한 문제이다.

본 연구의 대상도시인 대전광역시는 행정구역상 동구, 중구, 서구, 유성구, 대덕구 등 5개 구청으로 구성되며, 2002년말 기준으로 인구가 약 142 만명, 면적이 540 km^2 의 대도시이다. 대전광역시에 분포하는 민방위 비상급수용 지하수는 2002년 기준으로 총 252개소가 확보되어 있고 확보된 수량은 약 57,301 톤/일 이다. 구청별로 보면 동구가 43개소의 9,017 톤/일, 중구가 63개소의 13,652 톤/일, 서구가 42개소의 13,271 톤/일, 유성구가 24개소의 4,878 톤/일, 대덕구가 80개소에 16,483 톤/일 이다(대전광역시, 2002). 비상급수시설의 개발 또는 허가는 1일 100톤 이상의 지하수 공을 대상으로 한다. 비상급수용 급수시설의 소요 수량은 환경부 기준인 국민 1인당 1일 25리터 (음용수 4리터, 생활용수 21리터)

의 소요량을 기준으로 해당 권역 주민등록상의 인구를 곱하여 산출하는 것으로 대전광역시 총 인구 142 만명에 대한 소요량을 계산해 보면, 총 대전광역시 소요수량은 35,500 톤/일이 된다. 따라서 민방위 비상급수용지하수의 확보율은 160%로 충분한 양을 확보하고 있다.

그러나 대도시의 도심권에는 도처에 잠재 오염원이 분포하므로 지하수의 수질오염에 대한 위협에 항상 노출되어 있다. 오래된 정화조와 지하에 매설된 낡은 하수관, 쓰레기 매립지에서는 오염물질의 누수 가능성이 있으며 만약 침출수나 오수가 지하로 유출된다면 토양과 풍화암층을 거쳐 암반까지 유입되어 지하수를 심각하게 오염시킬 수 있다. 대도시 지하수의 무기성분에 의한 수질오염으로 가장 흔한 것은 질산성 질소에 의한 오염으로 알려져 있다(Jeong, 2001; 환경부, 1997; 1999). 질산성 질소의 배출원으로는 화학비료, 시비, 축산폐수의 유출, 정화조에서 유출, 하수관거에서 하수의 유출, 토양의 유기질소 등이 있다.

본 연구에서는 대전광역시에 분포하는 민방위 비상급수용 지하수에 대한 수리화학적 특성을 파악하고, 질산성 질소에 의해 오염된 지하수에 대해 질소동위원소 분석을 통하여 오염원을 규명하고자 하였다. 그리고 지하수내 황산염의 기원을 파악하기 위하여 황 동위원소를 분석하였다. 지하수의 수리화학적 특성 파악과 오염원에 대한 해석은 민방위 비상급수용 지하수의 수질

관리 정책에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

연구방법

지하수공 선정

민방위 비상급수용 지하수에 대한 수리화학 및 동위원소 분석을 위하여 지하수공의 제원이 잘 확인되는 정부지원시설과 자치단체시설을 위주로 공간적 분포를 고려하여 70개공을 선정하였다. 구별로 보면 유성구에 12개 지점(시료번호 Y1, ..., Y24), 서구에 13개 지점(S6, ..., S37), 동구 16개 지점(T2, ..., T22), 대덕구 13개 지점(D2, ..., D35), 중구 16개 지점(J2, ..., J30) 총 7개 지점이다. 지하수공의 분포는 Fig. 1a에 제시되어 있다. 지하수공의 심도는 T6, T12, J17 지하수공이 각각 16m, 6.0m, 6.5m 로 층적층 지하수이고, T22 지하수공이 70m의 심도를, T15 지하수공이 440m의 심도로 가장 깊은 지하수공이다. 그 외 지하수공은 100~250 m 심도를 가지고 있다.

대부분의 민방위 비상급수용 지하수는 주거지역, 상업지역, 공업지역 등 도심권을 중심으로 분포하고 있다. 대전시의 도시발달 단계를 보면 동구, 중구 그리고 대덕구의 일부가 원도심권에 해당되고, 서구와 유성구로 시세가 확장되었다(Fig. 1b). 지하수공 분포지역의 지질은 대부분이 류라기 화강암류로 구성되며 세부적으로 편상화강암, 흑운모화강암, 복운모화강암으로 구분된다(한국자원연구소, 1995; 자원개발연구소, 1977).

현장측정 및 시료채취

지하수에 대한 현장수질 측정은 지하수가 대기에 노출된 후 시간에 따라서 변할 수 있는 수질항목에 대해서 휴대용 측정기로 직접 측정하였다. pH와 산화환원전위(Eh)는 휴대용 Ion meter (Orion 290A)로, 전기전도도는 휴대용 전기전도도미터 (Orion model 142)로 각각 측정하였다. 용존산소 함량과 수온은 휴대용 용존산소 측정기(Orion model 150)로 측정하였다. 그리고 HCO₃ 농도는 0.05N 농도의 염산을 이용한 산중화적정법으로 현장에서 측정하였다.

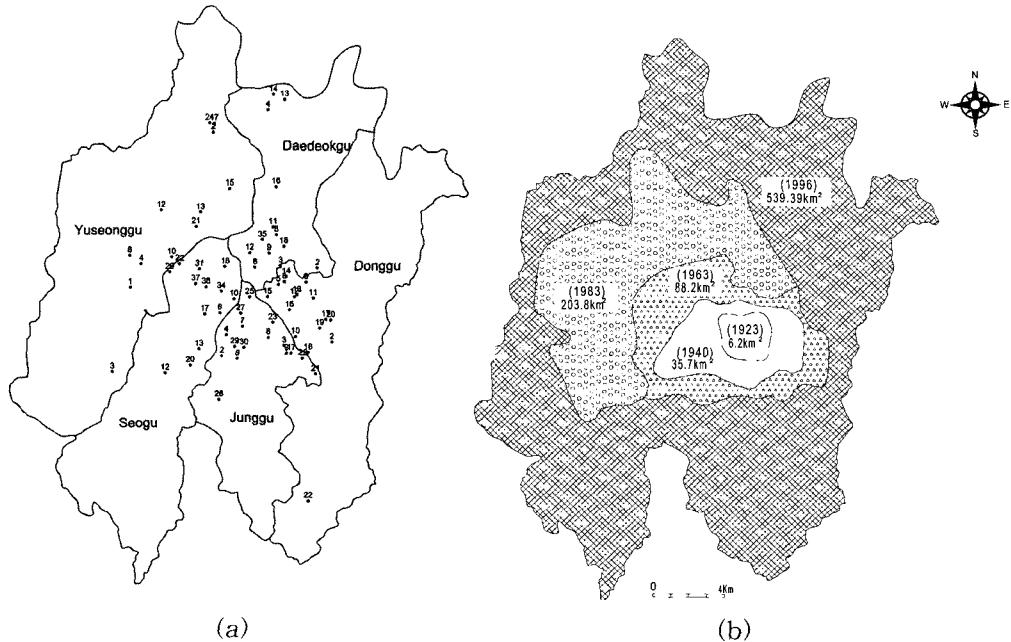


Fig. 1. Location map of emergency-use groundwater samples collected in the Daejeon area(a) and enlargement steps of Daejeon city(b).

지하수의 화학성분을 분석하기 위하여 현장에서 양이온 분석용 60 mL, 음이온 분석용 60 mL 으로 각각 구별하여 채취되었다. 양이온용 시료는 농질산을 가하여 pH 2 이하가 되도록 하여 중금속과 같은 미량원소 성분의 침전 또는 용기 흡착의 영향을 방지하고자 하였다. 물 시료 채취시 0.45 μm의 여과지를 이용하여 이물질 등을 여과하였다. 채취된 시료는 이동식 냉장고에 보관하여 실험실로 운반되었다.

화학성분 분석

지하수 시료에 대한 화학성분은 원자흡광분광분석기(Unicam model 989 Flame AAS and Flameless AAS)를 이용하여 K, Fe 원소를 분석하였고, 유도결합쌍 프라즈마 원자방출분광분석기 (Shimadzu 모델 ICPS-1000 III, ICP-AES)와 유도결합쌍 프라즈마 질량분석기(Fison model PQ III, ICP-mass)로 Na, Ca, Mg, Sr, Si 등의 주요 원소와 Li, Mn, Al, Ba, Pb, Cu, Zn, As, U 등의 미량원소를 각각 분석하였다. 양이온 성분은 기초과학연구원에서 분석되었다. 물 시료에서 HCO₃⁻를 제외한 용존 음이온 성분인 SO₄, Cl, NO₃, F 등은 이온크로마토그래피 (Dionex 4500 i)로 분석하였다.

동위원소 분석

지하수의 질소동위원소 분석을 위하여 현장에서 지하수 1L를 채취한 후 미생물에 의한 질산성 질소의 손실을 막기 위하여 HgCl₂을 첨가한 후 아이스박스에 보관하여 실험실에 운반한 후 냉동보관 하였다. 지하수는 질산성 질소의 농도에 따라 100~300 mL를 켈달증류 하여 포집한 후 농축과 질소가스 발생과정을 거쳐 질소동위원소를 분석하였다. 질소 동위원소분석은 서울대학교 농업과학공동기기센터의 안정동위원소 질량분석기 OPTIMA를 이용하여 분석하였다.

황 동위원소 분석을 위하여 현장에서 지하수를 채취한 후 농염산을 이용하여 pH 4 정도로 조절한 후 염화바륨(BaCl₂)을 첨가하여 지하수내 황산염의 성분을 황산바륨(BaSO₄)으로 침전시켰다. 침전물을 분리하여 Yanagisawa와 Sakai

(1983)의 방법에 따라 전처리한 후 혼합가스를 발생시켜 순수한 SO₂ 가스를 분리하여 황 동위원소를 분석하였다. 분석은 한국기초과학지원연구원 의 영국 VG Isotech사의 제품인 PRISM II 모델의 동위원소 질량분석기로 분석되었으며 분석정밀도는 약 ±0.2%이다.

