

울산 울주지역 소규모 수도시설 지하수의 수리지화학적 특성 연구

김동수 · 김문수* · 조성진 · 김익현 · 이현민 · 황종연 · 박선화 · 조훈제 · 김태승 · 김현구*

국립환경과학원 토양지하수연구과

Hydrogeochemical Characteristics of Groundwater in the Small Waterworks at Ulju Region, Ulsan

Dongsoo Kim · MoonSu Kim* · Sungjin Jo · Ikhyun Kim · Heonmin Lee · Jongyoen Hwang
Sunhwa Park · Hunje Jo · Taeseung Kim · Hyunkoo Kim*

Soil and Groundwater Division, National Institute of Environmental Research.

ABSTRACT

The hydrogeochemical characteristics of groundwater in the small waterworks are examined with 81 groundwater samples in Ulju region, Ulsan. The pH ranged in 6.3-8.2 and did not exceed the drinking water standards. Electrical conductivity ranged from 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 1,719 $\mu\text{S}/\text{cm}$. It indicated that the electrical conductivities in groundwaters at the study area are relatively low, compared with other groundwaters in Ulsan area. The calcium concentrations in groundwaters ranged from 3.55 to 113.01 mg/L, and sodium concentrations ranged from 2.02 to 65.50 mg/L. Nitrate concentrations ranged from 0 to 100.56 mg/L and potassium concentrations ranged from N.D (not detected) to 2.50 mg/L. Major cations and anions were mainly derived from the water-rock interaction involving feldspar, gypsum and calcite. The groundwaters were mainly the Ca-(Na)-HCO₃ type, classified as the early stage of groundwater evolutions. The correlation between electrical conductivities and Ca concentrations in groundwaters was relatively high ($R^2=0.74$). In the correlations between ions, the correlation coefficient between SO₄ and Ca was 0.65 and between Mg and HCO₃ was 0.65.

Key words : Groundwater, Water-rock interaction, Cation, Anion, Correlation analysis

1. 서 론

우리나라의 상수도 보급률은 2013년을 기준으로 총 52,127천명 중 51,325천명에게 공급되고 있어 98.5%의 보급률을 기록하고 있다(ME, 2014). 그러나 대도시를 제외한 농어촌 지역의 상수도 보급률은 약 65.9%로 전체 보급률에 비해 큰 차이를 보이며, 상수도가 보급되지 않는 지역의 대부분은 지하수를 먹는 물과 생활용수로 사용하고 있는 것으로 알려져 있다. 환경부에서는 지하수를 음용수로 이용할 경우, 미생물류, 유해영향 무기물질, 유해영향 유기물질 및 심미적 영향물질 등 총 48개 항목의 수질기준항목을 지정하여 관리하고 있으며, 비음용의 경우에는 일반오염물질과 특정 유해물질 등 총 19개 항목을 기준으로 제시하고 있다.

우리나라는 지하수의 수질기준이 도입된 이후 지속적으로 기준치 개선 및 수질기준이 추가되고 있으나 다른 선진국에 비해 수질기준 항목이 적은편이다. 지하수의 수질기준 항목을 개선하고 추가하기 위하여 환경부에서는 2008년부터 신규지하수 오염물질 조사관련 사업을 추진하고 있으며 지하수 수질기준 후보물질, 감시항목 등을 지정하고 지하수수질측정망을 이용하여 오염우려지역에대한 모니터링을 실시하고 있다. 이를 통해 지하수의 항목별 수질 배경치 조사, 국내 실정에 맞는 수질기준값 도입 그리고 지하수 수질기준 설정을 위한 후보물질의 모니터링 등을 목적으로 사업이 수행되고 있다(Lee et al., 2010).

일반적으로 지하수의 수질은 인위적인 오염물질의 유입이 발생하지 않으면 모암의 구성광물에 영향을 받는다. 지하수와 모암의 물-암석반응을 통해 지하수의 주요 양이온

*Corresponding author : hyd009@korea.kr, khk228@korea.kr

Received : 2017. 7. 7 Reviewed : 2017. 8. 11 Accepted : 2017. 9. 20

Discussion until : 2017. 12. 31

(Ca, K, Mg, Na)과 음이온(Cl , SO_4 , HCO_3) 및 미량물질 함량이 변하게 되며 인위적인 지하수 오염 물질인 NO_3 , 총대장균군 등에 의해서도 지화학적 특성이 변하게 된다. 지하수의 수질은 물-암석 반응을 통하여 진화과정을 거치며, 특히 지질과의 상관성이 크게 나타난다고 할 수 있다(Chebotarev, 1995; Nordstorm et al., 1989; Banks et al., 1995). 특히, 국내 음용 지하수 수질기준이 1.5 mg/L로 제시된 불소는 대부분 암석 기원으로 알려져 있으며 지하수내에서 음이온의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 불소는 인간에게 건강상 필수 원소로 분류되어 있으며 적당량의 섭취는 권장하고 있으나, 과량의 섭취는 치아불소증(dental fluorosis), 골불소증(skeletal fluorosis)을 유발하는 것으로 보고되고 있다(Manahan, 1994; Apambire et al., 1997). 자연수 내의 황산염(SO_4)의 대부분은 일반적으로 암석 중의 황화광물의 용해에 기원하는 것으로 알려져 있으며, 각종 공장폐수, 비료, 광산폐수 등에 의해 지하수로 유입되기도 한다. 국내의 소규모 급수시설 지하수의 황산염 수질기준은 250 mg/L이며, 고농도의 황산염이 함유된 물은 금속의 부식을 발생시키며 음용시 설사를 유발하는 것으로 보고되어 있다(WHO, 2004). 지하수내에 인위적인 오염물질로 분류되는 NO_3 -N은 대수층으로 가축분뇨, 비료 등 오염물질의 유입이 주

원인으로 알려져 있으며 음용 지하수 수질기준은 10 mg/L이다. NO_3 -N은 영·유아가 기준치 이상을 장기간 섭취했을때 유아 청색증(methemoglobinemia)을 유발하는 것으로 보고되고 있다(Maxcy, 1950).

이 연구는 울산 울주군 일대의 소규모수도시설로 사용하는 지하수의 수질특성을 해석하고 지하수의 수질과 지질과의 상관성 규명을 목적으로 하고 있다.

