

Geological Distribution and Background Level of Copper and Zinc in Non-drinking Groundwater, South Korea

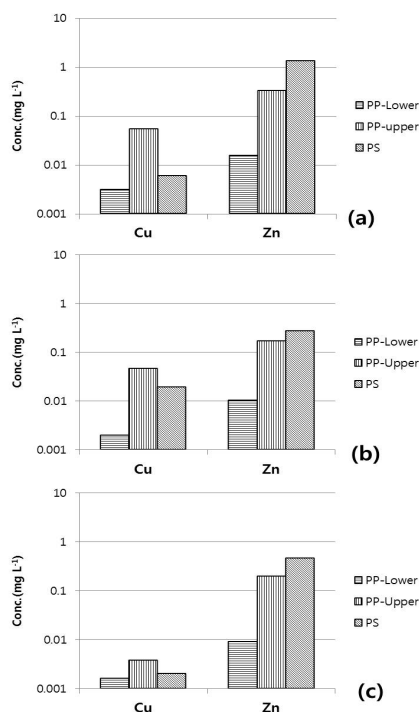
Sang-Ho Jeon, Sunhwa Park, Hyun-Koo Kim, Da-Hee Song, Hye-Jin Kim,
Moon-su Kim, Deok-hyun Kim, Gyeong-Mi Lee, and Tae-seung Kim*

Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research, 22689, Incheon, Republic of Korea

(Received: October 7 2015, Revised: April 15 2016, Accepted: April 19 2016)

To add new groundwater standard, 7 candidate materials (copper, zinc, selenium, manganese, iron, chromium, aluminum) were calculated by CROWN (Chemical Ranking Of groundwater pollutants). Copper and zinc were selected as groundwater candidates through the process and monitored total 430 samples for 2 years with 113 groundwater sampling sites. In this study, geological distribution characteristics (igneous rock, metamorphic rock, sedimentary rock) of copper and zinc were evaluated and the geological background levels obtained by a cumulative probability distribution and pre-selection methods were compared. In the results, the highest average concentrations of the copper and zinc were observed both in the igneous rock. The detection concentration ranges of copper and zinc in 430 groundwater samples were $0.002 \sim 0.931 \text{ mg L}^{-1}$, and $0.002 \sim 32.293 \text{ mg L}^{-1}$, respectively. In addition, detection concentration ranges of copper and zinc were $0.002 \sim 0.931 \text{ mg L}^{-1}$, $0.002 \sim 32.293 \text{ mg L}^{-1}$ in the igneous rock, $0.002 \sim 0.134 \text{ mg L}^{-1}$, $0.004 \sim 7.038 \text{ mg L}^{-1}$ in the metamorphic rock and $0.002 \sim 0.008 \text{ mg L}^{-1}$, $0.003 \sim 3.948 \text{ mg L}^{-1}$ in the sedimentary rock, respectively. As a result of the background concentrations with two methods, zinc concentrations with the pre-selected method are comparatively higher than that of the others with the cumulative distribution.

Key words: Copper, Zinc, Geological distribution, Groundwater, Background levels



Comparison to each method in each area of (a) igneous rock, (b) metamorphic rock, (c) sedimentary rock.

*Corresponding author: Phone: +82325608360, Fax: +82325634102, E-mail: tskim99@korea.kr

§Acknowledgement: This work is funded from national institute of environmental research project ("Investigation of Unregulated Contaminants in Groundwater Based on the Priority in List")

Introduction

지하수는 외부 오염물질의 유입에 민감한 지표수에 비해 상대적으로 외부의 영향을 적게 받는 장점으로 인해 그 사용량이 꾸준히 증가하고 있는 추세이다 (NIER, 2013). 2000 년대의 연도별 지하수 이용현황 (MOLIT, 2013)을 살펴보면, 2000년에 1,078개소에서 연간 3,096백만 m³를 이용하던 것이 2012년에는 1,475개소 3,990백만 m³으로 매년 꾸준히 증가되어왔으며 이로 미루어 봤을 때 향후에도 꾸준히 증가할 것으로 보인다.

지하수의 지화학적 특성은 자연 및 인위적 기원 등 폭넓은 의미에서 두 가지 요인에 의해 변화하고 진화한다. 기후, 토양, 지질, 지하수 흐름과 같은 자연 현상은 지하수 수질의 광역적인 변화를 초래하며, 토지이용, 자원개발, 도시화 등의 부산물은 인위적인 인자로서 지하수 수질에 영향을 미친다 (Kim et al., 2010). 우리나라는 다양한 종류의 지질이 공존하고 있어 각각의 지질 특성을 반영하여 다양한 기준을 적용시켜야 함에도 불구하고 국내 수질기준은 이러한 자연적인 인자를 고려하지 않고 일괄적인 기준만을 적용시키고 있다. 대부분 선진국의 경우 체계적이고 합리적인 지하수 관리를 위해 대수층이 분포되어 있는 지질의 특성을 우선적으로 고려해야 할 필요가 있음을 인식하고 이와 관련한 다양한 연구사업을 시행하고 있으며, 더 나아가 지질별 배경수질을 파악해 정책에 적극적으로 반영시키는 등의 노력을 하고 있다 (Moon and Yu, 2006). 국내에서도 지질과 그에 따른 수질 특성 연구는 다수 이루어져 왔으며, 배경농도에 관한 연구도 이루어져 먹는물 수질기준항목에 대한 지역배경농도와 국가배경농도간 비교를 통해 안성시에서 질산성 질소와 철의 지역배경농도가 국가배경농도범위를 초과하는 것으로 나타났으며 (Kim, 2014), 지질단위별 토양 중 중금속의 자연배경농도 평가를 통해 국내 토양 내 중금속 분포는 전세계 토양 내 평균 중금속 함유량의 47~89% 수준인 것으로 나타나는 것을 확인한 바 있다 (Yun et al., 2009). 그러나 자연기원 물질들의 지하수 중 지질별 배경농도에 관한 연구는 이루어지지 않은 실정이다. 따라서 우리나라 역시 효과적인 지하수 관리를 위해 자연 기원 물질들의 배경농도를 파악하고, 수질기준 확대/조정 시 이를 고려하여야 할 필요성이 있다고 사료된다.