지하수내 질산염과 황산염의 기원을 판별하기 위해서 질소와 황 동위원소 비를 이용하였다. 질소와 황 동위원소 비는 다음과 같이 정의된다.

$$\delta^{15}\text{N}(\%) = \left\{ \frac{{}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}_{\text{sample}}}{{}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}_{\text{standard}}} - 1 \right\} \times 1000$$

$$\delta^{34}\text{S}(\%) = \left\{ \frac{{}^{34}\text{S} / {}^{32}\text{S}_{\text{sample}}}{{}^{34}\text{S} / {}^{32}\text{S}_{\text{standard}}} - 1 \right\} \times 1000$$

통계분석 및 등치선도 분석

지하수의 화학분석 자료에 대해서 S-plot 프로그램을 이용하여 성분별 평균값, 25% 분위수, 75% 분위수, 상하의 수염(lower and upper inner fences)등의 분포를 제시하는 박스-휘스커(Box-Whisker) 다이어그램을 작도하였다. 그리고 지하수 성분중 pH, 전기전도도, EpCO₂, 질산염, 황산염의 농도에 대한 등치선도를 Surfer 프로그램을 이용하여 작성하였다.

결과 및 토의

지하수 시료에 대한 pH, Eh, 전기전도도, 용존 산소함량, 온도, 양이온과 음이온 성분, 그리고 미량원소 등과 같은 수리화학적 분석결과는 Table 1에 제시되어 있다. 화학분석자료의 정확성을 검토하기 위해서 분석된 총 양이온과 총 음이온 함량을 당량으로 환산하여 전하균형을 계산하였다.

현장측정자료

민방위 비상급수용 지하수의 pH는 5.80~8.17

대전지역 민방위 비상급수용 지하수에 대한 수리화학과 질소 및 황 동위원소 연구

Table 1. Physicochemical composition of emergency-use groundwater samples collected in the Daejeon area.

Sample No.	Well depth (m)	pH	TDS	CB ¹⁾	Eh (mV)	T (°C)	EC ²⁾ (µS/cm)	EpCO ₂	DO	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Fe (mg/L)	Sr (mg/L)	Li (µg/L)	Al (µg/L)	Mn (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	U (µg/L)
D2	120	6.28	267	1.130	156	16.3	348	142	4.22	21.70	1.46	42.5	6.45	27.0	101	0.15	30.4	9.5	26.1	0.0	0.57	6.4	1.3	1.0	1.6	12.1	1.1	20.6	2.5
D3	112	6.06	283	0.958	167	15.9	313	298	5.76	17.50	1.49	41.8	3.70	32.5	128	0	16.4	17.2	23.7	0.0	0.66	29.9	1.1	1.1	4.0	36.6	0.0	13.7	6.2
D4	134	6.48	209	0.935	1	20.0	244	36	4.71	19.10	0.87	20.9	3.81	40.9	42.1	0.16	29.7	47.7	2.8	0.0	0.65	13.6	1.4	0.5	1.5	4.46	0.0	11.5	3.1
D6	205	6.19	397	1.028	163	17.7	468	244	4.01	25.50	3.03	63.6	6.13	41.7	141	0	25.2	31.9	57.2	1.0	0.95	46.1	5.0	5.2	4.4	142	1.9	33.3	14.9
D8	120	6.39	282	0.896	9	20.4	340	57	4.56	22.80	1.22	33.9	4.93	43.6	52.9	0	29.3	27.7	64.4	0	0.71	23.0	0.79	2.89	2.73	2150	0.45	27.3	3.0
D9	185	6.00	294	0.955	111	17.2	370	174	4.19	24.30	1.56	40.2	3.49	41.1	65.5	0	43.5	58.3	14.9	0.2	0.74	26.5	8.5	15.9	8.0	3740	0.3	13.0	0.9
D11	153	6.30	350	1.003	254	20.3	428	134	3.33	25.90	1.52	49.2	7.50	46.4	100	0.17	40.7	40.6	36.8	0.0	0.72	39.9	1.0	2.6	3.2	43.8	0.4	18.0	6.1
D12	207	6.51	552	0.871	126	18.3	672	85	2.54	33.30	1.62	85.6	10.8	40.6	103	0.26	111.4	133.2	31.3	0.4	1.23	39.7	1.3	50.5	0.8	896	0.4	26.7	12.6
D13	214	7.84	226	1.059	127	20.6	277	3.8	3.53	14.30	0.81	37.2	3.93	25.7	98.6	1.74	17.5	16.4	9.6	0.0	0.76	34.9	1.7	0.3	0.6	12.0	2.0	17.0	52.7
D14	225	6.16	411	1.043	25	19.5	540	215	3.51	42.20	1.77	55.5	10.3	37.6	116	1.11	67.3	43.7	33.8	0.0	1.04	24.9	9.4	2.5	3.5	67.4	0.5	21.2	14.5
D16	120	7.24	256	1.090	268	19.4	325	17	3.15	11.40	2.09	42.8	8.41	22.5	112	0	22.4	15.1	18.4	0.0	0.38	14.8	1.4	0.8	0.9	9.5	0.9	4.0	86.0
D18	120	8.17	184	1.063	242	20.1	221	1.7	2.83	14.20	0.59	27.9	3.41	19.3	95.1	2.28	8.2	0.0	12.4	0.0	0.77	35.4	1.8	2.6	0.6	3.15	8.9	55.3	463
D35	120	6.24	510	1.138	155	17.5	628	342	1.10	40.30	3.39	86.2	10.3	43.0	220	0	50.6	49.8	49.5	1.21	0.99	77.1	112	377	152	320	2.84	20.5	75.6
T2	152	8.04	208	1.084	-	16.8	257	2.6	1.27	30.20	1.67	22.2	2.89	20.7	90	3.88	14.1	8.4	13.5	0.0	0.52	13.0	36.0	6.6	2.2	21.7	39.6	13.8	3.8
T5	152	5.80	396	0.979	170	17.3	498	274	5.13	31.90	1.96	61.5	4.73	35.5	64.6	0	56.4	109.6	28.1	0.1	1.45	5.4	10.8	10.8	1.2	154	0.0	37.7	0.4
T6	16	6.11	390	1.107	171	18.1	483	195	4.10	31.60	3.120	51.3	6.41	19.7	93.0	1	39.9	63.7	50.0	2.2	0.80	0.0	4.8	8.4	3.0	84	1.4	106.0	0.4
T8	160	6.58	266	1.037	189	16.7	288	79	3.90	15.60	1.18	41.3	5.02	35.7	111	0.31	26.3	22.7	5.6	0.0	0.74	25.7	5.1	2.0	1.4	221	0.7	15.0	6.0
T9	123	6.41	542	1.048	370	17.3	673	232	3.54	23.40	1.71	104	12.1	35.1	222	0.15	60.0	24.9	56.3	0.0	1.74	30.2	2.0	4.3	3.7	481	0.8	39.4	34.0
T10	152	6.38	374	0.985	236	19.0	474	106	2.16	26.80	1.84	54.6	9.09	31.0	95	0.41	41.0	71.1	42.3	0.0	0.85	10.3	2.0	4.55	1.3	334	0.3	45.9	1.2
T11	160	5.86	198	1.097	250	16.8	239	222	4.99	14.50	1.30	26.7	4.70	38.5	60.2	0.17	19.5	6.4	25.2	0.0	1.01	8.1	1.1	1.2	2.3	74.1	0.0	41.5	0.6
T12	6	5.99	489	1.026	125	19.2	631	499	1.03	45.20	11.50	68.8	10.7	19.1	179	0.20	55.6	27.3	69.8	0.04	1.16	0.62	4.76	156	2.40	270	0.45	54.9	0.8
T13	210	7.64	238	1.098	163	17.4	308	5.9	2.57	24.50	0.65	38.4	2.87	19.2	98	2.08	25.3	3.2	22.5	0.0	1.15	21.8	2.6	8.9	0.5	5.9	5.0	17.8	10.6
T14	185	6.94	310	1.087	213	17.6	370	44	4.45	17.30	0.92	55.6	4.52	27.6	142	0.72	13.6	26.1	21.2	0.0	0.82	35.5	1.9	0.6	2.3	14.0	12.6	17.0	27.1
T15	440	7.24	274	1.108	143	18.6	378	9	2.26	65.00	0.58	28.8	0.82	16.1	59	5.99	85.5	0.0	10.8	0.2	0.56	85.8	24.4	42.3	8.5	40.6	0.5	11.9	0.5
T16	160	6.04	575	0.934	209	17.8	709	211	5.69	65.00	1.62	71.0	7.91	37.0	86.7	0.00	71.2	152.2	80.6	0.2	1.48	21.9	2.5	2.7	3.9	24.2	0.2	35.8	1.0
T17	160	5.97	268	1.055	196	17.6	346	251	3.71	11.50	2.28	40.9	10.2	29.5	87.6	0.13	28.9	36.4	20.0	0.0	0.57	4.6	1.1	3.3	2.8	29.0	1.3	66.5	0.4
T18	150	6.03	540	1.095	144	16.6	697	469	2.25	40.00	6.64	90.6	16.2	16.0	186	0.20	60.8	48.9	73.3	0.1	1.52	3.6	8.9	16.1	4.5	64.3	10.7	132	1.4
T19	124	5.84	677	0.921	198	17.7	903	62	1.99	37.00	1.88	111	19.9	39.4	96	0	15.1	167	50.9	0.65	2.15	7.63	1.76	2.69	3.20	98.9	0.26	67.9	1.0
T20	100	6.21	384	1.047	166	17.3	472	254	2.55	21.70	2.86	65.6	10.5	27.6	152	0.35	36.0	23.6	44.0	0.28	0.83	11.0	3.31	21.4	2.83	33.3	1.28	63.5	2.8
T22	70	6.05	190	1.104	211	17.3	234	270	4.49	10.20	2.76	23.6	7.92	27.0	67.3	0	12.7	28.9	9.47	0	0.50	2.96	1.69	4.30	3.32	108	0.62	15.1	0.2