2. 연구지역 및 방법

연구지역은 울산광역시 울주군 전체를 대상으로 하고 있으며 울주군 내 소규모 수도시설로 분류되는 81개 시설에서 지하수 시료를 채취하였고 지하수 관정의 평균심도는 144 m이다(Fig. 1). 울산광역시 전체 면적의 70%가 넘는 면적(약 756 km^2)을 차지하고 있는 울주군은 12개 읍·면으로 구성되어 있으며 다양한 지질과 암석으로 구성되어 있다. 주로 화강암계열과 퇴적암계열의 암석으로 구성되어 있으며 울주군의 서쪽에는 북동-남서 방향으로 양산단층이 형성되어 있고 동쪽에는 동래단층이 북동-남서 방향으로 생성되어 있다. 서쪽에서 동쪽으로 흐르는 태화강과 회야강이 울주군의 수계를 형성하고 있으며 울주군의 연평균 강우량은 2015년을 기준으로 1,065 mm이

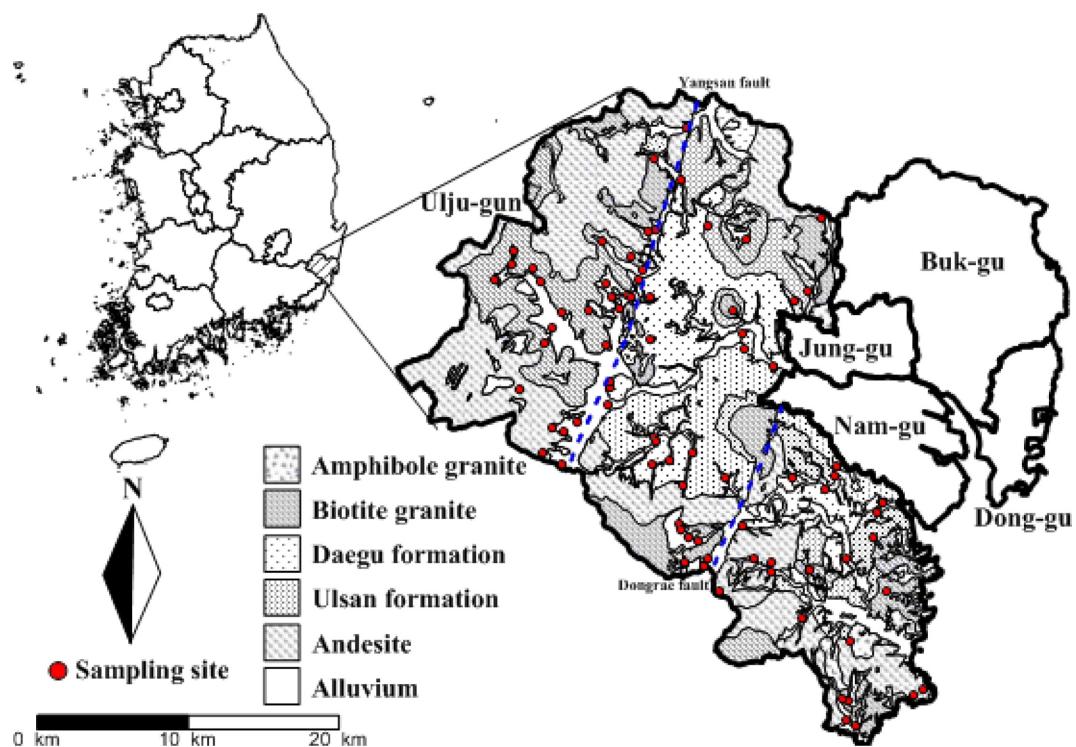


Fig. 1. Geological map and sampling locations in the study area.

다. 우리나라의 연평균 강우량과 비슷하며 7월에서 9월까지의 강우량이 전체 강우량의 40% 이상을 차지한다.

지하수 시료채취는 시료의 수질을 안정화하기 위하여 최소 10분 이상 양수를 수행하였고 수질의 안정화 여부를 판별하기 위하여 현장수질항목(수소이온농도지수, 전기전도도, 용존산소, 산화-환원전위, 수온)을 측정하였다. 현장수질항목의 안정화요건은 지하수수질측정망 설치 및 수질오염실태 측정계획(환경부)에서 제시한 내용을 준수하였다. 양이온과 음이온 시료는 현장에서 멤브레인필터(0.45 μm , mixed cellulose ester, advantec)로 여과한 후 125 ml 폴리에틸렌 병에(Poly Ethylene vial) 각각 담았으며, 양이온 시료는 침전 및 흡착을 방지하기 위하여 질산을 첨가하여 수소이온농도지수(pH)를 약 2 이하로 조절하였다. 음이온 시료는 산처리 없이 폴리에틸렌병에 담아 실험실에서 분석하였다. 양이온 시료(Si, Na, K, Mg, Ca)는 Standard method 3120을 따라 ICP-OES(PerkinElmer사의 Optima 8300 and 7300DV, Varian사의 720-ES)를 이용하여 분석하였으며 음이온시료(F, Cl, SO_4 , NO_3)는 먹는물 수질공정시험기준에 따라 IC(Metrohm사의 850 Professional, Dionex Thermo Fisher Scientific사의 ICS-

5000+)를 이용하여 분석하였다. HCO_3 항목은 Standard Method에 따라 산중화적정법을 이용하여 현장에서 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 현장수질항목

전체 81개 지하수 관정에서 현장항목을 측정하였고 결과값을 Table 1에 정리하였다. 연구지역 전체 지하수 시료에 대한 pH 값은 6.3~8.2의 범위로 약산성에서 약알칼리성으로 보이며 평균값은 7.1로 중성을 보인다. 지하수 시료를 지질별로 구분하였을 경우, 화강암 지역에서 채취한 지하수의 pH는 6.2~8.2 범위이며 평균값은 7.1이다. 퇴적암 지역에서 채취한 지하수의 pH 범위는 6.4~7.9이며 평균값은 7.2이고, 화산암 지역에서 채취한 지하수의 pH 범위는 6.8~7.7와 평균값은 7.3으로 나타났다. 기존의 연구에서 울주군을 제외한 울산지역의 pH 범위는 4.6~8.57이며 평균값이 7.0으로 조사되었다(Lee et al., 2007). 또한 퇴적암 지역의 지하수를 조사한 결과에 따르면 pH의 범위는 6.8~8.3(반야월층), 6.5~8.3(함안층)으로 중성에

Table 1. Hydrogeochemistry of groundwater in the small waterworks at the study area