한편, 인위적인 인자에 의한 오염에 대한 관리는 지하수 수질기준 제정을 통해 규제되고 있으나 국내 비음용 지하수의 경우 생활용수 기준 19개 항목에 국한되어 관리되고 있어 이에 대한 단계적인 관리 강화 및 기준 항목 확대 필요성이 제기되고 있다. 특히 금속류는 여러 산업 분야에서 전자 기기의 도금, 합금재료, 착색제, 각종 전선, 건전지 제조 등으로 다양하게 사용되고 있어 사용된 금속과 그 화합물은 주로 대기나 수계로 배출되며, 화학물질 배출·이동량 정보

시스템 (PRTR)에 의하면 2008년 전체 금속류 및 그 화합물의 배출량은 484,409 kg이었으며, 2013년은 984,937 kg으로 5년 사이에 연간 배출량이 약 500,000 kg로 증가하는 등 금속류의 배출 및 이동량은 꾸준히 증가하고 있다. 이와 관련해 국내 비음용 지하수 중 지하수 수질기준에 포함되지 않은 금속류 중 위해성이 높은 물질에 대한 수질기준 확대가 필요할 것으로 판단된다.

이에 따라 국내 비음용 지하수 수질기준항목에 포함되지 않은 금속류를 선별 후 국내 실정에 맞춰 제시한 지하수 오염물질 우선순위항목 선정 기법인 CROWN (Chemical Ranking Of groundWater pollutaNts)을 통해 물질의 노출가능성, 인체 및 수서 독성, 관심인자, 타 매체 연계기준, 자료 신뢰도 등을 평가하여 금속류의 지하수 내 배경농도 및 지질에 따른 배경농도를 산출하여 수질기준 확대/조정 필요 기초 자료를 제공하고, 나아가서 금속류 항목의 지질별 분포 특성을 파악하고 그에 따른 각 물질들의 지질별 배경농도를 도출해 자연 및 인위적 인자를 동시에 고려하는 합리적인 지하수 관리에 기여하고자 한다.

Materials and Methods

조사대상지점 환경부 지하수 수질측정망 중 측정망개수와 지역적 배분을 등을 검토해 총 113개 지점을 선정하여 '13~'14에 걸쳐 연 2회씩 2년간 조사하였다. 전체적인 지점 분포는 Fig. 1과 같다.

CROWN 기법을 통한 조사대상 물질선정 현행먹는물 수질기준에서는 수돗물 기준 58개 항목이 설정되어 있는 반면 지하수 수질기준에서는 생활용수 기준 19개 항목만

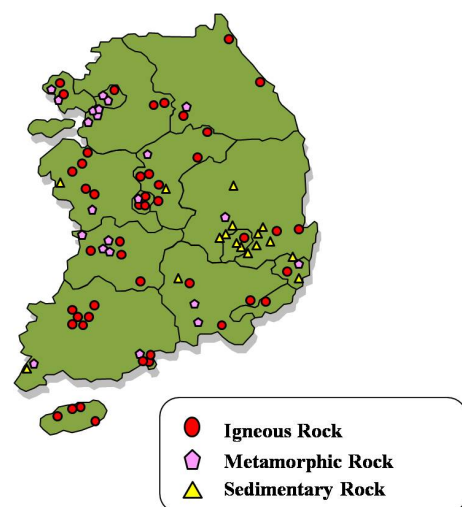


Fig. 1. Study area and locations of groundwater sampling site for groundwater background level depending on geological characteristics.

이 설정되어 있고 (Ministry of environment, 2014) 현재 운용되고 있는 지하수수질전용측정망에서는 먹는물 기준항목 및 이온물질 등 67개 항목을, 기타 측정망에서는 지하수수질기준 (생활용수) 및 EC 등 20개 항목만을 조사하고 있다 (Ministry of Environment, 2014). 그러나 탐문조사결과 비음용 지하수로 등록된 경우라 하여도 일부 관정은 주민들이 식수로 사용하기도 하며, 샤워나 수영 시 비의도적으로 섭취하는 경우도 있고 음용으로 사용하지 않는다 하여도 지하수를 사용하는 과정에서 피부접촉이나 증기흡입 등의 노출 경로가 존재하기 때문에 지하수에도 먹는물 기준을 적용시킬 연구적 필요성이 있는 것으로 판단된다. 이에 먹는물 기준항목 중 금속류를 대상으로, 지하수 수질기준에 포함되지 않은 물질들인 구리, 아연, 셀레늄, 망간, 철, 크롬, 알루미늄 등 7개를 조사대상 후보물질로 선정하였다. 선정된 7개의 조사대상 후보물질은 CROWN 기법 (NIER, 2008)을 통해 우선순위를 정하였으며, 우선순위가 높은 아연과 구리를 조사대상 물질로 선정하였다. CROWN 산정수식 및 배점체계는 Table 1과 같다.