CB¹⁾: Charge balance, EC²⁾: Electrical conductance

Table 1 (continued)

Sample No.	Well depth (m)	pH	TDS	CB ¹⁾	Eh (mV)	T (°C)	EC ³⁾ (µS/cm)	EpCO ₂	DO (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ⁺⁺ (mg/L)	Mg ⁺⁺ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	F (mg/L)	Cl (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Fe (mg/L)	Sr (mg/L)	Li (µg/L)	Al (µg/L)	Mn (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	U (µg/L)
S6	130	6.91	239	0.932	248	17.4	284	36	5.02	13.40	3.45	32	4.97	26.5	109.0	0.00	17.1	15.2	17.2	0.0	0.35	25.9	9.35	0.34	3.44	17.6	0.23	44.2	1.6
S10	100	6.88	448	0.957	297	19.0	527	62	4.46	32.60	6.76	66.6	9.06	15.7	176.0	0.45	43.6	44.2	50.9	0.0	1.98	11.1	1.43	3.91	1.03	74.2	0.62	110	20.5
S12	215	6.54	169	1.075	340	18.4	178	47	8.0	14.60	0.63	20.6	1.98	34.7	61.9	0.44	9.3	21.6	3.1	0.0	0.55	16.8	1.9	0.9	2.0	23.7	0.0	5.9	57.6
S13	130	6.21	337	0.931	232	17.5	500	58	5.12	22.30	0.96	49.6	5.54	55.8	36.3	0	70.3	71.4	23.3	0.0	1.18	12.2	2.0	1.1	2.4	266	0.6	21.8	0.5
S16	130	7.87	181	0.945	55	17.6	196	3.7	1.68	10.00	1.03	23.4	2.91	22.7	103	0.48	10.6	1.6	2.4	1.1	0.55	11.9	2.0	1.9	0.2	5.30	0.0	5.3	4.7
S17	100	6.50	228	0.995	307	17.1	250	51	5.09	19.70	1.05	28.7	2.29	40.2	59.7	0	23.6	46.7	5.7	0.0	0.59	12.2	1.4	0.7	5.2	98.2	0.0	10.9	9.6
S20	134	7.97	218	1.070	234	19.4	203	3.8	4.68	14.10	0.86	36.4	1.53	24.8	129	1.39	3.8	1.2	4.4	0.0	0.25	11.5	1.6	0.2	1.2	5.01	0.0	2.6	113
S22	130	6.55	223	1.060	197	16.4	246	90	2.68	15.70	1.33	28.8	4.30	37.4	120	0.51	9.4	0.5	4.8	0.0	0.39	15.4	0.3	8.9	0.3	32.0	0.0	14.5	19.0
S29	150	6.48	330	0.931	323	17.1	341	117	2.08	19.10	1.40	50.5	5.80	32.9	132	0.50	33.6	23.9	30.2	0	0.49	22.7	5.47	5.29	1.59	33.1	0.68	6.54	136
S31	130	6.23	310	0.901	328	15.5	358	166	2.99	20.70	1.38	42.3	5.53	36.1	105	0	45.3	43.6	9.1	0.0	0.75	12.5	0.2	3.9	3.2	41.5	0.0	15.3	5.9
S34	132	7.01	249	0.998	109	17.2	288	26	4.95	14.20	1.03	40.7	3.29	31.9	98.7	0.40	26.7	17.7	13.2	0.0	0.85	19.9	2.6	2.0	2.5	16.9	0.6	8.9	5.0
S36	137	6.47	231	0.993	165	16.5	285	65	4.05	18.20	0.97	28.0	5.80	35.5	71.7	0	31.5	36.4	2.9	0.0	0.57	12.6	0.0	0.5	5.5	8.5	0.0	11.8	1.3
S37	142	6.45	258	0.944	253	17.0	239	65	5.27	18.50	1.25	30.7	5.12	42.6	68.6	0	27.5	56.9	6.6	0.0	0.61	15.9	0.7	0.4	7.2	11.2	0.0	8.4	4.0
Y1	170	8.05	142	1.099	188	17.7	149	1.9	4.11	11.10	0.42	20.3	0.97	28.4	67.7	2.23	3.1	5.1	2.2	0.0	0.22	14.2	1.6	0.3	0.3	29.4	0.0	361	63.9
Y2	115	6.84	196	1.054	319	16.6	233	27	4.62	12.10	1.00	28.5	4.07	34.7	69.9	0.87	19.9	15.8	8.8	0.0	0.42	23.3	1.5	1.0	1.5	5.2	0.0	28	5.9
Y3	150	6.22	219	0.976	297	17.2	269	66	5.10	23.80	1.09	22.3	3.56	36.1	42.0	0	26.9	46.0	16.3	0.0	0.62	11.0	1.8	0.9	3.6	55.1	0.0	7.5	3.2
Y4	150	6.37	377	1.032	247	19.8	447	163	2.60	23.90	1.50	58.5	7.70	45.6	140	0.23	31.1	21.9	45.4	0.0	0.80	34.0	0.6	0.8	1.8	23.8	0.0	24.3	140
Y8	130	6.16	141	1.005	276	16.7	162	44	5.26	17.50	1.13	10.9	1.19	34.4	25	0.00	11.8	28.1	10.8	0.0	0.44	5.9	1.3	1.7	2.0	21.4	0.0	19.3	0.4
Y10	150	6.10	305	1.009	176	17.5	377	238	2.04	24.70	1.78	42.5	7.06	31.9	111	0.75	25.8	2.4	55.5	0.2	0.59	13.1	1.5	31.9	0.7	27.6	0.0	8.5	11.1
Y12	138	6.96	165	1.082	302	17.6	183	19	5.08	12.80	0.69	21.8	2.07	35.7	63.3	1.51	10.8	14.7	1.8	0.0	0.32	17.8	1.3	0.4	0.3	44.8	0.0	6.9	20.9
Y13	160	6.33	217	1.023	285	16.4	271	101	4.70	17.70	3.64	30.2	3.23	20.5	81.4	0.42	15.0	28.7	16.0	0.0	0.44	1.6	1.5	2.3	1.9	10.7	0.0	23.8	2.6
Y15	152	6.22	159	1.072	327	17.3	174	65	5.31	14.40	0.99	15.0	3.14	39.8	41.6	0.15	10.3	25.2	7.7	0.0	0.38	12.1	4.9	1.0	2.5	7.2	0.0	10.3	1.7
Y21	180	6.80	275	1.009	249	17.4	344	60	2.50	15.10	1.13	48.7	3.70	16.8	139.0	0.41	14.5	10.5	24.6	0.0	0.48	30.0	1.7	5.2	0.5	334	0.0	4.5	11.7
Y22	60	6.65	162	0.982	241	17.3	198	25	5.46	14.80	0.74	19.7	2.58	19.0	41.6	0.16	15.1	47.2	0.7	0.0	0.38	3.1	1.2	1.0	1.7	147	0.0	3.7	4.5
Y24	100	6.90	117	1.086	247	17.2	142	13	5.00	12.70	0.76	13.1	2.27	17.4	39.9	0.21	7.6	11.7	11.1	0.0	0.31	14.2	0.7	0.5	0.6	24.8	0.0	44.5	1.9

Table 1 (continued)