ID	pH	Temp. (°C)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eh (mV)	DO (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	F (mg/L)	Cl (mg/L)	SO_4 (mg/L)	NO_3 (mg/L)	HCO_3 (mg/L)	CB
UJ-1	17.6	7.4	479	340	1.3	33.1	0.8	ND	34.2	1.0	8.9	86.3	1.7	85.4	-5.3
UJ-2	16.2	6.9	300	74	5.4	7.4	0.9	0.4	4.8	ND	4.7	2.0	7.1	29.0	-10.8
UJ-3	16.3	6.9	329	122	5.4	11.4	1.1	1.5	11.7	0.3	4.1	4.8	6.0	64.1	-5.5
UJ-4	17.0	6.2	380	254	4.5	21.6	1.5	5.9	29.9	0.2	25.5	10.1	31.2	45.8	14.6
UJ-5	16.2	6.6	396	111	5.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UJ-6	20.7	6.4	202	129	7.1	12.5	1.3	0.8	7.7	ND	5.7	1.3	7.3	51.9	-6.0
UJ-7	17.0	7.1	338	134	5.6	14.3	0.8	3.7	11.4	ND	6.2	1.2	8.0	64.1	4.7
UJ-8	16.9	6.9	191	184	5.0	13.1	1.0	6.4	20.7	ND	26.5	10.4	37.6	77.8	-13.9
UJ-9	17.9	7.5	194	195	3.2	14.9	ND	1.9	19.4	0.8	4.4	25.1	ND	67.1	-0.4
UJ-10	16.2	6.5	180	260	4.3	14.5	0.2	8.4	23.7	0.2	10.3	23.5	5.4	76.3	8.3
UJ-11	17.1	6.5	170	267	6.5	12.9	ND	5.3	19.6	0.1	10.5	4.7	21.3	88.5	-5.4
UJ-12	17.3	6.2	201	185	6.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UJ-13	16.9	7.0	235	233	5.1	12.0	ND	9.4	19.7	0.1	15.3	7.3	18.0	85.4	-0.1
UJ-14	17.3	7.7	210	410	3.5	30.2	ND	22.9	22.7	0.2	14.9	17.4	2.1	198.3	3.0
UJ-15	15.9	6.6	165	245	2.4	14.0	0.1	7.7	21.4	0.1	16.6	9.0	15.7	91.5	-2.3
UJ-16	18.9	8.2	236	558	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UJ-17	19.5	6.5	155	303	4.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UJ-18	14.9	7.0	213	335	2.3	34.9	1.1	8.1	27.5	0.3	21.3	26.5	19.2	119.0	2.2
UJ-19	15.1	6.5	258	307	5.2	13.3	1.8	10.9	26.1	0.2	19.1	10.5	47.8	76.3	0.5
UJ-20	15.1	7.0	461	255	3.2	17.6	0.8	5.6	23.5	0.8	15.2	10.6	18.7	85.4	0.3
UJ-21	15.5	7.1	235	174	4.1	15.5	0.9	6.2	14.5	0.3	8.1	10.1	7.6	70.2	5.7
UJ-22	15.6	6.7	224	265	4.1	19.4	1.5	3.0	30.3	1.0	23.3	12.8	14.4	91.5	-1.4

Table 1. Continued

ID	pH	Temp. (°C)	EC (μS/cm)	Eh (mV)	DO (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	F (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	CB
UJ-23	15.8	7.2	179	310	3.0	13.3	2.5	12.1	40.1	0.2	11.3	19.1	8.0	137.3	7.8
UJ-24	15.6	6.9	127	153	2.9	9.4	2.3	3.0	14.1	ND	8.7	9.8	28.5	37.0	-3.4
UJ-25	15.9	7.6	94	200	3.8	13.3	0.7	2.9	18.5	0.4	7.3	5.7	11.1	82.0	-3.1
UJ-26	15.3	7.3	130	170	3.7	8.0	0.6	2.5	21.3	0.1	6.6	3.9	20.1	70.0	-3.6
UJ-27	16.0	7.4	131	50	4.3	4.6	0.5	0.8	3.6	ND	5.7	3.7	4.1	12.0	-5.4
UJ-28	15.2	7.0	157	194	3.1	10.7	0.9	4.5	20.1	0.2	9.7	4.5	13.2	85.0	-3.5
UJ-29	15.4	7.5	63	494	2.3	24.4	1.1	6.3	59.5	ND	86.0	21.5	6.5	98.0	-0.1
UJ-30	14.3	6.8	168	368	2.7	22.7	1.4	8.0	32.2	ND	27.0	29.1	37.5	101.0	-5.0
UJ-31	14.3	6.8	194	151	3.8	9.0	0.8	4.0	14.3	0.1	6.8	5.6	4.5	67.0	-1.1
UJ-32	16.9	7.4	112	1719	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UJ-33	16.8	7.6	152	219	2.3	16.0	1.6	3.9	26.0	0.2	21.3	15.4	11.1	76.0	-0.2
UJ-34	15.8	6.6	175	399	4.2	28.0	1.4	7.8	35.8	0.1	63.4	14.3	20.1	70.0	1.6
UJ-35	16.7	8.1	164	267	3.5	17.0	1.6	12.4	26.5	0.1	9.5	7.4	11.2	137.0	4.4
UJ-36	14.9	7.7	160	324	3.6	9.4	1.3	12.9	41.3	0.1	14.1	8.6	15.0	149.0	4.2
UJ-37	15.4	7.4	170	122	4.3	11.0	0.6	2.7	10.6	0.2	5.6	4.0	9.2	46.0	3.9
UJ-38	16.0	7.4	179	197	3.4	17.4	0.5	1.8	21.4	0.6	6.7	7.2	4.7	92.0	0.8
UJ-39	16.9	7.3	178	310	9.5	13.0	0.8	9.3	29.7	0.2	11.9	10.5	12.1	125.1	0.4
UJ-40	17.1	7.8	173	470	4.5	65.5	0.9	10.2	22.9	0.7	12.4	19.7	6.7	244.0	-0.5
UJ-41	19.7	7.6	180	307	5.0	20.4	0.6	5.9	31.3	1.4	15.2	10.9	12.4	115.9	2.1
UJ-42	18.2	7.4	160	542	6.5	20.3	0.9	29.1	44.6	0.2	49.2	29.4	8.8	199.8	0.9
UJ-43	20.2	7.8	127	359	1.8	59.3	0.4	4.4	10.2	2.7	19.9	33.8	0.6	120.5	0.1
UJ-44	18.5	7.0	131	308	10.7	23.1	0.7	3.7	21.9	0.5	8.5	28.0	3.6	85.4	2.4
UJ-45	16.9	7.2	167	337	6.4	14.4	0.5	7.3	37.4	0.1	5.0	40.6	6.6	117.4	1.3
UJ-46	16.0	7.4	172	153	4.8	12.4	0.6	10.8	50.6	0.1	4.8	86.2	2.2	118.2	0.8
UJ-47	16.7	7.9	156	560	7.0	46.7	0.8	11.0	48.3	1.0	5.0	113.0	0.7	166.2	0.8
UJ-48	18.8	7.7	192	400	6.0	61.2	1.8	9.8	19.8	0.2	13.9	11.1	0.3	224.2	2.1
UJ-49	18.9	6.4	204	177	8.6	15.4	0.8	3.0	16.1	0.1	9.6	13.5	4.0	64.1	1.9
UJ-50	16.4	6.7	214	269	3.3	5.3	1.6	4.8	39.5	0.3	11.4	17.2	10.8	113.0	-1.6
UJ-51	16.1	7.1	218	257	4.0	5.0	1.0	9.9	28.2		11.4	7.6	18.9	107.0	-1.4
UJ-52	19.4	7.6	184	645	1.3	55.7	2.1	5.9	25.0	0.8	10.4	171.2	2.6	140.0	-19.4
UJ-53	15.6	7.0	184	97	4.6	2.9	0.8	1.2	11.4	0.3	2.7	3.4	3.6	43.0	-6.4
UJ-54	16.5	7.1	218	713	2.2	2.0	2.4	10.8	113.0	0.5	3.0	348.0	1.4	61.0	-11.3
UJ-55	15.7	6.8	204	202	4.0	7.2	1.0	5.4	19.8	ND	10.3	6.6	24.2	68.0	-4.8
UJ-56	15.9	6.3	226	98	4.5	3.9	1.8	1.4	8.2	0.3	5.0	5.6	9.0	18.0	0.9
UJ-57	15.5	6.5	220	193	3.4	4.8	0.7	5.3	22.4	0.4	6.6	7.7	5.9	98.0	-7.2
UJ-58	16.4	7.6	173	525	4.0	9.7	1.7	13.1	64.0	ND	86.1	13.3	7.2	113.0	0.6
UJ-59	18.3	7.7	200	203	2.1	4.6	0.6	5.8	24.1	0.4	5.6	14.7	1.5	96.0	-4.8
UJ-60	16.3	7.0	112	265	3.7	12.6	1.3	7.3	33.2	0.2	7.5	5.8	0.9	163.2	-3.3
UJ-61	16.8	7.5	83	318	5.4	16.0	0.6	3.0	46.0	0.1	11.2	16.7	9.5	155.6	-1.7
UJ-62	17.3	6.9	110	356	5.0	17.0	0.8	9.1	41.2	0.1	20.1	14.0	31.8	152.5	-4.3
UJ-63	16.5	7.6	34	398	1.7	23.6	0.9	21.2	31.4	0.2	10.9	21.5	4.7	224.2	-1.8
UJ-64	17.9	7.7	24	113	2.5	14.8	0.2	0.2	8.8	2.7	3.3	3.6	0.2	56.4	-5.7
UJ-65	16.2	7.5	69	344	3.6	14.9	0.8	15.4	33.2	0.1	7.1	44.9	6.8	157.1	-3.2
UJ-66	17.9	8.1	102	294	5.3	29.7	0.4	0.3	32.2	0.9	12.9	59.2	ND	82.4	-0.9
UJ-67	16.2	6.8	154	121	5.1	9.5	0.5	2.6	11.6	ND	3.5	1.4	5.9	65.6	-3.2
UJ-68	15.6	7.4	84	391	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 1. Continued