시료채취 및 전처리 지하수 시료채취는 먹는물 수질 공정시험방법 및 수질오염공정시험법에 준하여 행하였다. pH 및 전기전도도를 연속적으로 측정하여 값의 변동이 거의 없을 때까지 충분히 퍼징을 한 뒤 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 1 L 폴리에틸렌 용기에 시료를 채취하고 금속류 및 양이온 분석용 시료에는 농질산 1.5 mL을 첨가해 공침과 흡착을 방지하였다. 채취한 시료는 운반 및 보관 중 4°C 이하의 냉장상태를 유지하였다.

현장측정 시료채취 전 휴대용 멀티측정기 (Orion 5 Stars, Thermo) 를 이용하여 온도, pH, Eh, EC, DO 등 5개 항목을 측정하였다. 측정은 퍼징과 동시에 연속적으로 이루어졌으며 값의 변동이 없을 때까지 기다린 후 안정화 된 값을 사용하였다.

시료분석방법 시료 내 구리와 아연은 ICP-OES (720-ES, Varian)을 사용하여 분석하였다. 음이온의 분석에는 IC (CH-850, Metrohm)를 사용하였으며 HCO_3^- 는 이산화탄소의 용탈을 막기 위해 0.05N HCl을 사용한 산중화적정법으

로 현장에서 신속하게 측정하였다 (Hounslow, 1995). 본 연구의 조사대상 항목인 구리, 아연의 정도보증/정도관리 결과는 Table 2와 같다.

배경농도 도출방법 연구대상물질들의 배경농도를 산출하기 위하여 사전선택법을 사용하였으며, 비교를 위해 누적확률분포곡선을 이용한 배경농도 역시 조사하였다.

사전선택법 사전선택법 (Pre-Selection method)은 특정 물질지표가 일정 수준의 농도를 초과하는 시료는 해당 지하수체가 외부의 인위적인 오염의 영향을 받은 것으로 간주하여 전체 자료에서 제외시킨 후 나머지 시료들의 통계자료를 바탕으로 배경농도를 산출하는 방법으로, EU에서 배경농도 및 문턱값 설정을 위한 지침으로 활용되고 있다 (EU, 2006). 사전선택법을 사용한 배경농도 도출 방법 중 인위적인 오염의 영향을 판단하는 지표 및 배경농도로 사용되는 값의 산출방법에는 여러 가지가 제시되고 있으나 (Table 3), 본 연구에서는 가장 많이 쓰이는 지표인 NO_3^- 가 10 mg L^{-1} 이상인 지점을 인위적인 오염의 영향을 받은 것으로 간주해 제외시킨 후 나머지 시료들 중 90 percentile의 값을 취하여 배경농도로 제시하였다.

누적확률분포도법 누적확률분포곡선 (cumulative probability distribution curves)은 특정 성분의 농도분포가 인위적 오염과 자연적 과정 등에 의해 통계적으로 서로 다른 확률밀도 함수를 따르는 집단으로 구성될 수 있음을 이용하여 각 집단의 경계인 문턱값을 추정하는데 이용되는 그래프이다. 이를 이용한 방법은 단일정규분포집단 또는 로그정규분포집단의 자료가 누적확률분포곡선상에서 직선을 형성하고 두 개 또는 그 이상의 집단으로부터 영향을 받은 집단의 경우는 확연하게 드러나는 굴절점을 통한 곡선을 나타낸다는 사실에 근거하며 (Kim, 2014) 로그정규분포를 사용해 배경농도를 산출하는 방법 (Masetti et al., 1991; Molinari et al., 2012; Sinclair, 1974)이 대표적으로 활발히 연구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 로그정규분포를 사용해 그 그래프상에 전체 시료를 도시한 뒤, fitting line에서 이탈하는 지점에 위치한 시료가 갖는 농도를 취하는 방법 (NIER, 2013)을 사용해 배경농도를 산출하였으며, 같은 지질이라 할지라도 암상에 따라 배경농도가 상이하게 나타날 수 있으

Table 1. Major parameters and score for CROWN.

Parameter	Score
Possibility of exposure	0-30
Interest Factor	3-30
Connection standard for other media	0-20
Toxicity	5-30
Data reliability	0-10

Table 2. Analysis condition of ICP-OES for copper and zinc.

Instrument	Material	Limit of	Precision	Accuracy
		Quantitation		
		mg L^{-1}	%	%
ICP-OES	Copper	0.0027	1.8	97.2
	Zinc	0.0020	1.6	104.8

므로 상위배경농도와 하위배경농도를 각각 따로 산출하는 방법 (Preziosi et al., 2014)을 사용하였다.

Results and Discussion

CROWN 기법을 통한 조사대상 물질선정 구리, 아연, 셀레늄, 망간, 철, 크롬, 알루미늄 등 7종의 조사대상 후보물질을 CROWN 기법 (NIER, 2008)을 통해 우선순위를 비교한 결과는 Table 4와 같다. 각 인자별 점수를 비교한 결과, 축적 및 잔류성 등을 고려한 노출가능성이 가장 높은 항목은 구리였으며, 인체 및 수생태계에서 급성 및 아만성 독성을 고려한 독성이 가장 큰 항목은 셀레늄이었다. 규제 국가 수, 사건사고사례 등을 평가하는 관심인자의 경우 아연이 가장 높은 점수를 보였으며, 토양 및 수질기준의 존재여부를 고려하는 매체연계 점수는 구리와 아연이 10 점으로 가장 높았다. 자료 신뢰도는 구리와 셀레늄, 아연이 8.5 점으로 가장 높은 점수를 보였다. CROWN 기법을 이용해 노출가능성, 독성, 관심인자, 매체연계, 자료신뢰도 등을 수치화 하여 총점을 기준으로 우선순위를 판단한 결과, 아연이 81.5점으로 우선순위가 가장 높았으며, 구리는 79.5점으로 2번째로 높음을 확인할 수 있었다. 이에 따라 가장 우선순위가 높은 물질인 구리와 아연을 본 연구의 조사대상물질로 선정하였다.