Sample No.	Well depth (m)	pH	TDS	CB ¹⁾	Eh (mV)	T (°C)	Fe ²⁺ (µScm)	EsCO ₂	DO (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	F (mg/L)	Cl (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Fe (mg/L)	Sr (mg/L)	Li (µg/L)	Al (µg/L)	Mn (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	As (µg/L)	Ba (µg/L)	U (µg/L)
J2	200	6.33	403	0.946	204	16.9	518	149	2.50	25.00	2.17	62.2	10.8	26.5	118	0.37	60.3	32.5	44.4	0.0	0.71	13.8	0.5	3.4	0.6	76.6	0.6	14.1	5.8
J3	210	6.49	385	1.047	251	20.3	479	108	0.90	32.00	2.57	56.2	9.78	37.0	124	0.22	48.9	24.8	48.8	0.0	0.66	9.9	0.0	453	1.6	23.6	0.0	20.0	1.8
J4	200	6.66	308	0.959	231	17.1	391	78	3.20	23.00	1.73	45.6	6.40	20.4	131	0.34	33.4	10.1	35.2	0.0	0.50	12.8	1.4	8.7	2.6	55.9	0.3	8.3	3.0
J6	210	6.96	251	0.980	194	16.8	322	18	3.00	22.50	1.28	34.3	4.85	27.4	61.9	0.83	37.4	38.8	21.4	0.0	0.52	18.2	1.2	2.3	0.8	6.5	13.2	18.8	3.9
J7	200	7.08	279	1.055	267	17.1	360	23	2.70	18.50	1.27	46.2	7.14	30.2	103	0.77	44.2	2.7	24.8	0.0	0.64	19.4	3.3	0.6	6.0	13.8	0.0	11.6	3.2
J8	250	7.24	385	0.914	244	17.2	427	23	3.90	11.50	2.13	49.8	18.4	34.4	146	0	29.5	38.3	55.1	0.0	0.44	7.9	1.5	4.1	1.1	16.5	0.3	67.1	1.5
J9	200	6.77	217	1.051	300	17.4	281	38	7.30	16.90	1.25	31.4	5.79	19.1	83.6	0.68	20.5	18.9	18.5	0.0	0.70	12.8	2.2	28.8	1.5	69.7	1.2	15.4	3.0
J17	6.5	6.28	454	0.935	254	17.6	584	112	2.20	41.50	2.79	58.6	10.9	23.1	79.2	0	59.8	124	53.4	0	0.64	8.80	4.35	1.12	7.57	23.0	0	49.6	0.77
J21	150	7.26	482	0.962	277	17.2	601	36	3.30	25.20	2.87	81.2	10.6	21.6	238	0.40	46.7	8.7	45.9	0.0	1.29	11.7	0.2	6.5	0.7	11.0	0.6	47.3	1.7
J22	230	7.91	265	1.051	221	17.9	343	3.5	2.20	17.40	1.35	42.3	7.17	21.2	107	1.25	24.1	16.7	26.9	0.0	0.25	7.9	2.2	1.5	0.7	10.6	1.1	4.5	3.0
J23	205	6.90	485	0.928	227	18.2	577	56	4.90	26.40	1.49	76.1	12.6	35.9	164	0.49	75.5	54.8	36.5	0.0	0.74	25.5	1.0	1.9	2.2	28.4	0.2	46.0	22.5
J25	150	6.80	763	0.902	223	18.0	874	136	1.60	56.50	3.35	108	17.1	37.2	312	0.31	107.8	63.4	55.3	0.0	1.36	48.2	0.9	75.6	1.2	37.8	0.0	31.5	41.1
J26	150	6.82	210	1.161	202	15.8	234	47	2.60	8.23	1.95	33.0	7.61	26.7	107	0.19	6.9	5.8	12.2	0.0	0.29	3.3	0.0	0.7	0.8	6.5	0.4	20.7	1.1
J27	180	6.53	334	1.023	247	16.6	413	115	3.40	27.40	2.95	47.1	8.04	28.0	143	0.39	32.7	2.4	40.9	0.0	0.55	11.0	1.5	8.1	0.9	26.7	0.6	48.8	27.4
J29	150	6.56	320	1.022	288	18.3	372	102	2.10	18.00	1.38	51.3	7.98	39.6	138	0.33	49.8	0.8	12.4	0.0	0.62	18.2	6.7	1.1	0.6	10.1	0.3	12.6	7.1
J30	202	6.29	307	1.013	308	17.4	391	123	6.70	22.00	1.73	42.7	8.68	33.6	89.4	0	36.1	40.2	32.0	0.0	0.71	7.3	0.9	1.8	3.7	86.9	0.3	63.5	0.6

의 범위를 보인다. pH 5~6 범위의 지하수가 5개공, pH 6~7 범위의 지하수가 45개공, pH 7~8 범위의 지하수가 11개공, pH 8~9 범위의 지하수가 3개공이다. 지하수의 Eh는 -1~370 mV 범위를 보여 대부분 산화환경에 있음을 보여준다. 전기전도도는 142~903 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보인다. 전기전도도값은 200~400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위의 지하수가 가장 많은 수를 차지한다. 용존산소 함량은 0.9~8.03 mg/L의 범위를 보여 주었다. 지하수의 수온은 15.5~20.6°C의 범위를 보인다.

Fig. 2는 지하수 pH와 전기전도도에 대한 박스-휘스커(Box-Whisker) 통계 다이어그램이다. Fig. 2a를 보면 지하수의 평균 pH는 6.5로 약산성화 되어 있으며, 5개 행정구역 모두에서 75% 분위수가 pH 7 이하를 보여주고 있다. 동구와 대덕구의 지하수가 다른 구의 지하수에 비해 다소 낮은 pH 범위를 보여준다. 다이어그램에서 상하의 수염(lower and upper inner fences)은 제 1사분위수 - 1.5×IQR 값 보다 큰 자료중에 가

장 작은 값을, 그리고 제 3사분위수 + 1.5×IQR 값 보다 작은 자료값 중에 가장 큰 값의 위치를 각각 의미한다. 여기서, IQR(Inter Quantile Range)은 제3사분위수(75%분위수)와 제1사분위수(25%분위수)의 차이를 의미한다. 그리고 위와 아래 수염바깥에 존재하는 점들은 값이 극히 크거나 작은 값을 의미한다. Fig. 2b는 지하수의 전기전도도 평균이 352 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 값을 보이며, 지역별로 보면 동구에서 가장 높고 중구, 대덕구, 서구, 유성구의 순서로 낮은 값을 보인다.

지하수의 pH와 전기전도도에 대한 등치선도를 Surfer 프로그램을 활용하여 작성하였다(Fig. 3). Fig. 3a에서 지하수의 pH 분포를 보면 동구와 대덕구의 도심권 지역과 서구와 유성구 일부 지역이 약산성의 특성을 보이고, 중구, 서구, 유성구는 중성의 특성을 보인다. 그리고 일부지역의 지하수에서 약알칼리성의 특성을 보인다. Fig. 3b의 지하수 전기전도도 분포도를 보면 동구, 중구, 대덕구등 도심권 영역에서 높은 전기

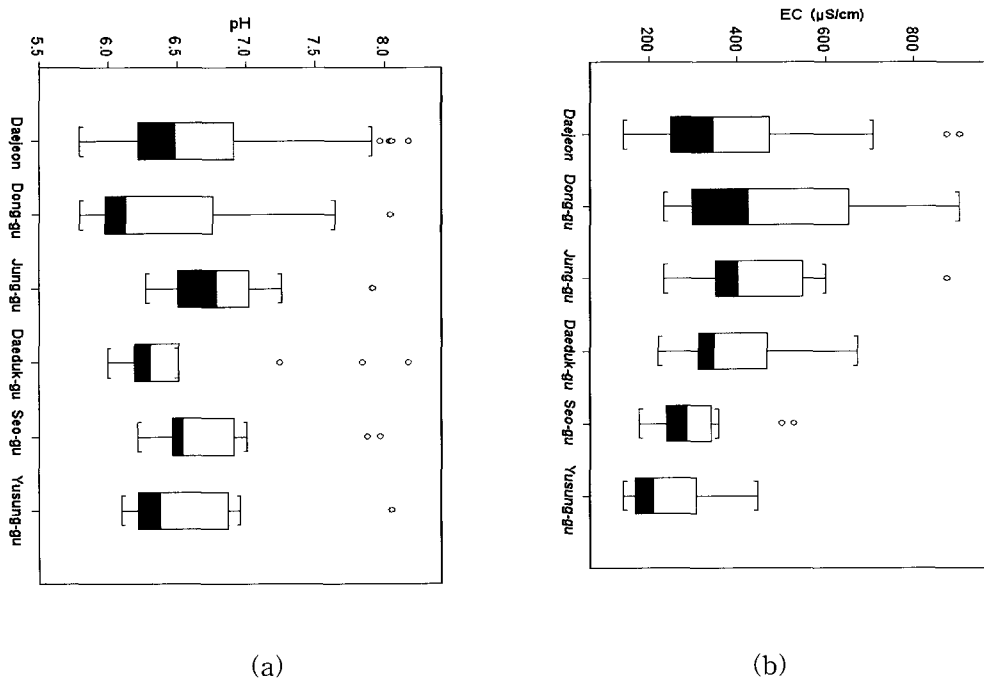


Fig. 2. Box-Whisker diagram of pH and electrical conductivity of groundwater samples in the study area.

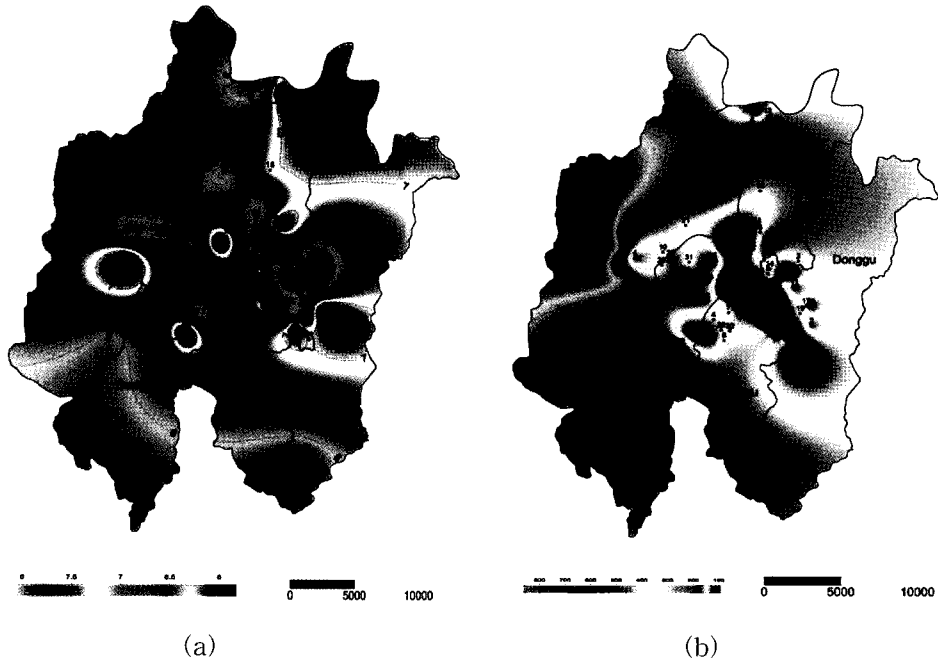


Fig. 3. Level contour of pH(a) and electrical conductivity(b) of groundwater samples in the study area.