ID	pH	Temp. (°C)	EC (μ S/cm)	Eh (mV)	DO (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	F (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	CB
UJ-69	16.3	6.6	93	442	3.3	8.6	1.1	8.8	24.9	ND	9.1	11.9	7.5	111.3	-1.8
UJ-70	16.8	6.2	211	161	2.8	13.7	1.4	1.4	13.5	0.4	9.2	10.0	9.7	58.0	-5.8
UJ-71	17.2	7.2	214	431	4.9	20.4	1.4	6.1	53.1	0.3	21.6	38.9	18.8	145.0	-0.6
UJ-72	17.0	7.3	177	251	3.1	22.9	0.8	2.2	25.2	0.6	8.6	14.1	0.3	127.0	-3.7
UJ-73	17.5	7.3	94	296	4.5	43.0	0.6	2.2	14.1	1.6	17.4	18.5	9.3	119.0	-5.0
UJ-74	17.2	7.5	143	497	3.4	34.9	1.5	15.9	35.6	0.4	41.1	25.8	13.9	178.0	-2.4
UJ-75	17.0	7.4	115	263	2.1	22.5	0.5	1.5	28.2	1.9	6.7	20.6	ND	120.0	-3.4
UJ-76	16.5	7.5	153	172	6.6	6.2	0.7	2.3	23.9	0.3	4.8	2.8	2.4	101.0	-6.4
UJ-77	16.9	7.2	173	260	4.6	9.9	1.0	11.3	20.8	0.3	11.7	18.8	16.1	104.0	-5.4
UJ-78	16.3	7.4	160	311	4.1	12.5	1.0	4.2	39.9	0.4	13.6	13.0	24.1	122.0	-2.7
UJ-79	16.9	6.8	180	533	4.7	16.0	1.1	16.6	53.5	0.4	30.8	5.9	100.6	136.0	-1.3
UJ-80	16.7	6.8	157	269	4.4	16.3	1.4	4.8	25.6	0.2	13.9	14.6	23.1	92.0	-3.4
UJ-81	16.2	6.9	147	248	4.7	12.1	1.6	4.7	28.1	0.2	9.3	6.5	7.5	122.0	-3.8

서 약알칼리성으로 나타났다(Lee et al., 2003). pH 값은 지하수와 반응하는 지질 매체의 특성을 반영하며 지표에서 유입된 물질의 성분에 따라 값이 변화한다(Bass Becking et al., 1960). 특히 농촌지역의 농업활동에 의한 축산 분뇨 유입과 비료 살포에 의한 오염으로 발생하는 암모늄 이온의 질산화(nitrification) 작용에 의해 지하수의 약산성화가 발생하기도 한다(Pagacova et al., 2008). 연구지역의 pH값은 퇴적암 지역의 조사결과와 유사하게 나타났다으며 울주군을 제외한 울산지역의 지하수와는 차이가 나타났다.

전기전도도(EC)의 경우, 연구지역 전체 지하수에서 50~1,719 μ S/cm(평균 303 μ S/cm)의 값을 나타낸다. 연구지역의 퇴적암 지역에서 채취한 지하수 시료의 EC(151~713 μ S/cm, 평균 352 μ S/cm)는 기존의 퇴적암 지역에서 조사된 EC 평균값(반야월층 754S/cm, 함안층 839 μ S/cm)에 비하면 낮은 것으로 보인다. 화강암 지역(평균 286 μ S/cm)이나 화산암 지역(평균 221 μ S/cm)의 EC는 기존의 화강암 지역 조사결과(평균 215 μ S/cm)와 유사하게 나타났다(Cho et al., 2011). 또한, 울주군을 제외한 울산지역의 EC 최소-최대값 및 평균값과 비교하였을 경우 상대적으로 낮은 것으로 나타났다(100~31,360 μ S/cm, 평균 1,276.5 μ S/cm). 울주군을 제외한 울산지역은 울주군에 비해 상대적으로 인구밀집지역이며 울산만과 접해있는 지리적 조건과 공업이 발달한 환경적 조건에 의한 영향으로 EC가 높은 것으로 연구되었다(Cho et al., 2005). 이에 비해 울주군은 상대적으로 농업이 발달한 지역이며 낮은 인구분포로 인한 잠재오염원이 적어 EC가 낮은 것으로 보인다.