현장측정항목 및 일반항목 지하수 수질특성의 파악을 위해 현장측정항목 및 일반항목을 조사하였다. 현장측정항목의 통계치는 Table 5와 같으며, 온도는 12.4~28.9°C, pH는 4.10~8.67, EC는 3.2~3400.0 $\mu\text{S cm}^{-1}$, Eh는 -321.1~973.0 mV, DO는 0.05~10.75 mg L^{-1} 의 범위를 보였다.

주요 양/음이온의 통계치는 Table 6 과 같으며, Na^+ 는 1.46~421.87 mg L^{-1} , K^+ 는 0.06~38.59 mg L^{-1} , Mg^{2+} 는 0.46~68.22 mg L^{-1} , Ca^{2+} 는 3.24~301.96 mg L^{-1} , Cl^- 은 1.71~301.82 mg L^{-1} , NO_3^- 는 0.17~110.89 mg L^{-1} , SO_4^{2-} 는 0.34~912.05 mg L^{-1} , HCO_3^- 는 9.15~2046.55 mg L^{-1} 의 농도분포를 나타내었다.

지하수 내 다양한 화학종을 동시에 고려하기 위해 Piper Diagram을 통해 주요 양/음이온을 도시하여 수리지질학적 특성을 조사하였다. 이는 지하수내 주요 화학종의 비율을 삼각도표에 도식화하여 이 중 높은 비율을 갖는 화학종의 유형으로 분류하는 방법이다. 양이온 영역에서는 Na^+ 와 K^+ 가 우세한 영역인 Na유형과 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 가 우세한 영역인 Ca유형으로 나뉘고 음이온 영역에서는 HCO_3^- 가 우세한 HCO_3^- 유형과 SO_4^{2-} , Cl^- 등이 우세한 Cl 유형으로 표현되어 최종적으로 Ca-Cl, Ca- HCO_3^- , Na-Cl, Na- HCO_3^- 의 총 4가지 유형으로 분류되는데, 이 중 Ca- HCO_3^- 유형은 오염되지 않은 천부지하수로 볼 수 있으며 이 유형은 지질매체와 반응하여 Na- HCO_3^- 유형으로 변할 수 있다. Ca-Cl 유형은 인

Table 3. Methods for calculation of groundwater background level.

References	Indicator	Selection of value
Wendland et al, 2008	$\text{NO}_3^- > 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ > 0.5 \text{ mg L}^{-1}$	90 percentile
BRIDGE	$\text{NO}_3^- > 10 \text{ mg L}^{-1}$	90 percentile
ISPRA	$\text{NO}_3^- > 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NaCl} > 1000 \text{ mg L}^{-1}$	90 percentile
APAT-ISS	$\text{NO}_3^- > 50 \text{ mg/L}$, $\text{NaCl} > 1000 \text{ mg L}^{-1}$	95 percentile
Preziosi et al., 2010	$\text{Eh} < 100 \text{ mV}$ $\text{DO} < 3 \text{ mg L}^{-1}$ $\text{NO}_3^- > 50 \text{ mg L}^{-1}$	90 percentile

Table 4. Scores of candidate materials by CROWN.

Chemicals	Exposure possibility	Toxicity	Interest factor	Media connection	Reliability	Total	Priority
Aluminum	15	16	20	0	7	58	5
Chromium (Total)	15	15	21	0	5.5	56.5	6
Copper	22	18	21	10	8.5	79.5	2
Iron	15	15	13	0	1.5	44.5	7
Manganese	20	17	16	0	7	60	4
Selenium	14	22	18	0	8.5	62.5	3
Zinc	20	19	24	10	8.5	81.5	1

위적인 오염의 영향을 받은 것으로 볼 수 있고 Na-Cl 유형은 해수의 영향을 받은 것으로 간주된다. 본 연구의 조사지점을 파이퍼 다이어그램에 도시한 결과는 Fig. 2와 같다. 총 430개 시료 중 오염되지 않은 지하수 유형인 Ca-HCO₃ 및 Na-HCO₃ 유형이 404개로 전체의 94.1%를 차지하는 것으로 나타났으며 인위적인 오염 및 해수의 영향을 받은 것으로 판단되는 Ca-Cl 유형 및 Na-Cl 유형은 26개로 5.9%로 나타났다.

전체지점의 농도분포 전체 지점에 대한 농도분포는 Fig. 3과 같다. 불검출을 제외한 농도분포와 평균농도는 구리 0.002~0.931 mg L⁻¹, 0.013 mg L⁻¹, 아연 0.003~32.293 mg L⁻¹, 0.544 mg L⁻¹로 나타났다. 아연이 구리에 비해 상대적으로 넓은 농도분포범위를 보였고 아연은 국내 먹는물 수질기준을 초과하는 지점이 19개 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 각각의 연도별 평균농도를 살펴보면 구리는 12년 0.016 mg L⁻¹, 13년 0.010 mg L⁻¹로 나타났고 아연은 12년 0.619 mg L⁻¹, 13년 0.467 mg L⁻¹로 나타나 두 물질 모두 12년보다 13년에 조금 더 낮은 평균농도를 보였다. 각각의 반기별 평균농도를 살펴보면 구리는 상반기 0.012 mg L⁻¹, 하반기 0.014 mg L⁻¹로 나타났고 아연은 상반기 0.549 mg L⁻¹, 하반기 0.540 mg L⁻¹로 반기별 평균값의 큰 변동이 없는 것으로 나타나 두 물질 모두 강우와는 큰 연관이 없는 것으로 나타났다.

