



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

제주도 서부지역 지하수의 수질 특성
및 질산성질소 오염원 규명

제주대학교 산업대학원

환경공학과

고 수 용

2022 年 6 月

제주도 서부지역 지하수의 수질특성 및 질산성질소 오염원 규명


지도교수 감 상 규


고 수 용


이 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함.

2022 年 6 月

고수용의 공학 석사학위 논문을 인준함.

심사위원장 김진근 

위 원 고재학 

위 원 감상규 

제주대학교 산업대학원

2022 年 6 月

Water Quality Characteristics and Identification of Contamination Source of Nitrate Nitrogen in Groundwater in the Western Part of Jeju Island

Su-Yong Ko

(Supervised by Professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the Degree of Master of Engineering

2022. 6.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Jinkeun Kim, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Jae Hac Ko, Asso. Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

June. 2022

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL OF INDUSTRY
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	vi
I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 연구지역 현황 및 특성	4
1) 연구지역 일반현황	4
2) 지형 및 지질	8
3) 강수량	10
4) 지하수 부존형태 및 개발·이용현황	12
2. 지하수질 분석 및 평가 기법	17
1) 전하 오차(charge error) 분석	17
2) 박스플롯(skeletal box-and-whisker plot)	18
3) 파이퍼 다이어그램(Piper Digram)	19
4) 상관분석	20
5) 안정동위원소 조성을 이용한 NO ₃ -N 오염원 추적	21
III. 재료 및 방법	23
1. 시료채취	23
2. 분석방법	26
1) 일반항목 분석방법	26
2) 질산염의 질소($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$), 산소($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$) 안정동위원소 측정	29
3) 데이터 처리 및 자료의 해석	31

IV. 결과 및 고찰	33
1. 지하수 수질 특성	33
1) 수질 오염도	33
2) 박스플롯(skeletal box-and-whisker plot)에 의한 수질 오염도 평가	42
3) 수질항목 사이의 상관성	44
4) 강수량에 따른 수질 변동성	49
2. NO ₃ -N 수질특성 및 오염원 평가	53
1) NO ₃ -N 농도수준에 따른 관정수의 분포 및 NO ₃ -N의 분위수그래프	53
2) 지하수 관정의 고도별에 따른 NO ₃ -N의 농도 분포	56
3) 지하수 관정의 용도별에 따른 NO ₃ -N의 농도 분포	60
4) NO ₃ -N 농도에 따른 수질유형	63
5) δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ , δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ 안정동위원소 조성을 이용한 오염원 규명	69
V. 결론	76
참고문헌	78

List of Figures

Fig. 1. Map showing the study area (Hanlim-eup, Hangyeong-myeon, Daejeong-eup) located in western part of Jeju Island.	5
Fig. 2. Map showing change in land use between (a) 1989 and (b) 2019 in study area.	7
Fig. 3. Surface geological map of study area.	9
Fig. 4. Monthly precipitation in study area.	11
Fig. 5. Schematic diagram groundwater occurrence type in jeju island.	13
Fig. 6. Groundwater occurrence types in Jeju island.	13
Fig. 7. Explanation of a box plot.	18
Fig. 8. Range of $\delta^{15}\text{N}$ values by nitrogen pollution source.	22
Fig. 9. Location of groundwater wells sampled in this study.	25
Fig. 10. Ionic balance between total cations and anions equivalent weight of ground water in this study.	29
Fig. 11. Comparison of analytical items as an average concentration for ground waters wells sampled with study area.	40
Fig. 12. Comparison of major (a) anions and (b) cations as an average concentration with study area.	41
Fig. 13. Box-and-whisker plot results of analytical items ((a): pH, (b): EC, (c): HCO_3^- , (d): Cl^- , (e): $\text{NO}_3\text{-N}$, (f): SO_4^{2-} , (g): Na^+ , (h): K^+ , and (i): Ca^{2+} , (j): Mg^{2+}) with study area.	43
Fig. 14. Results of coefficient of variation (CV) for major (a) anions and (b) cations in the study area (Hanlim-eup, Hangyeong-myeon, and Daejeong-eup).	52
Fig. 15. Quantile plot of $\text{NO}_3\text{-N}$ with study area.	55
Fig. 16. Comparison of average concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ with altitude in the study area.	59
Fig. 17. Comparison of average concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ with use of groundwater in the study area.	62
Fig. 18. Piper diagram with $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration in Hanlim-eup ((a): $< 3 \text{ mg/L NO}_3\text{-N}$, (b): $3\sim 10 \text{ mg/L NO}_3\text{-N}$, (c): $> 10 \text{ mg/L NO}_3\text{-N}$, (d): Total).	66

Fig. 19. Piper diagram with NO₃-N concentration in Hangyeong-myeon ((a): < 3 mg/L NO₃-N, (b): 3~10 mg/L NO₃-N, (c): > 10 mg/L NO₃-N, (d): Total). 67

Fig. 20. Piper diagram with NO₃-N concentration in Daejeong-eup ((a): < 3 mg/L NO₃-N, (b): 3~10 mg/L NO₃-N, (c): > 10 mg/L NO₃-N, (d): Total). 68

Fig. 21. Distribution of δ¹⁵N-NO₃⁻ and δ¹⁸O-NO₃⁻ stable isotopes (adpated from Kendall et al.,³⁷⁾) (a) Hanlim-eup (b) Hangyeong-myeon (C) Daejeong-eup 73

Fig. 22. Frequency of δ¹⁵N-NO₃⁻ stable isotopes in the study area ((a) Hanlim-eup (b) Hangyeong-myeon, and (c) Daejeong-eup). 74

Fig. 23. Box-and-whisker plot result of the δ¹⁵N-NO₃⁻ stable isotopes with study area. 75

List of Tables

Table 1. Current situation of land use and population of study area	6
Table 2. Monthly precipitation of study area	11
Table 3. The current situation groundwater development with elevation level (EL)	15
Table 4. Classification of groundwater wells with use in the study area	16
Table 5. Number of groundwater wells sampled in this study with elevation level (EL)	24
Table 6. Number of groundwater wells sampled in this study with use	24
Table 7. Analytical methods and instruments for each item	27
Table 8. Descriptive statistics results of charge error in this study	28
Table 9. Atomic mass and natural abundance by element	31
Table 10. Descriptive statistical analysis of analytical items for groundwater wells sampled in the study area ((a) Hanlim-eup, (b) Hangeong-myeon and (c) Daejeong-eup)	37
Table 11. Correlation between analytical items in the study area. ((a) Hanlim-eup, (b) Hangeong-myeon, and (c) Daejeong-eup)	46
Table 12. Statistical results on the coefficient of variation of groundwater quality in dry and rainy season in the study area	51
Table 13. Number of groundwater wells with NO ₃ -N concentration level in the study area	55
Table 14. Concentrations of NO ₃ -N with altitude in the study area ((a) Hanlim- eup, (b) Hangeong-myeon, and (c) Daejeong-eup)	58
Table 15. Concentrations of NO ₃ -N with use of groundwater in the study area ·	62
Table 16. Number and ratio of water types with NO ₃ -N concentration in the study area	65
Table 17. Descriptive Statistical Results of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ stable isotopes	71

Summary

The characteristics of groundwater quality (such as water pollution level of studied items, evaluation of water pollution level through their distribution patterns, correlation between water quality items, and water quality variability according to precipitation, etc), were investigated for all groundwater wells except for those due to the failure of motor pump, unused wells, owner's disapproval of their use, in the western part of Jeju Island (Hanlim-eup, Hangyeong-myeon, and Daejeong-eup), which are known to be increasing in pollution due to the existence of various contaminants. Moreover, water quality characteristics and identification of contamination source using stable nitrogen and oxygen isotopes for nitrate nitrogen ($\text{NO}_3\text{-N}$) which is used as an indicator of groundwater quality pollution in Jeju Island, were also examined.

The concentrations of HCO_3^- and K^+ mainly produced by the reaction of groundwater and geological media were high in Hanlim-eup, and those of $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , and SO_4^{2-} and etc, caused by anthropogenic source or seawater inflow rather than natural source, were high in Hangyeong-myeon, indicating that the groundwater quality in the latter was relatively affected by anthropogenic contaminants, compared with other areas.

According to the evaluation of groundwater quality using the skeletal box-and-whisker plot, two groundwater wells were thought to be affected by seawater inflow, and groundwater pollution level was higher than that of other areas due to seawater inflow or surface pollutants in Hangyeong-myeon, and in Daejeong-eup, the average groundwater quality pollution level was increased by a large distribution of groundwater wells with higher abnormal values than in other areas.

According to the correlation analysis between groundwater quality items, $\text{NO}_3\text{-N}$ showed a normal or high correlation with SO_4^{2-} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in all the areas but in the correlation between $\text{NO}_3\text{-N}$ and stable nitrogen isotope ratio ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$), the correlation coefficient (r) was 0.358, -0.464, and -0.369 in Hanlim-eup, Hangyeong-myeon, and Daejeong-eup, respectively, assuming that the source of nitrogen pollution was different between in Hanlim-eup and in Hangyeong-myeon and Daejeong-eup.

Looking at the groundwater quality variability according to precipitation, it was high in the order of Hangyeong-myeon > Hanlim-eup > Daejeong-eup for $\text{NO}_3\text{-N}$, indicating that the concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ was the most affected in Hangyeong-myeon and the least affected in Daejeong-eup by precipitation, and was high in the order of Hanlim-eup > Hangyeong-myeon > Daejeong-eup for the other items.

As a result of examining the changes in water quality type with $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration by the Piper diagram, it was similar in Hangyeong-myeon and Daejeong-eup, i.e., in Hangyeong-myeon and Daejeong-eup, compared with in Hanlim-eup, anions were further directed into Cl type at $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration of 3 mg/L or less, and at $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration of 10 mg/L or above, anions were further evolved into $\text{SO}_4 + \text{NO}_3$ type and cations were more evidently directed into Ca + Mg type, assuming that the source of nitrogen pollution was different between in Hanlim-eup, and in Hangyeong-myeon and Daejeong-eup.

As a result of examining the stable oxygen and nitrogen isotope ratio in nitrate ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) for all the groundwater wells (711 wells) in this study, the values of $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ were in the range of -6.46~+16.89‰, indicating that nitrate was mainly derived from nitrification process, and those of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ were mostly in the range of +3~+8‰, which was considered to have been affected by two or more sources of nitrogen pollution. Looking at the source of nitrogen pollution with study area, the values of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$

were high and low in Hanlim-eup, and in Hangyeong-myeon and Daejeong-eup, respectively, indicating nitrate nitrogen source was mainly derived from manure and sewage, and derived from soil and chemical fertilizer, respectively.

I. 서 론

사회의 발전과 풍요로운 개인의 삶은 물을 더욱 필요로 하는 사회로 변모시켜 나가고 있으며, 우리들의 일상생활, 농업, 산업 등 인간의 모든 활동 영역에서 물을 더욱 많이 이용하는 사회로 발전해 나가고 있다. 제주도는 60년대 초반 최초의 지하수 개발이 이루어지면서 지하수의 개발 이용이 폭발적으로 증가하였고 이로 인해 짧은 기간에 양적, 질적으로 환경오염 문제들이 대두되었다.

한림, 한경, 대정으로 대표되는 제주 서부지역은 최근 30년 동안의 연평균 강수량이 1,144.4 mm로 제주도 연평균 강수량 1,633.6 mm의 70%, 성산 및 서귀포지역 1,961.1 mm에 비해 58.3% 수준으로 적을 뿐만 아니라 무강우 일수가 많이 발생하여 지역으로 농업용 지하수 이용량이 도내에서 가장 많은 지역으로 알려져 있다.¹⁾ 그리고 서부지역은 해안저지대의 지하수가 개발 밀도가 높고, 특정 시기에 지하수를 집중적으로 취수하는 현상이 반복되고 있어 장기간의 가뭄이 지속될 경우에는 지하수 함양량 부족으로 지하수위 하강 및 해수침투가 발생할 우려가 높은 취약성을 지니고 있다.²⁾

제주도 전 지역 장기 관측된 지하수 수질자료에 기반한 NO₃-N의 오염을 평가한 결과 제주 서부지역인 한림, 한경, 대정지역의 경우, NO₃-N 농도의 문턱값(90th 분위수)은 11.1~18.1 mg/L 범위를 보이고 먹는물 수질기준을 초과하는 비율도 높다고 보고하였으며,³⁾ 이는 밭작물 등 특용작물 재배 농업지역이 대부분으로 비료 사용량이 많고, 축산업도 밀집되어 있는 지역인 반면 강수량은 다른 지역에 비해 훨씬 적기 때문으로 보인다고 하였다.⁴⁾

Song et al.⁵⁾은 제주도내 개발된 지하수 총 5,109공에 대하여 대표적인 오염인자인 NO₃-N을 대상으로 관정별 오염 진행 여부와 오염경로 등을 고려하여 유역 특성(W, watershed), 해발고도(E, elevation), 토지이용 특성(L, land use), 관정별 오염 현황(C, contamination degree), 이용량(U, groundwater use), 시료 채수 시기(S, period for sampling) 등의 6가지 인자들에 대해 가중치와 등급을 수치로 부여하여 21~108점 범위로 값이 높을수록 NO₃-N 오염도가 높은 관정별 오염도 평가기준(WELCUP) 지수를 개발하였는데, 최대값인 108점에 가까운 100점 이상

비교적 오염도가 높은 관정은 총 61개 관정으로 이들 관정은 농업지역 면적이 가장 넓은 대정과 환경유역에 각각 57공과 4공이 분포되어 잠재오염원으로서의 농경지 분포가 복합적으로 작용한 영향으로 판단된다고 하였고, 사설 관정의 비율이 약 64%인 39공으로 높게 나타나 사설 관정에 대한 지속적인 관리가 필요한 것으로 판단된다고 하였다.

지하수질 항목 중 Cl^- 과 SO_4^{2-} 는 자연적인 요소보다는 인위적인 오염원이나 해수의 유입에 의한 경우가 많은 것으로 보고되고 있으며, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 주요 양이온, HCO_3^- , CO_3^{2-} 등의 음이온은 물-암석 반응과 같은 자연적인 광물화과정(natural mineralization)에 의해 지하수 중에 존재하고 있는 것으로 보고하고 있으며(Ko et al., 2007),⁶⁾ 지하수가 토양과 암석층 간의 통과하는 시간, 접촉 면적에 따라 이들의 농도가 달라진다고 보고하고 있다(Kim, 2014).⁷⁾ 그리고 이들 양이온 및 음이온은 서로 다른 기원의 두 지하수의 혼합이 일어났을 경우 지하수 혼합 문제를 다룰 때 유용하게 사용되는 piper digram에 활용되고 있다고 알려져 있다(Kim et al., 2003; Ko et al., 2005; Kim et al., 2006; Lee et al., 2009).^{8~11)}

제주도 지하수 수질오염 중 크게 문제가 되고 있는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 에 대한 오염 기원을 규명하기 위해 질소 동위원소($\delta^{15}\text{N}$)를 이용한 연구가 수행되었으나 다양한 질소 원별 질소 동위원소값이 서로 유사하여 기원 추정에 대한 한계점이 있다고 보고되고 있어 이와 같은 문제점을 보완하기 위해 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 질소($\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$)와 산소($\delta^{15}\text{O}\text{-NO}_3$) 안정동위원소를 이중으로 사용한 기법이 활용되고 있다(Lim et al., 2017).¹²⁾

상기 언급한 바와 같이 제주도 서부 지역의 지하수 관정은 인위적인 오염도가 높은 것으로 보고되고 있으나 대부분 각 지역의 일부 지하수 관정을 대상으로 연구가 수행되어 왔고, 또한 대상 오염물질도 주로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 에 대해서만 연구가 수행되었다. 본 연구에서는 도내에서 농업활동이 가장 활발하고 가축분뇨 배출시설 밀도도 가장 높으며, 2010년대 이후 도시화도 많이 진행되고 있는 등 다양한 오염원의 존재로 오염도가 증가하고 있는 것으로 알려진 한림읍, 한경면, 대정읍 등 제주 서부지역의 지하수 관정에 대해 수질오염을 체계적으로 살펴볼 목적으로 지하수 모터펌프 고장, 미이용관정, 소유주 미동의 등 다양한 사유로 채취 불

가능한 관정을 제외한 모든 지하수 관정을 대상으로 주요 양이온 및 음이온, pH, 전기전도도, 중금속 및 무기물질 등을 포함한 수질 항목에 대해 수질 오염도, 각 항목의 분포양상을 통한 수질 오염도 평가, 수질항목 사이의 상관성 등 수질특성을 검토하였고, 특히 제주도 지하수질 오염의 지표로 크게 활용되고 있는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 에 대해서는 수질 특성과 질소 및 산소 안정동위원소를 이용하여 오염원을 규명하고자 하였다.

II. 이론적 고찰

1. 연구지역 현황 및 특성

1) 연구지역 일반현황

본 연구지역은 제주도의 장축방향에서 서쪽 끝에 위치하는 지역으로서(Fig. 1) 행정구역상 제주시 한림읍, 한경면, 서귀포시 대정읍에 해당하며 조사지역의 인구 및 토지이용 현황을 Table 1에 나타내었다.

지역별 면적 및 제주도 전체면적 대비 비율은 한림읍 91.21 km², 4.93%, 한경면 79.12 km², 4.28%, 대정읍 78.72 km², 4.25%로 연구지역 전체는 249.05 km², 13.46%으로 한림읍이 조금 더 큰 면적을 보이고 있다.

토지이용현황을 살펴보면 전, 답, 과수원 등 농업지역 121.65 km²로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며 산림지역 66.53 km², 목장용지 13.03 km², 대지 10.48 km², 기타 37.36 km²로 이용되고 있다. 농업지역은 대정읍이 45.13 km², 한경면이 41.71 km², 한림읍이 34.82 km²이며, 산림지역은 한림읍 27.42 km², 한경면 24.44 km², 대정읍 14.67 km², 목장용지는 한림읍 10.89 km², 한경면과 대정읍은 각각 0.24 km², 1.9 km²로 이용되고 있다. 중산간 지역이 많은 한림읍이 산림지역과 목장용지로의 이용이 많고, 대정읍과 한경면은 농업지역으로 토지이용이 많은 것을 알 수 있다.

2020년 기준으로 연구지역의 인구는 전체 56,682명이며 한림읍 25,080명, 한경면 9,405명, 대정읍 23,105명의 인구분포를 보이고 있으며 도내 읍면지역 중에는 애월읍, 조천읍 다음으로 한림읍, 대정읍은 인구가 많은 지역이다.^{13,14)}

Fig. 2의 환경부 환경공간정보서비스(<https://egis.me.go.kr/>) 토지피복지도를 살펴보면 본 연구지역은 1980년대 이후 2010년도까지는 농업지역이 지속적으로 증가하다가 2010년대 이후에는 농업지역과 증가와 함께 시가화 지역으로의 토지이용도 많아지는 추세를 보이고 있으며 제주도 내에서는 비교적 인구수가 많은 농촌지역으로 농업 활동이 활발하게 이루어지는 곳이다.

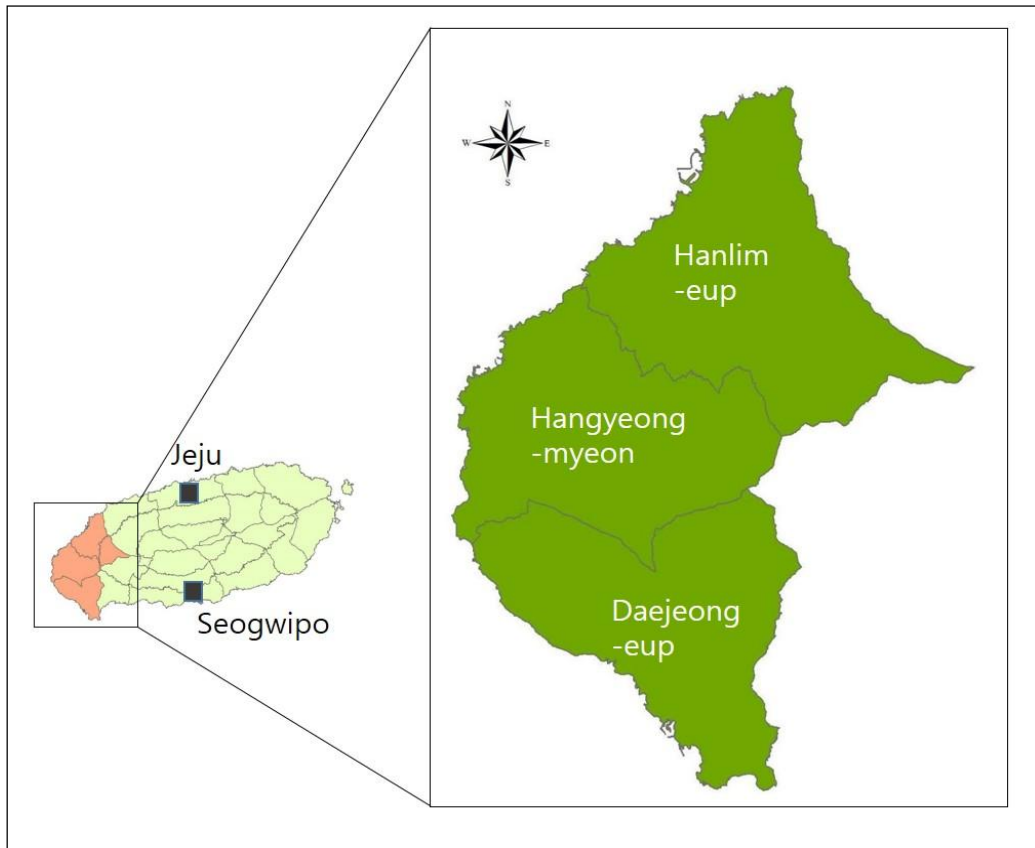
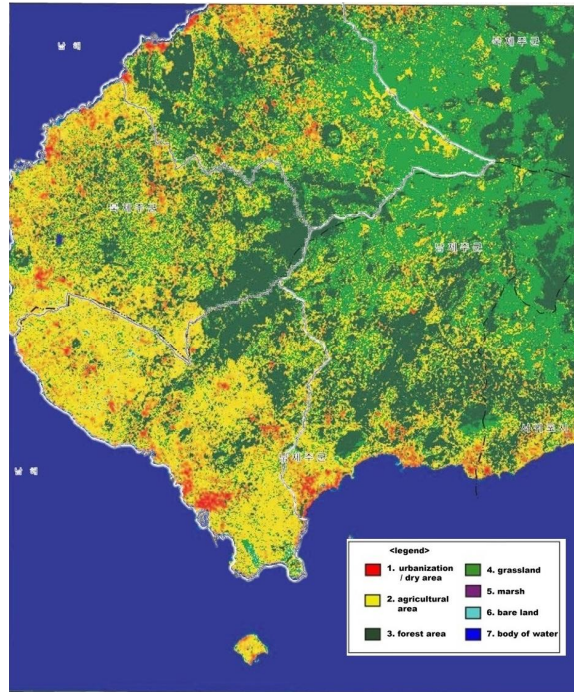


Fig. 1. Map showing the study area (Hanlim-eup, Hangeong-myeon, and Daejeong-eup) located in the western part of Jeju Island.

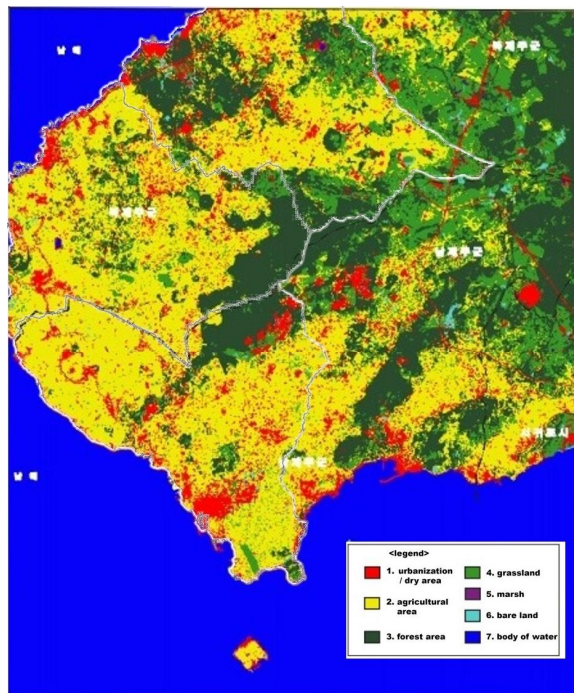
Table 1. Current situation of land use and population in study area

Classification	Land use (km ²)						Number of Population
	Total (%*)	Agricultural land	Forest land	Pastures land	Bulding land	etc	
Total	249.05 (13.46)	121.65	66.53	13.03	10.48	37.36	56,682
Hanlim-eup	91.21 (4.93)	34.81	27.42	10.89	3.91	14.18	25,080
Hangyeong-myeon	79.12 (4.28)	41.71	24.44	0.24	2.68	10.05	9,405
Daejeong-eup	78.72 (4.25)	45.13	14.67	1.90	3.89	13.13	23,105

* Percentage ratio to the total area of Jeju Island



(a) 1989년



(b) 2019년

Fig. 2. Map showing change in land use between (a) 1989 and (b) 2019 in study area.