3.2. 주요 양 · 음이온 함량

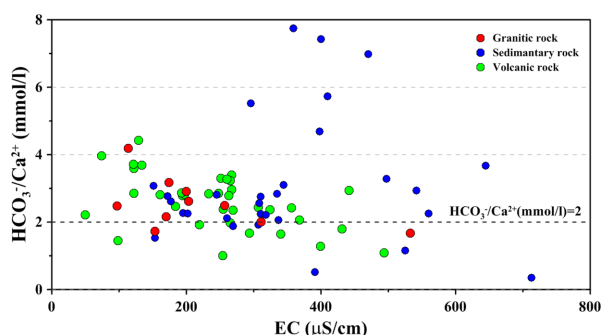
연구지역 지하수의 수질특성을 파악하기 위해서 주요 양 · 음이온을 분석하였다(Table 2). Ca 이온의 농도는 3.55~113.01 mg/L의 범위를 나타내고 있다. 일반적으로 오염되지 않은 지하수의 Ca 이온은 주로 화강암과 변성암 지역에서는 사장석 등이 물과 반응하여 지하수에 용해되어 나타나는 것으로 알려져 있으며 퇴적암 지역에서는 방해석과의 반응에 의한 용해로 생성되는 것으로 알려져 있다(Appelo and Postma, 1999). 연구지역의 지질은 화강암과 퇴적암이 혼재되어 있으며 화강암내 사장석의 Ca 이온 용해와 퇴적암의 풍화과정에서 물과 반응하여 생성된 카올리나이트의 변질에 의해 용출되는 것으로 보인다. HCO₃ 이온과 Ca 이온의 몰비를 도시해본 결과 연구지역의 지하수의 HCO₃/Ca(mmol/l)는 대체로 2에 분포하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 이는 지하수와 암석이 반응하여 암석내 장석류와 방해석이 분해되어 지하수에 용해된 것으로 Ca 이온의 기원이 주로 지질에 의한 것으로 판단할 수 있다. 하지만 일부 퇴적암 지역에서 채취한 시료의 HCO₃ 이온과 Ca 이온의 몰비는 다른 시료에 비해 HCO₃ 이온의 함량이 높은 것으로 나타났다. 연구 지역 지하수 시료의 대부분은 Ca 기원이 방해석으로 볼 수 있으나 일부 퇴적암지역의 지하수는 방해석 이외 사장석, 석고 및 생활하수 유입 등의 의해 Ca 이온이 공급되는 것으로 볼 수 있다.

연구지역의 Na 이온의 함량은 2.02~65.50 mg/L의 범위를 보이고 있다. 지하수 시료 중 가장 높은 Na 이온 농도는 퇴적암 계열 지역에서 채수한 지하수에서 나타났다. 기존의 연구에서 울산광역시 도심지역의 연구결과에서는

Table 2. Statistical summary of major cation and anion concentrations in groundwater

(unit: mg/L).

	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
Minimum	2.02	ND	ND	3.55	ND	2.68	1.20	ND	12
Maximum	65.50	2.50	29.10	113.01	2.74	86.09	347.98	100.56	244
Average	18.05	0.98	6.76	27.80	0.42	14.90	23.96	12.50	103
Median	14.45	0.90	5.69	24.96	0.23	10.39	12.35	8.42	94

**Fig. 2.** Relationship between bicarbonate/Ca²⁺ (mmol/L) ratio and electrical conductivity.

5.23~5,900 mg/L로 본 연구결과에 비해 높게 나타났으며 이는 도심지역에서 염전으로의 토지 이용 및 해수에 의한 영향으로 보인다(Cho et al., 2003). 울주군 지하수의 Na 이온의 함량 범위는 일반적인 지하수의 Na 이온의 함량 (10~100 mg/L)과 유사하게 나타났으며(Davis and Dewiest, 1966), 외부적인 영향보다 주로 물-암석반응에 의해 지하수의 Na 성분이 용해된 것으로 보인다.

지하수에서 인위적인 오염의 지시자로는 NO₃가 대표적이다. 연구지역의 NO₃의 범위는 0~100.56 mg/L이며 평균이 12.50 mg/L로 나타났다. 지하수 수질기준인 NO₃-N (10 mg/L)을 적용한 결과, 2개 지하수 시료(2.4%)에서 수질기준을 초과하였다. 이는 국내 음용 지하수의 NO₃-N의 초과율(22~65%)과 비교하면 낮은 초과율을 보여주고 있다(Kim et al., 2015). NO₃-N의 오염원인은 질소계 비료의 과잉 사용, 가정오수, 축산 분뇨 등 인간 활동에 의해 나타나며 천부지하수로 유입되어 대수층을 오염시키는 것으로 알려져 있다. 울주군의 면적은 약 757 km²이며 전답 및 임야가 80% 이상을 차지하고 있으며 국가산업단지와 농공단지가 조성되어있다. 이와 같은 시설에서 발생하는 오·폐수, 농업 및 축산활동으로 발생하는 비료와 분뇨 등이 천부지하수에 유입되면 지하수내 NO₃-N 농도에 영향을 줄 것으로 보인다. 하지만 연구지역 지하수의 NO₃-N 초과율이 기존의 연구에 비해 낮은 것은 지표오염물질의 지하 대수층으로 유입 정도가 적을뿐만 아니라 일부 심부 지하수 관정을 대상으로 분석이 이루어졌기 때문인

것으로 보인다.

K 이온의 함량은 0~2.50 mg/L의 범위를 보이고 있다. 일반적으로 K 이온의 기원은 천부지하수의 경우 인위적인 오염물질의 유입이며, 심부지하수의 경우는 지질매체와의 물-암석 반응에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 본 연구지역의 지하수공의 평균심도는 지표로부터 약 144 m로 개발하여 사용하고 있다. 지하수의 일반적인 K 이온의 함량은 0~10 mg/L 범위로 보고되어 있으며 본 연구지역의 연구결과도 해당 범위에 속하는 것으로 나타났다(Davis and Dewiest, 1966). 연구지역 지하수공의 심도가 깊고, 지하수 중 NO₃ 이온 함량이 낮아 지표의 인위적인 오염물질을 포함하는 천부지하수의 유입이 미미한 것으로 나타나므로, 지하수 중 K 이온의 기원은 주로 물-암석 반응에 의한 광물의 용해에 의한 것으로 보인다.

SO₄ 이온의 함량은 1.20~347.98 mg/L의 범위를 보이고 있다. 일반적으로 SO₄ 이온의 기원은 물과 지질매체와의 물-암석 반응에 의해 황철석 등의 황화광물이 지하수로 용해된 것이다. 본 연구지역에서 SO₄ 이온의 먹는물 기준을 초과한 지역은 1개 지역으로 퇴적암 지역의 지하수 관정이다.

F 이온의 함량은 0~2.74 mg/L의 범위를 보이며 먹는물 수질기준을 초과하는 지점은 4개 관정으로 퇴적암 지역 지하수 2개 관정, 화강암 지역과 화산암 지역 지하수 관정 각 1개소가 초과하였다. 지하수의 F 이온함량은 지하수가 Ca-(Na)-HCO₃ 형태에서 Na-HCO₃ 형태로 진화 과정을 거치면서 물-암석 반응에 의해 함불소 광물의 용해로 F 이온의 함량이 증가하는 경향을 보인다. 국내 심부지하수 중 F 이온의 함량은 화강암류(0.0~23.0 mg/L)와 화강암질 편마암(0.0~40.8 mg/L)에서 고농도로 검출되었으며, 이와 비교하였을 때 연구지역의 F 이온 함량은 비교적 낮다(Kim et al., 2006). 퇴적암 및 화산암 분포 지역에서 고농도의 F 이온이 산출되기도 하는데, 이러한 경우 대상지역 심부에 화강암체가 관입하고 있을 가능성이 있다. 이와 관련하여 기존의 연구에서는 화강암체로부터 기원하는 불소함량이 높은 가스 성분이 주변의 퇴적암류에 영향을 줄 수 있다고 보고하였다(Correns, 1956).