지질별 농도분포 비교 지질별 금속류 분포특성은 Fig. 4 과 같다. 화성암 지역에서의 불검출을 제외한 농도분포와 평균농도는 구리 0.002~0.931 mg L⁻¹, 0.021 mg L⁻¹, 아연 0.002~23.793 mg L⁻¹, 0.825 mg L⁻¹로 나타났으며, 변성암 지역에서의 불검출을 제외한 각각의 농도분포와 평균농도는 구리 0.002~0.134 mg L⁻¹, 0.006 mg L⁻¹, 아연

0.004~7.038 mg L⁻¹, 0.190 mg L⁻¹로 나타났고 퇴적암 지역에서의 불검출을 제외한 농도분포와 평균농도는 구리 0.002~0.008 mg L⁻¹, 0.0004 mg L⁻¹, 아연 0.003~3.948 mg L⁻¹, 0.230 mg L⁻¹인 것을 확인할 수 있었다.

지질에 따른 물질별 농도 분포를 살펴보면, 구리와 아연 모두 화성암 지역에서 가장 높은 평균농도를 나타내었고 퇴적암 지역에서 가장 낮은 평균농도를 보였다. 또한, 구리와 아연 모두 가장 높은 평균농도를 보인 화성암 지역에서 다른 지역에 비해 3~4배 이상 높은 농도를 확인할 수 있었는데, 이는 화성암 계열 중 고철질암에 높은 비율로 분포하는 구리의 특성과, 화성암 계열에 전반적으로 높은 비율로 분포하는 아연의 특성이 반영된 결과로 사료된다.

누적확률분포도를 이용한 배경농도 도출 누적확률 분포도를 이용한 배경농도 도출 결과는 Fig. 5와 같다.

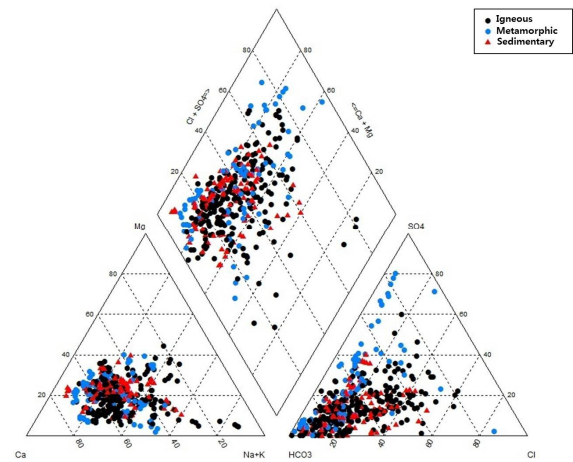


Fig. 2. Piper diagram in the study area.

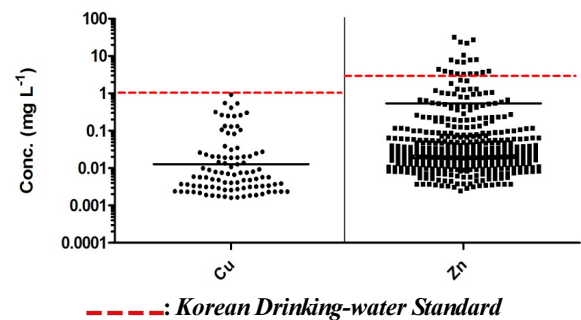


Fig. 3. Concentration distribution of metals in study area.

Table 5. Chemical properties of groundwater samples.

	Temperature	pH	EC	Eh	DO
	°C		μS cm ⁻¹	mV	mg L ⁻¹
Minimum	12.4	4.10	3.2	-321.1	0.05
Maximum	28.9	8.67	3400.0	973.0	10.75
Average	17.9	6.96	317.8	223.7	3.71

Table 6. Results of cation and anion analysis.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
mg L ⁻¹								
Minimum	1.46	0.06	0.46	3.24	1.71	0.17	0.34	9.15
Maximum	421.87	38.59	68.22	301.96	301.82	110.89	912.05	2046.55
Average	20.72	2.66	9.77	39.24	22.79	15.50	32.54	124.08

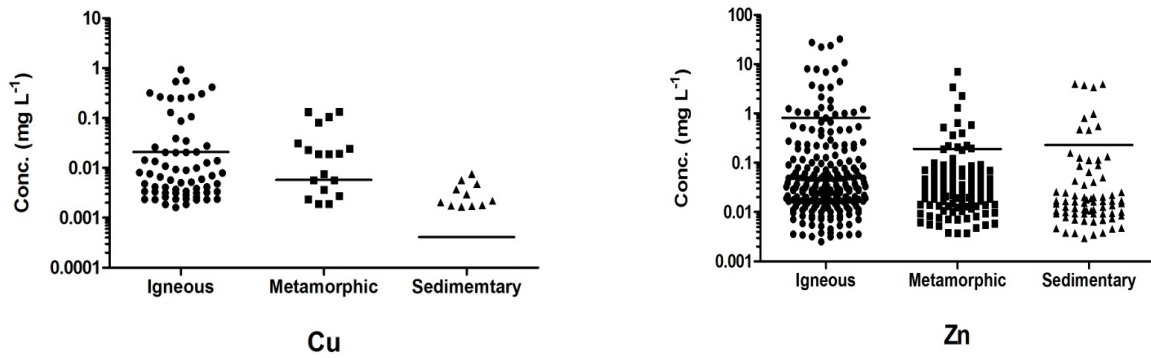


Fig. 4. Concentration distribution of metals in each geological features.