2) 지형 및 지질

본 연구지역은 동쪽은 한라산 정상으로 연결되어 500여m의 고지대를 이루고 있으며, 서쪽은 해안을 따라 완만한 경사를 갖는 저지대가 형성되어 있다. 전체적으로 보아 지형은 비교적 완만하며, 오름들이 산재해 있는 지역은 기록이 다소 있다. 지형 경사는 동측의 한라산 쪽에서 서측의 한경면 지역으로 완만한 경사를 갖는데, 이시돌 목장 일대와 모슬봉-남농봉을 잇는 지역에서는 주변에 비해 지형이 다소 높은 구릉이 능선을 이루고 있다.¹⁵⁾ 연구지역 내에는 모슬봉을 비롯하여 당산봉, 수월봉, 송악산, 농남봉 등 다수의 분석구들이 위치해 있으며, 이들 분석구를 제외하면 해안에서 해발 50 m 등고선까지의 거리는 3~4 km 범위로 매우 완만한 편이다.¹⁶⁾ 금오름에서 발원하여 북서측의 옹포리로 이어지는 검남천을 제외하면 중산간지역 이상에서 발원하여 해안까지 이르는 하천은 발달하지 않는다. 그렇지만, 국지성 집중호우 또는 장마철 폭우에 의한 침수 및 범람 피해를 방지하기 위해서 설치한 인공배수호가 몇 군데 분포하고 있으며, 대표적인 배수로는 월림지구, 고산지구, 신도지구가 있다.¹⁵⁾

해안선의 대부분은 용암류가 바닷가까지 확장함으로써 발달한 암석해안을 이루고 있으며, 급격한 단애를 이루는 곳은 거의 찾아볼 수 없다. 해안 사구층은 한림읍 협재리 부근, 안덕면 화순해수욕장 부근, 그리고 대정읍 하모리지역에 분포하고 있다. 이 중 협재리 사구층은 협재해수욕장에서 정월오름 사이에 2 km의 폭으로 약 3km의 연장을 갖고 분포한다. 이 사구층은 대부분이 미고결의 조개껍질편으로 구성되어 있고, 두께는 약 4m 정도이나 변화가 심한 편이다.¹⁵⁾

일반적으로 현무암류는 점성이 낮아 대지상의 평탄한 지형을 이루는 것이 보편적인 특징이고, 암질은 다공질로서 대체로 치밀·견고하지 못할 뿐만 아니라 표면은 밋밋한 형태를 이루며, 용암의 냉각과정에서 생겨나는 절리구조 및 균열이 발달하는 것이 특징이다. 따라서 현무암류가 분포하는 지역에서는 협곡을 이루는 하천을 찾아보기가 어렵고, 하천의 곡심이 얕은 것이 특징이다.¹⁶⁾

Fig. 3의 연구지역의 지표지질도를 보면, 본 연구지역의 지질은 퇴적층, 화산암류, 화산쇄설암이 분포하고 있다. 퇴적층은 용암과 용암 사이에 협재한 회색 또는 황적색의 소규모 스코리아성 니질퇴적암, 역암, 각력상 역암으로 구성되어 있다. 화산암류는 현무암질조면안산암, 조면안산암, 조면암, 현무암 및 조면현무암

으로 분류되며, 이 중 조면암류는 관입상을 보여 높은 지형을 이루기도 한다. 화산쇄설암은 수성화산분출과 스트롬볼리분출에 의해 형성된 것으로 구분되는데, 수성화산 분출에 의해 형성된 응회암은 군산, 단산, 송악산, 당산봉, 수월봉을 이루고 있으며, 스트롬볼리 분출과 관련된 화산쇄설암은 분석구를 이루고 있다.¹⁵⁾

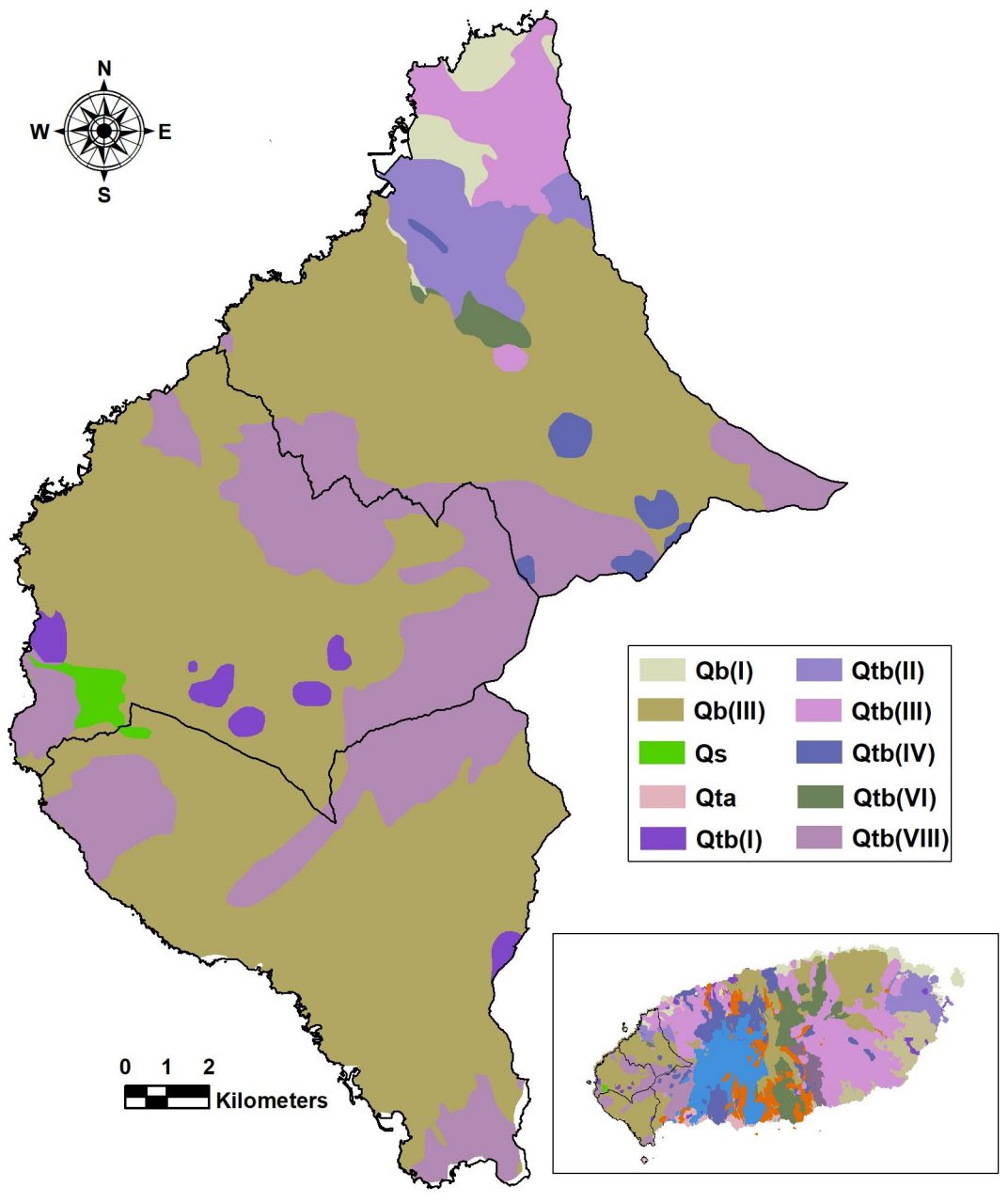


Fig. 3. Surface geological map of study area.

3) 강수량

제주지역 지하수는 투수성이 좋은 토양층을 가지고 있어 지하수의 함량율이 높지만 이와 반대로 지표 오염물질을 빠르게 지하로 유입시키는 역할도 하고 있다. 따라서 강수량과 지하수 오염은 밀접한 관계를 가지고 있어 지하수 오염을 평가하는데 중요한 역할을 한다.

제주 서부 해안지역 강수량이 제주도 내에서 가장 적음으로 강수량 부족에 의한 가뭄 현상도 자주 발생하고 있고, 2005년 9월 강수량이 10.5 mm에 불과하여 마늘파종기에 농업용 지하수 관정을 지속적으로 가동한 결과 일부 지하수 관측정의 수위가 일시적으로 해수면 하까지 하강하는 현상이 발생하기도 하였다.¹⁷⁾

연구가 이루어진 2019년부터 2021년까지의 제주기상청 고산기상대의 자료를 이용하여 강수량 현황을 Table 2 및 Fig. 4에 나타내었다. 동절기인 12월부터 4월까지는 강수량이 적고 6월부터 9월까지 하절기에는 많은 건기와 우기의 구분이 뚜렷한 제주도의 전형적인 강수량 분포를 보여주고 있다.

본 연구에서의 시료 채취는 한림읍 2019년 2~4월, 한경면 2020년 3~6월, 대정읍 3~7월에 이루어졌으나 대정읍은 7월에 채취한 시료 건수는 10건에 불과하여 6월 이전에 대부분이 이루어졌다. 시료 채취 시기인 1월부터 6월까지의 강수량을 보면 2019년 420.9 mm, 2020년 592.2 mm, 2021년 633.6 mm로 2019년보다 2020년, 2021년이 1.4~1.5배 정도 많은 강수량을 보였으며 한경면 조사 시기인 2020년 6월의 강수량이 290.5 mm로 많았지만, 시료 채취가 거의 이루어져 지하수 수질에 영향을 미칠 정도의 강수량 편차는 보이지 않았다.

Table 2. Monthly precipitation of study area

Month \ Year	precipitation (mm)*					
	2019	2020	2021	Max.	Min.	Aver.
1	17.4	76.1	72.0	76.1	17.4	55.2
2	34.1	41.6	41.9	41.9	34.1	39.2
3	46.0	61.2	111.8	111.8	46.0	73.0
4	27.9	32.5	101.2	101.2	27.9	53.9
5	122.6	90.3	132.2	132.2	90.3	115.0
6	172.9	290.5	174.5	290.5	172.9	212.6
7	191.3	247.8	122.7	247.8	122.7	187.3
8	321.5	181.2	196.7	321.5	181.2	233.1
9	400.1	132.8	348.0	400.1	132.8	293.6
10	127.2	34.7	19.8	127.2	19.8	60.6
11	16.1	19.4	48.8	48.8	16.1	28.1
12	83.8	20.8	18.3	83.8	18.3	41.0
Total	1560.9	1228.9	1387.9	1560.9	1228.9	1392.6

* quoted from Gosan meteorological observatory

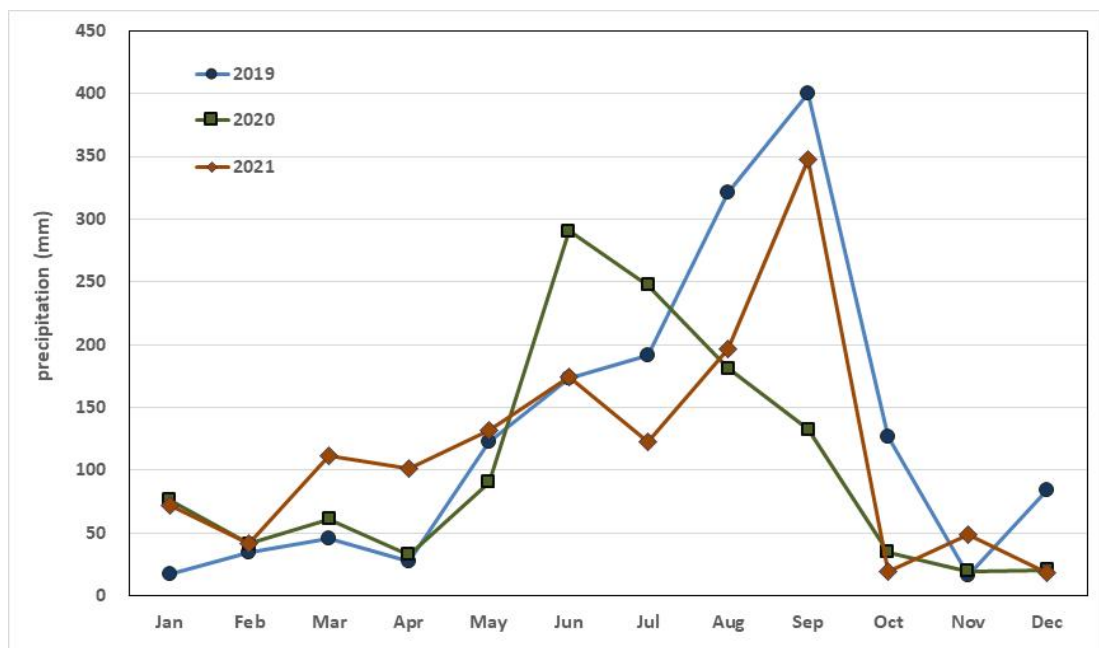


Fig. 4. Monthly precipitation of study area.

4) 지하수 부존형태 및 개발·이용현황

제주도의 지하수 부존형태는 해안과 접하고 있는 도서지역의 특성으로 담수와 해수와의 관계, 지하 지질 및 지하수위 분포 특성 등에 따라 분류되며, 지하수 부존형태에 대한 정의는 ‘제주도 수문지질 및 지하수자원 종합조사(Ⅲ)’의 정의가 가장 최근 분류로 이를 준용하며, 부존형태를 Fig. 5와 같이 상위지하수, 기저지하수, 준기저지하수로 분류한다.¹⁸⁾

부존형태별 특성을 보면 상위지하수(high-level groundwater)는 지표면에 내린 강수가 중력에 의해 투수성 지층으로 지표하부로 침투하다 불투수성 암석층이나 점토층과 같은 저투수성 지층을 만나면 하부로 침투하지 못하고 이 지층을 따라 이동하는 지하수이며, 부유지하수는 상위지하수의 한 형태로 불연속적이고 국지적으로 분포하며 규모가 크지 않아 강수에 따른 지하수체의 변화가 심하고 계절별 유량, 수위 변화가 심하게 나타나는 특징이 있다.¹⁹⁾

기저지하수(Basal groundwater)는 담수와 염수의 비중 차이에 의해서 담수가 염수 상부에 렌즈 형태로 Ghyben-Herzberg 원리에 의해 부존하는 지하수로 제주도 동부지역에 기저지하수가 넓게 분포하고 있으며 담수렌즈의 G-H비는 최소 1:13, 최대 1:31, 평균 1:19로 일반적인 G-H비에 의한 담수지하수체 보다 얇은 담수렌즈가 형성되어 있다.¹⁹⁾

준기저지하수(Parabasal groundwater)는 담수 지하수체의 하부에 저투수성 퇴적층인 서귀포층이 분포하여 해수와의 접촉이 차단되어 G-H원리가 적용되지 않는 지하수체를 말하며, 평균 해수면 상부에 위치하는 경우 상부 준기저지하수, 하부에 위치하는 경우 하부 준기저지하수로 세부 분류한다.¹⁹⁾

Fig. 6을 보면 본 연구지역의 지하수 부존형태는 해안가를 따라 기저지하수가 분포하고 있으며 가뭄 등으로 지하수위 강하가 발생할 경우 해수침투가 발생하여 지하수 사용에 어려움이 있는 경우가 최근 발생하고 있으며, 한경면, 대정읍의 대부분의 지역과 한림읍의 하류지역에는 준기저지하수, 한림읍 중·상류지역에는 상위지하수가 부존하고 있다.

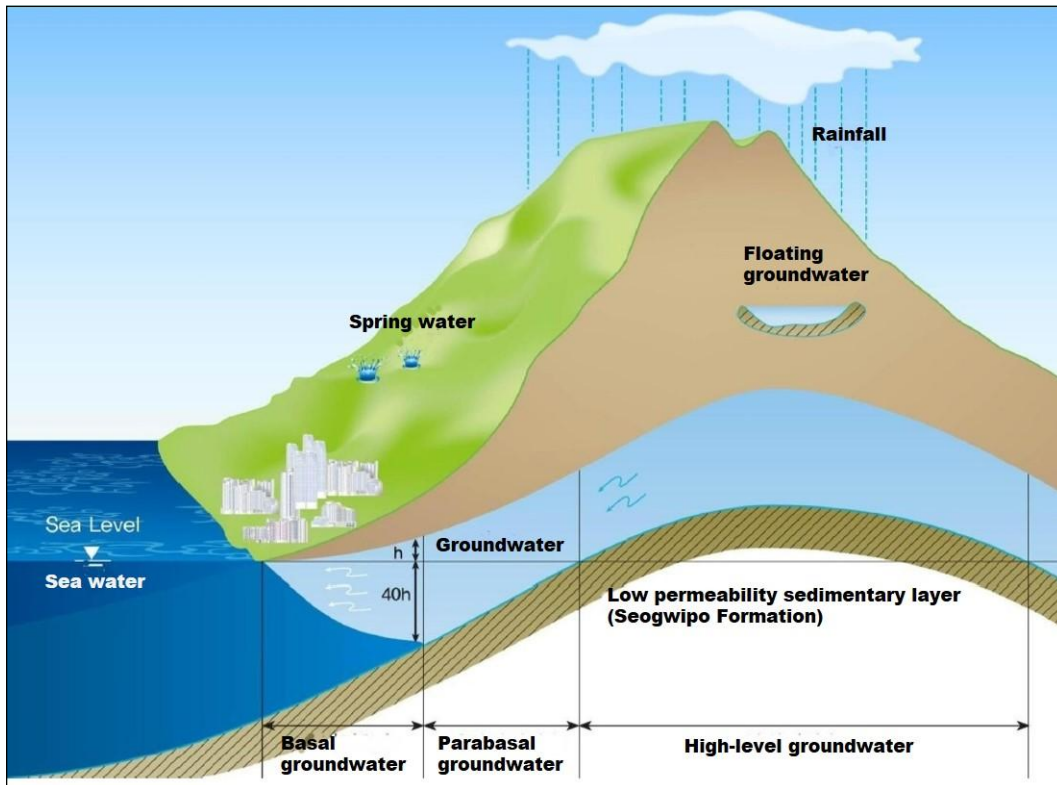


Fig. 5. Schematic diagram groundwater occurrence type in jeju island.

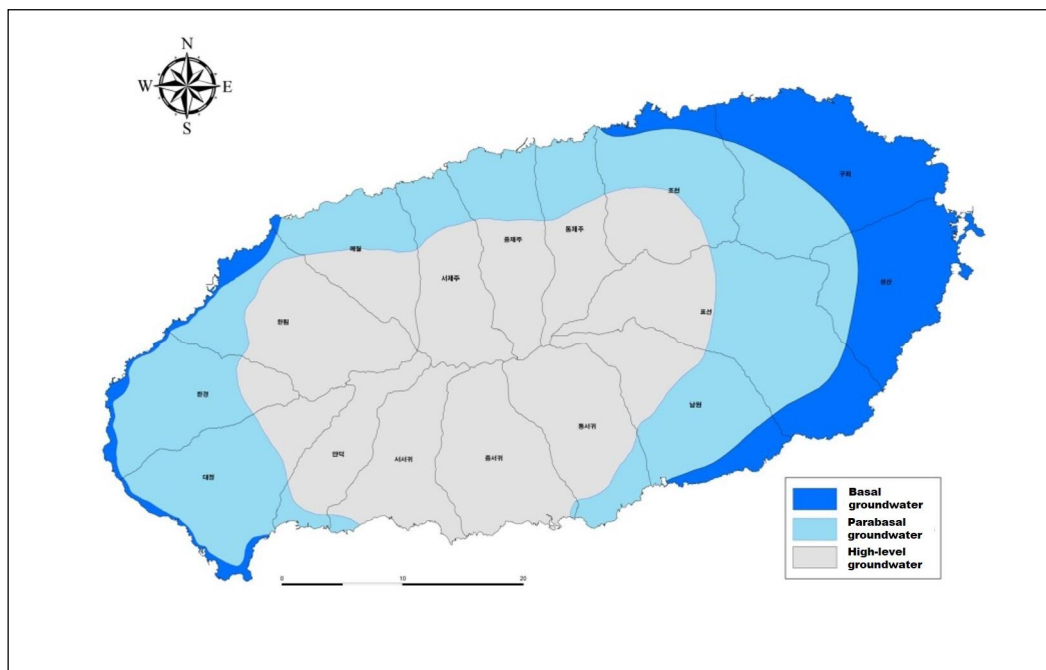


Fig. 6. Groundwater occurrence types in Jeju island.

2021년 말 연구지역의 지하수 개발현황을 지역별, 고도별로 구분하여 Table 3에 나타내었다. 본 연구대상에 포함되지 않는 조서관측용 67공과 세부용도별 어업용 123공은 현황에서 제외하였으며 전체 1,013공의 지하수 관정이 개발되어 있으며, 취수허가량은 11,131,306 m³/월에 이르고 있으며, 연구지역에 개발된 관정은 제주도 전체 지하수 4,750공의 21.3%, 취수허가량은 전체 49,945,303 m³/월의 22.3%에 해당하며, 연구지역의 제주도에서 차지하는 면적비율 13.46%와 비교하면 지하수가 과다하게 개발된 지역임을 알 수 있다.¹⁸⁾ 특히, 지역별로 살펴보면 한림읍이 177공에 취수허가량은 2,555,484 m³/월, 한경면 227공, 4,072,145 m³/월, 대정읍 609공, 4,503,677 m³/월로 대정읍 지역이 본 연구지역 중 60.1 %의 지하수가 분포하고 있어 연구지역 내에서도 개발 밀도가 상당히 높은 것을 알 수 있다.

지하수 개발현황을 표고별로 살펴보면 해발고도 50 m미만 지역에서 639공, 전체관정의 63.1%가 분포하고 있으며 50~100 m미만 231공, 22.8%가 개발이용되고 있어 100 m미만 지역에서 85.9%의 관정이 집중되어 이용되고 있음을 알 수 있다. 해발고도가 낮은 지형적 특성으로 인해 한경면은 200 m이상, 대정읍은 150 m 이상에는 지하수가 없는 것으로 나타났다.

Table 4의 지하수 용도별 현황을 보면 생활용이 112공, 1,379,854 m³/월, 농업용이 880공, 9,678,503 m³/월, 공업용이 21공, 72,949 m³/월의 공수와 취수허가량을 나타내고 있으며 농업용 관정이 전체의 86.9%의 공수와 취수허가량으로 대부분 농업용 지하수로 개발·이용되고 있었다.

Table 3. The current situation groundwater development with elevation level (EL)

Classification	Elevation level (EL)											
	Total		< EL. 50 m		EL. 50~100 m		EL. 100~150 m		EL. 150~200 m		> EL. 200 m	
	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*
Total	1,013	11,131,306	639	6,190,755	231	2,361,067	84	1,052,729	31	898,920	28	627,835
Hanlim-eup	177	2,555,484	68	873,443	36	447,596	30	396,040	15	210,570	28	627,835
Hangyeong-myeon	227	4,072,145	93	1,859,110	74	913,551	44	611,134	16	688,350	-	-
Daejeong-eup	609	4,503,677	478	3,458,202	121	999,920	10	45,555	-	-	-	-

* Water intake allowance (m³/month)

Table 4. Classification of groundwater wells with use in the study area

Classification	Groundwater wells							
	Total		Domestic		Agriculture		Industry	
	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*	Number of wells	WIA*
Total	1,013	11,131,306	112	1,379,854	880	9,678,503	21	72,949
Hanlim-eup	177	2,555,484	50	538,062	114	1,960,547	13	56,875
Hangyeong-myeon	227	4,072,145	20	742,565	206	3,329,080	1	500
Daejeong-eup	609	4,503,677	42	99,227	560	4,388,876	7	15,574

* Water Intake Allowance (m³/month)

2. 지하수질 분석 및 평가 기법

1) 전하 오차(charge error) 분석

지하수 분석의 경우 대부분 장기간에 걸쳐 많은 수의 자료를 축적하기 때문에 분석결과에 대한 신뢰도 확보를 통해 자료의 일관성을 유지하는 것이 필요하다. 일반적으로 지하수질 분석의 신뢰도는 분석된 양이온과 음이온의 전하합 비교(이하 전하오차, charge error), 실측된 전기전도도(electrical conductivity, EC)와 Davies 식을 이용하여 계산한 전도도 비교(이하 전도도 오차, EC error) 등을 통해서 평가할 수 있다.

양이온과 음이온의 전하합 비교의 경우 일반적으로 오차가 $\pm 5\%$ 범위 이내일 경우 분석결과를 신뢰할 수 있는 것으로 판단한다. 하지만, 전하합 비교는 양전하와 음전하의 상대적인 비교이기 때문에 두 전하가 모두 참값보다 과대, 과소 평가될 경우에도 전하오차가 $\pm 5\%$ 이내로 계산될 수 있기 때문에 그 적용에 한계는 있다.^{20,21)}

지하수 중의 원소들은 화학적인 평형상태를 이루는 경우가 대부분이지만 물리 화학적인 조건들에 따라 이온들이 전하균형 오차를 나타내는 경우도 있다. 이온 전하균형(ionic charge balance)은 음·양이온의 당량전하간 차이가 $\pm 5\%$ 이하이면 분석의 신뢰도가 매우 높은 것으로 추정한다. 그렇지만 분석항목에서 제외된 이온의 함량이 높거나, 분석상의 오차가 큰 경우 이온전하 불균형이 야기될 수 있다. 따라서 이온전하의 불균형이 비교적 큰 경우 우선, 수리지질학적인 요인에서 그 원인을 검토해야 한다. 예를 들어 과잉양수상태, 지하수 중의 양이온의 과다한 용존상태 또는 물-암석 반응이 충분히 이루어지지 않은 경우에는 이온전하 불균형이 크게 나타날 수 있다.⁷⁾

전하 오차는 다음의 식 (1)과 같이 계산하였다.

Charge error between cation and anion (%)

$$= \frac{(\sum \text{Cations} - \sum \text{Anions})}{(\sum \text{Cations} + \sum \text{Anions})} \times 100 \quad (1)$$

여기서, $\Sigma\text{Cations}$ 는 양이온 당량농도(meq/L) 합이고, ΣAnions 은 음이온 당량농도(meq/L)의 합이다. 전하오차가 양의 값일 경우 음이온 보다 양이온의 농도가 과대 평가되었음을 의미한다.²⁰⁾

2) 박스플롯(skeletal box-and-whisker plot)

지하수 수질자료에 대한 기초통계분석은 측정자료의 통계량을 분석하거나 도표화하여 특징을 기술하는 통계기법으로서, 기초통계량으로는 평균, 중앙값, 표준편차, 분산지수, 백분위수, 사분위수, 분산, 왜도, 첨도 등이 해당된다. 기초통계량을 도표화하여 표현하는 통계도표에는 여러 가지 방법들이 있으나, 일반적으로 평균이나 표준편차와 같은 척도는 자료에 이상점이 있는 경우 심하게 왜곡될 가능성이 있는데, 박스플롯으로 자료에 이상점이 포함되는지를 쉽게 판단할 수 있다.^{22,23)} 이는 중앙값과 제1사분위수, 제3사분위수 및 두 극단값(상한값, 하한값)을 시각적으로 표현한 그림(Fig. 7)이다.

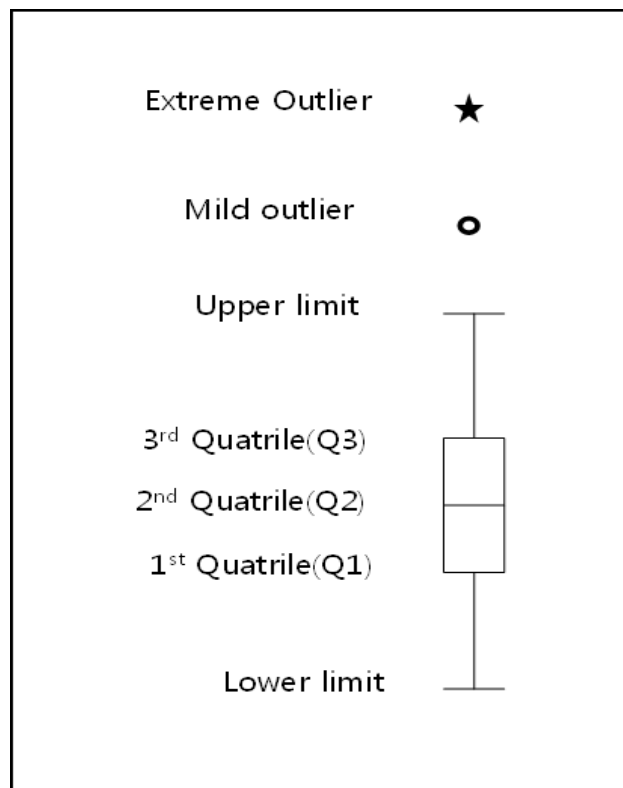


Fig. 7. Explanation of a box plot.

박스플롯은 자료를 크기순으로 나열했을 때 25%에 해당되는 값을 의미하는 1사분위수와 75%에 해당되는 값을 의미하는 3사분위수의 간격(3사분위수~1사분위수)을 의미하는 사분위범위(IQR: inter quartile range)를 기준으로 ± 1.5 를 곱한 값의 범위 이외의 값을 이상값으로 산정하게 된다.²³⁾ Upper limit(상한값)과 Lower limit(하한값)의 범위를 벗어나는 자료 중 75퍼센트 백분위수에 IRQ 범위의 3배를 더한 값 이내를 mild outlier(잠재적 이상값)이라 하고, “o”로 표시하고 이 범위를 초과하는 경우에는 extreme outlier(극단적인 이상값)라 하며 “*”으로 표시하고 있다.