3.3. 지하수 수질유형

연구지역 지하수의 수질유형을 파악하기 위하여 지하수의 주요 양·음이온의 분석결과를 piper diagram에 도시하였다(Fig. 3). 일반적인 화강암 및 화강편마암 지역의 지하수에서의 대수층의 진화단계는 초기 Ca-(Na)-HCO₃ 형태를 시작으로 점점 진화 과정을 거치면서 Na-Ca-HCO₃ 형태와 Na-HCO₃ 형태로 진화한다(Jeong et al., 1997). 또한 퇴적암 분포지역의 지하수에서는 대수층이 주로 사장석과 방해석의 거동에 의해 지하수 유형이 결정되어 Ca-HCO₃ 형태가 주로 발달하는 것으로 보고되어 있다(Lee et al., 2003). 연구지역의 지하수는 대부분 지하수 진화 초기단계의 형태인 Ca-(Na)-HCO₃ 유형이 우세하

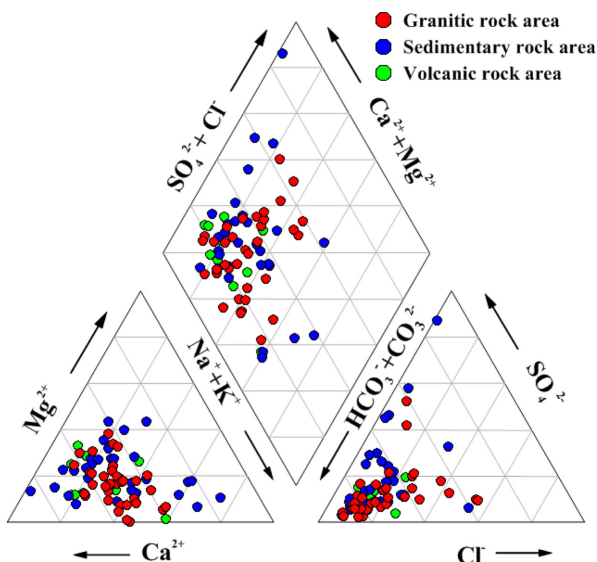


Fig. 3. Piper diagram of groundwaters in the study area.

게 나타났으며 퇴적암 지역에서 유일하게 1개소에서 Ca-SO₄ 유형이 나타났다. 일반적으로 퇴적암 지역에서 지하수가 진화과정을 거치게 되면 Ca-HCO₃ 유형에서 Ca를 소모하여 Na-HCO₃ 유형으로 변화하지만, 지하수가 오염되면 Ca-HCO₃ 유형의 지하수가 지속적인 Cl와 SO₄, Ca와 Mg의 공급을 받아 Ca-SO₄ 유형 또는 Ca-Cl₂ 유형으로 변화하게 된다. 또한 지속적인 석고 및 탄산염과 지하수의 반응에 의해 Ca와 SO₄ 이온이 용해되어 지하수의 유형이 Ca-SO₄ 유형으로 나타날 가능성이 있다(Yun et al., 2005). Ca-SO₄ 유형으로 나타난 지하수의 관정 위치 주변에는 산업단지가 조성되어 있어 오·폐수 및 생활하수 등에 의한 지하수 오염 가능성도 배제할 순 없으나, Cl 이온의 농도가 3.04 mg/L이며 NO₃ 이온의 함량이 1.38 mg/L으로 낮은 수준인 것으로 보아 인위적인 오염원의 대수층 유입으로 인한 지하수 유형 변화 가능성은 낮은 것으로 보인다. 퇴적암의 석고 및 탄산염의 용해에 의한 지하수의 진화 결과로 보는 것이 타당하다고 판단된다(Fig. 4).

3.4. 현장수질항목 및 주요 양·음이온의 상관성분석

Table 3은 연구지역 전체 지하수의 현장수질항목과 주요 양·음이온 분석결과에 대한 상관성 분석의 결과이다. 전체 지하수 시료에서 pH, ORP, DO 및 K 이온과 전체 항목과의 상관성은 낮게 나타난다. 반면 EC와 주요 양·음이온과의 상관성은 Ca 이온이 0.74로 가장 크게 나타났다. 또한 Na, Mg, SO₄ 및 HCO₃ 이온들과의 상관성도 0.5 이상으로 높은 것으로 나타났다(Fig. 5). 이온들간의 상관관계에는 SO₄와 Ca, Mg와 HCO₃ 이온의 상관

Table 3. The results of the correlation analysis in whole area

	pH	Eh	EC	DO	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
pH	1												
Eh	-0.33	1											
EC	0.28	-0.18	1										
DO	-0.22	0.03	-0.21	1									
Na	0.41	-0.05	0.50	-0.08	1								
K	-0.17	0.11	0.32	-0.17	0.02	1							
Mg	0.22	-0.16	0.62	0.00	0.15	0.13	1						
Ca	0.19	-0.10	0.74	-0.10	-0.01	0.35	0.45	1					
F	0.36	-0.13	0.08	-0.26	0.42	-0.25	-0.26	-0.09	1				
Cl	0.04	-0.10	0.48	-0.09	0.17	0.22	0.36	0.41	-0.06	1			
SO ₄	0.18	0.06	0.58	-0.18	0.18	0.29	0.14	0.65	0.13	-0.08	1		
NO ₃	-0.33	0.10	0.13	0.04	-0.13	0.17	0.20	0.14	-0.21	0.24	-0.18	1	
HCO ₃	0.47	-0.26	0.61	-0.03	0.56	0.03	0.65	0.32	0.03	0.17	0.07	-0.06	1

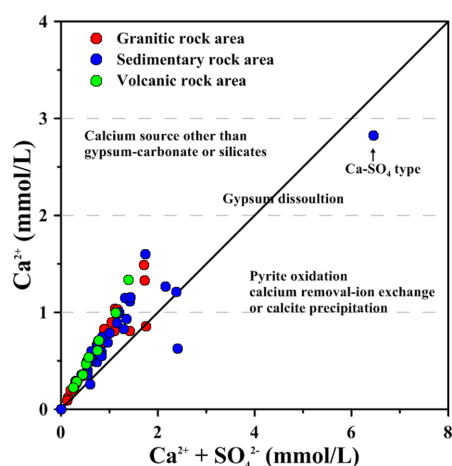


Fig. 4. Bivariate diagram of Ca^{2+} and SO_4^{2-} of groundwater samples in the study area.

성이 0.65로 가장 높게 나타났다.