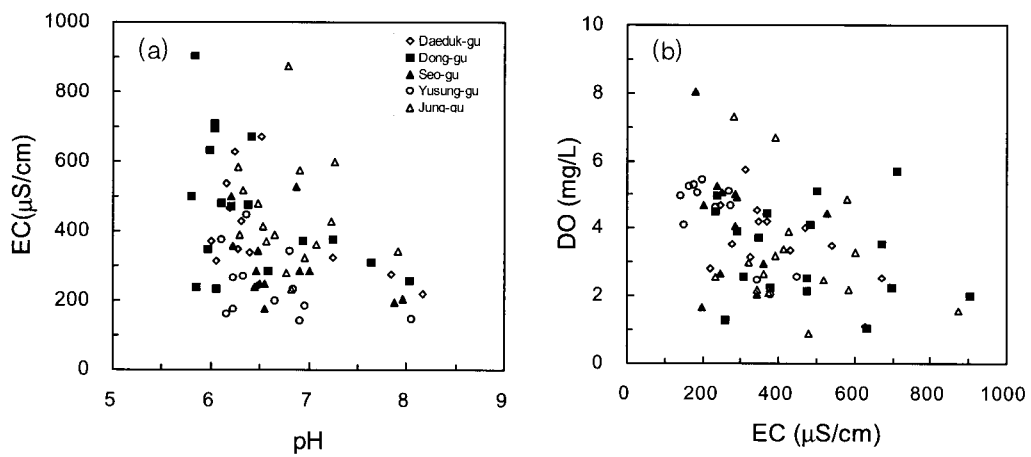


Fig. 4. Relationship between electrical conductance and pH of groundwater samples in the study area(a), and relationship between electrical conductance and dissolved oxygen of groundwater samples(b).

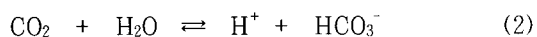
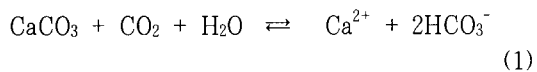
전도도를 분포를 보이고, 서구와 유성구의 지하수는 상대적으로 낮은 전기전도도 특성을 보인다.

Fig. 4는 전기전도도와 pH, 용존산소와의 상관관계를 도시하였다. 전기전도도와 pH 사이에는 대략적이거나 음의 비례관계를 보인다. 지하수의 전기전도도가 높을수록 pH가 낮아지는 경향을 보인다. 반면 전기전도도가 낮을수록 pH는 약알칼리성의 경향을 보인다. 주로 구도심권인 동구, 중구, 대덕구의 지하수가 높은 전기전도도와 낮은 pH 영역의 지하수가 많이 분포하며, 유성구와 서구의 지하수는 전기전도도와 pH 사이에 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 용존산소와 전기전도도 사이에도 대략적으로 음의 비례관계를 보인다. 즉, 전기전도도가 높을수록 낮은 용존산소 함량을 보인다. 이와 같은 현장 측정 자료의 상관관계는 지하수 수질오염이 산성화와 용존산소의 감소와 관련된 것으로 추정할 수 있으며, 지하수의 수질화학적 특성과 오염에 대한 자세한 내용은 후술된다.

수리화학적 특성

대전지역의 민방위 비상급수용 지하수의 양이온, 음이온 및 미량원소 조성을 보면 다음과 같다. 양이온 성분으로 Na는 8.2~65 mg/L의 범위를 보이고, K 성분은 0.42~11.5 mg/L 범위의 농도 분포를 보인다. Ca 성분은 10.9~111 mg/L의 농도범위로 가장 풍부한 양이온 성분이다. Mg 성분은 0.82~19.9 mg/L의 범위로 비교적 낮은 함량을 보인다.

음이온 성분으로는 HCO₃⁻이 25.2~312 mg/L의 농도 범위로 가장 풍부한 성분이다. 탄산염광물의 용해 대기와 토양내 CO₂ 가스의 용해와 같은 자연적 반응이 지하수내 HCO₃⁻를 공급하는 주요 기원이다:



이외 인간활동과 관련된 CO₂ 가스가 대도시

지하수내 중탄산의 기원으로 고려될 수 있다. 즉, 쓰레기 매립장에서 발생하는 CO₂, 도심지의 정화조와 하수관으로부터 발생하는 CO₂ 가스, 대수층내 유기물의 황산염환원반응으로부터 발생하는 CO₂ 가스 등을 고려할 수 있다(Clark and Fritz, 1997):

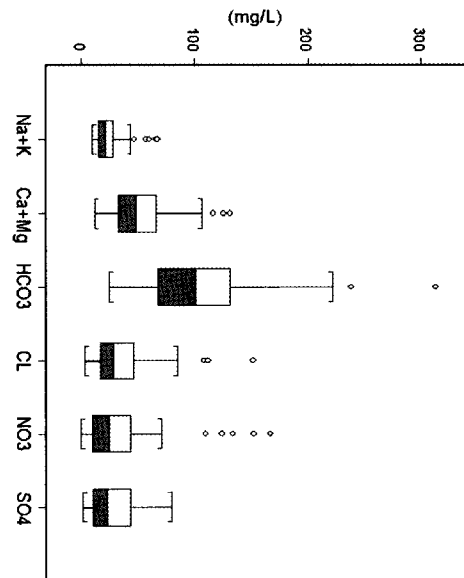
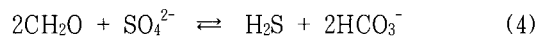


Fig. 5. Box-Whisker diagram of chemical composition of groundwater samples in the study area.

지하수내 CO₂의 공급과 수질에 대해서는 자세히 후술되어 있다.

Cl 성분은 3.1~151 mg/L의 범위로 지하수공에 따라서 큰 차이를 보인다. SO₄의 함량은 1.8~80.6 mg/L의 농도범위를 각각 보인다. F는 0.0~5.99 mg/L의 범위를 보인다. 음용수의 수질기준치인 1.5 mg/L를 초과하는 지하수는 7개 공이다(D13, D18, T2, T13, T15, Y1, Y12).

분뇨와 비료 등 인간활동과 관련된 오염원으

로부터 유입되는 것으로 알려진 NO₃는 0.0~166.5 mg/L의 농도범위를 보인다. 음용수 수질 기준 44.5 mg/L을 초과하는 지하수공은 중구에 5개 공(J2, J17, J23, J25, J29), 대덕구에 3개 공(D4, D9, D12) 동구에 5개 공(T5, T10, T16, T18, T19), 서구에 3개공(S13, S17, S37), 유성구에 1개 공(Y3)으로 총 17개 공이다. SiO₂ 성분은 15.7~55.8 mg/L의 범위를 보인다.

Fig. 5는 주요 이온성분의 농도분포를 보이는 박스-휘스커 다이어그램이다. Na+K의 평균은 25 mg/L를 보이고 25분위와 75분위 값은 16.11 mg/L와 28.03 mg/L의 값을 각각 보인다. Ca+Mg의 평균은 52.46 mg/L를 보이고 25분위와 75분위 값은 33.18 mg/L와 66.15 mg/L의 값을 각각 보인다. Cl의 평균은 35.89 mg/L를 보이고 25분위와 75분위 값은 17.19 mg/L와 46.31 mg/L의 값을 각각 보인다. HCO₃의 평균은 106.36 mg/L를 보이고 25분위와 75분위 값은 67.9 mg/L와 130.83 mg/L의 값을 각각 보인다. NO₃의 평균은 33.23 mg/L를 보이고 25분위와 75분위 값은 10.22 mg/L와 43.68 mg/L의 값을 각각 보인다. SO₄의 평균은 27.12 mg/L를 보이고 25분위와 75분위 값은 10.8 mg/L와 43.57 mg/L의 값을 각각 보인다.

Fig. 6는 지하수의 NO₃와 SO₄ 농도에 대한 등치선도이다. NO₃의 분포를 보면 동구와 중구의 도심권 일부와 대덕구 일부지역의 지하수가 심하게 오염되어 있음을 보여준다. SO₄ 농도 분포를 보면 동구, 중구, 대덕구 도심권 지역에서 높은 함량을 보이고, 유성구 일부지역에서도 높은 농도를 보인다. 서구와 대덕구 북부지역, 유성구 대부분 지역은 낮은 함량을 보인다.

미량원소 성분으로 철(Fe)은 0~2.2 mg/L의 범위를 보인다. 음용수 기준 1 mg/L 이상을 보이는 지하수는 D6, D35, S16 이다. Sr 성분은 0.22~2.15 mg/L 범위를 보인다. 알루미늄(Al)은 0.0~112 μg/L 범위를, 망간(Mn)은 0.2~455 μg/L의 범위를 보여 모든 지하수가 음용수 수질 기준 이하의 함량을 보인다. 구리(Cu)는 0.2~152 μg/L 범위를 아연(Zn)은 3.15~3,740 μg/L 범위를, 비소(As)는 0.0~39.6 μg/L 범위를 각각 보인다. 이상의 미량원소는 D8, D9 지하수에서

아연의 농도가 2,150, 3,740 μg/L을 각각 보여 음용수 기준 1,000 μg/L를 초과하며, 나머지는 모두 음용수 수질기준 이하의 함량을 보인다. 바륨(Ba)은 2.6~361 μg/L 범위를, Li은 0.0~85.8 μg/L 범위를 보여 낮은 함량을 보인다.

우라늄(U)은 0.22~463 μg/L의 농도 범위를 보이는데 2002년 현재 미국 EPA의 음용수 수질 권고치인 30 μg/L을 초과하는 지하수는 12곳(D13, D16, D18, D35, T9, S12, S20, Y1, Y4, Y12, U21, J25)이다.