이 방법은 뉴질랜드 오클랜드의 토양 내 무기물질 배경농도 분석에 적용된 적이 있으며 우리나라의 지하수 분야에서 측정된 수질 항목별 분포양상을 살펴보는 데 주로 이용되고 있다.^{24~27)}

3) 파이퍼 다이어그램(Piper Digram)

지하수 중에 어떤 성분이 함유되어 있는가를 알아보기 위해서는 체계적인 수질 분류가 중요하다. 지하수 중에 녹아있는 주요 음이온(Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-)과 양이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 성분을 근거로 하여 나누는 방법이 가장 흔한 수질 분류 방법이다. 이와 같은 지하수 중의 수질을 분류, 조사하는 방법 중에 가장 널리 이용되고 있는 수질도식법으로는 삼각도식법(trilinear plotting diagram)이 있으며 이를 파이퍼 다이어그램(piper diagram)이라고 한다. 이는 주요 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)과 음이온(HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-)의 당량농도(equivalent concentration)의 상대적인 비율을 삼각형과 마름모 형태의 도표에 도시한 것이다. 왼쪽 아래에 있는 삼각도표에는 양이온의 상대적 비율이 도시되고 오른쪽 아래에 있는 삼각도표에는 음이온의 상대적 비율이 도시된다. 그리고 중간 위쪽에 있는 마름모 도표에는 아래의 두 삼각도표의 바깥쪽 경계선과 나란한 선을 확장 함으로써 양이온과 음이온의 상대비율이 함께 도시되게 된다.²⁸⁾

물의 특성을 시각적으로 표현하므로, 지하수의 수질유형을 한눈에 파악할 수 있어 유용하다. 또한, 일반적으로 오염되지 않은 지하수의 화학적 특성은 주로 지질에 영향을 받으므로 주요 이온종의 함량비를 토대로 지구화학적 반응기작에 대한 정보와 화학조성상(chemical facies)을 알 수 있다.²⁹⁾

파이퍼 다이어그램(Piper diagram)은 서로 다른 기원의 두 지하수의 혼합이 일어났을 경우 다이어그램 상에서 두 지하수의 연결선 상에 혼합된 지하수가 배열되므로 지하수 혼합 문제를 다룰 때 유용하게 사용된다고 알려져 있다.^{8~11)}

양이온 중에서는 Ca와 Mg의 합과 Na와 K의 합을 비교하여 전자가 우세하면 Ca-Mg형, 후자가 우세하면 Na-K형으로 정의하고, 음이온은 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 의 합과 Cl^- , SO_4^{2-} 의 합을 비교하여 전자가 우세하면 HCO_3 형, 후자가 우세하면 Cl- SO_4 형으로 정의한다. 지하수의 수질유형은 주요 양이온 및 음이온의 상대적인 당량농도에 따라 Ca-Mg- HCO_3 , Na-K- HCO_3 , Na-K-Cl- SO_4 , Ca-Mg-Cl- SO_4 의 4가지로 분류할 수 있다.²³⁾

지하수 내에 함유되어 있는 이온은 일반적으로 암석을 구성하고 있는 광물인 사장석(Albite($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)), 각섬석 ($\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg,Fe})_4(\text{Al,Fe,Ti})_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH,F})_2$), 흑운모($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) 등 광물의 용해 및 화학적 풍화로부터 유래되며 Ca-Mg- HCO_3 유형과 Na-K- HCO_3 유형은 오염되지 않은 지하수에서 나타나고 이들이 농업활동 등 인위적 오염원의 영향을 받게 되면 Na-K-Cl- SO_4 유형과 Ca-Mg-Cl- SO_4 유형이 나타난다.²³⁾

자연 기원의 지하수는 반응속도가 상대적으로 매우 빠른 방해석(CaCO_3), 백운석($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)의 용해로 인해 Ca- HCO_3 유형이 우세하며, 물-암석 반응에 따라 Ca가 Na로 치환되는 이온반응의 영향으로 점진적으로 Na- HCO_3 유형이 우세하게 된다.³⁰⁾ 이론적으로 pH 5인 환경에서 1mm 직경의 광물질이 용해되는데 걸리는 시간은 방해석, 석고 등은 0.1년 이내, 백운석 1.6년 정도인 반면, 조장석($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)은 575,000년, 석영은 34,000,000년이 소요되는 것으로 알려져 있다.³¹⁾

4) 상관분석

상관분석(correlation analysis)은 연속형 두 변수 간의 선형관계 정도를 검정하는 통계분석 방법으로 정의되며, 분석목표는 연속형 변수 간의 관련성 파악을 목적으로 한다. 연속성 변수(continuous variables)란 등간척도변수(scale variables)와 비율척도변수(ratio variables) 같이 셀 수 있고, 숫자의 성격을 가지고 있는 것이다.³²⁾

상관분석은 두 변수간의 공분산(covariance) 분석으로 시작한다. 공분산이란 동시에 2개의 변수의 개별 관측치 값들이 각 변수의 평균으로부터 어느 정도 산포되어 있는가를 나타낸 것이다. 즉, 두 변수들의 측정 값을 산포한 뒤, 평균으로부터 얼마나 퍼져있는지를 비교하는 것이다.²⁹⁾

공분산은 각 변수의 편차 곱을 자료로 하기 때문에 각 변수의 편차의 크기에 영향을 받는다. 편차로 인한 공분산의 크기가 달라지는 문제를 해결하기 위해 공분산을 각 변수의 표준편차로 나누어 주면 단위에 따른 변화나 단순히 편차가 커서 공분산이 커지는 문제점을 해결할 수 있다. 이것을 상관계수(correlation coefficient)라고 한다.²⁹⁾ 이러한 공분산을 표준화한 것으로 피어슨 상관계수(Pearson correlation coefficient : r)라고 한다. 피어슨 상관계수는 두 개의 특성간의 선형관계 강도, 즉 두 변수가 얼마나 직선관계 인가를 나타내는 척도로, -1과 1사이의 값으로 나타나며 절대값이 1에 가까워질수록 두 변수간의 선형성이 크다고 할 수 있다.^{29,32)}

두 변수간의 상관계수(r)의 절대값이 1.00이면 완전한 상관관계, 0.90 이상이면 매우 높은 상관관계, 0.70~0.80이면 높은 상관관계, 0.50~0.60이면 보통의 상관관계, 0.40 이하면 약한 상관관계에 있다고 할 수 있다. 그러나 이러한 기준은 일반적으로 적용되는 기준이나 절대적 기준이라고는 할 수 없으며 다소 다르게 적용되기도 한다.³³⁾

5) 안정동위원소 조성을 이용한 NO₃-N 오염원 추적

최근 안정동위원소를 활용하여 오염 기원을 추적하는 연구가 주목받고 있으며, 특히 이중동위원소(예를 들어, NO₃⁻ 내 δ¹⁵N과 δ¹⁸O)를 이용한 접근법이 지표수와 지하수에서 질산염의 기원 및 잠재적 이동을 추적하는데 널리 적용되어 왔다.^{34~38)} 이는 질산염이 지표수로 유입된 질소 형태 가운데 가장 지배적이며 δ¹⁵N과 δ¹⁸O의 구성이 다양한 질소 오염 기원에 대하여 구별되는 안정동위원소의 특성을 갖고 있기 때문이다.³⁹⁾ 일반적으로 합성 화학 비료는 -8~+5 ‰ 사이의 낮은 δ¹⁵N 값을, 유기물질의 자연 산화에 의해 형성된 토양 질산염은 대기 중 질소로부터 직접 합성되기 때문에 +3~+6 ‰ 범위의 δ¹⁵N 값을 나타내고, 가축분뇨는 탈질산화 과정을 거치기 때문에 상대적으로 무거운 +8~+16‰ 범위의 δ¹⁵N 값을

나타낸다.^{40~42)}

지하수 중 $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 축산과 영농이 복합적으로 운영되는 농촌지역 특성으로 대부분 축산폐수, 축분 퇴비, 화학비료에서 유래된 것으로 판단할 수 있다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 높고 질소 동위원소가 +5~+10‰인 경우 두가지 이상의 오염원이 관여되는 것으로 볼 수 있다. 즉 단순히 $\delta^{15}\text{N}$ 값만으로 오염원을 구분할 경우에는 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 낮은 화학비료와 유기오염원에서 유래한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 복합적으로 지하수에 유입되는 상황을 토양 질소에 의한 영향으로 판단할 수 있지만, 인위적인 오염원이 없는 상황에서 지하수 중 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도 증가에는 한계가 있기 때문에 두가지 이상의 오염원에 의한 희석효과에 의해 질소동위원소 값이 +5~+10‰로 나타나는 것으로 판단하는 것이 합리적이다.⁴³⁾

여러 연구자들에 의하여 보고된 질소오염원별 $\delta^{15}\text{N}$ 값의 범위는 Fig. 8와 같으며, 이는 암모늄 비료, 질산염 비료, 우레아, 암모늄 침전, 질산염 침전, 토양 중 질소, 분뇨, 하수, 오염 안된 지하수, 질산염 지하수, 오염 안된 표층수, 질산염 표층수 등으로 구분하여 나타낸 것이다.⁴⁴⁾

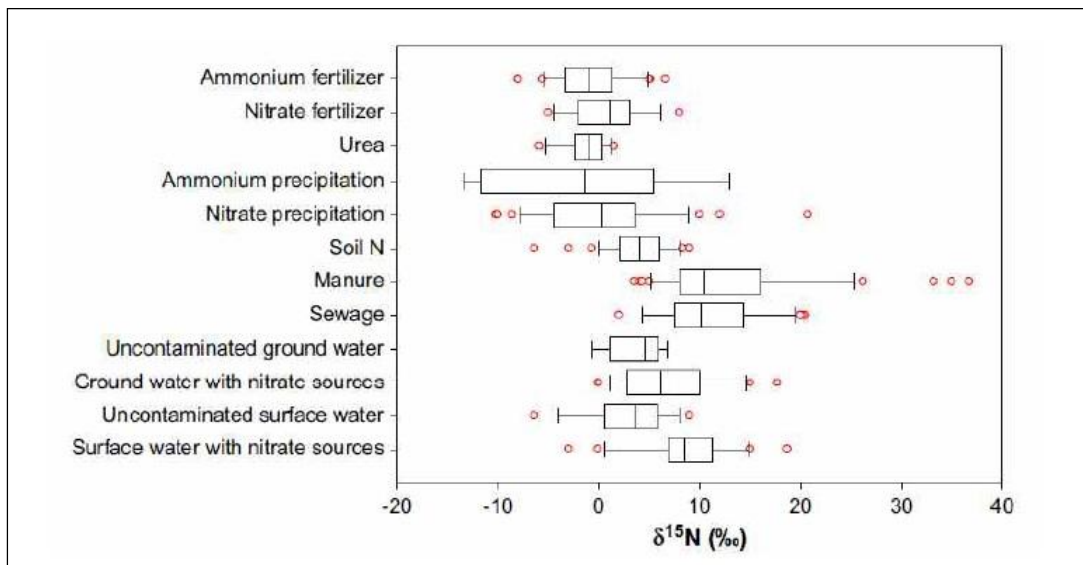


Fig. 8. Range of $\delta^{15}\text{N}$ values by nitrogen pollution source.

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 시료채취

본 연구에서는 한림읍 167공, 한경면 210공, 대정읍 357공 등 모두 734공의 지하수(Fig. 9)에 대한 수질 조사를 수행하였으며, 이를 해발 고도별과 지하수 용도별로 구분하여 각각 Table 5 및 Table 6에 나타내었다. 본 연구에서는 시료채취 당시 지하수 모터펌프 고장, 미이용관정, 소유주 미동의 등 다양한 사유로 채취 불가능한 관정을 제외하고 전수조사를 실시하여 연구지역에 있는 전체 1,013공의 72.5%에 이르는 지하수에 대하여 조사하였다.

본 연구에서는 각 지하수공에 대하여 2회 지하수를 채취하였으며, 조사대상 시기는 상반기의 경우 한림읍 2019년 2~4월, 한경면은 2020년 3~6월, 대정읍은 2021년 3~7월까지 시료채취를 하였으며 대정읍의 경우 조사대상을 가능한 확대하기 위하여 7월 초까지 채수하였고, 하반기에는 한림읍은 9~11월, 한경면은 8~11월, 대정읍은 7~11월까지 채수하였다. 하반기 한림읍의 경우 일부 지하수에 대하여만 조사가 이루어져 본 연구에서는 상반기 조사결과를 주로 이용하였으며 하반기 결과는 건기와 우기의 수질의 변동성만 비교 분석하는데 이용하였다.

고도별로 보면 50 m미만에 위치한 지하수 425공, 50~100 m미만 175공, 100~150 m미만 70공, 150~200 m미만 34공, 200 m이상에 위치한 관정 30공을 조사하였다. 지역별로는 한림읍은 50 m미만, 50~100 m미만, 100~150 m미만, 150~200 m미만, 200 m이상 해발고도별로 55공, 35공, 29공, 18공, 30공에 대하여 조사가 이루어졌으며, 한경면은 87공, 71공, 36공, 16공, 200 m이상은 없으며, 대정읍은 283공, 69공, 5공, 150 m이상은 조사대상이 없었다.

용도별로는 생활용 94공 12.8%, 농업용 621공 84.6%, 공업용 19공 2.6%에 대하여 조사가 이루어졌다. 한림읍 생활용, 농업용, 공업용별로 각각 48공, 107공, 12공 조사하였으며, 한경면은 18공, 191공, 1공, 대정읍은 28공, 323공, 6공에 대하여 조사가 이루어졌다.

Table 5. Number of groundwater wells sampled in this study with elevation level (EL)

Study area	Elevation level (EL)					
	Total	< EL. 50 m	EL. 50 ~100 m	EL. 100 ~150 m	EL. 150 ~200 m	> EL. 200 m
----- Number of groundwater wells -----						
Total	734	425	175	70	34	30
Hanlim-eup	167	55	35	29	18	30
Hangyeong-eup	210	87	71	36	16	-
Daejeong-eup	357	283	69	5	-	-

Table 6. Number of groundwater wells sampled in this study with use

Study area	Groundwater wells							
	Total		Domestic		Agriculture		Industry	
	Number of wells	%*	Number of wells	%*	Number of wells	%*	Number of wells	%*
Total	734	100	94	12.8	621	84.6	19	2.6
Hanlim-eup	167	22.8	48	6.5	107	14.6	12	1.6
Hangyeong-eup	210	28.6	18	2.5	191	26.0	1	0.1
Daejeong-eup	357	48.6	28	3.8	232	44.0	6	0.8

* Percentage ratio to the total sample number

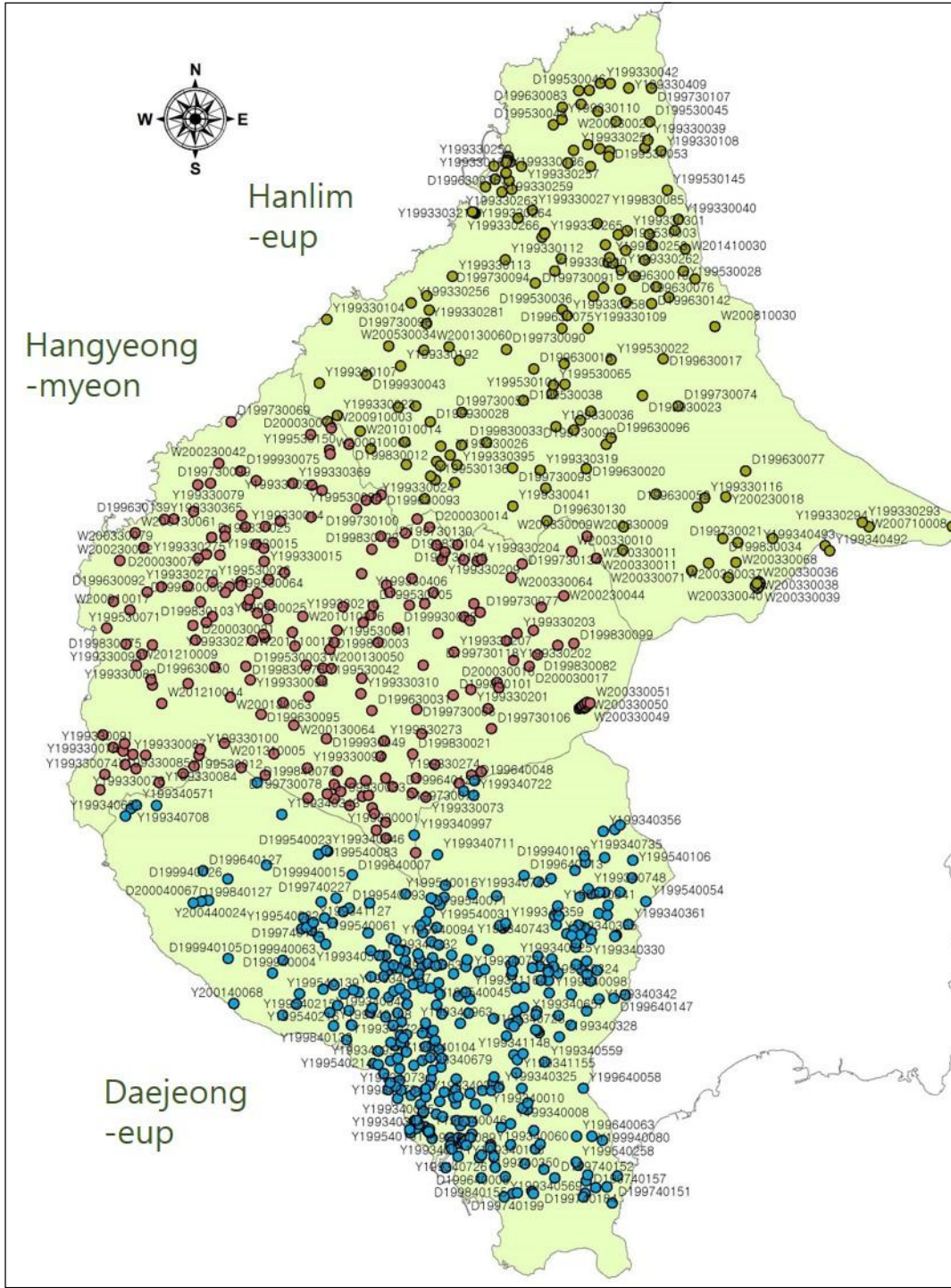


Fig. 9. Location of groundwater wells sampled in this study.

2. 분석방법

1) 일반항목 분석방법

본 연구에서 조사 분석한 항목은 일반항목은 수소이온농도(pH), 전기전도도(EC, electronic conductivity), 지하수 수질 유형을 판단하기 위해 음이온(HCO_3^- , $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , SO_4^{2-}) 및 양이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 8개 항목 그리고 Fe, Mn, Zn, Pb 등 중금속과 Sr, V, Si 등의 미량 무기물질 등을 분석하였고 질소 오염원을 추적하기 위해 질산염의 질소, 산소 안정동위원소비를 측정하였다.

지하수 시료의 채취는 관정에 설치된 수중펌프를 이용하여 지하수를 약 5분간 흘려보내고 2 L 무균채수병 2개씩 4 L를 채수하여 아이스박스에 보관하고 실험실로 운반하여 측정하였으며, 음·양이온, 중금속 성분 분석을 위한 시료는 0.45 μm 막필터(cellulose nitrate membrane)로 여과하였으며, 중금속 분석용 시료는 진한 질산(High Pure, ODLAB)으로 산처리하였다. 추가 보관이 필요한 시료는 4°C의 냉장고에 보관하여 사용하였다.

본 연구에서의 수질 조사항목의 분석방법은 Table 7에 나타내었다. pH, EC는 휴대용 측정기(Orion STAR A SERIES)를 이용하여 현장 측정하였고 중탄산이온(HCO_3^-)은 0.01 N-HCl 적정법으로 측정하였다. 양이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})과 음이온($\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , SO_4^{2-})은 이온크로마토그래피(940 Professional IC Vario, Metrohm)을 이용하여 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , SO_4^{2-} 등의 음이온은 ASupp7 column과 NaHCO_3 용리액을 0.7 mL/min 유속으로 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온은 C6 column과 Nitricacid/Dipicolimic acid 용리액을 0.9 mL/min 유속으로 사용하였으며, 검출기는 850 IC Conductivity Detector를 사용하여 분석하였다. 중금속 및 미량 무기물질은 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES, SG/Avio500, PerkimElmer)를 사용하여 플라즈마유속(plasma flow) 10.0 L/min, 보조기체유속(auxiliary flow) 0.2 L/min, 분사유속(Nebulizer flow) 0.6 L/min, 플라즈마전력(plasma forward power) 1.50 kW 등의 기기 조건으로 분석하였다.

Table 7. Analytical methods and instruments for each item

Items	Analytical Methods and Instruments
pH	pH meter (Orion STAR A SERIES)
EC	EC meter (Orion STAR A SERIES)
HCO ₃ ⁻	0.01 N-HCl titration method
NO ₃ ⁻ -N, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Ion Chromatograph (Metrohm 940 professional IC Vario)
Fe, Mn, Zn, Pb, B, As, Cr, Al, Cu, Cd, Sr, V, Si, etc	Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectroscopy (PerkimElmer, SG/Avio500)

본 연구에서 분석된 지하수질의 신뢰도를 평가하기 위해 전하오차를 분석하였으며 이의 기술통계 결과와 양이온과 음이온의 당량의 합에 대한 비교 그래프를 각각 Table 8와 Fig. 10에 나타내었다.

본 연구에서의 전체 734건의 분석자료에 대한 전하오차는 평균 0.16%, 표준편차는 3.59였으며 -41.80%~36.04% 범위를 보였으나 5% 분위수는 -3.36%, 95% 분위수는 5.12%로 나타났다. 전체평균이 0.16%로 음이온 또는 양이온의 어느 한 쪽의 농도가 과소(과대) 평가되지 않았음을 알 수 있었고 734건의 시료중 668건, 91%가 전하오차 ±5% 범위 이내, 703건 95.8%가 전하오차 ±10% 범위 이내를 보이고 있어 본 분석결과를 이용하여 연구를 수행하기에 적합한 것으로 판단되었다.

몇몇 지점은 전하이온 균형이 10% 이상인 경우도 있었으나, 이들 지점은 해수 침입의 영향으로 다양한 이온종이 과부화되었거나 주변 농업활동 등의 영향으로 질산성질소와 같은 오염물질이 유입되어 전하 오차가 왜곡되어 나타날 수 있다.²⁹⁾ 또한 분석되지 않은 이온의 존재 가능성이나 함량이 높을 경우도 배제할 수 없다.⁷⁾ 그리고 Fig. 10에서와 같이 양이온과 음이온 당량의 합이 1:1 선상에서 존재하는 것으로 보아 실험결과는 양호하다고 판단된다.

지역별로 보면 한림읍이 -41.80~36.04(평균 -0.05)%, 한경면 -13.49~23.92(평균 -0.18)%, 대정읍 -7.77~12.60(평균 0.45)%로 2019년부터 2021년까지 3년간 한림읍, 한경면, 대정읍을 차례로 조사하여 전하오차의 오차율의 범위가 점점 줄어들어 분석에 대한 신뢰도는 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 8. Descriptive statistics results of charge error in this study

(unit : %)

Classification	Hanlim-eup	Hangyeong-myoon	Daejeong-eup	Total
Min.	-41.80	-13.49	-5.34	-41.80
5% percentile	-3.11	-5.98	-2.81	-3.36
Max.	36.04	23.92	12.60	36.04
95% percentile	3.63	5.58	4.78	5.12
Aver.	-0.05	-0.18	0.45	0.16
S.D	4.97	4.33	2.43	3.59

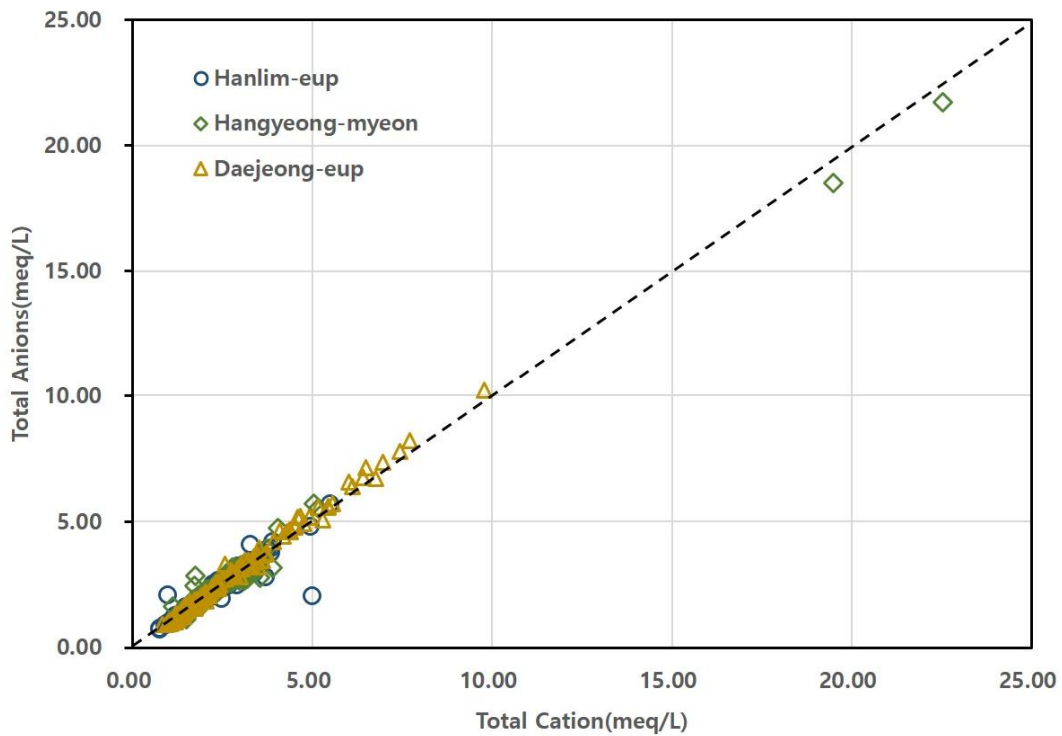


Fig. 10. Ionic balance between total cations and anions equivalent weight of groundwater in this study.

2) 질산염의 질소($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$), 산소($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$) 안정동위원소 측정^{12,45)}

지하수 내의 질소 오염원에 대한 기원과 거동을 해석하기 위해 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소를 측정하였으며, 이는 다음과 같이 탈질균 배양, 시료 중의 질소를 탈질화하여 N_2O 가스를 발생시키는 전처리 과정을 거친 후 액체질소 상에 농축시켜 IRMS(Isotope Ratio Mass Spectrometer, Thermo Scientific, Delta V plus)를 이용하여 분석하였다.