Table 4는 연구지역 중 화강암 계열의 지하수의 현장 수질항목 및 주요 양·음이온의 분석결과에 대한 상관성을 분석한 결과이다. EC와 주요 양·음이온과의 상관성은 높은 양의 상관성을 가지는 것으로 나타났다. 특히 양이온 중에서는 Ca 이온과의 상관성은 0.91로 가장 높은 상관성을 나타내었다. Mg 이온(0.33~12.92 mg/L, 평균 5.02 mg/L)과 Na 이온(3.91~33.10 mg/L, 평균 15.57 mg/L) 또한 EC와의 상관성도 높게 나타났으나, 상대적으로 지하수 중 Ca 이온의 함량(3.55~59.50 mg/L, 평균 24.72 mg/L)에 비해 적은 농도로 함유되어 있기 때문에 연구지역의 화강암 계열의 지하수에서는 주로 Ca 함유 광물의 용해가 지하수의 수질을 결정하는 것으로 판단된다. 또한

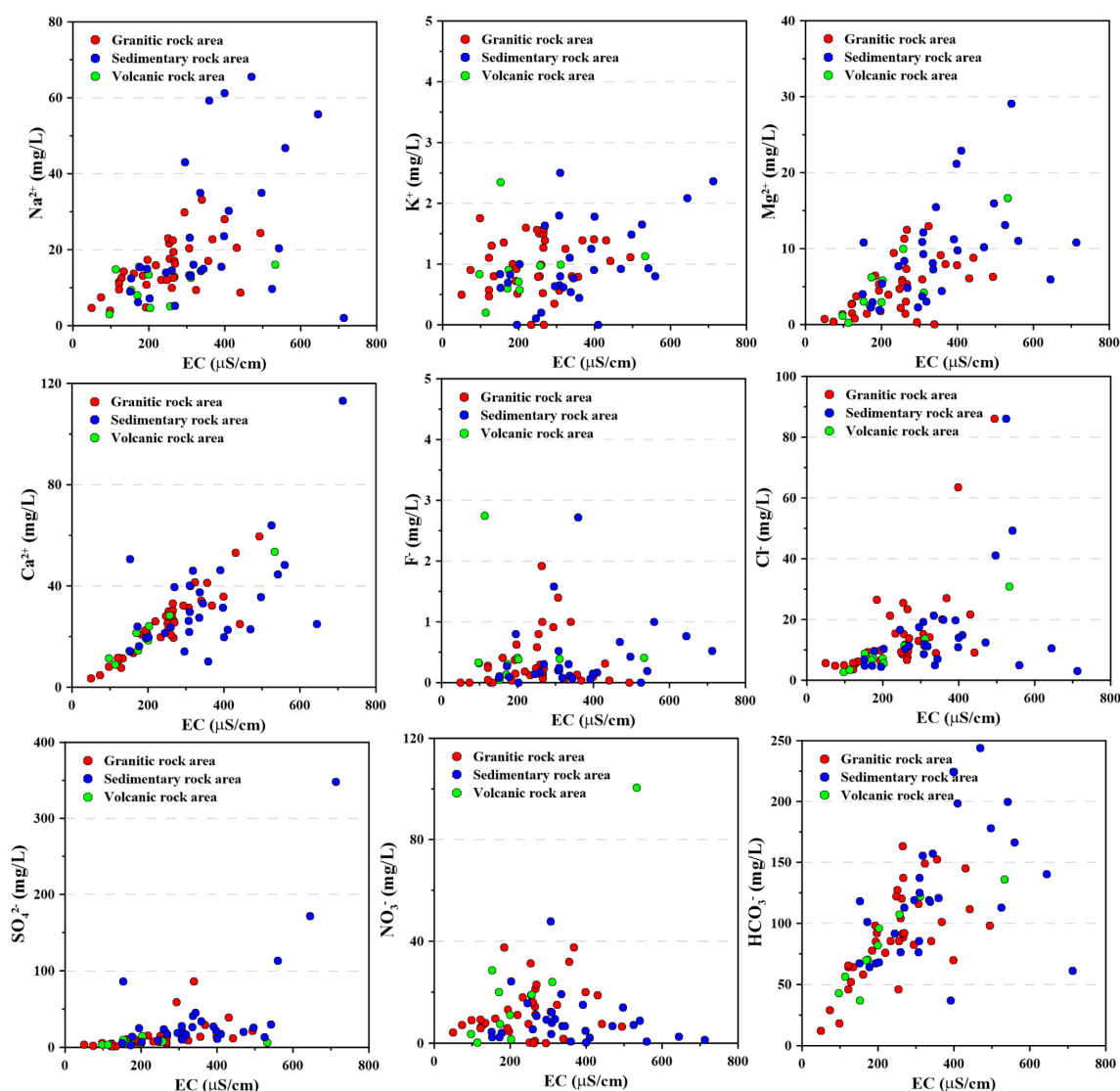


Fig. 5. Bivariate diagram of EC and major ions of the groundwater in the study area.

Table 4. The result of the correlation analysis in the granitic rock area

	pH	Eh	EC	DO	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
pH	1												
Eh	-0.23	1											
EC	0.26	-0.24	1										
DO	-0.39	0.06	-0.41	1									
Na	0.33	0.14	0.60	-0.34	1								
K	-0.23	0.03	0.15	-0.20	0.02	1							
Mg	0.16	-0.15	0.59	-0.15	0.03	0.16	1						
Ca	0.31	-0.22	0.91	-0.37	0.61	0.21	0.51	1					
F	0.32	0.17	0.04	-0.29	0.47	-0.29	-0.45	0.12	1				
Cl	0.03	-0.20	0.63	-0.22	0.48	0.24	0.29	0.65	-0.18	1			
SO ₄	0.36	0.21	0.48	-0.38	0.72	-0.05	0.03	0.48	0.37	0.15	1		
NO ₃	-0.27	0.04	0.28	0.22	0.15	0.16	0.45	0.24	-0.40	0.32	0.02	1	
HCO ₃	0.34	-0.34	0.66	-0.24	0.27	0.06	0.61	0.70	0.06	0.09	0.18	0.06	1

Table 5. The result of the correlation analysis in the sedimentary rock area

	pH	Eh	EC	DO	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
pH	1												
Eh	-0.41	1											
EC	0.47	-0.04	1										
DO	-0.11	0.01	-0.22	1									
Na	0.56	-0.12	0.39	-0.12	1								
K	-0.02	0.26	0.49	-0.20	0.01	1							
Mg	0.30	-0.13	0.48	-0.13	0.03	0.11	1						
Ca	0.12	0.04	0.57	-0.11	-0.36	0.48	0.29	1					
F	0.36	-0.14	0.18	-0.22	0.57	-0.12	-0.29	-0.21	1				
Cl	0.16	-0.01	0.35	-0.08	0.01	0.20	0.41	0.19	0.06	1			
SO ₄	0.12	0.15	0.63	-0.25	0.00	0.42	0.04	0.73	0.13	-0.21	1		
NO ₃	-0.48	0.30	-0.19	-0.04	-0.25	0.18	0.00	-0.12	-0.20	0.15	-0.28	1	
HCO ₃	0.64	-0.27	0.40	-0.09	0.60	0.03	0.57	-0.08	0.01	0.15	-0.12	-0.29	1

음이온에서는 HCO₃ 이온과 Cl 이온이 EC와 높은 상관성을 보여주었다. HCO₃ 이온의 기원은 석고 및 탄산염의 용해에 의한 것으로 볼 수 있으며 Cl 이온의 기원은 해수 침투 등 외부적인 요인에 의한 기원보다는 암석의 풍화에 의한 결과로 볼 수 있다(Fig. 6).