CO₂ 함량

지하수의 CO₂ 함량을 무기이온들의 화학적 유형과 종합하여 지하수의 지화학적 진화와 인위적 오염정도를 해석하는 자료로 유용하게 활용된 바 있다(Jeong, 2001). 대전지역 민방위 비상급수용 지하수의 CO₂의 함량을 계산하기 위하여 Neal et. al.(1998a, 1998b)에 의해 제시된 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$EpCO_2 = (0.95 * Alk_{Gran} \text{ in } \mu \text{ Eq/L} + 10^{6-pH}) * 10^{(6-pH)} / (6.46 - 0.0636 * t^{\circ}C) \quad (5)$$

상기 식에서 0.95는 농도를 활동도 개념으로 변환하기 위하여 고려한 평균값이며, t[°]C는 시료의 온도를 각각 의미한다. 상기식에서 Alk_{Gran}은 Neal et al.(1998a)에 의해 제시된 다음 식을 이용하여 Gran 알카리도를 계산하여야 한다.

$$Alk_{Gran} \text{ in } \mu \text{ Eq/L units} = Alk_{4.3} \text{ in } \mu \text{ Eq/L units} - 50 \mu \text{ Eq/L} \quad (6)$$

식 (6)에서 알카리도는 pH 4.3를 종말점으로 하고, 50 μEq/L은 pH 4.3에서의 수소이온 농도를 나타낸다. EpCO₂ 값은 지하수의 pH와 CO₂ 함량에 의해 주로 결정된다. 대전지역 민방위 비상급수용 지하수의 EpCO₂ 값을 계산해 보면 1.9~499의 범위를 보인다. 대기중의 CO₂ 분압은 10^{-3.5} atm이며, 토양층내 일반적인 CO₂ 분압은 10^{-1.5}~10^{-2.5} atm 범위이다(Appelo and Postma, 1996). CO₂의 분압을 EpCO₂로 환산하면 대기에서는 약 6.9 이내, 토양층에서는 6.9~87.2 범

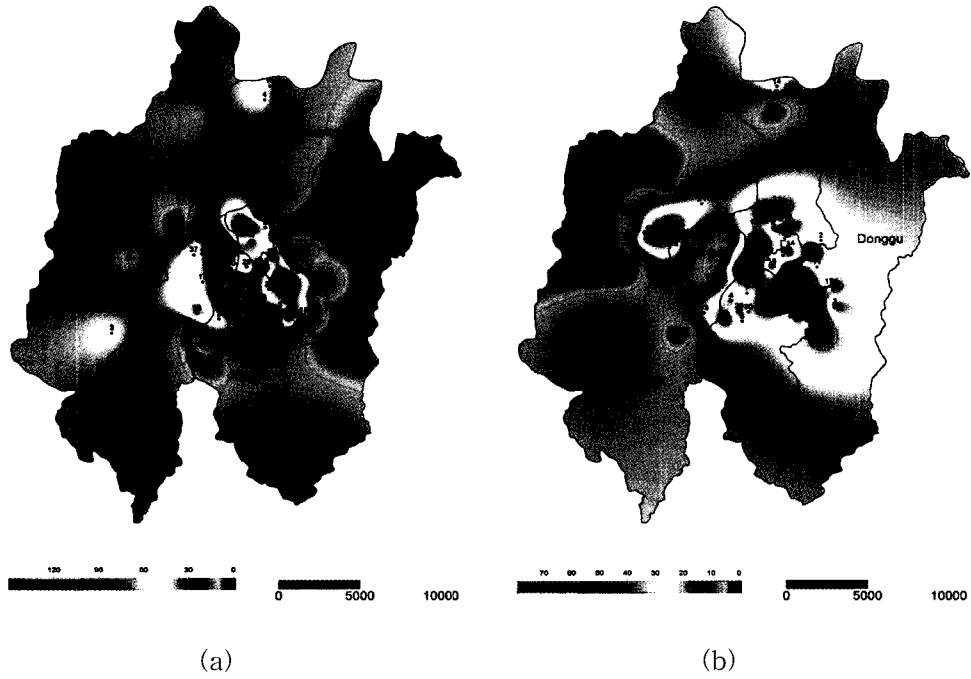


Fig. 6. Concentration contour of NO₃(a) and SO₄(b) of groundwater samples in the study area.

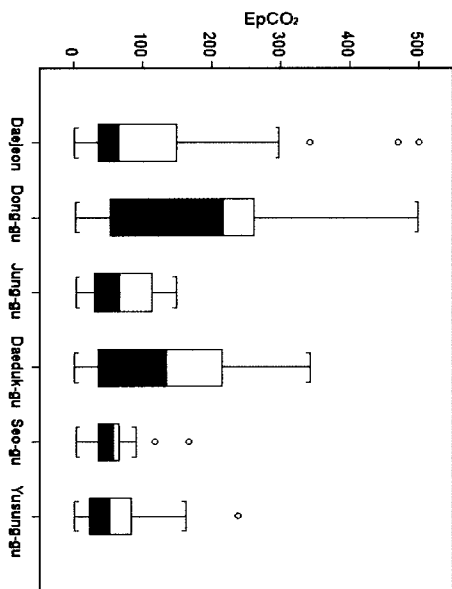


Fig. 7. Box-Whisker diagram of EpCO₂ of groundwater samples in the study area.

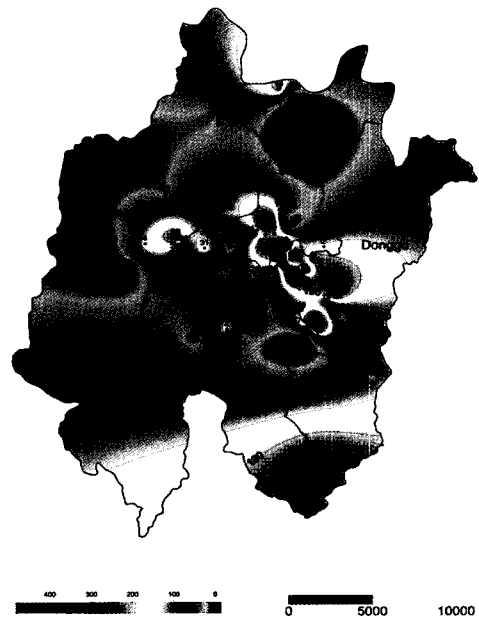


Fig. 8. Concentration contour of EpCO₂ of groundwater samples in the study area.

위로 환산된다. 그러나 특이한 토양층에서 CO₂ 분압이 최대 10^{-1.0} atm (= EpCO₂ 270)으로 알려져 있다(Clark and Fritz, 1997). 토양층에서 CO₂는 주로 식물뿌리의 호흡작용, 유기물의 부패에서 기원한다. 따라서 토지이용과 생화학적 활동이 토양내 CO₂의 분압을 결정하는데 매우 중요하다. 대기와 평형 EpCO₂ 7 이하의 값을 보이는 지하수는 8곳, 일반적인 토양층의 EpCO₂ 7~87 값을 보이는 지하수는 32곳, 토양층의 EpCO₂ 분압보다 높은 지하수는 30곳이며, 특히 EpCO₂ 270을 초과하는 지하수가 6곳(D3, D35, T5, T12, T18, T22)으로 대덕구와 동구에 집중된다.

이산화탄소로 포화된 물이 토양층을 통과하여 대수층으로 지속적으로 유입되므로 인간활동으로 부터 유입이나 유기물이 풍부한 대수층으로부터 유입되지 않는 한 토양평형 이하의 CO₂ 분압을 보인다. 토양층의 CO₂ 분압보다 크게 초과되는 지하수는 유기물 등에 의해 오염된 물의 유입에 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

연구지역에서는 쓰레기 매립지, 노후화된 하수관, 정화조 등으로부터의 유출수가 유기오염의 원인이 되는 것으로 보인다. 대덕구의 공단 지역, 동구, 중구 등 구도심권 지하수에서 높은 중탄산의 함량과 낮은 pH 환경은 인간활동과 관련되어 발생된 CO₂ 가스의 영향을 받은 것으로 보인다. 지하수의 EpCO₂에 대한 박스-휘스커 다이어그램을 보면 EpCO₂ 값이 동구에서 가장 높고 대덕구, 중구, 서구 유성구의 순서로 낮아짐을 보인다(Fig. 7). 앞에서 보여준 바와 같이 지하수의 전기전도도 값의 지역별 차이와도 유사한 경향을 보인다. 이는 지하수의 무기오염과 유기오염이 상당한 연관성을 가지고 진행되었음을 지시한다.

Fig. 8은 EpCO₂ 값에 대한 지하수의 등치선도를 보인다. 동구와 대덕구의 도심권에서 높은 값을 보이고 유성구 일부 지역에서도 높은 값을 보인다. 그러나 중구, 서구, 유성구 대부분 지역은 상대적으로 낮은 분포를 보인다. 이는 앞에서 보여준 전기전도도 및 무기이온들의 함량분포도 대체적으로 비슷한 경향을 보여준다.

수리화학적 유형

민방위 비상급수용 지하수의 주요 화학성분을 파이퍼도(Piper, 1944)에 도시하였다. 연구지역 대부분의 지하수에서 질산염 이온의 함량이 높아 파이퍼 원도에 질산염(NO₃)를 추가한 수정된 파이퍼도를 만들었다. 지하수의 EpCO₂ 값을 기준으로 화학성분을 수정된 파이퍼도에 도시하였다. 파이퍼도상에 지하수의 화학적 유형은 Ca-HCO₃형에서 Ca-Cl(SO₄,NO₃)형까지 넓게 분포하며 일부시료는 Na-Cl형에 속하기도 한다(Fig. 9). EpCO₂ 값은 7 이하, 7~87, 87~270, 270 이상 네 단계로 나누었다. EpCO₂ 7 이하의 지하수는 Ca-HCO₃ 유형에 EpCO₂ 7~87 범위의 지하수는 Ca-HCO₃ 유형에서 Ca-Cl(SO₄,NO₃) 유형까지 넓은 범위에 걸쳐있다. EpCO₂ 87 이상의 지하수는 Ca-HCO₃ 형과 Ca-Cl(SO₄,NO₃)형의 중간 영역에서 Ca-Cl(SO₄,NO₃) 유형에 분포된다. 미약하나마 EpCO₂ 값의 증가는 지하수의 화학적 유형이 Ca-HCO₃ 형에서 Ca-Cl(SO₄,NO₃) 유형으로 전이되는 특성을 찾을 수 있다. 이는 유기오염과 무기오염의 진행이 서로 관련이 있음을 시사한다.