(1) 탈질균 배양

탈질균은 *Pseudomonas chlororaphis ssp. aureofaciens*(ATCC® 13985) 균주를 사용하였으며, 배양액은 멸균된 배양용기에 Tryptic Soy Broth 30 g, KNO_3 1

g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5 g, KH_2PO_4 4.9 g을 첨가 후 3차 증류수 1 L와 혼합하여 다시 멸균하였으며, 여기에 미리 준비된 탈질균 5 mL 주입하고 인큐베이터(28°C)에서 7일간 배양하였다. 그리고 원심분리기(3000 RPM/Min)로 분리하여 상등액은 버리고 침전된 농축액(약 140 mL)을 탈질균으로 사용하였다.

(2) 탈질화 과정

멸균된 20 mL Vial에 농축된 탈질균 2.35 mL를 주입하고 3시간 동안 N_2 가스로 폭기시켜 세척 하였으며, Vial에 시료를 주입(NO_3 함량 5 ug)하고 실온에서 16시간 동안 탈질반응을 통해 N_2O 가스를 발생시켰다. 미생물 반응을 끝마치기 위해 1N-NaOH 0.1 mL를 주입하여 탈질과정을 종료하였다.

(3) 분석과정

전처리 장비는 Precon Gas flow(carrier)를 사용하였으며, 탈질과정을 거친 Vial에 헬륨 가스를 20 psi로 흘려보내 N_2O 가스를 액체질소 상에서 농축하고 IRMS에서 분석하였다. 피크면적 보정을 위해 Reference Gas(N_2O) 10 psi를 20 초씩 2회 사용하였다. 표준물질은 $\delta^{15}\text{N}$ 의 측정에는 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 -1.8 ‰인 USGS34 KNO_3 와 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 +180 ‰인 USGS32 KNO_3 가 사용되고, $\delta^{18}\text{O}$ 측정의 경우 샘플은 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 값이 -27.9 ‰인 USGS34와 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ 값이 +57.5 ‰인 USGS35 NaNO_3 를 사용하며, 시료 전처리와 분석과정을 동일하게 적용하여 결과를 얻고 검량선을 작성하여 결과를 보정하였다.

(4) 동위원소 측정결과 산출

자연계에 존재하는 원소별 안정동위원소비는 Table 9와 같이 항상 일정하며, 질소의 경우 ^{14}N , ^{15}N 두 개의 안정동위원소가 존재한다. 모든 질소화합물의 질소는 동위원소를 가지고 있으며 오염원 및 대사과정에 따라 동위원소가 다른 비율로 존재한다. 따라서 질소화합물이 대사과정을 거치며 더 가벼운 동위원소가 배출되게 되고 더 무거운 동위원소는 남아있게 된다. 동물성 유기물의 질소는 암모니아로 가수분해된 다음 질산염으로 산화된다. 이 과정에서 무거운 동위원소가 대사과정을 거친 질산염에 더 많이 존재한다. 이처럼 다양한 오염원에서 생성된 질소화합물은 수역으로 유입되어 혼합될 때 자연상태에 존재하는 가벼운 동위원

소는 다양한 배출원에서 유입된 무거운 동위원소와 비교하여 상대적 기여율을 계산할 때 사용된다. 안정동위원소비는 천분율(‰)로 표현되며 δ 계산식은 식 (2)에 나타내었다.

$$\delta = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \quad (2)$$

$$R = {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}, {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$$

Table 9. Atomic mass and natural abundance by element

Elements	Isotope	Atomic mass	Existence ratio(%)
Nitrogen	${}^{14}\text{N}$	14.0031	99.635
	${}^{15}\text{N}$	15.0001	0.365
Oxygen	${}^{16}\text{O}$	15.9949	99.759
	${}^{17}\text{O}$	16.9991	0.037
	${}^{18}\text{O}$	17.9992	0.204

3) 데이터 처리 및 자료 해석

본 연구에서 측정된 항목별 지하수질 농도는 넓은 분포값을 보이므로 측정된 값에 대해 최소 및 최대값, 제1사분위수(one quarter percentile), 제3사분위수(three quarter percentile), 중앙값(median), 평균값(average) 및 표준편차(SD, standard deviation) 등을 계산하여 제시하였다.

상관분석은 하나의 요인이 다른 요인에 반응하여 어떤 관계가 있는지 명확히 보여주므로 본 연구에서 측정된 수질항목에 대해 SPSS사의 Sigma plot 프로그램을 사용하여 유의수준(p) 0.05 이하인 값에 대해 피어슨 상관계수(Person correlation coefficient)를 구하여 두 변수간의 상관성을 검토하였다.

박스플롯을 이용하여 각 지하수질 항목에 대한 농도분포를 파악하여 외부 오염 물질의 영향을 검토하였으며, Piper diagram을 이용하여 지하수 수질 유형 및 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도에 따른 수질유형의 변화 등을 검토하였다.

지하수 중 오염지표로 활용되고 있는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 오염원을 규명하기 위해 이중동

위원소(NO_3^- 내 $\delta^{15}\text{N}$ 과 $\delta^{18}\text{O}$)를 분석하여 측정된 값을 기존의 연구결과와 비교하여 오염기원을 평가하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 지하수 수질 특성

1) 수질오염도

(1) 전기전도도, pH, 중금속 및 무기물질

본 연구에서 채수한 지하수 관정의 해발고도는 한림읍, 한경면, 대정읍은 각각 1~520(평균 119.5) m, 3.5~164(평균 69.3) m, 1.0~110.0(평균 33.8) m의 해발고도를 보이고 있으며, 지형적 특성으로 한림읍은 최고 520 m, 한경면은 164 m, 대정읍은 110 m 해발고도까지 본 연구에서 조사된 지하수가 분포하고 있었다.

본 연구에서 조사 분석된 734공 11개 항목에 대한 자료를 지역별로 구분하여 기술통계 분석한 결과를 Table 10에 나타내었으며, 항목별 조사 결과를 지역별로 평균 농도로 비교하여 Fig. 11에 도시하였다.

전기전도도(EC, electric conductivity)는 용액내에 이온이 많을수록 증가하기 때문에 이온농도의 지시인자가 된다. 지하수에서는 물-암석 반응의 정도에 따라 지하수의 심도가 깊어질수록 그 값이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 또한 인위적인 오염이나 해수의 혼입에 의해 그 값이 증가할 수 있다.^{8,10,46)} 연구지역의 EC는 전체적으로 32.3~2,360(평균 221.3) $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보이고 있으며, 지역별로는 한림읍, 한경면, 대정읍에 대해 각각 52.8~1,583.0(평균 226.4) $\mu\text{S}/\text{cm}$, 53.6~2,360(평균 265.0) $\mu\text{S}/\text{cm}$, 32.3~1,016(평균 193.3) $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위로 한경면>한림읍>대정읍 순으로 평균농도가 높게 나타나고 있다.

본 연구결과는 JRI⁴⁾가 제주도 전역의 지하수 수질을 파악하기 위해 1993~2018년까지 지하수 수질검사 자료 37,379건을 기술통계 분석한 EC 결과인 애월, 한림, 한경지역의 평균 319.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 대정, 안덕지역의 평균 310.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 보다는 낮은 것으로 나타났다.

일반적으로 지하수에서 pH 값은 용해된 탄산가스나 탄산염의 양에 의해 달라지는데 지하수 내에 탄산가스가 용해되면 산성을 띠고 이에 비해 알칼리염인 마그네슘 및 칼슘의 탄산염이 지하수 속에 용해되어 있는 경우에는 용존탄산가스 경우만큼 pH 값이 저하되지는 않는다. pH는 지하수의 오염문제를 다루는데 2가지 이유로 중요한 인자이다. 첫째는 생명체가 존재할 수 있는 pH의 범위는 대체적으로 6~9 사이이며, 둘째로는 수용성 상태로 존재할 수 있는 화학물질은 그 pH에 따라 좌우되기 때문이다.⁴⁷⁾

pH는 전체 6.6~9.6(평균 7.6)의 범위로 조사되어 제주 지하수의 전형적인 약알칼리성의 pH 값을 보이고 있으며, 지역별로는 한림읍 6.9~9.6(평균 7.8), 한경면 6.6~9.2(평균 7.6), 대정읍 6.6~9.5(평균 7.5)의 범위로 평균 pH는 한림읍>한경면>대정읍 순으로 나타났으나 값의 차이는 거의 없었다. 이러한 결과는 JRI⁴⁾가 보고한 1993~2018년까지의 37,379건의 제주도 전역의 지하수 수질의 평균 7.6, 애월, 한림, 한경 지역의 평균 pH 7.7, 대정, 안덕 지역의 평균 pH 7.6과 매우 일치함을 알 수 있었다.

이외에 Cd, Pb, As 등의 유해 중금속은 검출되지 않았으며, B, Fe, Mn, Zn 등의 중금속은 불검출 또는 미량 검출되었으며, V은 한림읍 불검출~0.0518(평균 0.0132) mg/L, 한경면 0.0048~0.0570(평균 0.0213) mg/L, 대정읍 불검출~0.1169(평균 0.0083) mg/L의 범위로, Sr은 한림읍 불검출~0.4285(평균 0.0759) mg/L, 한경면 0.0195~0.5297(평균 0.0747) mg/L, 대정읍 불검출~0.3713(평균 0.0570) mg/L, Si는 한림읍 불검출~26.8(평균 20.8) mg/L, 한경면 12.0~25.9(평균 19.7) mg/L, 대정읍 1.0~32.6(평균 17.2) mg/L으로 나타났다.

(2) 주요 음·양이온

지하수는 약간의 광물질을 함유하고 있으며 이들은 해리해서 지하수 중에 존재하며 음이온으로는 중탄산염, 황산염, 염화물, 질산염 등이 있고, 양이온으로는 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨 등이 있다. 이들 주요 음·양이온은 지하수 용존이온 중 90% 이상을 차지하며, 지하수에서 용존이온 함량의 변화가 크게 나타나는 것은 다양한 지질 및 지형 특성을 반영하는 것으로 볼 수 있다.⁷⁾

본 연구에서 조사된 HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 등 주요 음이온의 결과를 전체,

한림읍, 한경면, 대정읍에 대해 살펴보면 HCO_3^- 은 각각 17.6~233.0(평균 50.5) mg/L, 32.6~233.0(평균 61.5) mg/L, 26.1~128.8(평균 53.8) mg/L, 17.6~118.2(평균 43.5) mg/L의 범위를 보였으며, 지역별 평균농도는 한림읍>한경면>대정읍 순으로 높게 나타났다.

Cl^- 은 각각 5.1~658.5(평균 20.6) mg/L, 5.1~107.7(평균 17.9) mg/L, 7.8~658.5(평균 27.0) mg/L, 8.0~256.6(평균 18.1) mg/L으로 지역별 평균농도는 한경면>대정읍>한림읍 순으로 나타났다.

$\text{NO}_3\text{-N}$ 은 각각 0.0~41.5(평균 6.9) mg/L, 0.0~22.6(평균 5.9) mg/L, 0.0~37.4(평균 9.6) mg/L, 0.1~41.5(평균 5.7) mg/L의 범위로, 평균농도는 한경면>한림읍>대정읍 순으로 나타났다.

SO_4^{2-} 은 각각 1.5~101.2(평균 10.1) mg/L, 1.5~31.8(평균 6.9) mg/L, 2.7~101.2(평균 12.8) mg/L, 2.8~73.5(평균 10.0) mg/L의 범위로 평균농도는 한경면>대정읍>한림읍 순으로 나타났다.

Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 주요 양이온의 결과를 전체, 한림읍, 한경면, 대정읍에 대해 살펴 보면, Na^+ 은 각각 5.6~283.9(평균 15.3) mg/L, 5.6~65.8(평균 14.6) mg/L, 8.4~283.9(평균 19.3) mg/L, 5.8~92.2(평균 13.2) mg/L의 범위로 지역별 평균농도는 한경면>한림읍>대정읍 순으로 나타났다.

K^+ 은 각각 2.1~22.9(평균 4.3) mg/L, 2.3~22.9(평균 4.8) mg/L, 2.1~14.6(평균 4.5) mg/L, 2.5~14.2(평균 3.9) mg/L의 범위로 지역별 평균농도는 한림읍>한경면>대정읍 순으로 나타났다.

Ca^{2+} 은 각각 3.6~63.8(평균 11.3) mg/L, 3.6~25.7(평균 10.5) mg/L, 4.3~63.8(평균 13.4) mg/L, 4.4~51.5(평균 10.4) mg/L의 범위로, 지역별 평균농도는 한경면>한림읍>대정읍 순으로 나타났다.

Mg^{2+} 은 각각 0.3~75.5(평균 8.5) mg/L, 0.3~24.0(평균 8.9), 2.4~75.5(평균 10.5) mg/L, 1.5~34.7(평균 7.1) mg/L의 범위로, 평균농도는 한경면>한림읍>대정읍 순으로 나타났다.

본 연구대상 지역 지하수의 주요 음이온 및 양이온에 대해 평균 농도로 지역별로 비교해 보면(Fig. 12), HCO_3^- , K^+ 은 한림읍>한경면>대정읍 순으로, Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ 은 한경면>대정읍>한림읍 순으로, $\text{NO}_3\text{-N}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 한경면>한림읍>대정읍 순으로 높은 농도를 보이고 있으며 음·양이온의 전체농도의 합은 한

경면>한림읍>대정읍 순으로 나타나고 있다.

조사된 수리지구화학적 인자들 중 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , SO_4^{2-} 를 제외한 나머지 주요 성분들은 지하수에서 주로 물-암석 반응과 같은 자연적인 광물화과정(natural mineralization)이 지하수 내 농도에 가장 큰 요인이라고 할 수 있다. 지하수 중의 HCO_3^- 는 지하수와 지질 매체와의 반응에 의해 주로 생성되며 Cl^- 과 SO_4^{2-} 는 자연적인 요소보다는 인위적인 오염원이나 해수의 유입에 의한 경우가 많다고 알려져 있다.⁶⁾ 또한 지하수 중의 CFC 농도를 측정하여 지하수가 노출되었던 시기 대기 중의 CFC 농도로 해당되는 시기를 지하수의 연령으로 측정하는 지하수의 CFC 연령과 수리지구화학 인자들간의 전체적인 상관성을 살펴보기 위해 HCO_3^- 와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도를 CFC-12 연령이나 CFC-113 연령과 비교한 결과 HCO_3^- 는 대수층 구성 물질과 지하수와의 상호 작용의 정도를 나타내는 수질 진화 지시자로서 볼 수 있고, $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 지표에 분포하는 오염원의 영향을 지시한다고 볼 수 있다.⁶⁾

상기 연구 결과를 오염원별로 구분하여 보면, 지하수에서의 농도가 물-암석 반응과 같은 지하수와 지질 매체와의 반응에 의해 주로 생성되는 HCO_3^- , K^+ 은 한림읍이 높은 농도를 보이고 있고 자연적인 요소보다는 인위적인 오염원이나 해수의 유입에 의한 경우가 많은 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , SO_4^{2-} 등은 한경면이 높게 나타나고 있어, 한경면 지역이 상대적으로 인위적인 오염의 영향이 많음을 지시하고 있다.

Table 10. Descriptive statistical results of analytical items for groundwater wells sampled in the study area ((a) Hanlim-eup, (b) Hangeong-myeon and (c) Daejeong-eup)

(a) Hanlim-eup

Items	EL	EC	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	(m)	(μS/cm)	(-)	(mg/L)							
Min.	1.0	52.8	6.9	32.6	5.1	0.0	1.5	5.6	2.3	3.6	0.3
One quarter percentile	39.0	148.2	7.6	49.3	9.7	1.5	2.6	10.6	3.8	6.8	5.5
Median.	90.0	202.0	7.9	54.5	15.1	5.1	5.6	13.4	4.4	9.7	8.5
Three quarter percentile	161.8	267.5	8.1	65.5	20.1	8.9	9.5	16.7	5.2	12.9	11.3
Max.	520.0	1583.0	9.6	233.0	107.7	22.6	31.8	65.8	22.9	25.7	24.0
Average	119.5	226.4	7.8	61.5	17.9	5.9	6.9	14.6	4.8	10.5	8.9
SD	108.8	151.1	0.4	24.0	13.1	4.9	5.2	7.0	2.0	4.6	4.2

(b) Hangeong-myeon

Items	EL	EC	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	(m)	(μS/cm)	(-)	(mg/L)							
Min.	3.5	53.6	6.6	26.1	7.8	0.0	2.7	8.4	2.1	4.3	2.4
One quarter percentile	32.6	188.3	7.2	40.6	16.8	3.0	6.1	14.5	3.6	9.2	5.5
Median.	65.9	242.5	7.6	46.7	21.5	8.8	10.7	16.8	4.4	13.0	9.2
Three quarter percentile	98.0	308.0	7.8	63.3	26.9	15.5	17.6	19.1	5.0	15.6	14.5
Max.	164.0	2360.0	9.2	128.8	658.5	37.4	101.2	283.9	14.6	63.8	75.5
Average	69.3	265.0	7.6	53.8	27.0	9.6	12.8	19.3	4.5	13.4	10.5
SD	42.5	208.7	0.4	18.1	57.7	6.9	11.0	25.5	1.3	6.9	7.5

(c) Daejeong-eup

Items	EL	EC	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	(m)	(μS/cm)	(-)	(mg/L)							
Min.	1.0	32.3	6.6	17.6	8.0	0.1	2.8	5.8	2.5	4.4	1.5
One quarter percentile	15.0	127.0	7.2	35.1	10.7	2.7	5.2	9.0	3.3	6.1	4.5
Median.	32.0	148.8	7.4	37.7	12.3	3.9	6.9	9.8	3.5	7.8	5.4
Three quarter percentile	46.0	185.7	7.7	43.4	15.9	5.7	9.2	12.4	4.0	10.1	6.7
Max.	110.0	1016.0	9.5	118.2	256.6	41.5	73.5	92.2	14.2	51.5	34.7
Average	33.8	193.3	7.5	43.5	18.1	5.7	10.0	13.2	3.9	10.4	7.1
SD	22.2	131.7	0.4	15.5	22.8	6.3	9.9	10.3	1.4	8.2	5.5

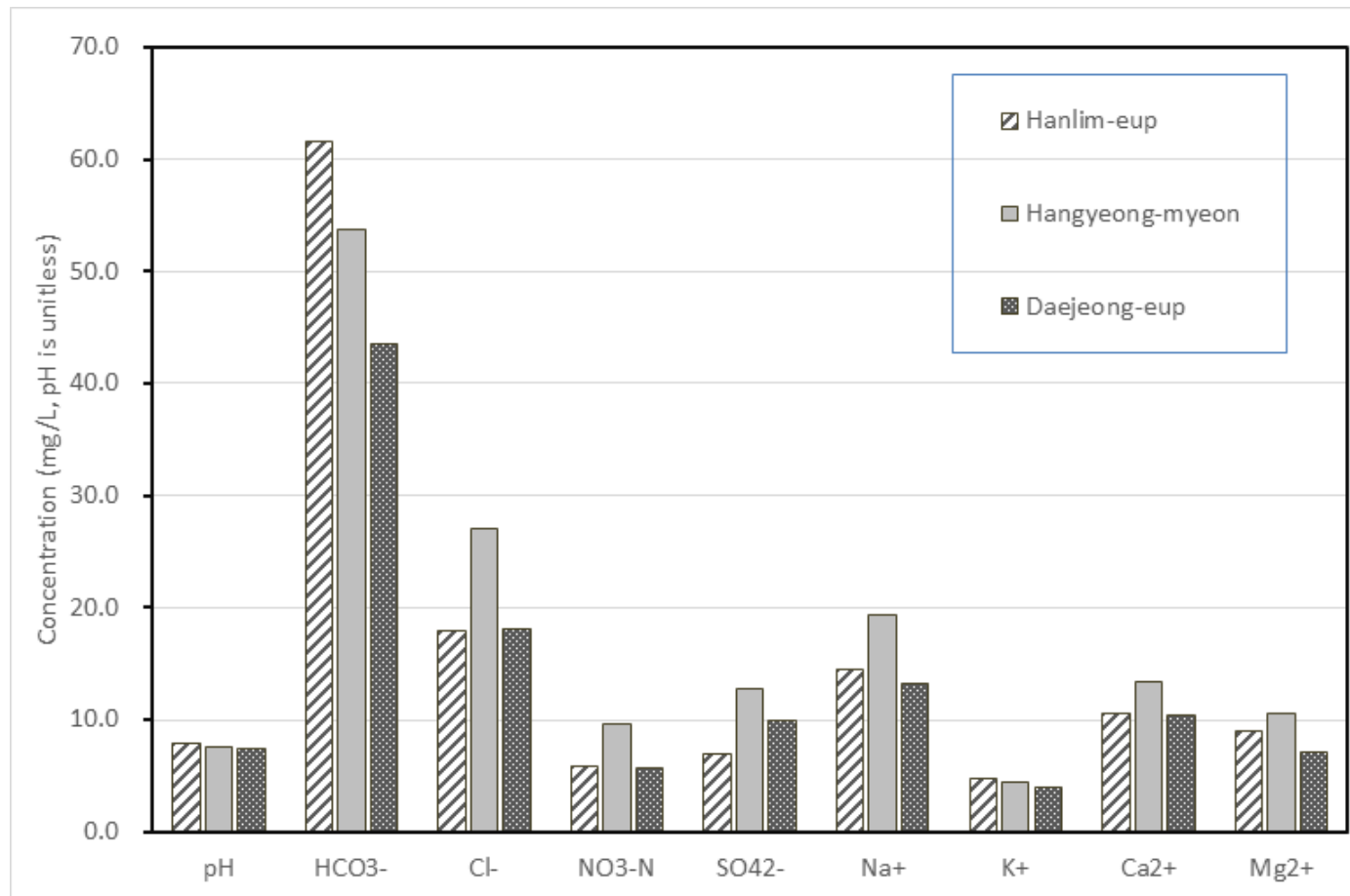
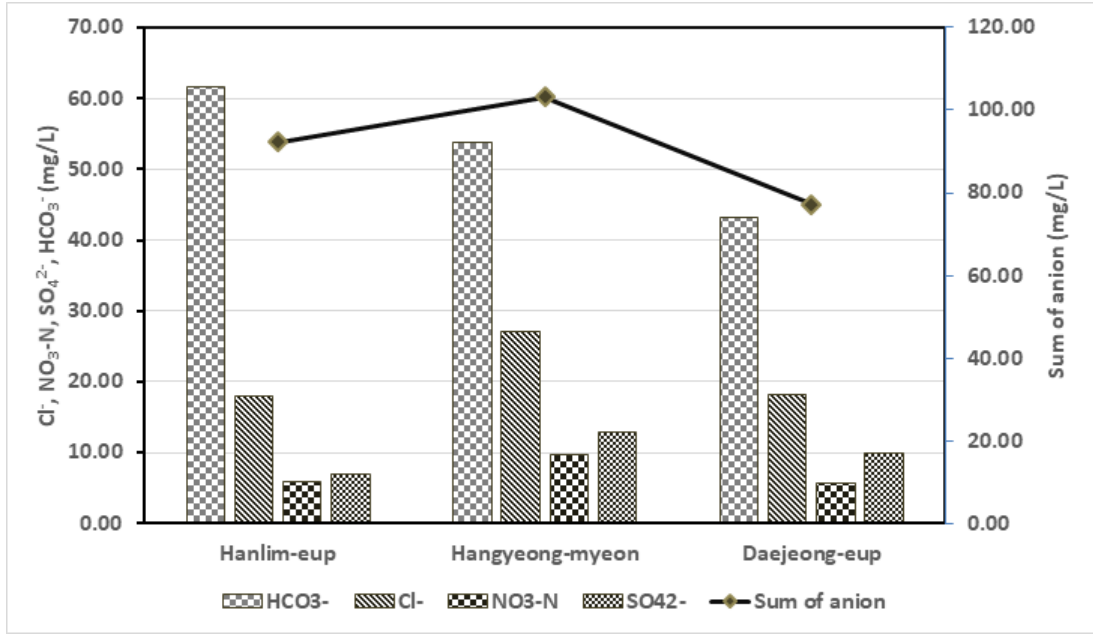
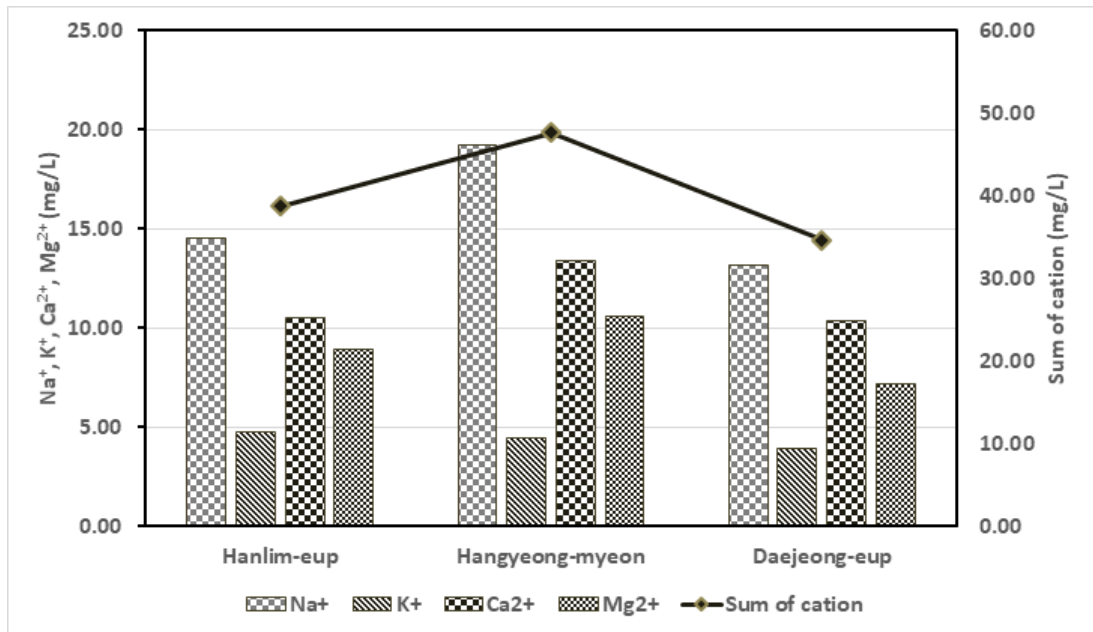


Fig. 11. Comparison of analytical items as an average concentration for groundwaters wells sampled with study area.



(a) Anions



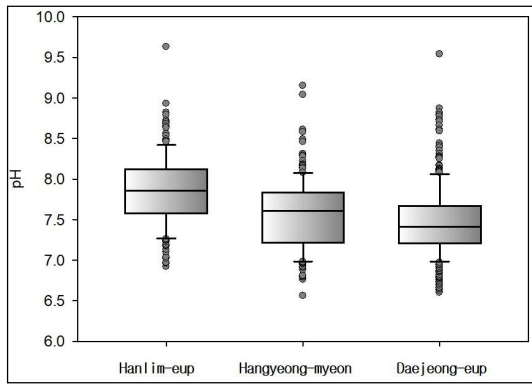
(b) Cations

Fig. 12. Comparison of major (a) anions and (b) cations as an average concentration with study area.