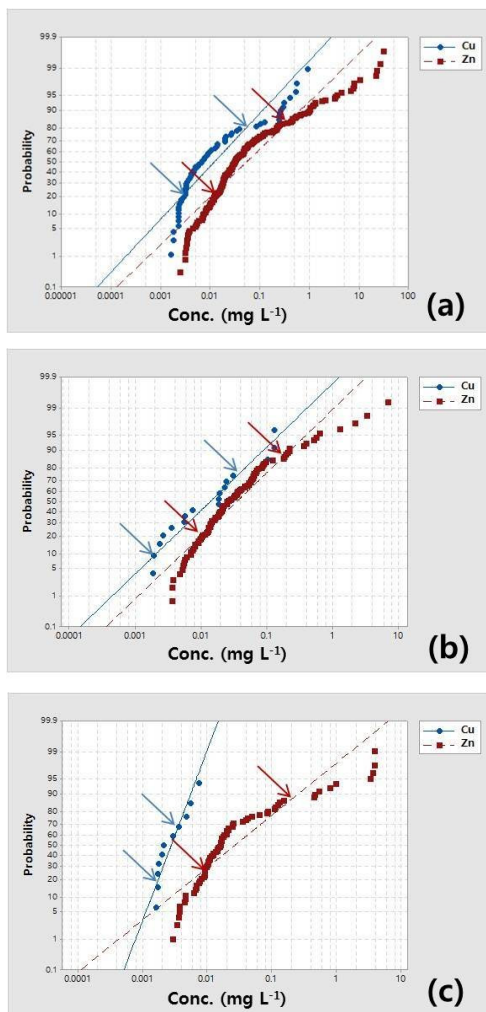


Fig. 5. Probability graphs of metals in each areas of (a) igneous rock, (b) metamorphic rock, (c) sedimentary rock.

확률분포도를 이용한 각 항목의 하위/상위 배경농도를 조사한 결과 화성암 지역에서 구리는 $0.003 \text{ mg L}^{-1} / 0.053 \text{ mg L}^{-1}$, 아연은 $0.015 \text{ mg L}^{-1} / 0.323 \text{ mg L}^{-1}$ 로 나타났다. 변성암 지역의 하위/상위 배경농도를 각각 조사한 결과 구리는 $0.002 \text{ mg L}^{-1} / 0.046 \text{ mg L}^{-1}$, 아연은 $0.010 \text{ mg L}^{-1} / 0.168 \text{ mg L}^{-1}$ 로 나타났으며, 퇴적암 지역의 하위/상위 배경농도를 각각 조사한 결과 구리는 $0.002 \text{ mg L}^{-1} / 0.004 \text{ mg L}^{-1}$, 아

연은 $0.009 \text{ mg L}^{-1} / 0.197 \text{ mg L}^{-1}$ 이었다.

누적확률분포도를 이용한 지질별 상위배경농도를 비교한 결과는 Fig. 6과 같으며 구리와 아연이 각각 0.053 mg L^{-1} , 0.323 mg L^{-1} 로 모두 화성암 지역에서 가장 높은 배경농도를 보였다.

사전선택법을 이용한 배경농도 도출 총 430개의 지점 중 NO_3^- 가 10 mg L^{-1} 이상인 지점을 제외한 266개의 지점만을 대상으로 90 percentile에 해당하는 값을 배경농도로 도출하였다. 사전선택법을 이용한 지질별 배경농도는 Fig. 7과 같다. 화성암 지역의 배경농도는 구리 0.006 mg L^{-1} , 아연 1.316 mg L^{-1} 로 나타났으며 변성암 지역의 배경농도는 구리 0.019 mg L^{-1} , 아연 0.269 mg L^{-1} 로 나타났고 퇴적암 지역의 배경농도는 구리 0.002 mg L^{-1} , 아연 0.462 mg L^{-1} 로 나타났다. 구리는 0.019 mg L^{-1} 로 변성암 지역에서 가장 높은 배경농도를 보였으며, 아연은 1.316 mg L^{-1} 로 화성암 지역에서 가장 높은 배경농도를 보였다.

산출방법에 따른 배경농도 비교 누적확률분포도를 이용한 배경농도와 사전선택법에 의한 배경농도를 지질별로 비교한 결과는 Fig. 8과 같다. 구리는 0.053 mg L^{-1} 로 누적확률분포도를 이용한 배경농도의 상한값이 더 높게 나타났으며, 아연은 1.316 mg L^{-1} 로 사전선택법을 이용한 배경농도가 더 높게 나타났다. 변성암 지역에서 누적확률분포도를 이용한 배경농도와 사전선택법에 의한 배경농도를 비교한 결과 구리는 0.046 mg L^{-1} 로 누적확률분포도를 이용한 배경농도의 상한 값이 더 높게 나타났으며, 아연은 0.269 mg L^{-1} 로 사전선택법을 이용한 배경농도가 더 높게 나타났다. 퇴적암 지역에서 누적확률분포도를 이용한 배경농도와 사전선택법에 의한 배경농도를 비교한 결과 구리는 0.004 mg L^{-1} 로 누적확률분포도를 이용한 배경농도의 상한값이 더 높게 나타난 반면, 아연은 0.462 mg L^{-1} 로 사전선택법을 이용한 배경농도가 더 높게 나타났다.