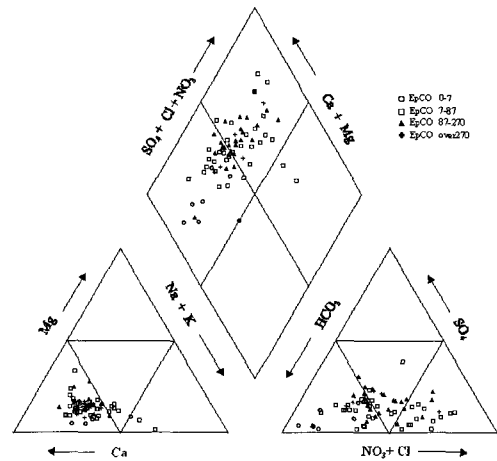


Fig. 9. Trilinear plots of chemical composition of groundwater samples in the study area.

질소 동위원소와 NO₃-N 오염원

지하수내 질산성질소(NO₃-N)가 과도한 경우 어린이에게 청색증(Blue baby syndrome)을 유발하며, 질산성질소가 장기 내에서 아질산성 질소(NO₂-N) 환원되어, 발암가능성이 높은 질소화합물을 생성하는 성분으로 알려져 있다(Follett and Walker, 1989; Zuane, 1997). 현재까지 알려진 바로 인위적 오염의 영향을 받지 않은 자연적 반응과정을 거친 지하수의 질산성 질소의 농도는 2~3 mg/L(질산염 농도 8.9~13.5 mg/L)를 초과하지 않는다 (Medison and Bruett, 1985; Mueller and Helsel, 1996).

지금까지 보고된 바에 의하면 화학비료에서 유래된 질산성 질소의 δ¹⁵N 값은 -4~+4% 범위를 보이고, 자연토양내 유기물에서 유래된 경우에는 +4~+8%, 생활하수에서 기원한 경우에는 +6~+10% 범위를 보이고, 동물이나 사람의 분뇨에서 기원한 경우에는 +10~+20%의 범위를 보인다((Freyer and Aly, 1974; Kreitler, et al., 1978; Heaton, 1986; Komor and Anderson, 1993; Karr et al., 2002; 오윤근과 현익현, 1997; 송영철 외, 1999; 우남철 외, 2001).

지하수내 질산성 질소의 기원을 알아보기 위하여 질산성질소 10 mg/L 이하의 지하수 시료 2개, 40 mg/L 이상의 지하수 20개 지점을 대상으로 질소 동위원소를 분석하였다. 분석된 δ¹⁵N 값은 7.4~23.5% 범위를 보여준다(Table 2).

δ¹⁵N 값을 기준으로 보면 S13, S17, S31, S37, Y22, D9 지하수의 δ¹⁵N 값은 +7.4~+9.6% 범위를 보이므로 지하수내 질산성질소는 대부분이 생활하수에서 기원한 것으로 해석된다. 그리고 나머지 지하수의 δ¹⁵N 값은 +10.2~+23.5%의 범위를 보이므로 질산성 질소는 분뇨에서 기원한 것으로 보인다. 종합하면 동구, 중구, 대덕구, 서구 일부지역 구도심권에서 지하수의 질산성질소 오염과 서구와 유성구의 자연녹지가 많은 신도시지역 지하수내 질산성질소의 오염원이 서로 다르다는 것을 의미한다. 즉, 구도심권에서는 오래된 재래식 화장실과 정화조에서 오수의 유출이 지하수 오염의 원인일 가능성이 있으며, 서구 등의 신도시는 하수관거에서 유출되는 생활하수가 주요 오염원의 가능성이 있다.

Table 2. Nitrogen and sulfur isotopes of groundwater samples collected in the Daejeon area

Sample No.	δ ¹⁵ N(‰)	δ ³⁴ S(‰)
T5	10.2	
T6	14.0	
T10	23.5	
T16	12.9	
T18	15.0	
J2	13.8	
J17	12.5	
J23	14.4	
J26	11.6	
J30	12.1	
D9	9.6	
D11	10.3	
D12	11.2	
D14	15.9	
S6	12.2	
S10	12.7	
S13	9.4	6.9
S17	7.4	
S31	8.1	
S37	9.2	
Y3	10.2	
Y22	8.5	
T12		5.9
T19		3
T20		6.4
T22		4.5
J4		6.8
J6		6.9
J8		3.7
J21		6.6
J22		3.6
J29		10.9
D6		6.9
D8		6.7
D35		13.4
S29		8.5
S34		8.4
Y13		7.1

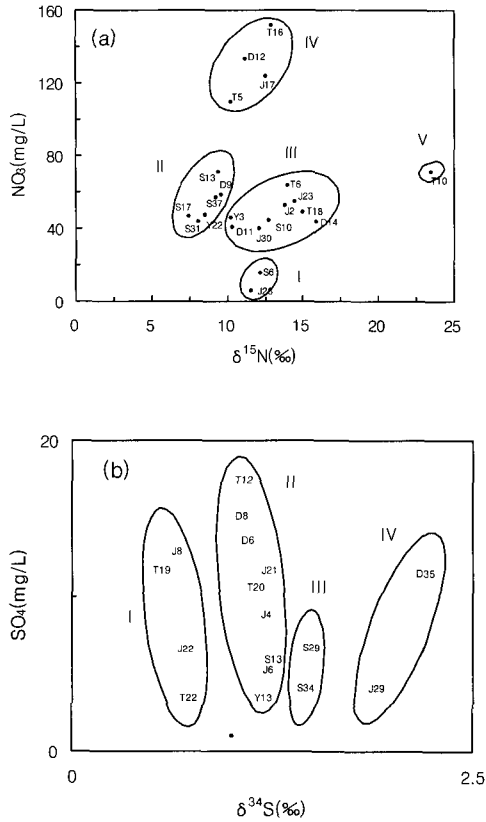


Fig. 10. SO₄ vs δ³⁴S and NO₃ vs δ¹⁵N of groundwater samples in the study area.

NO₃⁻ 농도와 δ¹⁵N 관계를 도시하였다(Fig. 10a). 그림에서 지하수를 5개의 그룹으로 구분하였다. I 그룹은 NO₃⁻의 농도가 낮으면서 δ¹⁵N 값이 분뇨기원의 영역으로 보이는 지하수로, 이는 지하수공 주변 정화조 등에서 오염물이 유입되는 오염의 초기 징후를 보이는 지하수로 판단된다. II 그룹은 NO₃⁻ 농도가 음용수 수질기준치를 초과하고 δ¹⁵N 값이 생활하수 영역으로 보이는 지하수이다. III 그룹은 NO₃⁻ 농도가 40 mg/L를 초과하면서 δ¹⁵N 값이 분뇨 기원의 영역으로 보이는 지하수이다. IV 그룹은 NO₃⁻ 농도가 100 mg/L 이상의 높은 농도를 보이면서 δ¹⁵N 값이 분뇨 기원의 영역으로 보이는 지하수이다. V 그룹은 NO₃⁻ 농도가 음용수 수질 기준을 초과하면서 δ¹⁵N 값이 20‰ 이상을 보이는 지하수이다.

δ¹⁵N 값이 20‰ 이상을 보이면 탈질작용(Denitrification)에 의한 것으로 알려져 있다.

Fig. 11에서는 탈질산화작용에 의한 질소동위원소의 증가와 질산성질소의 농도감소의 경향을 도시하였고, 아울러 각기 다른 기원의 질산성질소의 혼합을 나타내는 예상 혼합선을 작성하였다.

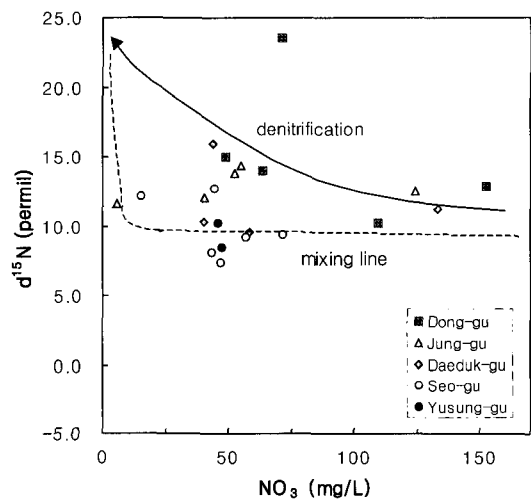


Fig. 11. Diagram showing the denitrification trend and the mixing line of different sources of nitrogen in groundwater.

황 동위원소와 SO₄의 기원

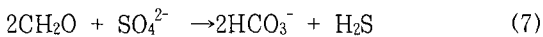
지하수내 황 동위원소의 조성에 영향을 미치는 요소로는 화강암내 황철석과 같은 황화광물의 용해, 대기 기원의 황 성분 유입, 쓰레기와 생활하수의 황, 그리고 공장 폐수로의 황 성분을 고려할 수 있다. 지금까지 보고된 바로 황철석의 δ³⁴S 값은 0~+5 ‰의 범위를, 대기 기원의 δ³⁴S 값은 +6~+7 ‰ 범위로 알려져 있다(고용권의, 2001; 유봉철외, 2002).

대전지역 민방위 비상급수용 지하수 17개 공에서 채취된 지하수 시료에 대해서 황 동위원소를 분석하였다. 지하수의 δ³⁴S 값은 +3~+13.4 ‰의 범위를 보인다(Table 2). Fig. 10b에서는 황산염의 농도와 δ³⁴S와의 관계를 보여준다. δ³⁴S 값을 기준으로 4개의 그룹으로 구분하였다. I 그

룹(T19, J8, J22, T22)은 +5 %이하를 보인다. II 그룹(T12, D8, D6, J21, T20, J4, S13, J6, Y13)은 +5~+7 %범위를 보인다. III 그룹(S29, S34)은 +8 %내외를, IV 그룹(J29, D35)은 +10 %이상을 보인다.