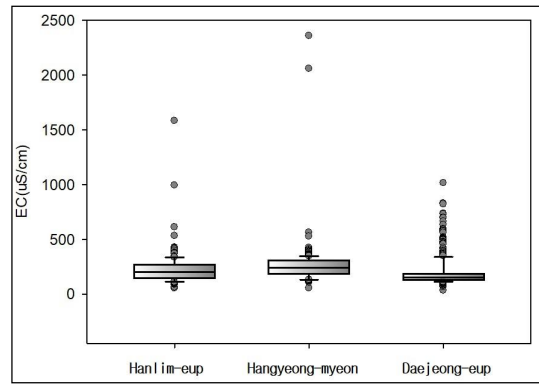
2) 박스플롯(skeletal box-and-whisker plot)에 의한 수질 오염도 평가

본 연구에서 분석된 지하수질 항목의 분포 양상을 살펴 보기 위해 항목별 박스플롯을 Fig. 13에 나타내었다. 박스플롯에서 최대값이 매우 큰 항목은 해수침입 등 외부 오염물질의 영향을 받은 경우이며, 특히, 해수침입의 영향을 받은 경우 해수에 존재하는 풍부한 용존물질이 지하수와 혼합되어 이온물질의 농도가 전반적으로 높아지게 된다.²⁹⁾ EC, Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 항목에서 한경면 지역의 지하수 관정 2개소가 높은 값을 보이고 있어 해수의 영향을 받는 관정으로 판단된다.

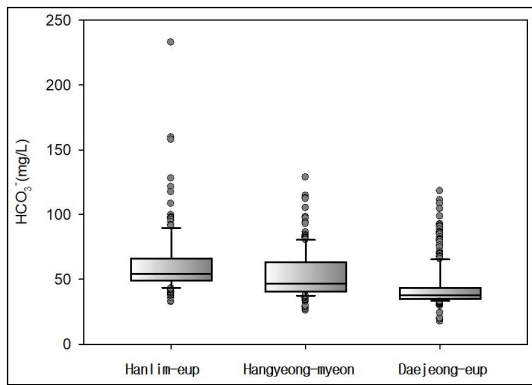
전반적으로 해수 또는 지표 오염원의 영향을 지시한다고 볼 수 있는 Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 항목들은 한경면 지역이 높게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있으며, 대정읍 지역에서는 높은 이상치 값의 지하수가 한림읍, 한경면 지역보다 많이 나타나고 있는데 이는 일부 높은 농도를 보이는 지하수 관정이 전체 평균을 높이고 있는 것을 알 수 있다.



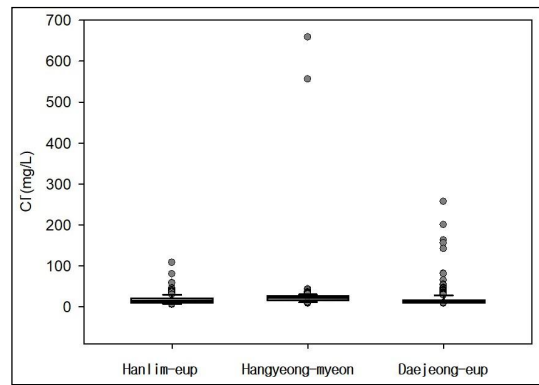
(a) pH



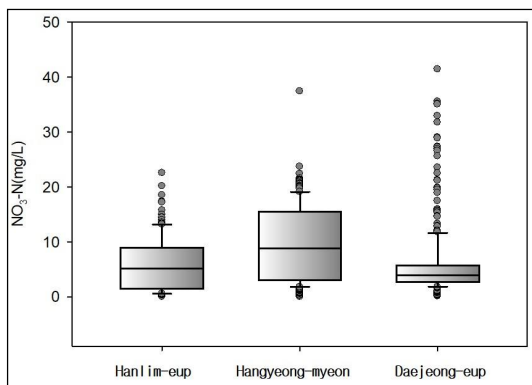
(b) EC



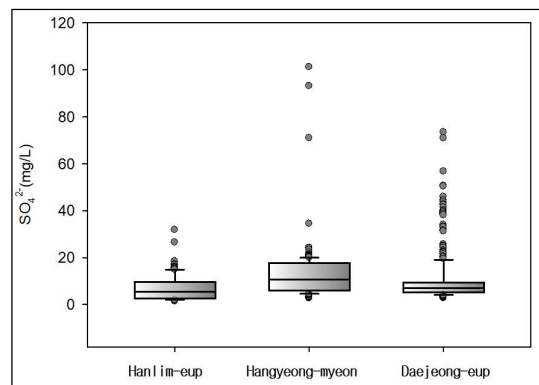
(c) HCO_3^-



(d) Cl^-



(e) $\text{NO}_3\text{-N}$



(f) SO_4^{2-}

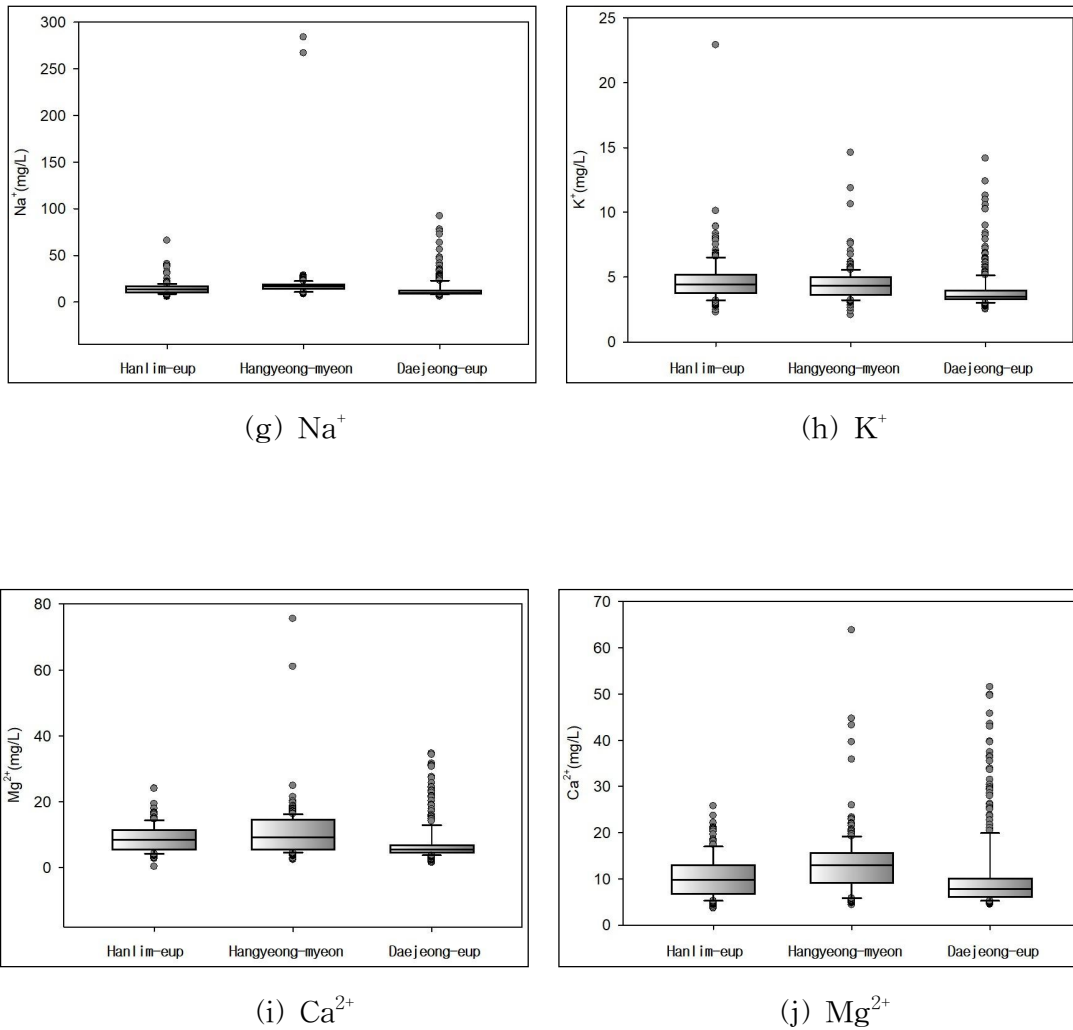


Fig. 13. Box-and-whisker plot results of analytical items ((a): pH, (b): EC, (c): HCO_3^- , (d): Cl^- , (e): $\text{NO}_3\text{-N}$, (f): SO_4^{2-} , (g): Na^+ , (h): K^+ , and (i): Ca^{2+} , (j): Mg^{2+}) with study area.

3) 수질항목 사이의 상관성

본 연구에서 측정된 항목 외에 지하수질에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 지하수 관정의 해발고도를 포함하여 각 항목의 다른 항목과의 상관성을 검토하기 위하여 SPSS사의 시그마 플롯(Sigma Plot) 프로그램을 이용하여 피어슨 상관계수를 구하였으며, 상관계수가 의미가 없는 항목들은 제외하여 유의수준(p) 0.05이하인 값만 정리하여 Table 11에 나타내었다.

해발고도와 Cl^- , $\text{NO}_3\text{-N}$, SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 해수 또는 인위적인 오염의 영향을 받는 항목 간의 상관계수를 살펴보면, 한림읍이 음의 보통의 상관관계를 보이고 있으며 한경면, 대정읍은 약한 음의 상관관계를 보이고 있는데 이는 한림읍은 해발고도가 낮아질수록 인위적인 오염의 영향이 나타나고 있으며, 한경면과 대정읍은 해발고도가 비교적 낮은 지형으로 해발고도와 상관없이 인위적인 오염의 영향이 나타나고 있는 것으로 판단된다.

EC는 지하수 내 이온의 용해도에 의해 영향을 받기 때문에 거의 모든 음·양이온과 높은 상관관계를 보이고 있으며 한경면, 대정읍은 매우 높은 상관관계를 보이고 있으나 한림읍의 상관관계는 상대적으로 낮은 값을 보이고 있는데 이는 한림읍과 한경면, 대정읍은 오염원의 종류나 오염 기여도가 다를 수 있다고 추측할 수 있다.

대체로 농업지역에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 높은 경우 pH가 낮은 경향을 보이는데, 이는 농업활동에서 배출된 축산분뇨와 비료성분에서 침출되는 NH_4^+ 의 질산화(nitrification)의 영향인 것으로 판단된다.⁸⁾ 이러한 NH_4^+ 이 NO_3^- 으로 변화하는 질산화 작용의 화학반응은 다음과 식 (3)과 같다.



본 연구에서 pH와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 상관계수를 보면 한림읍 -0.575, 한경면 -0.628, 대정읍 -0.466의 보통의 음의 상관관계를 보이고 있는데 위와 같은 질산화작용에 의해 지하수 내 검출되는 pH와 $\text{NO}_3\text{-N}$ 항목간 음의 상관관계를 보이는 것으로 판단된다.

$\text{NO}_3\text{-N}$ 는 모든 연구지역에서 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 보통의 상관관계 또는 높은 상관관계를 보이고 있는데 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비와의 상관관계는 한림읍 0.358, 한경면 -0.464, 대정읍 -0.369로 한림읍은 양의 약한 상관관계를, 한경면과 대정읍은 음의 보통의 상관관계 또는 약한 상관관계를 보이고 있는데, 이는 지하수의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 높아지면 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비는 한림읍은 높아지고, 한경면과 대정읍은 낮아지고 있다는 것을 의미하여 질소 오염원의 형태가 다를 수 있음을 지시하고 있다고 볼 수 있다.

Table 11. Correlation between analytical items in the study area. ((a) Hanlim-eup, (b) Hangyeong-myeon, and (c) Daejeong-eup)

(a) Hanlim-eup

r^*	Altitude	EC	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$
Altitude	1.000	-0.381	0.258	-0.185	-0.448	-0.413	-0.459	-0.466		-0.560	-0.363		0.229
EC		1.000	-0.479	0.422	0.768	0.377	0.599	0.639	0.246	0.533	0.502		
pH			1.000	-0.205	-0.533	-0.575	-0.632	-0.423	-0.283	-0.620	-0.638	-0.220	
HCO ₃ ⁻				1.000	0.181			0.365	0.374	0.396	0.229		-0.219
Cl ⁻					1.000	0.444	0.768	0.866	0.295	0.671	0.554		0.000
NO ₃ -N						1.000	0.838	0.272	0.373	0.739	0.881	0.358	0.237
SO ₄ ²⁻							1.000	0.676	0.534	0.861	0.828	0.256	
Na ⁺								1.000	0.400	0.670	0.415		-0.192
K ⁺									1.000	0.512	0.542	0.272	
Ca ²⁺										1.000	0.800	0.226	
Mg ²⁺											1.000	0.328	0.159
$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$												1.000	0.198
$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$													1.000

* Pearson correlation coefficient, $p < 0.05$

(b) Hangyeong-myeon

r^*	Altitude	EC	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻	δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻
Altitude	1.000	-0.301	0.160	-0.518	-0.194	-0.167	-0.250	-0.227	-0.329	-0.477	-0.244	0.394	-0.382
EC		1.000	-0.337	0.039	0.955	0.350	0.909	0.935	0.769	0.817	0.921	-0.250	0.273
pH			1.000	0.302	-0.185	-0.628	-0.476		-0.269	-0.470	-0.500	0.223	-0.264
HCO ₃ ⁻				1.000		-0.446	-0.094	0.156		0.162	-0.160		
Cl ⁻					1.000		0.803	0.990	0.691	0.660	0.817		0.185
NO ₃ -N						1.000	0.561		0.361	0.574	0.617	-0.464	0.291
SO ₄ ²⁻							1.000	0.759	0.708	0.848	0.952	-0.312	0.326
Na ⁺								1.000	0.679	0.624	0.762		0.181
K ⁺									1.000	0.714	0.696	-0.215	0.268
Ca ²⁺										1.000	0.816		-0.367
Mg ²⁺											1.000	-0.345	0.305
δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻												1.000	
δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻													1.000

* Pearson correlation coefficient

※ p<0.05

(c) Daejeong-eup

r^*	Altitude	EC	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻	δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻
Altitude	1.000	-0.293	0.194	-0.328	-0.222	-0.162	-0.239	-0.297	-0.307	-0.266	-0.219		
EC		1.000	-0.235	0.555	0.847	0.748	0.891	0.838	0.641	0.945	0.937	-0.267	0.178
pH			1.000	0.358		-0.466	-0.357			-0.282	-0.361	0.185	
HCO ₃ ⁻				1.000	0.465	0.190	0.372	0.690	0.488	0.491	0.407		0.186
Cl ⁻					1.000	0.330	0.569	0.907	0.675	0.694	0.694	-0.116	0.204
NO ₃ -N						1.000	0.919	0.330	0.261	0.849	0.881	-0.369	
SO ₄ ²⁻							1.000	0.574	0.451	0.935	0.941	-0.353	0.122
Na ⁺								1.000	0.673	0.654	0.634	-0.144	0.233
K ⁺									1.000	0.531	0.478		0.139
Ca ²⁺										1.000	0.950	-0.305	0.139
Mg ²⁺											1.000	-0.304	0.120
δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻												1.000	0.162
δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻													1.000

* Pearson correlation coefficient

※ p<0.05

4) 강수량에 따른 수질 변동성

제주 지하수는 강수에 의해 지표 오염물질이 빠르게 지하수로 유입되기도 하고 가뭄으로 인한 지하수위의 하강으로 해수 침투의 피해를 보는 등 강수와 지하수 오염과 밀접한 관계를 갖는다.

제주도의 지하수 함양은 연간 강수량의 약 65%를 차지하는 6월에서 9월 우기에 67%의 함양이 발생하며⁴⁸⁾ 이러한 시기적인 함양량의 차이는 지하수 수질에 미치는 영향의 차이를 가져오고 함양되는 물의 이동 속도의 차이는 계절적인 변동성을 가질 수 있다.⁶⁾

연구가 이루어진 2019년부터 2021년까지의 제주기상청 고산기상대의 자료에 의하면 동절기에는 강수량이 적고 하절기에는 많은 건기와 우기의 구분이 뚜렷한 제주도의 전형적인 강수량 분포를 보여주고 있음을 살펴보았다.

건기와 우기의 수질 변화를 살펴보기 위해 상반기, 하반기 2회 조사하였으며, 한림읍은 하반기에 일부 지하수에 대해 조사가 이루어져 71개소를 비교하였으며, 한경면, 대정읍은 상반기, 하반기 같은 지하수에 대하여 조사가 이루어져 각각 210개소, 357개소 결과를 이용하였다. 조사된 항목들의 변동폭 비교시 각 인자들의 농도 수준이 달라 이들에 의한 영향을 제거하기 위해 표준편차와 평균의 비로 정의된 변동 계수(CV, coefficient of variation)을⁶⁾ 이용하여 항목별로 변동성을 평가한 결과를 Table 12에 나타내었다. 이 계수를 이용하면 항목간 비교와 함께 강수의 영향에 의해 농도가 높아지는 관정과 낮아지는 관정에 상관없이 수질의 변화 크기만을 비교하는 효과가 있다.

EC는 한림읍 11.2%, 한경면 7.8%, 대정읍 7.6%로 한림읍>한경면>대정읍 순으로 변동성이 크게 나타났으며, pH는 한림읍 1.5%, 한경면 3.3%, 대정읍 1.5%로 변화가 없어 pH는 강수의 영향이 거의 없음을 알 수 있었다. 주요 음이온의 경우 NO₃-N가 한림읍 17.9%, 한경면 21.0%, 대정읍 15.4%로 가장 크게 변동하는 것으로 나타났으며, SO₄²⁻은 한림읍 19.5%, 한경면 13.2%, 대정읍 11.2%로 높은 변동성을 나타내고 있으며, 양이온은 Ca²⁺, Mg²⁺가 각각 한림읍 13.7%, 13.3%, 한경면 11.5%, 12.2%, 대정읍 8.8%, 8.8%로 높은 변동성을 보이고 있었다.

항목별 변동계수를 종합하면, NO₃-N는 한경면>한림읍>대정읍 순으로 높게 나타나 질소 오염도에 따라 강수의 영향이 큰 것으로 나타났으며, 그 외의 항목은

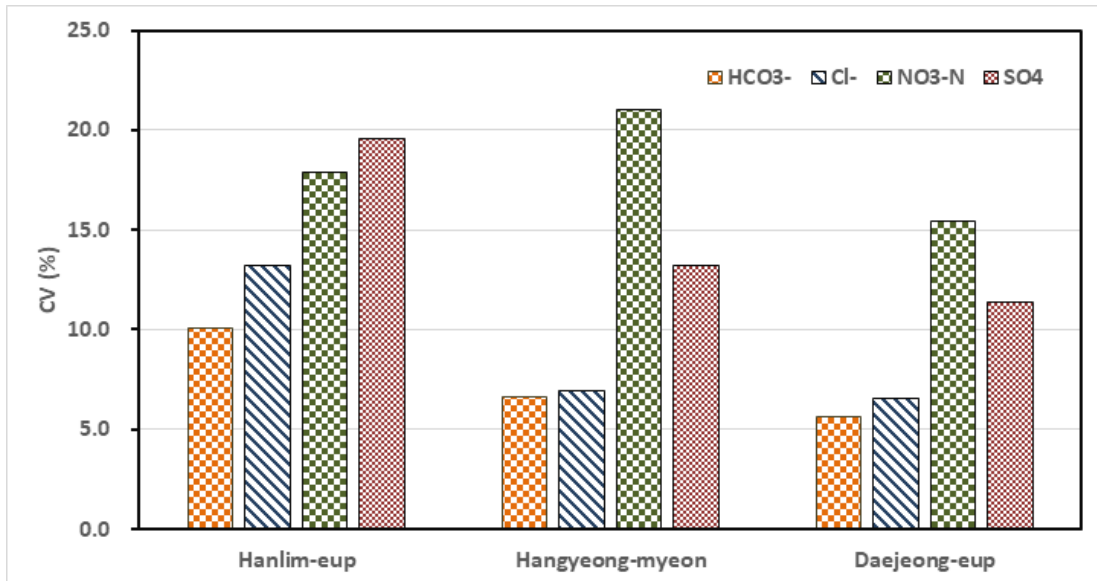
한림읍>한경면>대정읍 순으로 높은 변동성을 보여 한림읍이 강우에 의한 수질 변화가 가장 크게 나타나고 있는 것으로 판단된다.

주요 음·양이온의 지역별 변동계수를 Fig. 14에 나타내었다. 항목별로 보면 $\text{NO}_3\text{-N} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 순으로 변동성을 보이고 있으며 음이온이 양이온에 비해 강우의 영향을 더 받고 있음을 알 수 있고, 인위적인 오염을 지시하는 인자인 $\text{NO}_3\text{-N}$, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등은 강우에 큰 변화량을 보이고 있으며 물-암석 반응과 같은 자연적인 광물화과정(natural mineralization) 또는 지하수 수질의 진화과정에서 변화하는 HCO_3^- , K^+ 과 같은 인자는 강우에 의한 변화량이 적게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

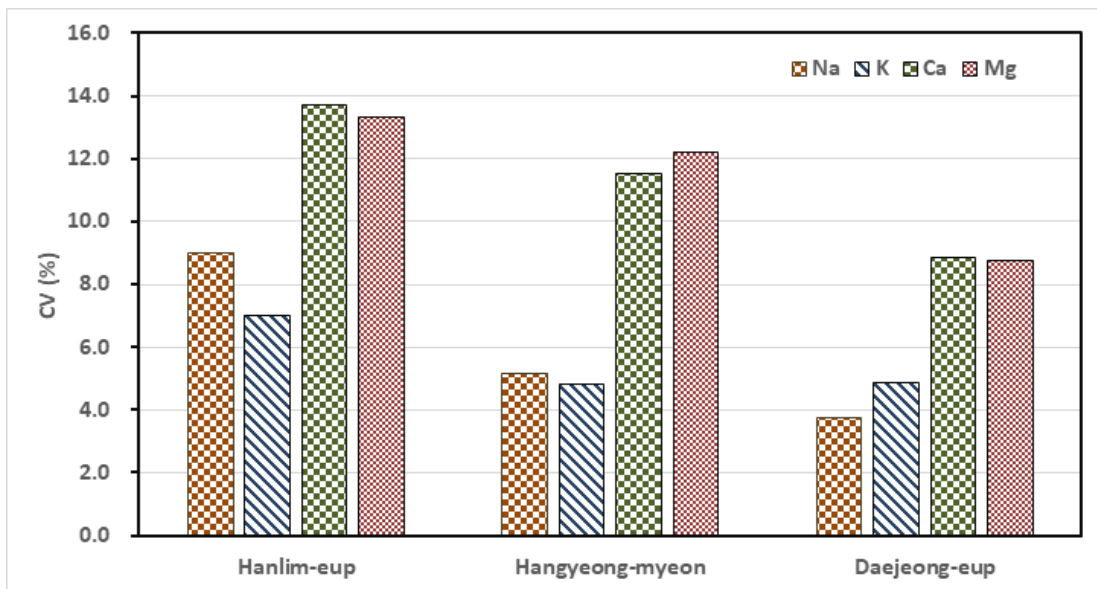
Table 12. Statistical results on the coefficient of variation of groundwater quality in dry and rainy season in the study area

Classification		EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH (-)	- mg/L -							
				HCO_3^-	Cl^-	$\text{NO}_3\text{-N}$	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Hanlim-eup (n=71)	Dry season aver.	272.3	7.6	60.4	24.3	9.2	10.3	17.1	5.3	13.2	11.7
	Rainy season aver.	269.9	7.6	58.7	20.5	10.9	12.1	15.1	5.0	13.6	11.8
	std dev. aver.	30.5	0.1	5.9	3.7	1.7	2.1	1.7	0.4	1.8	1.5
	CV*	11.2	1.5	10.1	13.2	17.9	19.5	9.0	7.0	13.7	13.3
Hangyeong -myeon (n=167)	Dry season aver.	265.0	7.6	53.8	27.0	9.6	12.8	19.3	4.5	13.4	10.5
	Rainy season aver.	262.6	7.2	51.0	21.9	10.2	13.8	16.4	4.5	13.6	10.3
	std dev. aver.	27.8	0.2	3.5	4.1	1.8	2.0	1.9	0.3	1.5	1.4
	CV*	7.8	3.3	6.6	6.9	21.0	13.2	5.2	4.8	11.5	12.2
Daejeong-eup (n=357)	Dry season aver.	193.3	7.5	43.5	18.1	5.7	10.0	13.2	3.9	10.4	7.1
	Rainy season aver.	213.3	7.4	46.7	19.4	6.6	11.6	13.6	4.1	11.5	7.8
	std dev. aver.	18.7	0.1	2.6	1.7	1.1	1.6	0.7	0.2	1.3	0.8
	CV*	7.6	1.5	5.7	6.5	15.4	11.4	3.8	4.9	8.8	8.8

* Coefficient of variation [= (standard deviation/mean) x 100]



(a) Anions



(b) Cations

Fig. 14. Results of coefficient of variation (CV) for major (a) anions and (b) cations in the study area (Hanlim-eup, Hangyeong-myeon, and Daejeong-eup).

2. NO₃-N 수질 특성 및 오염원 평가

제주도에서 대수층을 통하여 지하수로 유입되는 대표적인 오염물질은 NO₃-N로, 그동안 표고가 높은 지역에서 투수성 지층구조가 발달하는 경우 상위지하수 관정 내 유입으로 강수량의 계절적 변동에 따른 영향으로 NO₃-N 농도 변화가 심하게 나타난다.⁴⁾ 농업환경도 화산회토 토양 특성으로 2~3모작 작부체계, 양분 요구량이 특히 높은 특용작물의 재배 등 단위면적당 비료사용량이 타 지역에 비해 훨씬 높게 나타나고 있다.⁴⁹⁾ 본 연구지역은 제주도의 대표적인 농업활동 지역으로 농업위주의 1차산업 비중이 약 11.6%로 전국평균인 6%에 비해 높고, 대수층의 오염 취약성이 높은 지역 실정이다. 또한, 강수량이 가장 적은 지역이지만 농업형태는 다른 작물재배 면적에 비해 용수 수요량이 상대적으로 높은 시설재배작물 재배 면적이 급격하게 증가하는 것으로 나타나⁵⁰⁾ 향후에도 본 연구지역은 지하수의 수질, NO₃-N의 오염과 관련하여 관심이 집중되는 지역이 될 것이다.

1) NO₃-N 농도수준에 따른 관정수의 분포 및 NO₃-N의 분위수그래프

지하수 중 NO₃-N 농도는 제주도, 미국과 EU 등에서 장기간 관측한 지하수의 중앙값 2.5~3.1 mg/L,^{3,51,52)} 지하수 환경기준인 10 mg/L, 농업용수 수질기준인 20 mg/L를 참고로 하여, 3 mg/L 이하, 3~10 mg/L, 10~20 mg/L, 20 mg/L 이상으로 구분하여 본 연구지역에서 개발된 관정수(%)를 정리하여 그 결과를 Table 13에 나타내었다. 한림읍의 경우 각각 62공(37.1%), 70공(41.9%), 33공(19.8%), 2공(1.2%)이며, 한경면의 경우 각각 52공(24.8%), 65공(31.0%), 77공(36.7%), 16공(7.6%), 대정읍의 경우 113공(31.7%), 203공(56.9%), 24공(6.7%), 17공(4.8%)의 관정수를 보이고 있다.