배경농도 조사결과 구리는 전 지질에서 누적확률분포도를 이용한 상위배경농도가 가장 높은 것으로 나타난 반면,

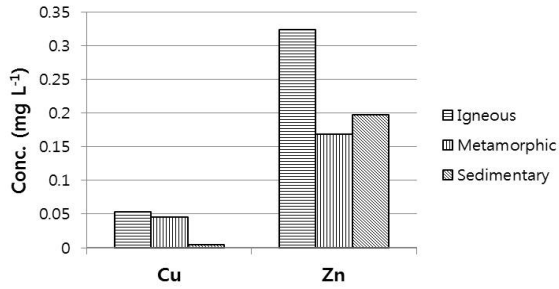


Fig. 6. Background levels depending on geological characteristic using probability plot.

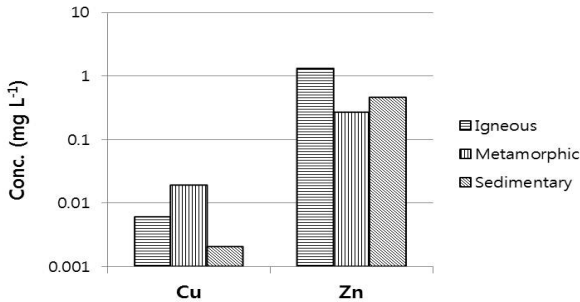


Fig. 7. Background levels depending on geological characteristic using pre-selection method.

아연은 전 지질에서 사전선택법을 사용한 배경농도가 가장 높은 것으로 나타났다. 해외 연구 결과에 따르면 사전선택법에 의한 배경농도는 확률분포도를 이용한 하위 배경농도와 상위 배경농도의 사이에 위치하는 것으로 나타나는데 (Preziosi et al., 2014), 본 연구결과에서 아연은 사전선택법을 이용한 배경농도가 확률분포도에 의한 배경농도에 비해서 현저히 높게 나타났다. 이는 사전선택법에서 제외되지 않은 지점 중 아연의 4회 평균농도가 최대 27.894 mg L⁻¹로 고농도인 지점이 일부 포함되어 있는 것에서 기인하는 것으로 사료된다. 누적확률분포도상에서 결정된 상위배경농도 윗부분에 위치하는 데이터는 데이터 개수의 부족을 의미하거나 주변 광산 및 인위적인 오염의 영향을 받은 것으로 간주되어 배경농도 산출의 대상이 되지 않으며 본 연구결과에서도 모든 물질들은 95% 확률 내에서 상위배경농도가 결정되는 것으로 나타났다. 반면 사전선택법을 이용한 배경농도는 1차적으로 선택된 모든 시료를 대상으로 배경농도를 산출하므로, 고농도 지점이 포함되어있는 경우 특정 위치의 값을 취한다고 해도 산출되는 배경농도가 상대적으로 높아지는 특성이 있다. NO₃⁻ 만을 지표로 선택하여 조사한 본 연구결과에서도 위에서 언급한 아연 항목은 고농도 지점들이 제외되지 않는 것으로 나타났다. Table 4를 보면 NO₃⁻ 외에도 Eh, DO, NaCl, NH₄⁺ 등의 지표가 여러 연구에서 제안되었고, EU는 구체적인 수치는 제시하지 않고 있으나 인위적 활동에 의해 발생한 화학물질의 지표로 As, Cd, Pb, NH₄⁺ 등을, 염 또는 기타 침투 영향에 의한 물질로 EC를 지표로 추가로 명시하고 있다. 따라서 사전선택법을 이용한 배경농도

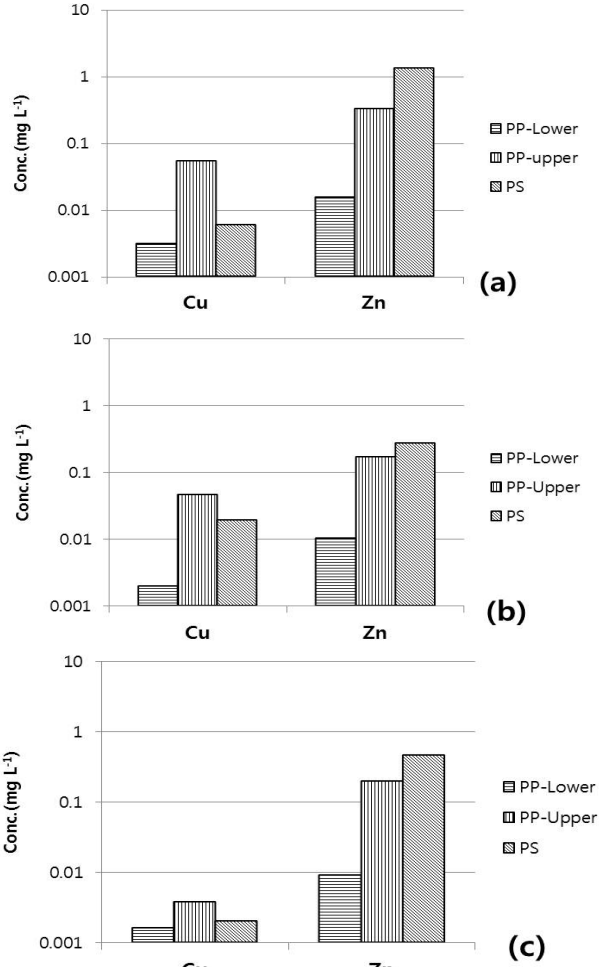


Fig. 8. Comparison to each method in each area of (a) igneous rock, (b) metamorphic rock, (c) sedimentary rock (PP-Lower: lower value in probability plot, PP-upper: upper value in probability plot, PS: pre-selected value).

도출 시에는 언급한 바와 같은 다양한 물질들을 추가로 고려하여 지점을 선별할 필요가 있을 것으로 사료된다.