그룹 I에 속하는 지하수의 황산염은 황철석등 유화광물 기원의 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보인다. 그룹 II는 대기기원의 황의 동위원소 영역에 속한다. 그러나 대전지역 지질과 유사한 류라기 화강암지역 먹는샘물내 황산염의 농도가 0.96~23.1 mg/L 범위를 보인다(한국지질자원연구소, 1998). 따라서 이 범위 이상의 황산염을 함유하는 그룹 I, II 지하수의 경우 황화광물과 대기의 생활하수를 포함한 다른 외적인 기원의 가능성을 배제할 수 없다.

III 그룹에 속하는 지하수는 대기와 황화광물 기원보다 약간 높은 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보여준다. IV 그룹에 속하는 지하수는 10.9 %, 13.4 %의 동위원소 조성을 각각 보인다. 이들은 다음과 같은 황산염 환원반응에 의해 $\delta^{34}\text{S}$ 값이 증가한 것으로 보인다(Clark and Fritz, 1997).



황산염 환원작용동안 박테리아들이 ^{34}S -O 결합보다 ^{32}S -O 결합을 깨는데 더 적은 에너지가 필요로 하기 때문에 ^{32}S 의 반응은 ^{34}S 보다 빠르게 되며, 반응이 점차 진행될수록 ^{34}S 가 상대적으로 잔류황산염에 축적되게 되어 잔류 황산염의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 원래의 조성보다 더 부화하게 된다(Krouse *et al.*, 1970)

J29 지하수는 황산염의 농도가 12.4 mg/L의 낮은 농도이면서도 높은 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보여 이를 뒷받침한다. D35 지하수의 경우 초기의 황산염 농도가 높은 지하수로서 황산염환원반응을 통하여 $\delta^{34}\text{S}$ 값이 높아지고, 황산염의 농도가 초기보다는 감소되었지만 49.5 mg/L의 높은 농도를 유지하는 것으로 보인다.

대전지역 생활하수나 분뇨에 대한 황 동위원소 조성 값에 대한 뚜렷한 자료가 없기 때문에 오염원의 영향을 단정적으로 언급하기는 어렵지만, 현재의 $\delta^{34}\text{S}$ 값과 황산염의 높은 함량을 고

려할 때 자연 기원 외 오염원 유입 가능성을 고려하여야 한다. 이를 위해서는 생활하수에 대한 정확한 $\delta^{34}\text{S}$ 분석과 $\delta^{18}\text{O}$ 자료가 얻어져야한다. 이에 대한 향후 지속적인 연구가 필요하다.

결론

대전지역 민방위 비상급수용 지하수의 수리학적 특성은 대체적으로 약산성화 되어 있으며, 전기전도도는 142~903 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위로 지역에 따라서 큰 차이를 보인다. 지하수의 화학적 유형은 Ca-HCO₃형에서 Ca-Cl (SO₄, NO₃) 형까지 넓게 분포한다. 지하수 성분에 대한 박스-휘스커 다이어그램과 등치선도 결과를 종합하면 동구와 중구, 대덕구 일대 도심권의 지하수가 약산성의 높은 전기전도도 특성과 높은 NO₃, SO₄, EpCO₂ 분포를 보여 서구와 유성구에 비해 오염이 많이 진행된 상태를 보인다. 그리고 유기오염과 무기오염이 동시에 진행된 것으로 보인다.

지하수내 질산성 질소에 대한 $\delta^{15}\text{N}$ 분석 값을 보면 서구와 유성구의 지하수에 대한 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 +7.4~+9.6% 범위를 보여 질산성질소의 오염원은 생활하수의 가능성이 높다. 그리고 동구, 중구, 대덕구 등 구도심권 지하수의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 +10.2~+15.9%의 범위를 보여 정화조 등에서 누출되는 오수가 오염원일 가능성이 높다. 일부 지하수는 탈질작용이 진행된 것으로 보이는 +23.5%의 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 보이기도 한다.

지하수의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 +3~13.4 %의 범위를 보인다. 일부 지하수 시료는 황산염 환원반응을 거쳐 10%이상의 높은 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보이는 것으로 판단되며, 7 % 내외의 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 보이는 지하수의 황산염은 자연기원의 인위적 오염원의 영향을 배제할 수 없다. 향후 보다 정밀한 질소 및 황 동위원소 분석을 통한 오염원에 대한 연구가 필요하다.

사사

이 논문은 2001년도 학술진흥재단의 연구비

지원 (연구과제번호 KRF-2001-002- D00304)에 의하여 연구되었다. 지하수의 양이온 성분과 황 동위원소는 한국기초과학지원연구원에서 분석되었고, 질소동위원소는 서울대학교 농업과학공동기기센터에서 분석되었다. 논문 심사를 통하여 유익한 조언을 해주신 함세영 교수님, 조병욱 박사님, 고용권 박사님께 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

- 고용권, 윤성택, 김천수, 배대석, 박성숙, 2001, 부곡지열수의 심부환경과 지화학 적 진화 : 유황형 지열수의 생성과정 재해석, 자원 환경지질, 34권, 329-343.
- 대전광역시, 2000, 지하수관리 중장기 계획수립, 531p.
- 대전광역시, 2002, 대전광역시 시정통계수첩, 31p.
- 송열철, 고용구, 유장걸, 1999, $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용한 제주도 지하수 중의 질산염 오염원 조사, 지하수환경, 6권, 107-110.
- 오윤근, 현익현, 1997, $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용한 제주도 지하수중의 질산성질소 오염원 추정 에 관한 연구, 지하수환경, 4권, 1-4.
- 우남철, 김형돈, 이광식, 박원배, 고기원, 문영석, 2001, 지하수 수질 관측에 의한 제주도 대정수역의 지하수계 및 오염특성 분석, 34 권, 485-498.
- 유봉철, 이현구, 최선규, 2002, 삼광 금-은 광산 의 산출광물, 유체포유물 및 안정 동위원 소 연구, 자원환경지질, 35권, 299-316.
- 자원개발연구소, 1997, 유성지질 도폭 및 설명서 (1:50,000).
- 한국자원연구소, 1997, 지하수 오염방지 및 응용 화 기술연구(서울지역), 환경 부, 467p.
- 한국지질자원연구소, 1999, 지하수 오염방지 및 응용화 기술연구(부산지역), 환경 부 490p.
- 한국자원연구소, 1996, 대전지질도폭 및 설명서 (1:50,000).
- 한국지질자원연구소, 1998, 먹는샘물 관리시스템 (I), 환경부, 165p.
- 행정자치부, 2000, 2000년도 민방위 시설 장비 관리지침, 119p.
- Clark, I. and Fritz, P., 1997, Environmental isotopes in hydrology, Lewis publishers, 328p.
- Follett, R.F. and Walker, D.J., 1989, Groundwater quality concerns about nitrogen. In Follett, R. E.(ed) Nitrogen management and groundwater protection, developments in agricultural and managed-forest, Ecology 21, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1-22.
- Freyer, H.D. and Aly, A.J.M., 1974, ^{15}N studies on identifying fertilizer excess in environmental systems. In : Isotope ratios as pollutants source and behavior indicators, IAEA, Vienna, 21-33.
- Heaton, T.H.E., 1986, Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere, Chemical geology, v. 59, 87-102.
- Jeong, C.H., 2001, Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea, Journal of Hydrology, v. 253, 194-210.
- Krouse, H.R., Cook, F.D. Sasaki, A. and Smejkal, V., 1970, Microbial isotope fractionation in springs in western Canada. In: Ogata, K. and Hayakawa, T.(Eds.) Recent development in mass spectrometry, Proceedings, International Conference on Mass Spectrometry, Kyoto, Japan, 629-639.
- Karr, J.D., Showers, W.J. and Hinsor, T.H., 2002, Nitrate source identification using $\delta^{15}\text{N}$ in a groundwater plume near an intensive swind operation, Groundwater Monitoring and Remediation, v. 22, 68-75.
- Komor, S.C. and Anderson, H.W., 1993, Nitrogen isotope as indicators of nitrate source in Minnesota Sand-Plain Aquifer, Groundwater, v. 31, 260-270.
- Kreitler, C.W., 1979, Nitrogen isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas, Jour. of Hydrology, v. 42, 147-170.

- Medison, R.J. and Bruett, J.O., 1985, Overview of the occurrence of nitrate in groundwater of the United States, national water summary 1984 hydrologic events, selected water- quality trends and groundwater resources, U.S. Geological Survey Water-Supply Paper, 2275, 93-105.
- Mueller, D.K. and Helsel, D.R., 1996, Nutrients in the nation's water-Too much of a good thing?, U.S. Geological Circular 1136.
- Neal, C., House, W.A. and Down, K., 1998a, An assessment of excess carbon dioxide partial pressures in natural waters based on pH and alkalinity measurements. *The Science of the Total Environment*, 210/211, 173-185.
- Neal, C., House, W.A., Jarvie, H.P. and Eatherall, A., 1998b, The significant of dissolved carbon dioxide in major lowland rivers entering the North Sea. *The Science of the Total Environment*, 210/211, 187-203.
- Piper, A.M., 1944, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions of American Geophysical Union*, v. 25, 914-923.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H., 1983, Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentaoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Anal. Chem.*, v. 55, 985-987.
- Zuane, J.D., 1997, Handbook of drinking of water quality 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, 575p.

투 고 일	2003년 4월 2일
심 사 일	2003년 4월 3일
심사완료일	2003년 5월 9일

정찬호

대전대학교 공과대학 지질공학과
300-716 대전광역시 동구 용운동 96-3
Tel: 042-280-2573
Fax: 042-280-2570
E-mail: chjeong@dju.ac.kr