지하수 환경기준 10 mg/L 이상을 보이는 관정 분포를 보면 한림읍은 35공(21.0%), 평균농도 13.6 mg/L, 한경면은 93공(44.3%), 평균농도 16.3 mg/L, 대정읍은 41공(11.5%), 20.4 mg/L로, 지하수 환경기준 초과율은 한경면>한림읍>대정읍 순으로 나타났으나 환경기준을 초과한 관정의 NO₃-N 평균농도는 대정읍>한경면>한림읍 순으로 나타났다. 한경면은 환경기준 초과율이 높게 나타나 전체적

으로 높은 오염도를 보이고 있으며, 대정읍은 초과율은 낮은 반면 일부 초과된 관정의 오염도가 높은 특성을 보이고 있다.

NO₃-N의 농도분포 특성을 살펴보기 위하여 지역별로 지하수 관정의 NO₃-N 농도를 낮은 농도부터 높은 농도 순으로 일정한 간격으로 배치한 NO₃-N의 분위수그래프(quantile plot)를 Fig. 15에 나타내었다. 분위수그래프는 데이터의 위치, 퍼짐정도, 그리고 형태의 시각화 방법으로 중앙값(median), 사분위수(1, 3 quartile)와 같이 데이터 정보를 읽는데 사용될 수 있으며 데이터의 형태 해석에 도움이 된다.⁵³⁾ 대정읍의 경우 85% 분위수에서 한림읍은 95% 분위수에서 농도가 급격히 높아지고 한경면은 전체관정의 오염도가 한림읍 및 대정읍보다 높은 특성을 알 수 있다.

이러한 결과는 1980~2014년 기간 중 산림 면적 감소는 가장 크게 나타나고 밭, 시설재배지, 초지, 시가지 등은 면적이 크게 증가한 것으로 나타났고,⁵⁴⁾ 이 중 2014년 한경지역과 대정지역의 농경지 면적은 각각 전체면적의 66.0%와 60.9%로 높게 나타나며, 토지이용 특성별 관정 분포 현황은 농경지에 가장 많이 분포하고 있으며, 토지이용 특성별 NO₃-N 평균농도는 관정분포 현황과 유사하게 농경지(31.3 mg/L), 시가지(23.3 mg/L), 초지(13.1 mg/L), 산림(12.5 mg/L), 나지(8.8 mg/L), 습지(7.6 mg/L), 수역(2.6 mg/L) 순으로 분석되었다는 결과⁵⁾와 비교하면 한경지역과 일부 대정지역은 농경지 면적 증가와 특용작물 등의 재배 등 토지이용에 따른 결과로 질소 오염의 특성을 해석할 수 있다.

Table 13. Number of groundwater wells with NO₃-N concentration level in the study area

Study area	Number of groundwater wells (% ¹)			
	NO ₃ -N (mg/L)			
	< 3.0	3~10	10~20	>= 20
Total	227(30.9)	338(46.0)	134(18.3)	35(4.8)
Hanlim-eup	62(37.1)	70(41.9)	33(19.8)	2(1.2)
Hangyeong-eup	52(24.8)	65(31.0)	77(36.7)	16(7.6)
Daejeong-eup	113(31.7)	203(56.9)	24(6.7)	17(4.8)

¹ percentage ratio to total groundwater wells.

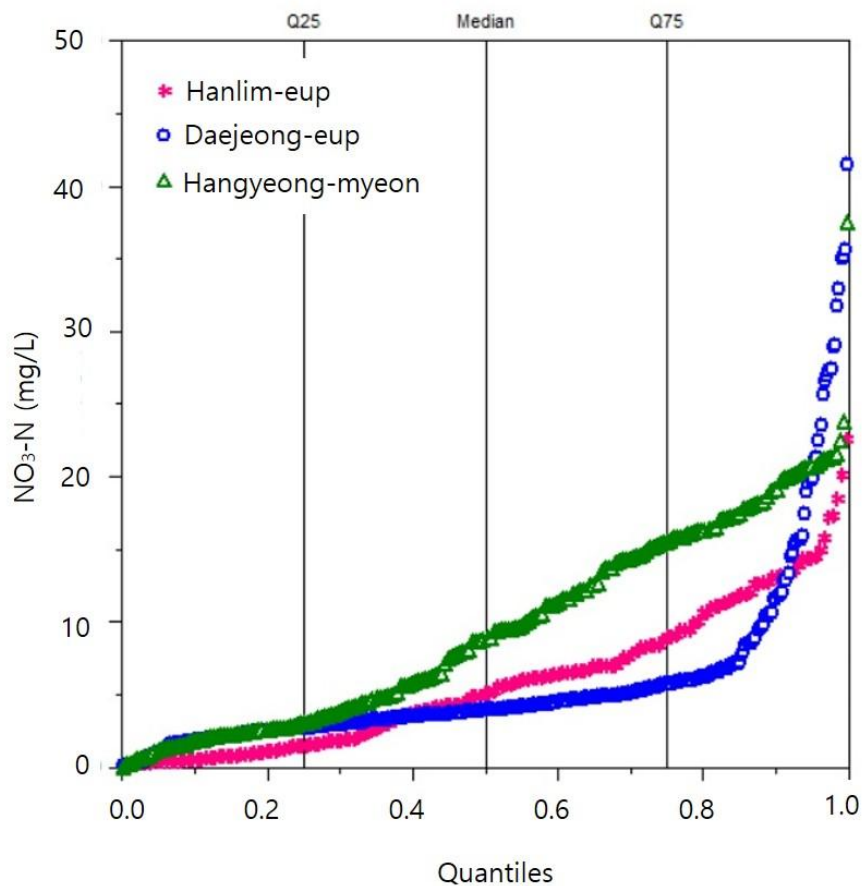


Fig. 15. Quantile plot of NO₃-N with study area.

2) 지하수 관정의 고도별에 따른 NO₃-N의 농도 분포

제주지역은 한라산(표고 1,950 m)을 중심으로 해안지역까지 경사면을 이루고 있으며, 고도에 따라 지표 오염물질이 지하수에 미치는 영향이 다르므로 수질특성 또한 다르게 나타난다.⁵⁵⁾

NO₃-N의 오염 원인은 지하수 가까운 곳에서 오염물질이 직접 유입된 것이라고 볼 수 있다. 일반적으로 오염원에서 1 km이상 이동하지 않으며, 대부분 100 m이상 넘지 않는 것으로 보고된 바 있어 오염 원인은 주변 농지에서의 농경활동 등의 영향이나 생활하수에 기인 한다고 볼 수 있으며,⁷⁾ 이의 농도는 지하수 관정의 고도에 따라 차이를 보인다고 보고하고 있다.^{56~58)}

고도별에 따른 NO₃-N의 농도 분포를 파악하기 위해 해발고도 50 m 미만, 50~100 m 미만, 100~150 m 미만, 150~200 m 미만, 200 m 이상 등으로 구분하여 각 고도별 NO₃-N 농도를 통계 분석하여 Table 14에 정리하였으며, 고도별로 NO₃-N의 평균 농도를 비교한 것을 Fig. 16에 나타내었다.

상기 고도별에 따라 한림읍은 각각 55공(32.9%), 35공(21.0%), 29공(17.4%), 18공(10.8%), 30공(18.0%)이 분포하고 있었으며, 고도별 NO₃-N 농도는 각각 0.0~20.2(평균 7.8) mg/L, 0.3~14.4(평균 6.5) mg/L, 0.6~17.3(평균 7.0) mg/L, 0.4~22.6(평균 4.2) mg/L, 0.3~7.1(평균 1.6) mg/L으로 평균농도는 고도가 높아질수록 감소하였으며, 고도별 지하수 환경기준(10 mg/L) 초과관정수는 각각 18공(32.7%), 7공(20.0%), 7공(24.1%), 3공(16.7%), 0공으로 나타났다.

한경면은 각각 87공(41.4%), 71공(33.8%), 36공(17.1%), 16공(7.6%), 0공으로 200 m 이상에서는 분포하고 있지 않았으며, 고도별 NO₃-N 농도는 각각 0.2~37.4(평균 10.8) mg/L, 0.0~23.7(평균 9.6) mg/L, 1.2~21.2(평균 8.8) mg/L, 1.3~9.5(평균 4.2) mg/L으로 평균농도는 고도가 높아질수록 감소하였으며, 고도별 지하수 환경기준(10 mg/L) 초과관정은 각각 47공(54.0%), 31공(43.7%), 15공(41.71%), 150 m이상은 없는 것으로 나타났다.

대정읍은 각각 283공(79.3%), 69공(19.3%), 5공(1.4%), 150 m이상은 분포하고 있지 않았으며, 고도별 NO₃-N 농도는 각각 0.1~41.5(평균 6.2) mg/L, 0.7~35.1(평균 4.0) mg/L, 1.8~4.6(평균 2.5) mg/L으로 다른 지역과 마찬가지로 고도가 높아질수록 감소하였으며, 고도별 지하수 환경기준(10 mg/L) 초과 관정수는 각

각 38공(13.4%), 3공(4.3%), 0공으로 100 m이상은 없는 것으로 나타났다.

고도가 높아질수록 $\text{NO}_3\text{-N}$ 평균농도가 감소한다는 결과는 지하수 관정을 표고 50 m 이하, 50~100 m 그리고 100 m 이상의 지역 3가지로 구분하여 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 평균농도는 각각 32.15 mg/L, 21.15 mg/L, 9.79 mg/L를 보였다는 Kang²⁹⁾ 및 Lee⁴⁶⁾의 결과, 농업용수용 지하수 관정(서귀포시 493건, 제주시 362건)에 대해 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도를 분석한 결과 관정이 위치한 표고가 높아질수록 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 낮아지는 경향이 나타난다는 Lee⁵⁸⁾의 결과 및 지하수 관정을 해발고도 25 m 미만, 25~50 m 미만, 50~75 m 미만, 75~100 m 미만, 100~150 m 미만, 150~200 m 미만, 200~300 m 미만 및 300 m 이상으로 구분하여 각 고도별 평균농도는 각각 27.7 mg/L, 27.7 mg/L, 22.6 mg/L, 20.8 mg/L, 20.7 mg/L, 10.2mg/L, 9.9 mg/L, 9.2 mg/L으로 고도가 높아질수록 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 낮아진다고 보고한 Song 등⁵⁾의 결과와 일치하고 있다.

본 연구결과는 관정별 $\text{NO}_3\text{-N}$ 최대농도의 해발고도 대표 구간별 빈도 분석결과 $\text{NO}_3\text{-N}$ 평균농도는 표고 50 m 간격으로 구분하여 최소 0 m에서 최대 800 m 구간을 대상으로 군집별 고도별로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 오염경향을 박스플롯을 통해 파악한 결과, 해안가에 가깝거나 저지대의 관정일수록 오염에 취약한 것으로 평가되며, 제주지역에서 고도별 질소 오염의 영향이 토지이용과 밀접한 상관관계가 있음을 보여주고 있으며 특히, 농업 지역(인위)과 산간 지역(자연)의 경계 부근에서 높은 오염이 관측됨을 보여⁵⁹⁾ 제주지역 지하수의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 오염 분포는 고도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.³⁾ 또한 본 연구결과로부터 한림읍은 200 m 이하 지역에서 환경기준을 초과한 관정이 나타나고 있으며, 150 m 이하에서 오염이 진행되고 있음을 알 수 있으며 50~100 m 이하의 구간보다 100~150 m의 구간의 평균농도와 초과율이 높게 나오고 있어 150 m이하 표고에서부터 오염원 등의 관리가 필요할 것으로 보이며, 한경면은 150 m 이하 지역에서 지하수 환경기준에 가까울 정도로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 오염이 진행되고 있음을 알 수 있으며, 대정읍은 100 m이하 지역에서 환경기준 초과관정이 나타나고 있으며 50 m이하 지역에서 오염된 관정이 집중되어 나타나고 있음을 확인할 수 있다.(Table 14)

Table 14. Concentrations of NO₃-N with altitude in the study area ((a) Hanlim-eup, (b) Hangyeong-myeon, and (c) Daejeong-eup)

(a) Hanlim-eup

Altitude (m)	Number of Groundwater wells (%) ¹	NO ₃ -N concentration (mg/L)			
		Average	Number of wells ² (%) ¹	Minimum	Maximum
< 50 m	55(32.9)	7.8	18(32.7)	0.0	20.2
50~100 m	35(21.0)	6.5	7(20.0)	0.3	14.4
100~150 m	29(17.4)	7.0	7(24.1)	0.6	17.3
150~200 m	18(10.8)	4.2	3(16.7)	0.4	22.6
>= 200 m	30(18.0)	1.6	0(0.0)	0.3	7.1

¹percentage ratio to total number of groundwater wells; ²Number of groundwater wells which exceeded the environmental standard of groundwater (10 mg/L for NO₃-N).

(b) Hangyeong-myeon

Altitude (m)	Number of Groundwater wells (%) ¹	NO ₃ -N concentration (mg/L)			
		Average	Number of wells ² (%) ¹	Minimum	Maximum
< 50	87(41.4)	10.8	47 (54.0)	0.2	37.4
50~100	71(33.8)	9.6	31 (43.7)	0.0	23.7
100~150	36(17.1)	8.8	15 (41.7)	1.2	21.2
150~200	16(7.6)	4.2	0 (0.0)	1.3	9.5
>= 200	-	-	-	-	-

¹percentage ratio to total number of groundwater wells; ²Number of groundwater wells which exceeded the environmental standard of groundwater (10 mg/L for NO₃-N).

(c) Daejeong-eup

Altitude (m)	Number of Groundwater wells (%) ¹	NO ₃ -N concentration (mg/L)			
		Average	Number of wells ² (%) ¹	Minimum	Maximum
< 50 m	283(79.3)	6.2	38(13.4)	0.1	41.5
50~100 m	69(19.3)	4.0	3(4.3)	0.7	35.1
100~150 m	5(1.4)	2.5	0(0.0)	1.8	4.6
150~200 m	-	-	-	-	-
>= 200 m	-	-	-	-	-

¹percentage ratio to total number of groundwater wells; ²Number of groundwater wells which exceeded the environmental standard of groundwater (10 mg/L for NO₃-N).

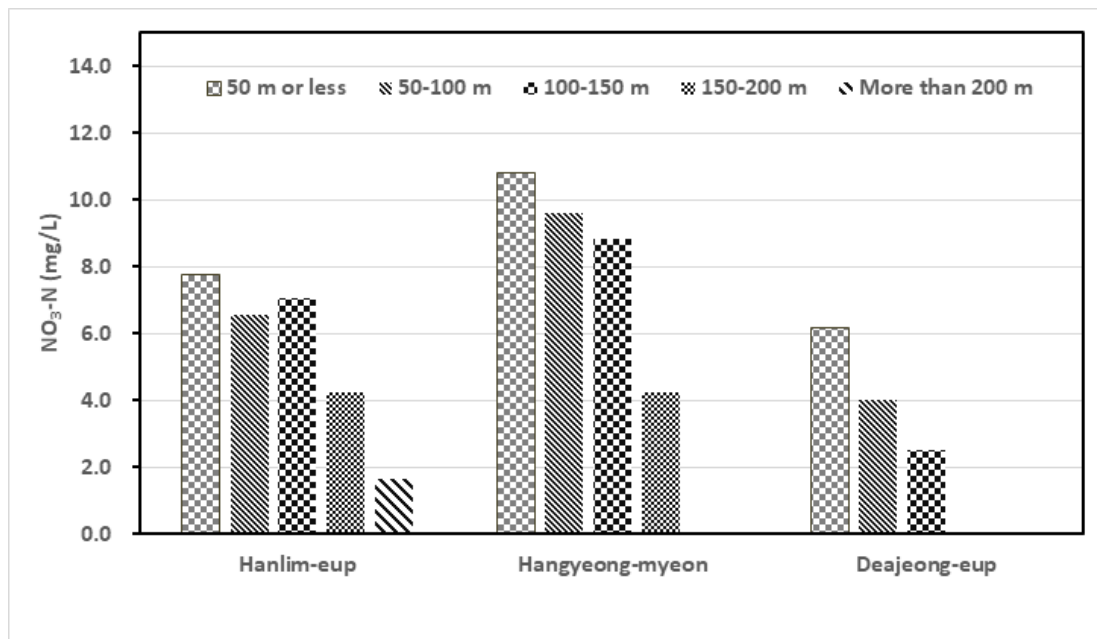


Fig. 16. Comparison of average concentration of NO₃-N with altitude in the study area.

3) 지하수 관정의 용도별에 따른 NO₃-N의 농도 분포

Kim et al.³⁾은 지하수 관정의 세부 용도를 크게 세 가지로(G1=농업, G2=도심, G3=기타)로 분류하여 지하수 용도별 질소 농도의 차이를 비교하기 위해 Mann Whitney U Test를 적용한 결과, 농업과 도심 용도에 따라 질소 오염의 차이가 있음(p=0.00)을 지시하였으며, 군집 간 비교시 농업에서 높은 수준의 오염이 관측되고 있었으며(평균치 5.14 mg/L, 중앙치 3.15 mg/L), 먹는물 수질기준 초과율도 농업 용도 (14.42%)로 도심 용도 (3.20%)에 비하여 크게 높은 것으로 나타났다. 이는 제주도 지하수의 NO₃-N 오염이 주로 축산 및 농업 활동에 기인함을 지시하고 있다.

본 연구에서는 연구지역의 지하수 관정을 최초 개발시 분류한 생활용, 농업용, 공업용 등 3가지로 분류하여 용도별에 따른 NO₃-N 농도를 통계 처리하여 Table 15에 나타내었으며, 용도별로 평균농도로 비교한 것을 Fig. 17에 도시하였다. 전체적으로는 생활용이 94공(12.8%), 농업용 621공(84.6%), 공업용 19공(2.6%)로 농업용이 대부분을 차지하고 있으며, 지역별로는 한림읍은 생활용 48공(28.7%), 농업용 107공(64.1%), 공업용 12공(7.2%), 한경면은 생활용 18공(8.6%), 농업용 191공(91.0%), 공업용 1공(0.5%), 대정읍은 생활용 28공(7.8%), 농업용 323공(90.5%), 공업용 6공(1.7%)으로 대부분 농업용 관정이며, 한경면과 대정읍의 지하수 관정은 90% 이상이 농업용 관정으로 사용되고 있음을 알 수 있었다.

NO₃-N의 농도는 전체적으로 생활용 0.0~20.2(평균 4.4) mg/L, 농업용 0.0~41.5(평균 7.2), 공업용 0.1~22.6(평균 7.2) mg/L로 조사되었으며, 지하수 환경기준을 초과한 비율은 생활용 10공(10.6%), 농업용 151공(24.3%), 공업용 8공(42.1%)로 나타나 농업용이 대다수를 차지하고 있으나 비율로 보면 공업용이 높게 나타나고 있다.

NO₃-N의 농도를 지역별로 살펴 보면, 한림읍은 생활용 0.0~20.2(평균 4.2) mg/L, 농업용 0.4~18.5(평균 6.3) mg/L, 공업용 0.3~22.6(평균 9.0) mg/L로 조사되었으며, 지하수 환경기준을 초과한 비율은 생활용 7공(14.6%), 농업용 20공(18.7%), 공업용 8공(66.7%)로 나타났다. 한경면은 생활용 1.3~16.1(평균 5.3) mg/L, 농업용 0.0~37.4(평균 10.0) mg/L, 공업용 6.0~6.0(평균 6.0) mg/L로 조사되었으며, 지하수 환경기준을 초과한 비율은 생활용 3공(16.7%), 농업용 90공

(47.1%), 공업용은 없는 것으로 나타났다. 대정읍은 생활용 2.1~9.9(평균 4.3) mg/L, 농업용 0.1~41.5(평균 5.9) mg/L, 공업용 0.1~7.7(평균 3.9) mg/L로 조사되었으며, 지하수 환경기준을 초과한 비율은 농업용 41공(12.7%), 생활용 및 공업용은 없는 것으로 나타났다.

한림읍에서는 공업용 지하수의 NO₃-N 농도가 높게 나타나 관리가 필요할 것으로 보이며 하지만 대다수를 차지하는 농업용 관정의 질소 오염은 농도와 빈도에 서 높은 특성을 확인할 수 있었다. 제주 서부지역은 농경지가 토지 이용의 대부분을 차지하며 향후에도 농업용수의 필요성이 증가할 것으로 보여 농업용 관정의 수질관리가 중요할 것으로 보인다.

Table 15. Concentrations of NO₃-N with use of groundwater in the study area

Study area	Use of groundwater	Number of groundwater wells (%) ¹	NO ₃ -N concentration (mg/L)			
			Average	Number of wells ² (%) ¹	Min.	Max.
Total	Domestic	94(12.8)	4.4	10(10.6)	0.0	20.2
	Agriculture	621(84.6)	7.2	151(24.3)	0.0	41.5
	Industry	19(2.6)	7.2	8(42.1)	0.1	22.6
Hanlim-eup	Domestic	48(28.7)	4.2	7(14.6)	0.0	20.2
	Agriculture	107(64.1)	6.3	20(18.7)	0.4	18.5
	Industry	12(7.2)	9.0	8(66.7)	0.3	22.6
Hangyeong-myeon	Domestic	18(8.6)	5.3	3(16.7)	1.3	16.1
	Agriculture	191(91.0)	10.0	90(47.1)	0.0	37.4
	Industry	1(0.5)	6.0	0(0.0)	6.0	6.0
Daejeong-eup	Domestic	28(7.8)	4.3	0(0.0)	2.1	9.9
	Agriculture	323(90.5)	5.9	41(12.7)	0.1	41.5
	Industry	6(1.7)	3.9	0(0.0)	0.1	7.7

¹percentage ratio to total number of groundwater wells; ²Number of groundwater wells which exceeded the environmental standard of groundwater (10 mg/L for NO₃-N)..

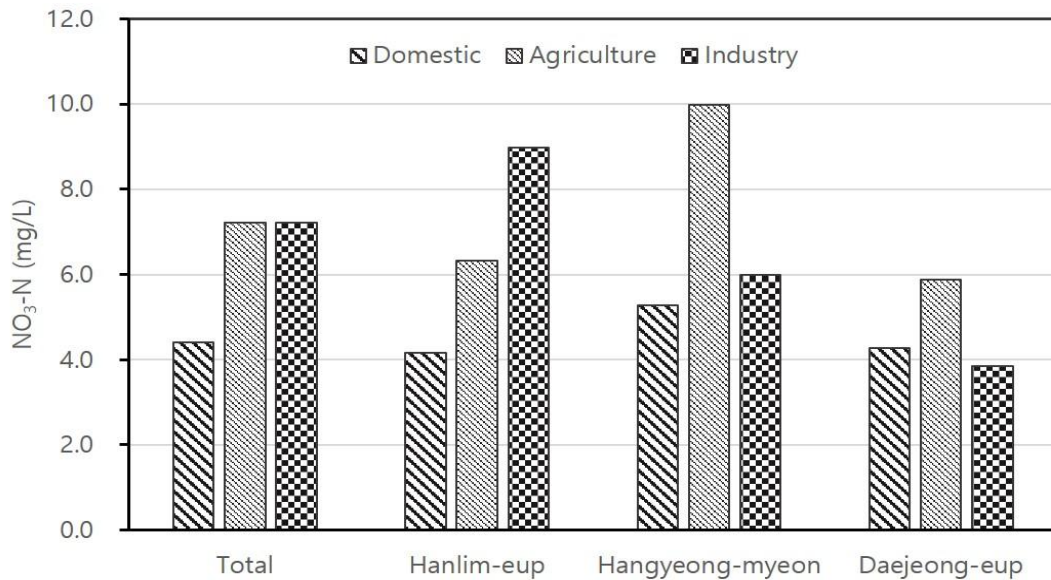


Fig. 17. Comparison of average concentration of NO₃-N with use of groundwater in the study area.

4) NO₃-N 농도에 따른 수질유형

지하수 중에 존재하는 주요 양이온은 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ 등이고, 주요 음이온은 HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻이므로 이들 주요 양이온 및 음이온의 농도를 당량으로 환산하고 이들 주요 양·음이온의 상대적인 당량 농도에 따라 수질유형은 Ca-Mg-HCO₃, Na-K-HCO₃, Na-K-Cl-SO₄, Ca-Mg-Cl-SO₄의 4가지로 분류할 수 있다.²³⁾ 그러나 본 연구에서는 NO₃-N의 평균농도가 비교적 높으며 지하수 환경기준을 초과하는 농도가 높은 관정들도 다소 있어 무시될 수 없는 양이며, 또한 농업활동에 의한 영향이 많을 경우 증가하는 양상을 보여주기 때문에 유사한 거동을 보이는 SO₄²⁻의 농도에 추가하여¹¹⁾ 유형분석을 수행하였다.

NO₃-N 농도에 따라 위의 4가지 유형으로 분류한 분석 결과를 정리하여 Table 16에 나타내었으며, 한림읍, 한경면, 대정읍 등 지역별로 분류한 파이퍼 다이어그램을 Fig. 18~20에는 도시하였다.

본 연구에서 전체 지하수의 유형은 Ca-Mg-HCO₃ 유형 377공(51.4%), Na-K-HCO₃ 유형 367공(36.4%), Na-K-Cl-SO₄ 유형 17공(2.3%), Ca-Mg-Cl-SO₄ 유형 73공(9.9%)의 유형으로 나타났다. 이를 지역별로 구분하여 보면 한림읍의 경우 Ca-Mg-HCO₃ 유형 119공(71.3%), Na-K-HCO₃ 유형 41공(24.6%), Na-K-Cl-SO₄ 유형 5공(3.0%), Ca-Mg-Cl-SO₄ 유형 2공(1.2%), 한경면의 경우 Ca-Mg-HCO₃ 유형 74공(35.2%), Na-K-HCO₃ 유형 83공(39.5%), Na-K-Cl-SO₄ 유형 2공(1.0%), Ca-Mg-Cl-SO₄ 유형 51공(24.3%), 대정읍의 경우 Ca-Mg-HCO₃ 유형 184공(51.5%), Na-K-HCO₃ 유형 143공(40.1%), Na-K-Cl-SO₄ 유형 10공(2.8%), Ca-Mg-Cl-SO₄ 유형 20공(5.6%)의 유형을 보이고 있다.

본 연구에서 제주 서부지역의 지하수 유형은 Ca-Mg-HCO₃ 유형>Na-K-HCO₃ 유형>Ca-Mg-Cl-SO₄ 유형>Na-K-Cl-SO₄ 유형 순으로 높은 분포를 보이고 있음을 알 수 있었다. NO₃-N 농도가 높아질수록 물-암석 반응에 따라 진화하는 Na-K-HCO₃ 유형의 지하수는 줄어들고 농업활동 등 인위적 오염원의 영향을 받게 되면 Ca-Mg-Cl-SO₄ 유형이 많아지는 것을 알 수 있다. Ca-Mg-HCO₃ 유형의 지하수는 NO₃-N가 농도가 3~10 mg/L 농도에서는 많이 분포하다가 10 mg/L 이상 높아지면 비율이 줄어들고 있는 특성을 보이고 있다. 이런 유형의 변

화는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 지하수 환경기준을 초과한 관정의 수가 많은 한경면 지역에서 더 많이 나타나고 있음을 알 수 있어 인위적 오염원의 영향을 지시한다고 할 수 있다.