Conclusion

본 연구는 국내 비음용 지하수 수질기준에 포함되지 않은 7종의 금속류 중 CROWN 우선순위가 높은 구리와 아연의 지질별 분포 특성을 파악하고, 그에 따른 각 물질들의 지질별 배경농도를 도출해 향후 기준 확대/조정 시 그 기초자료를 제공하기 위해 실시되었다. 지질별 농도분포를 살펴보면, 구리와 아연은 모두 화성암 지역에서 가장 높은 평균농도를 나타내었다. 가장 높은 평균농도를 보인 화성암 지역에서의 구리와 아연의 농도는 다른 지역에 비해 3~4배 이상 높게 나타났다. 이는 화성암 계열 중 고철질암에 높게 분포하는 구리의 특성과 화성암 계열에 전반적으로 높게 분포하는 아연의 특성이 반영된 결과로 사료된다.

누적확률분포도를 이용한 지질별 상위배경농도를 살펴

면 구리와 아연이 각각 0.053 mg L^{-1} , 0.323 mg L^{-1} 로 화성암 지역에서 가장 높은 배경농도를 보였다. 사전선택법을 이용한 지질별 배경농도를 비교한 결과 구리는 0.019 mg L^{-1} 로 변성암 지역에서 가장 높은 배경농도를 보였으며, 아연은 1.316 mg L^{-1} 로 화성암 지역에서 가장 높은 배경농도를 보였다. 각 방법별 배경농도를 비교해 본 결과 구리는 누적확률분포도를 이용한 상위배경농도가 가장 높은 것으로 나타났다. 아연은 사전선택법을 사용한 배경농도가 누적확률분포도에 의한 배경농도보다 현저히 높은 것으로 나타났는데, 이는 사전선택법에 의한 배경농도 도출 시에 고농도 시료가 포함된 결과에 기인한 것으로 정상적인 배경농도라고 보기 어렵다고 판단된다. 따라서 사전선택법을 사용한 배경농도 도출 시에는 보다 다양한 지표들을 고려하여 지점을 선별할 필요가 있을 것으로 사료된다.

References

- APAT Home page. 2006. Protocollooperativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei solidi e nei liquidi di interesse nazionale. <http://www.apat.gov.it>.
- Bartolucci, E., M. Bussetini, N. Calace, L. D'Aprile, M. Fratini, M. Guerra, L. Marangio, G. Pirani and A. Vecchio. 2009. Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee. ISPRA. 14.
- Dietmar Muller. 2006. BRIDGE D18: Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. EU. Vienna. 31-32.
- EU. 2006. Directive 2006/118/EC of the European parliament and of the council of 12 December on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official Journal of the European Union. L372:19-31.
- Kim, K.Y., D.H. Choi, P.S. Yoon, and K.H. Kim. 2010. Trends of groundwater quality in the areas with a high Possibility of Pollution. Korean Geo-Environ. Soc. 11(3):5-16.
- Kim, S.H. 2014. Study on characteristic of ground-water quality and induction of management plan using background water concentration. Pukyong National University. 55-60.
- Korea institute of geoscience and mineral resources. 2009. Investigation report of groundwater at Dang-jin area. Ministry of Land, Infrastructure and Transport. K-Water. 5-11
- Masetti, M., S. Sterlacchini, C. Ballabio, A. Sorichetta and S. Poli. 2009. Influence of threshold value in the use of statistical methods for groundwater vulnerability assessment. Sci. Total Environ. 407:3836-3846.
- Ministry of Environment. 2011. Official test method of water pollution. Ministry of Environment official announcement 2012-99.
- Ministry of Environment. 2012. Official test method of drinking water. Ministry of Environment official announcement 2012-143.
- Ministry of Environment. 2013. The plan about establishing groundwater monitoring network system and investigation of water quality. Ministry of Environment official announcement 2013-124.
- Ministry of Environment. 2014. The regulation about examination of drinking water. Ministry of Environment official order.
- Ministry of Land, Infrastructure and Transport. 2013. Groundwater annual report in Korea. Groundwater annual report. VII.
- Molinari, A., L. Guadagnini, M. Marcaccio and A. Guadagnini. 2012. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwaterbodies in Northern Italy. Sci. Total Environ. 425:9-19.
- Moon, Y.R. and E.H. Yu. 2006. Usage and management of groundwater depending on major geological characteristics. KEI. 85-87.
- National Institute of Environmental Research. 2008. A study on Chemical ranking and scoring for groundwater. NIER Report.
- National Institute of Environmental Research. 2013. Investigation of unregulated contaminants in groundwater based on the priority List('13). NIER Report.
- National Institute of Environmental Research. 2013. Survey on the background and pollution of groundwater in livestock area(II). NIER Report.
- Preziosi, E., D. Parrone, A.D. Bon and G. Stefano. 2014. Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method. J. Geochem. Explor. 143:43-53.
- Preziosi, E., G. Giuliano and R. Vivona. 2010. Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy. Environ. Earth Sci. 61:885-897.
- Sinclair, A.J. 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. J. Geochem. Explor. 3:129-149.
- Hounslow, W. 1995. Water quality data. CCR Press. Boca Raton. Florida. p. 397.
- Wendland, F., G. Berthold, A. Blum, P. Elsass, J.G. Fritsche, R. Kunkel and R. Wolter. 2008. Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). Desalination. 226:160-168.
- Yun, J.K., D.H. Kim, T.S. Kim, J.G. Park, I.R. Chung, J.H. Kim and H. Kim. 2009. Evaluation on natural background of the soil heavy metals in Korea. J. Soil Groundwater Env. 14(3):32-39.