Fig. 18~20를 보면 3개 지역 모두 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 높아질수록 Ca-Mg-Cl-SO_4 유형으로 진화되고 있는데, 한경면과 대정읍이 한림읍에 비해 Ca-Mg-Cl-SO_4 유형으로 더 진화되는 특성을 보이고 있다.

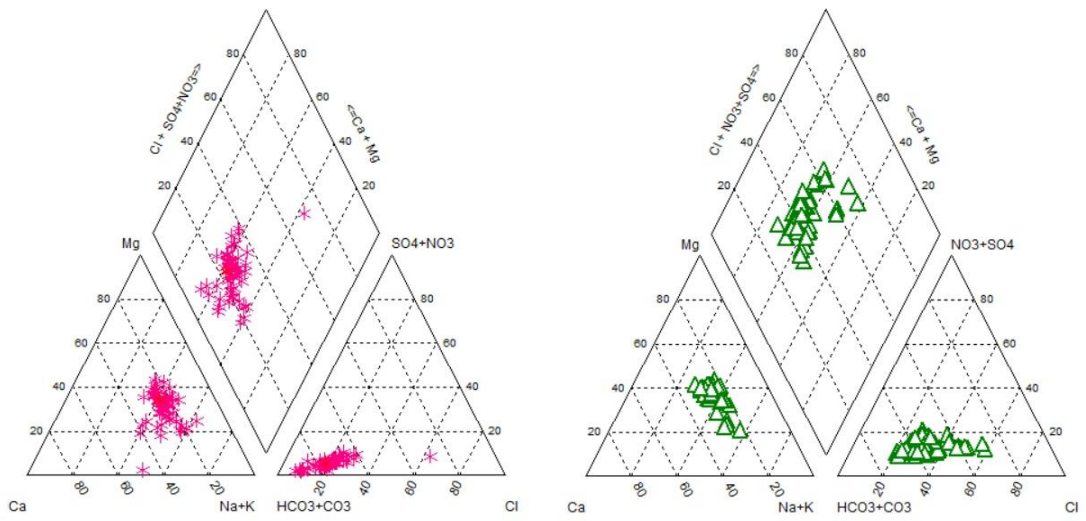
한림읍은 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 3 mg/L 이하일 때에는 음이온이 HCO_3^- 특히 우세하게 나타나며 3~10 mg/L일 때에는 Cl 우세 유형으로 진화하다 10 mg/L 이상이 되면 약하게 SO_4+NO_3 유형으로 진화되는 양상을 보이고 있으며, 양이온은 Na+K 유형이 우세하게 나타나다 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 높아질수록 Ca, Mg 유형으로 부화되는 양상을 보이고 있다.

한경면과 대정읍은 비슷한 유형의 변화를 보이고 있는데, $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 3 mg/L 이하일 때에는 한림읍에 비해 음이온이 Cl^- 조금 더 부화되어 있는 유형으로 나타나며 농도가 높아질수록 SO_4+NO_3 유형으로 더 진화하는 양상을 보이고 있으며, 양이온은 10 mg/L 이하의 농도에서는 한림읍과 비슷한 유형으로 Na+K 유형이 우세하게 나타나다 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 10 mg/L 이상에서는 Ca, Mg 유형을 보이고 있으며 한림읍에 비해 부화되는 정도가 뚜렷하게 나타나고 있어 질소 오염의 기원이 한림읍과 한경면, 대정읍은 다른 형태일 수 있다고 추정할 수 있다.

Table 16. Number and ratio of water types with NO₃-N concentration in the study area

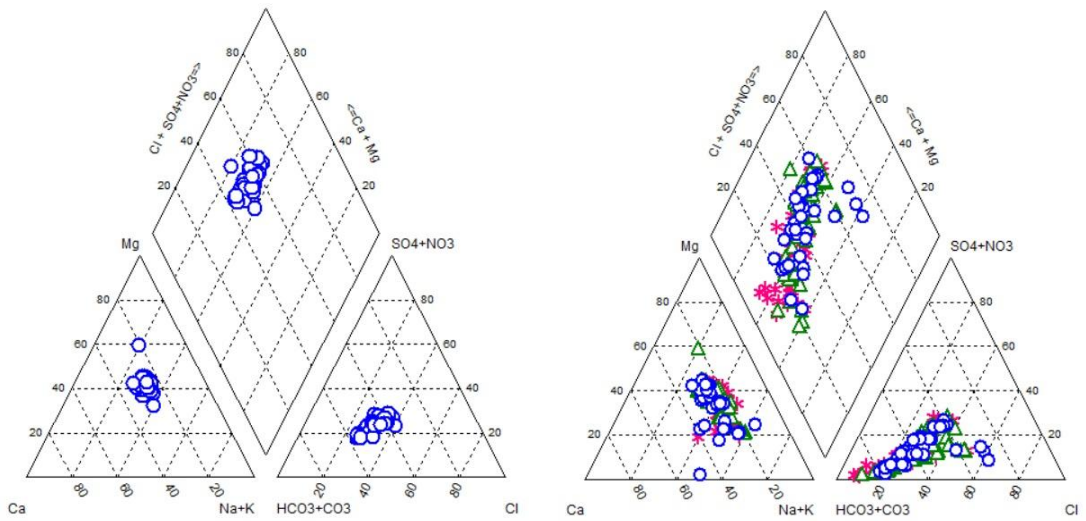
NO ₃ -N conc. (mg/L)		Total	Ca-Mg-HCO ₃	Na-K-HCO ₃	Na-K-Cl-SO ₄	Ca-Mg-Cl-SO ₄
Total (n=734)	Total	734(100.0)	377(51.4)	267(36.4)	17(2.3)	73(9.9)
	< 3.0	227(30.9)	47(6.4)	177(24.1)	3(0.4)	0(0.0)
	3.0~10.0	338(46.0)	248(33.8)	82(11.2)	7(1.0)	1(0.1)
	> 10.0	169(23.0)	82(11.2)	8(1.1)	7(1.0)	72(9.8)
Hanlim -eup (n=167)	Total	167(100.0)	119(71.3)	41(24.6)	5(3.0)	2(1.2)
	< 3.0	62(37.1)	29(17.4)	33(19.8)	0(0.0)	0(0.0)
	3.0~10.0	70(41.9)	58(34.7)	7(4.2)	5(3.0)	0(0.0)
	> 10.0	35(21.0)	32(19.2)	1(0.6)	0(0.0)	2(1.2)
Hangyeong -myeon (n=210)	Total	210(100.0)	74(35.2)	83(39.5)	2(1.0)	51(24.3)
	< 3.0	52(24.8)	8(15.4)	44(84.6)	0(0.0)	0(0.0)
	3.0~10.0	65(31.0)	28(43.1)	37(56.9)	0(0.0)	0(0.0)
	> 10.0	93(44.3)	38(40.9)	2(2.2)	2(2.2)	51(54.7)
Daejeong -eup (n=357)	Total	357(100.0)	184(51.5)	143(40.1)	10(2.8)	20(5.6)
	< 3.0	113(31.7)	10(2.8)	100(28.0)	3(0.8)	0(0.0)
	3.0~10.0	203(56.9)	162(45.4)	38(10.6)	2(0.6)	1(0.3)
	> 10.0	41(11.5)	12(3.4)	5(1.4)	5(1.4)	19(5.3)

¹percentage ratio to total number of groundwater wells



(a) < 3 mg/L NO₃-N

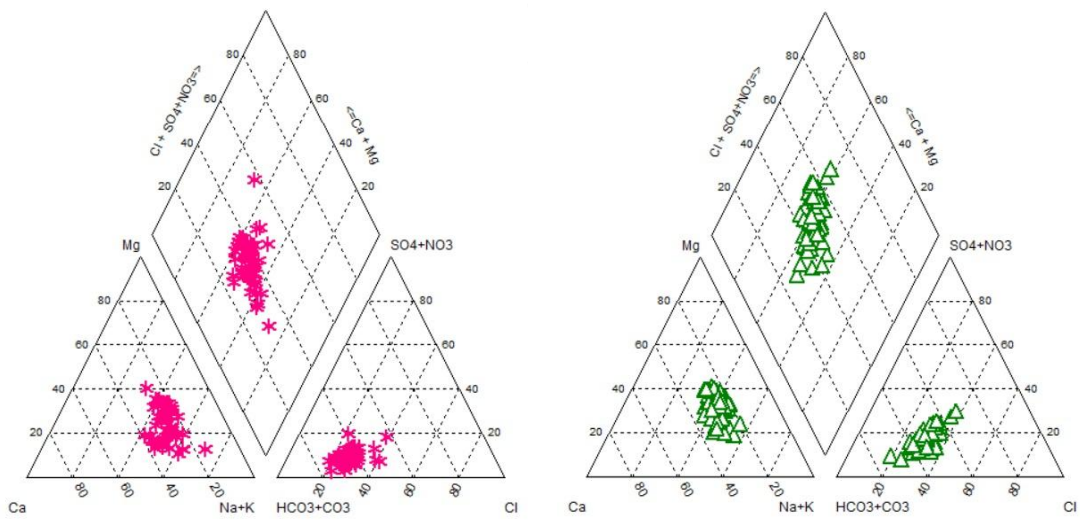
(b) 3~10 mg/L NO₃-N



(c) > 10 mg/L NO₃-N

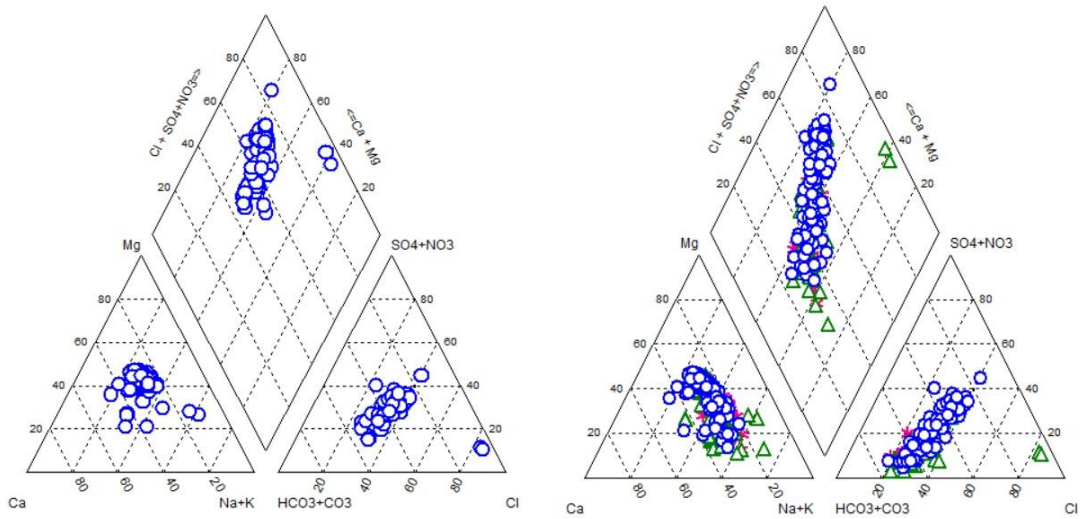
(d) Total

Fig. 18. Piper diagram with NO₃-N concentration in Hanlim-eup ((a): < 3 mg/L NO₃-N, (b): 3~10 mg/L NO₃-N, (c): > 10 mg/L NO₃-N, (d): Total).



(a) < 3 mg/L NO₃-N

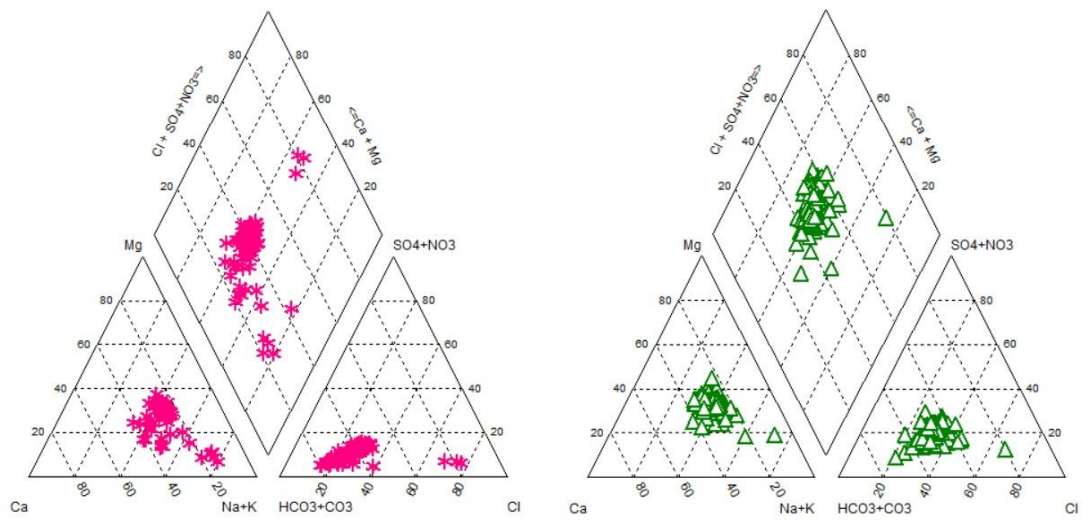
(b) 3~10 mg/L NO₃-N



(c) > 10 mg/L NO₃-N

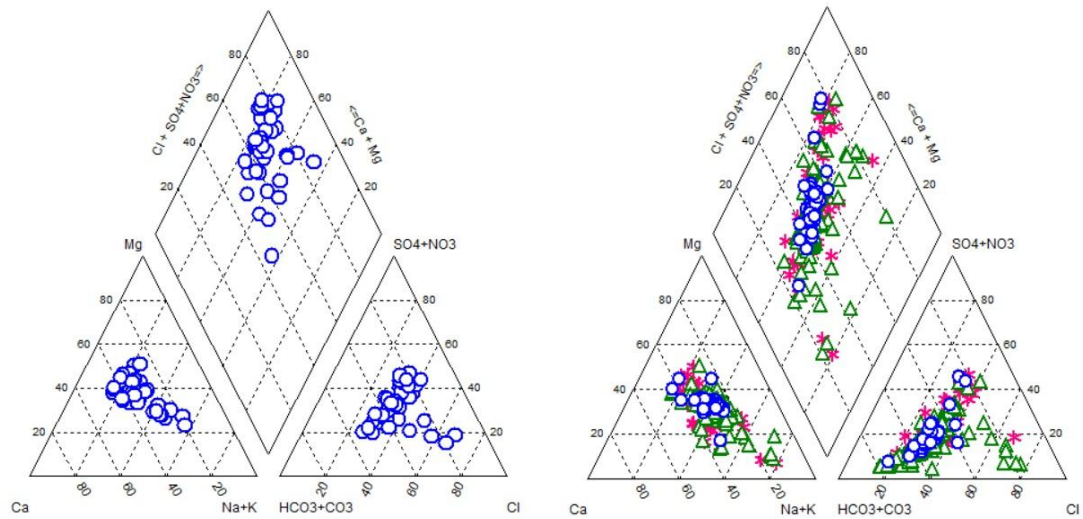
(d) Total

Fig. 19. Piper diagram with NO₃-N concentration in Hangeong-myeon ((a): < 3 mg/L NO₃-N, (b): 3~10 mg/L NO₃-N, (c): > 10 mg/L NO₃-N, (d): Total).



(a) < 3 mg/L NO₃-N

(b) 3~10 mg/L NO₃-N



(c) > 10 mg/L NO₃-N

(d) Total

Fig. 20. Piper diagram with NO₃-N concentration in Daejeong-eup ((a): < 3 mg/L NO₃-N, (b): 3~10 mg/L NO₃-N, (c): > 10 mg/L NO₃-N, (d): Total).

5) $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소 조성을 이용한 오염원 규명

본 연구에서의 지하수 관정 711개소에 대한 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소비를 조사하였으며 그 결과를 기초통계 분석하여 Table 17에 정리하였다. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 는 $-4.91 \sim +18.01$ (평균 $+5.87$)‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 은 $-6.46 \sim +16.89$ (평균 $+1.98$)‰ 범위로 확인되었다. 지역별로는 한림읍(n=167)은 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 는 $+2.45 \sim +18.01$ (평균 $+8.26$)‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 은 $-6.46 \sim +8.60$ (평균 $+1.94$)‰, 한경면(n=193)은 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 는 $+2.03 \sim +12.79$ (평균 $+5.66$)‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 은 $-2.08 \sim +7.81$ (평균 $+1.91$)‰, 대정읍(n=351)은 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 는 $-4.91 \sim +12.13$ (평균 $+4.84$)‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 은 $-3.02 \sim +16.89$ (평균 $+2.03$)‰ 으로 나타났다.

지하수의 강우(NO_3^- in precipitation)에서 유래한 NO_3^- 의 영향은 굉장히 미미할 것이며, 이는 강우의 안정동위원소의 범위에 기인한다($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$: $-13 \sim +13$ ‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$: $+25 \sim +75$ ‰). 또한, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 는 강우에서 질산화로 유래된 NO_3^- 를 구분하기 위하여 적용되었다. 강우(NO_3^- in precipitation)에서 유래한 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 는 $+25 \sim +75$ ‰의 범위를 가지고 있지만, 질산화 과정을 통해 생성된 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 는 $-10 \sim +10$ ‰의 범위로 나타난다.³⁹⁾ 본 조사에서 확인된 지하수에서의 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소비의 값은 $-6.46 \sim +16.89$ ‰의 범위로 나타나 NO_3^- 는 주로 질산화로부터 유래되었음을 의미한다. 또한, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소비 값은 $-4.91 \sim +18.01$ ‰ 범위로 “ NH_4^+ in fertilize”, “Soil N”, “Manure and Septic Waste” 오염기원 범위 내에 있었으며, 이는 본 연구지역 지하수의 주요 질소 오염원이 인위적 요인에 의한 것임을 지시하고 있다.

Fig. 21은 지역별로 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소비의 분포를 나타내었으며, Fig. 22와 Fig. 23에는 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소비 조사결과를 히스토그램과 박스도표를 이용하여 도시하였다. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소비의 분포비율을 보면, $+3$ ‰이하 57건(8.0%), $+3 \sim +8$ ‰이 528건(74.3%), $+8$ ‰이상 126건(17.7%)로 나타났으며, 한림읍은 $+3$ ‰이하 3건(1.8%), $+3 \sim +8$ ‰이 76건(43.4%), $+8$ ‰이상 88건(50.2%), 한경면은 $+3$ ‰이하 11건(5.7 %), $+3 \sim +8$ ‰이 160건(80.5 %), $+8$ ‰이상 22건(11.1 %), 대정읍은 $+3$ ‰이하 43건(12.3 %), $+3 \sim +8$ ‰이 292건(82.1%), $+8$ ‰이상 16건(4.5%)으로 나타났다.

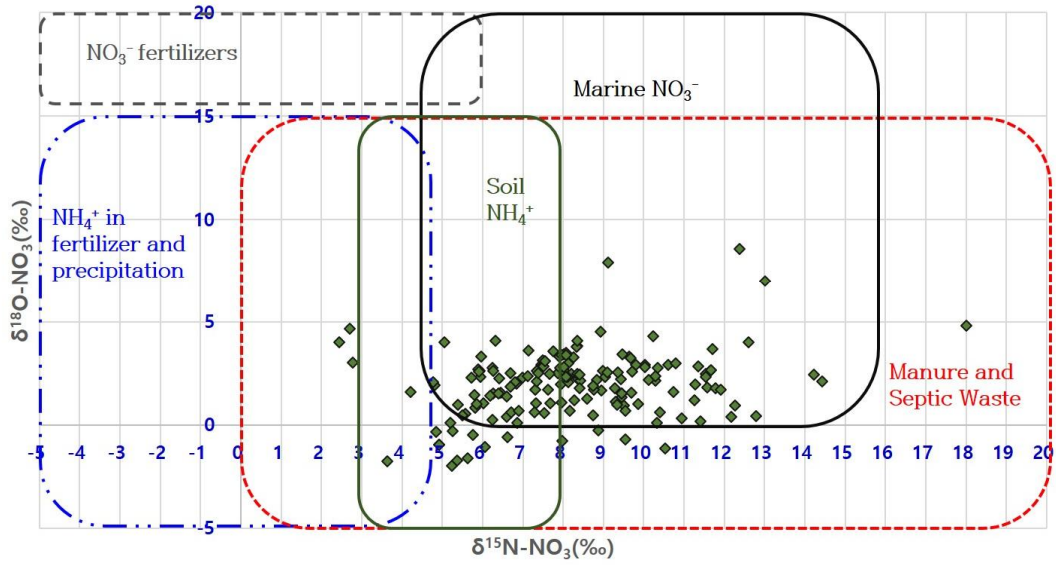
전체적으로는 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 안정동위원소비가 $+3 \sim +8$ ‰이 범위의 지하수가 528건

(74.3%)로 대부분을 차지하고 있으며 이는 대다수의 지하수가 두가지 이상의 오염원에 의한 복합적인 영향을 받는 것으로 판단된다. Fig. 22와 Fig. 23을 살펴보면 지역별로는 다른 양상을 보이고 있는데 한림읍은 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비가 +8% 이상을 보이는 지하수가 88건(50.2 %)로 나타나 무거운 동위원소비를 보이는 분뇨 등의 기원물질의 영향이 큰 것으로 보이며, 한경면과 대정읍은 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비가 +3~+8%이 범위의 지하수가 각각 160건(80.5 %), 292건(82.1%)로 아주 높은 비율을 보이고 있으며 +3%이하의 지하수도 각각 11건(5.7%), 43건(12.3%)으로 한림읍에 비해 높은 비율로 나타나고 있다. 따라서, 한림읍은 높은 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비를 갖는 분뇨 및 하수(Manure and Sewage)에 기인하는 영향이 크고, 한경면 및 대정읍 지역은 낮은 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비를 갖는 토양(Soil N) 및 화학비료(NH_4^+ in fertilizer) 기원 질소의 영향이 큰 특성을 나타내고 있다.

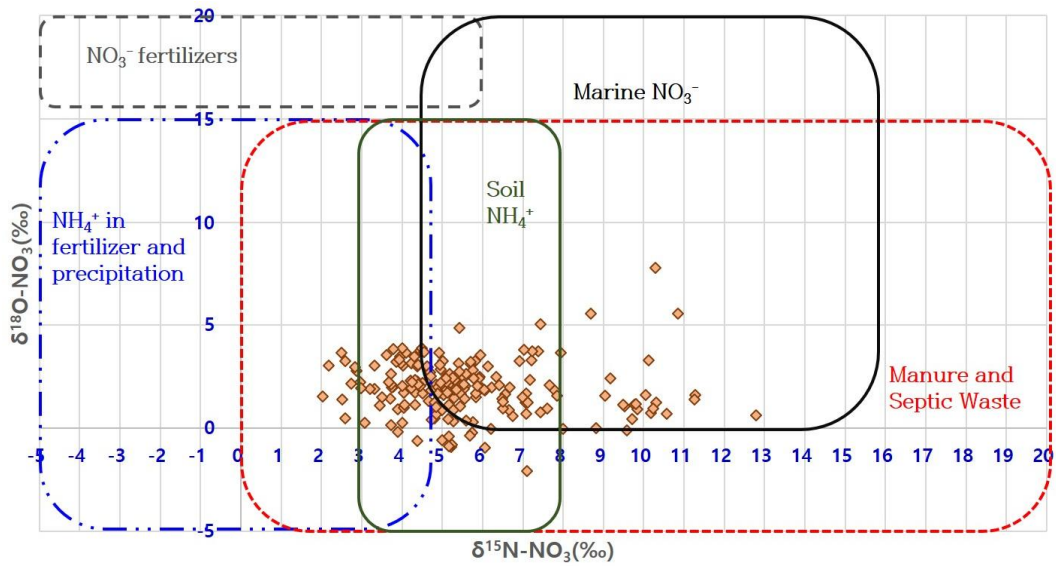
앞장에서 논의되었던 파이퍼 다이어그램에 의한 수질유형 변화와 상관분석에 따른 수질특성 비교에서 질소 오염의 기원이 한림읍과 한경면, 대정읍은 오염원의 형태가 다를 수 있음을 예측한 내용과 일치한 결과를 보이고 있다.

Table 17. Descriptive statistical results of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ stable isotopes

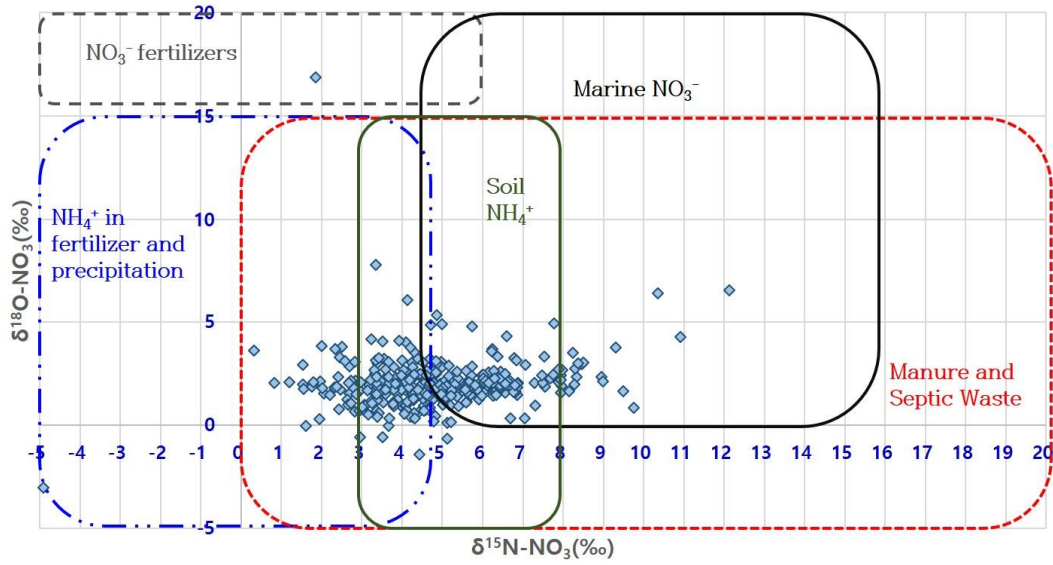
Classification	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$				$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$			
		Aver.	Max.	Min.	Medi.	Aver.	Max.	Min.	Medi.
Total (n=711)	6.9	5.87	18.01	-4.91	5.87	1.98	16.89	-6.46	5.81
Hanlim -eup (n=167)	5.9	8.26	18.01	2.45	8.07	1.94	8.60	-6.46	2.13
Hangyeong -myeon (n=193)	9.6	5.66	12.79	2.03	5.25	1.91	7.81	-2.08	1.92
Daejeong -eup (n=351)	5.7	4.84	12.13	-4.91	4.67	2.03	16.89	-3.02	1.94



(a) Hanlim-eup

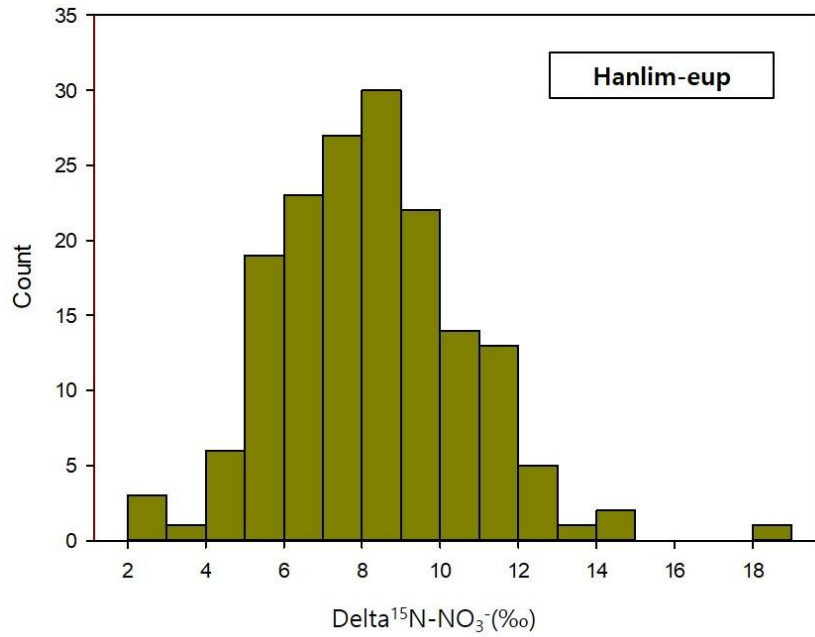


(b) Hangyeong-myeon

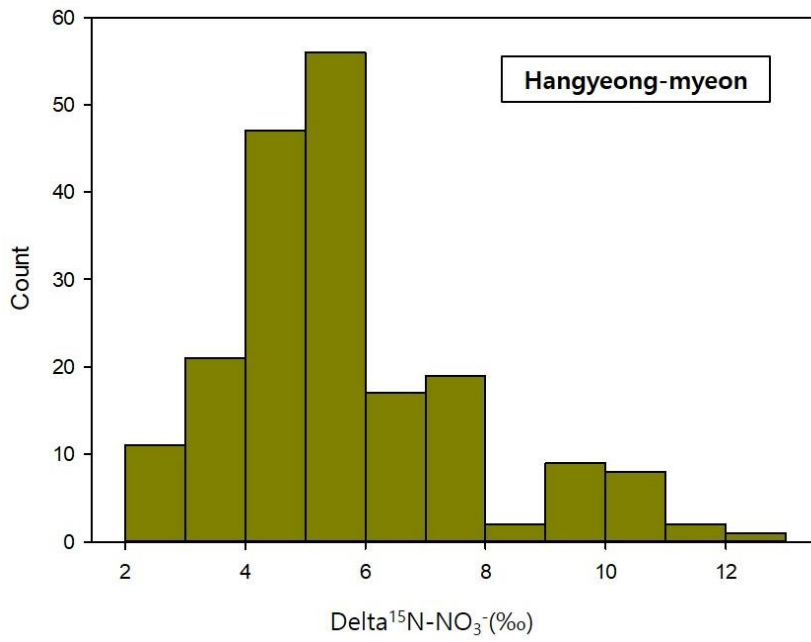


(C) Daejeong-eup

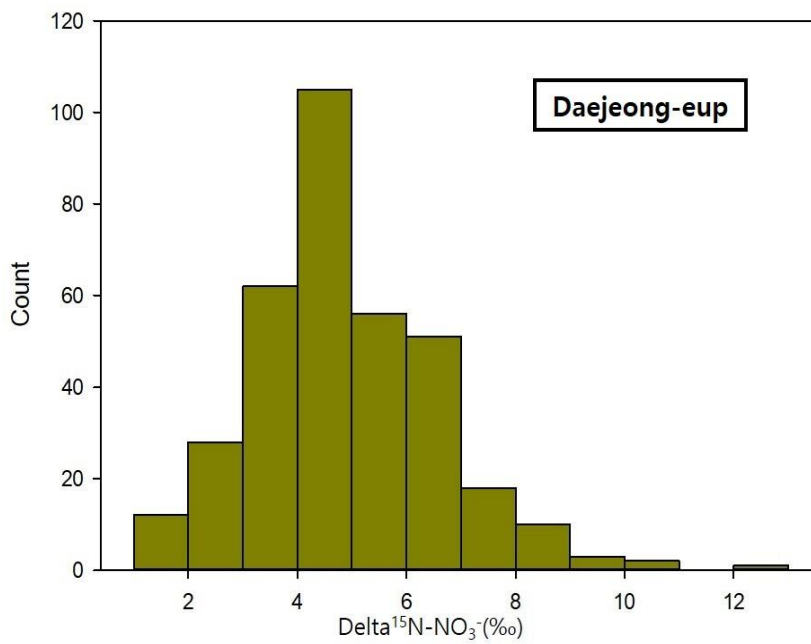
Fig. 21. Distribution of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ stable isotopes (adapted from Kendall et al.³⁷⁾) (a) Hanlim-eup (b) Hangyeong-myeon (C) Daejeong-eup



(a) Hanlim-eup



(b) Hangyeong-myeon



(c) Daejeong-eup

Fig. 22. Frequency of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ stable isotopes in the study area ((a) Hanlim-eup (b) Hangyeong-myeon, and (c) Daejeong-eup).

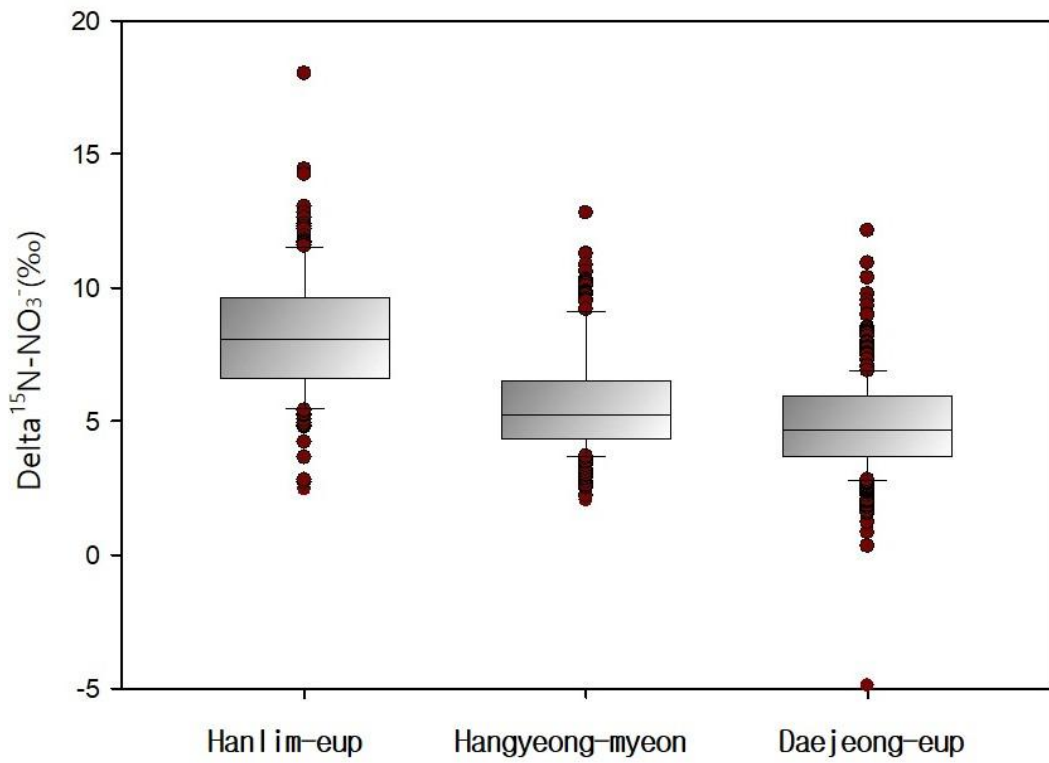


Fig. 23. Box-and-whisker plot results of the $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ stable isotopes with study area.

V. 결 론

다양한 지하수 오염원의 존재로 오염도가 증가하고 있는 것으로 알려진 한림읍, 한경면, 대정읍 등의 제주도 서부지역의 지하수 관정 중 지하수 모터펌프 고장, 미이용관정, 소유주 미동의 등 다양한 사유로 채취 불가능한 관정을 제외한 모든 지하수 관정에 대해 수질오염도, 각 항목의 분포 양상을 통한 수질오염도 평가, 수질 항목 사이의 상관성, 강수량에 따른 수질 변동성 등 수질 특성을 검토하였고, 또한 제주도 지하수 수질오염의 지표로 크게 활용되고 있는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 에 대해 수질 특성 및 질소 및 산소 안정동위원소를 이용한 오염원을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물-암석 반응과 같은 지하수와 지질 매체와의 반응에 의해 주로 생성되는 HCO_3^- , K^+ 은 한림읍이 높은 농도를 보였으며, 자연적인 요소보다는 인위적인 오염원이나 해수의 유입에 의한 경우가 많은 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , SO_4^{2-} 등은 한경면이 높은 농도를 보여 상대적으로 인위적인 오염의 영향이 많음을 알 수 있었다.

2. 박스플롯을 이용하여 지하수 수질을 평가한 결과, 한경면 지역의 지하수 관정 2개소가 해수의 영향을 받는 관정으로 판단되며, 또한 해수 또는 지표 오염원의 영향으로 다른 지역에 비해 수질오염도가 높았다. 그리고 대정읍 지역은 다른 지역보다 높은 이상치 값을 보이는 지하수 관정이 많이 분포하고 있어 지하수 관정의 평균 오염도를 높이고 있음을 알 수 있었다.

3. 상관분석에 따른 수질특성에 따르면 $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 보통 또는 높은 양의 상관관계를 보이고 있으나 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비와의 상관관계는 한림읍 0.358, 한경면 -0.464, 대정읍 -0.369로 한림읍은 약한 양의 상관관계를 한경면, 대정읍과는 보통 또는 약한 음의 상관관계를 보이고 있어 질소 오염원의 기원이 다를 수 있음을 추측할 수 있다.

4. 강수량에 따른 수질 변동성을 살펴 보면, $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 한경면>한림읍>대정읍 순으로 높게 나타나 질소 오염도에 따라 강우의 영향이 큰 것으로 나타났으며, 그 외의 항목은 한림읍>한경면>대정읍 순으로 높은 변동성을 보였다.

5. 파이퍼 다이어그램에 의한 수질유형 변화를 살펴본 결과 한경면과 대정읍은 비슷한 유형의 변화를 보이고 있는데 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 3 mg/L 이하일 때에는 한림읍에 비해 음이온이 Cl으로 조금 더 부화되어 있는 유형으로 나타나며, 10 mg/L 이상에서는 $\text{SO}_4\text{+NO}_3$ 유형으로 더 진화하는 양상을 보였고, 또한 양이온은 Ca, Mg 유형으로 한림읍에 비해 부화되는 정도가 뚜렷하게 나타나고 있어 질소 오염의 기원이 한림읍과 한경면, 대정읍은 다른 형태일 수 있다고 추정할 수 있다.

6. 본 연구지역의 모든 지하수 관정(711개소)에 대하여 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 안정동위원소비를 조사한 결과, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 안정동위원소비의 값은 -6.46~+16.89 ‰의 범위로 나타나 NO_3^- 는 주로 질산화로부터 유래되었음을 알 수 있었고, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비가 대부분 +3~+8 ‰의 범위로 두가지 이상의 오염원에 의한 복합적인 영향을 받는 것으로 판단되었다. 지역별로는 한림읍은 높은 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비를 보여 분뇨 및 하수에 기인하는 영향이 우세하였으며, 한경면 및 대정읍 지역은 낮은 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 안정동위원소비를 보여 토양 및 화학비료 기원 질소의 영향이 우세한 특성을 보였다.

참고문헌

1. JRI (Jeju Research Institute), Korea Rural Community Corporation, Analysis of the causes of seawater infiltration in the western basin and preparation of appropriate management measures, Jeju Special Self-Governing Province, 1-7~8(2019).
2. Lee, S. H., Characteristics of Hydrogeological and Groundwater Occurrence in the Western Coastal Areas of Jeju Island, Korea, MS Thesis, Cheju National University(2008).
3. Kim, H. L., Oh, J. S., Do, H. K., Lee, K. J., Hyun, I. K., Oh, S. S., Kam, S. K., and Yun, S. T., Spatial-temporal variations of nitrate levels in groundwater of Jeju Island, Korea: Evaluation of long-term (1993-2015) monitoring data, *Econ. Environ. Geol.*, 51(1), 15~26(2018).
4. JRI (Jeju Research Institute), Research report on improvement of groundwater quality and prevention of groundwater contamination, Jeju Special Self-Governing Province, 30~36(2019).
5. Song, S. H., Hwangbo, D. J., Jang, K. Y., Kim, J. S., Seo, S. K., and Yang, W. S., Evaluation of nitrate nitrogen contamination degree in groundwater wells, Jeju Island, *J. Soil Groundwater Environ.*, 26(4), 8~19(2021).
6. Koh, D. C., Cheon, S. H., Ryu, and Park, K. H., Characterization of groundwater quality and recharge using periodic measurements of hydrogeochemical parameters and environmental tracers in basaltic aquifers of Jeju Island”, *J. Korean Soc. Soil Groundwater Environ.*, 12(4), 60-71(2007).
7. Kim, H. B., Water Quality and Pollution Research of Groundwater in Seocheon Area, MS Thesis, Hoseo University(2014).
8. Kim, R. H., Lee, J., and Chang, H. W., Characteristics of organic matter as indicators of pollution from small-scale livestock and nitrate contamination of shallow groundwater in an agricultural area, *Hydrol. Proc.*, 17,

2485-2496(2003).

9. Ko, K. S., Kim, Y. J., Koh, D. C., Lee, G. S., Lee, S. G., Kang, C. H., Seong, H. J., and Park, W. B. Hydrogeochemical Characterization of Groundwater in Jeju Island using Principal Component Analysis and Geostatistics., *Econ. Environ. Geol.*, 38(4), 435-450(2005).
10. Kim, R. H., Kim, J. H., Ryu, J. S., and Chang, H. W., Salinization properties of a shallow groundwater in a coastal reclaimed area, Yeonggwang, Korea, *Environ. Geol.*, 49(8), 1180-1194(2006).
11. Lee, J. H., Hamm, S. Y., Kim, K. S., Cheong, J. Y., Ryu, S. M., Kim, D. H., and Kim, H. J., Evaluation of Groundwater Quality Using Factor Analyses and Agrochemicals in an Agricultural Area, *Econ. Environ. Geol.*, 42(3), 217-234(2009).
12. Lim, B. R., Kim, M. S., Yoon, S. H., Park, J. S., Park, H. W., Chung, H. M., and Choi, J. W., Introduction of denitrification method for nitrogen and oxygen stable isotopes ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$) in nitrate and case study for tracing nitrogen source., *KJEE*, 50(4), 459~469(2017).
13. Jeju City Statistical Yearbook, <https://www.jejudi.go.kr/information/statistics/years/2020.do>(2020).
14. Seogwipo City Statistical Yearbook, <https://www.seogwipo.go.kr/info/stats/yearbook/2020.htm>(2020).
15. Park, K. H., Cho, D. L., and Kim, J. C., Geologic report of the Moseulpo-Hallim sheet (Scale 1:50,000), Korea Institute of Geology, Mining and Materials, 4~6(2000).
16. Moon, D. C., A Study on Estimation of Baseflow Discharge through Several Streams in Jeju Island, Korea, MS Thesis, Cheju National University(2004).
17. Koh, G. W., Park, Y. S., Kim, G. P., Fluctuation factors and changes of the groundwater levels in Jeju Island, Jeju-Hawaii Water Forum, 174~204(2006).
18. Jeju Special Self-Governing Province, Groundwater current status

data(2021)

19. Korea Water Resources Corporation, Jeju Research Institute, Jeju Special Self-Governing Province Water Resources Management Comprehensive Plan(Supplementary), Jeju Special Self-Governing Province, 58~60(2018).
20. Choi, W. J., Lee, S. H., Han, G. H., Yoon, G. S., Choi, S. M., and Park, J. G., Evaluation of the groundwater analysis accuracy using electrical conductivity and ion concentration data., *KCDI J*, 13(1), 91~100(2006).
21. APHA-AWWA-WPCF, Standards methods for the examination of water and waste water, Washington DC, USA(1992).
22. Huh, M. H., and Lee, Y. G., Skew Normal Boxplot and Outliers, *Communications of the Korean Statistical Society*, 19(4), 591-595(2012).
23. Kim, S. H., Study on Characteristics of ground-water quality and induction of management plan using background water concentration, Pukyong National University, PhD thesis(2014).
24. Yea, Y. D., Seo, Y. G., Kim, R. H., Cho, D. J., Kim, G. S., and Cho, W. S., A study on estimating background concentration of groundwater for water quality assessment in non-water supply district, *Journal of Keorean Society of Water and Wastewater* 28(3), 345-358(2014).
25. Kim, J. H., Yum, B. W., Kim, R. H., Koh, D. C., Cheong, T. J., Lee, J. H., and Chang, H. W., Application of cluster analysis for the hydrogeochemical factors of saline groundwater in Kimje, Korea, *Geosciences Journal* 7(4), 313-322(2003).
26. Kim, J. H., Kim, R. H., Lee, J. H., Cheong, T. J., Yum, B. W., and Chang, H. W., Multivariate statistical analysis to identify the major factors governing groundwater quality in the coastal area of Kimje, South Korea, *Hydrol. processes*. 19, 1261-1276(2005).
27. Kim, J. H., Cheong, T. J., Ryu, J. S., and Kim, R. H., Characteristics of Fe reduction process of shallow groundwater in a reclaimed area, Kim-je, *The Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 46(1), 39-50(2013).

28. Piper, A. M., A Graphic Procedure in Geochemical Interpretation of Water-Analyses, *Transactions, American Geophysical Union*, 914~928(1944).
29. Seo, Y. G., A Study on Geochemical Characteristics and Statistical Interpretations of Groundwater Using Long-Term Groundwater Monitoring Data, PhD Thesis, The University of Suwon(2014).
30. Lipfert, G, Reeve, A. S., Sidle, W. C., and Marvinney, R., Geochemical patterns of arsenic-enriched ground water in fractured, crystalline bedrock, Northport, Maine, USA, *Applied Geochemistry*, 21, 528-545.(2006)
31. Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E., and Nagy, K. L., Chemical weathering rate laws and global biogeochemical cycles, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2361-2386.(1984)
32. Cha., S. Y., A Study on Groundwater Quality Characteristics in Gyeongnam Using Data of Groundwater Quality Monitoring Network, Gyeongsang National University MD thesis(2020).
33. Kim, J. T., Park, S. J., Kang, M. A., Choo, C. O., and Jeong, G. C., Analysis on Statistical Relationship between Groundwater Quality and Geology, *The Journal of Engineering Geology*, 17(3), 445-453(2007).
34. Panno, S.V., Hackley, K.C., Kelly, W. R., and Hwang, H. H., Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi River, Illinois, *Journal of Environmental Quality*, 35, 495-504(2006).
35. Ding, J., Xi, B., Xu, Q., Su, J., Huo, S., Liu, H., Yu, Y., and Zhang, Y., Assessment of the sources and transformations of nitrogen in a plain river network region using a stable isotope approach, *Journal of Environmental Sciences*, 30, 198-206(2015).
36. Yi, Q., Chen, Q., Hu, L., and Shi, W., Tracking nitrogen sources, transformation, and transport at a basin scale with complex plain river networks, *Environmental science & technology*, 51, 5396-5403(2017).
37. Zhang, Y., Shi, P., Li, F., Wei, A., Song, J., and Ma, J., Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using

- environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model, *Chemosphere*, 208, 493–501(2018).
38. Li, C., Li, S. L., Yue, F. J., Liu, J., Zhong, J., Yan, Z. F., Zhang, R. C., Wang, Z. J., and Xu, S., Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model, *Science of the Total Environment*, 646, 801–810(2019).
 39. Kendall, C., Elliott, E.M., and Wankel, S.D., Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2, 375–449(2007).
 40. Deutsch, B., M. Mewes, I. Liskow and M. Voss., Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate. *Organic Geochemistry* 37 : 1333–1342(2006).
 41. Chae, G.T., S.T. Yun, B. Mayer, B.Y. Choi, K.H. Kim, J.S. Kwon and S.Y. Yu., Hydrochemical and stable isotopic assessment of nitrate contamination in an alluvial aquifer underneath a riverside agricultural field. *Agricultural Water Management* 96: 1819–1827(2009).
 42. French, C., L. Rock, K. Nolan, J. Tobin and A. Morrissey. The potential for a suit of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: A review. *Water Research* 46: 2023–2041(2012).
 43. Yoo, S. H., Choi, W. J., and Han, G. H., An Investigation of the Sources of Nitrate Contamination in the Kyonggi Province Groundwater by Isotope Ratios Analysis of Nitrogen, *Korean journal of Soil Science and Fertilizer*, 42(1), 47~56(1999).
 44. Kim, J. M., Kim, B. K., Seo, Y. S., Kim, M. S., Hong, S. Y., Lee, S. U., Ahn, M. S., Lee, W. S., and Han, J. S., A review : stable isotope analysis of environmental pollutants., National Institute of Environmental Research, 459~469(2012).
 45. Lim, B. R., Introduction of Bacterial Method for Analyzing Nitrogen and Oxygen Isotopes in Nitrate and Tracking Nitrogen Sources, MS Thesis The University of Seoul(2018).

46. Lee, I. H., Cho, B. W., Lee, B. D., Sung, I. H., and Lim, Y. S., Hydrogeochemical characteristics of groundwater in Kwangju City., *J. KoSSGE*, 7(3), 115~132(2002).
47. Han, J. S., *Groundwater Environment and Pollution*, Parkyoungsa, 494~495(1998).
48. Lee, K. S., Wenner, D. B., and Lee, I. S., Using H^- and Oisotopic data for estimating the relative contributions of rainy and dry season precipitation to groundwater : example from Cheju Island, Korea. *Journal of Hydrology*, 222, 65-74(1999).
49. Kang, B. R., Park, Y. S., Koh, G. W., and Hur, M., A Study on Nitrate-nitrogen Contamination Sources in Groundwater in the Western Region of Jeju Island Using Isotopes, *KoSSGE (Korean Soc. Soil Groundwater Environ.) Spring Meeting*, 137~140(2002).
50. Song, S. H., and Choi, K. J., An Appropriate Utilization of Agricultural Water Resources of Jeju Island with Climate Change (I), *Journal of Korean Soc. Soil Groundwater Environ.*, 17(2), 62-70(2012).
51. Scheidleder, A, Grath, J., Winkler, G., Stk, U., Koreimann, C., Gmeiner, C., Nixon, S., Casillas, J., Gravesen, P., Leonard, J. *Groundwater quality and quantity in Europe*, European Environment Agency., (1999).
52. Burow, K.R., Nolan, B.T., Rupert, M.G., Dubrovsky, N.M., Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4988-4997(2010).
53. Youngsan River Water Environment Research Institute, Development of Integrated Basin Management System(II) in Yeongsan and Seomjin River Basins, pp. 50~51(2006).
54. Song, S. H., Myoung, W. H., An, J. G., and Jang, J. S., Estimation of Regional Future Agricultural Water Demand in Jeju Island Considering Land Use Change”, *J. Soil Groundwater Environ.*, 23(1), 92-105(2018).
55. Song, Y. C., Ko, S. Y., Park., S. J., Kim. B. H., Kang, S. K., and Ahn, S. J., Water Quality Characteristics of Groundwater in Hankyung area,

Report of JIHE, 31, 113~129(2020).

56. Lee, Y. D., Characteristics of groundwater quality by elevation in Cheju Island, *J. Korean Soc. Soil Groundwater Environ*, 5(3), 65-75(2001).
57. Kang, B. N., Altitudinal and Regional Characteristics of Groundwater Quality in Cheju Island, MS Thesis, Cheju National University(2000).
58. Lee., B. H., Characteristics of Hydrogeological Factor in Groundwater Contamination of Jeju Island, Korea, PhD Thesis, Andong National University(2009).
59. Koh, D. C., Chae, G. T., Yoon, Y. Y., Kang, B. R., Koh, G. W., and Park, K. H., Baseline geochemical characteristics of groundwater in the mountainous area of Jeju Island, South Korea: Implications for degree of mineralization and nitrate contamination., *J. Hydrol.*, 376(1-2), 81-93(2009).

감사의 글

저의 게으름도 한몫을 하였지만 지식의 얕음을 핑계로 미루고 미루다 여기까지 오는데 긴 시간이 걸렸습니다. 그래도 지루하던 인생의 길에서 저에게 작은 성취감을 준 것은 부정할 수 없는 기쁨이었습니다.

이런 기쁨을 느끼게 해준 많은 분들의 도움이 있었습니다. 먼저 많이 부족한 저의 논문을 여러 날 밤늦게까지 수정해주시고 완성이 되기까지 무한 도움을 주신 감상규 교수님께 감사의 말씀을 전하며 앞으로 건강하시고 즐거운 날들이 있기를 염원합니다. 그리고 친절하게 논문심사를 지도해주신 김진근 교수님, 고재학 교수님에게 감사의 인사를 올리고, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 제 고마운 마음을 전해 드리고 싶습니다.

이번 논문의 기초가 되었던 조사·연구를 위해 고생한 우리 보건환경연구원 수질연구과 지난 3년간의 식구들에게 저 혼자 좋은 결실을 맺은 것은 아닌가 하는 미안한 마음과 함께 감사의 마음을 전합니다. 그리고 항상 마음 써주시는 여러 과장님들과 연구원의 동료 선후배님에게도 고마운 마음 전하고 싶습니다.

직장 선배로 만나 오랜 시간 함께 하면서 인생의 선배로 저를 이끌어 주시고 이번 결실의 출발점을 마련해 주신 경용 선배에게 감사드립니다. 그리고 여행 같이 다니는 미수 선배님 이하 고마운 마음 전하고 앞으로도 변함없이 같이 여행 다니면서 즐거움을 함께했으면 하는 마음입니다.

그리고 내 아들보다 더 잘 아는 말이 필요 없는 우리 친구들 창우, 운백, 운경, 정훈, 용호, 성인, 용희, 완우, 주형, 성철 40년 넘게 항상 함께 해줘서 있는 것만으로 살아가는 데 큰 힘이 되고 있다고 말하고 싶다. 오래 살아서 내가 이 세상 떠날 때까지 곁에 있어 주기를 바란다.

제 걱정으로 한평생 사신 부모님, 그리고 저를 항상 따뜻하게 대해 주시는 장인, 장모님, 그리고 각자의 위치에서 최선을 다하고 있는 우리 가족 모두 감사드립니다. 마지막으로 사랑하는 우리 신화, 요즘은 나를 배려해주는 마음 다 알고 너무 고맙고, 아이들도 반듯하게 키워줘서 고맙고, 너와 함께 살아올 수 있었던 건 내 인생 최고의 행운인 것 같다. 우리 혁준, 원준에게도 조금씩 잘 성장해 나가고 있는 것 같아 고마운 마음 전한다.