Table 5는 퇴적암 지역에서 채취한 지하수의 현장수질 항목 및 양·음이온 분석결과에 대한 상관성을 나타내었다. EC 항목과 양·음이온과의 상관성에서는 Ca 이온과 SO₄ 이온의 상관성이 가장 높게 나타났다. 또한 이온들 간의 상관성에서도 두 항목의 상관성이 0.73 으로 가장 높게 나타났다. 퇴적암 지역 중 함안층과 반야월층의 사암 등에서는 황철석과 탄산염 및 물과 반응하여 지하수에 Ca 이온과 SO₄ 이온이 용출되어 높은 함량을 나타내는 것으로 연구되었다(Lee et al., 2003). 본 연구지역도

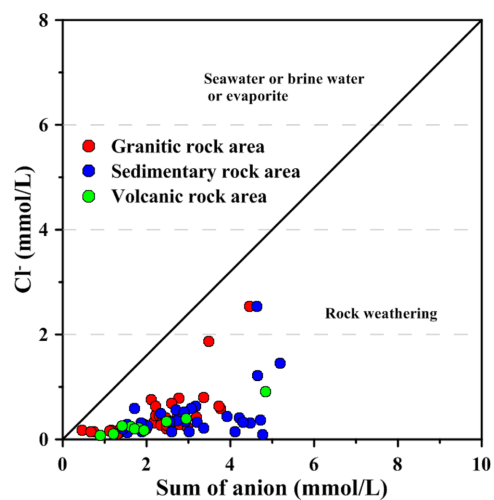
**Fig. 6.** Bivariate diagram of anions and Cl⁻ ion of the groundwater in the study area.

Table 6. The result of the correlation analysis in the volcanic rock area

	pH	Eh	EC	DO	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
pH	1												
Eh	-0.49	1											
EC	-0.36	0.29	1										
DO	-0.64	0.42	0.44	1									
Na	0.03	-0.33	0.39	0.13	1								
K	-0.68	0.20	0.15	0.09	-0.03	1							
Mg	-0.50	0.54	0.89	0.41	0.22	0.18	1						
Ca	-0.30	0.33	0.97	0.43	0.25	0.11	0.82	1					
F	0.51	-0.70	-0.22	-0.41	0.34	-0.53	-0.29	-0.29	1				
Cl	-0.52	0.27	0.98	0.49	0.44	0.28	0.90	0.91	-0.23	1			
SO ₄	0.16	0.46	0.16	-0.34	-0.07	0.27	0.16	0.25	-0.34	0.07	1		
NO ₃	-0.60	0.15	0.90	0.47	0.40	0.36	0.82	0.82	-0.24	0.96	-0.09	1	
HCO ₃	-0.01	0.35	0.88	0.32	0.25	-0.16	0.77	0.92	-0.15	0.76	0.34	0.59	1

Table 5에서와 같이 퇴적암 계열의 지하수 시료에서 두 이온간의 상관성이 높은 것으로 보아 앞선 연구와 유사한 형태의 물-암석 반응에 의한 기원으로 유추할 수 있다.

Table 6은 화산암 지역에서 채취한 지하수의 현장수질 항목 및 양·음이온의 상관성을 나타내었다. 다른 지질에 비해 pH, EC 및 주요 양·음이온들의 상관성이 매우 높게 나타났다. pH와 주요 양·음이온과의 상관성은 주요 역의 관계를 보였으며 K 이온과 -0.68로 높은 역의 상관성을 보여준다. 또한 EC와 양이온과의 관계에서는 Ca 이온(0.97)과 Mg 이온(0.89)의 상관성이 높게 나타났으며, 음이온은 Cl (0.98), NO₃ (0.90), HCO₃ (0.88) 이온이 높은 상관성을 나타내었다.

4. 결 론

울산광역시 울주지역 지하수의 수리지화학적 특성을 알기 위하여 지하수를 원수로 사용하는 소규모 수도시설 81 관정을 대상으로 현장수질항목 및 주요 양·음이온 분석하고 이들을 화강암, 퇴적암, 화산암으로 분류하여 수리지화학적 특성을 분석하였다.

연구지역의 지하수의 수온은 14.3~20.7°C(평균: 16.7°C), pH는 6.3~8.2(평균: 7.1), EC는 50~1,719 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 303 $\mu\text{S}/\text{cm}$)의 범위를 보인다. 연구지역 지하수의 Ca 이온의 농도는 3.55~113.01 mg/L(평균 27.80 mg/L)의 범위를 보였으며 주로 물-암석 반응에 의한 지질학적 기원으로 판단되며 일부 지하수 시료에서는 생활하수의 유입 등의 인위적인 오염에 의한 영향이 나타나는 것으로 분석되었다. Na 이온의 함량은 일반적인 지하수의 함량과 유사한

2.02~65.50 mg/L(평균: 18.05 mg/L)의 범위를 보였으며 주로 물-암석반응에 의해 용해된 것으로 보인다. K 이온의 함량은 불검출~2.50 mg/L(평균: 0.98 mg/L)의 범위를 나타냈으며 일반적인 지하수의 범위에 속하는 것으로 나타났다. 연구지역에서 지하수에서 인위적인 오염지시자인 NO₃의 범위는 0~100.56 mg/L(평균: 12.50 mg/L)로 나타났다며 먹는물 수질기준(NO₃-N)을 적용하였을 경우 2개 지하수 시료에서 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 기존의 농촌지역 음용지하수의 NO₃-N의 수질기준 초과율(22~65%)에 비해 낮은 초과율을 보였으며, 농업 및 공업 활동에 의한 지하수의 오염은 매우 미미한 것으로 보인다.

연구지역 지하수의 수질유형을 파악해본 결과, 대부분 지하수 진화 초기단계의 형태인 Ca-(Na)-HCO₃ 유형으로 나타났으며 1개 관정에서 Ca-SO₄ 형태를 나타내었다. 현장수질항목 및 주이온 상관성을 분석 결과, 전체 지하수에서는 EC와 Ca 이온의 상관성이 가장 높은 것으로 나타났다. 화강암지역에서는 전기전도도와 Ca 이온의 상관성이 가장 높은 것으로 나타났다. 퇴적암 지역에서는 전기전도도와 Ca 이온, SO₄ 이온이 높은 상관성을 보이며 화산암지역에서는 전기전도도와 Ca 이온, Mg 이온이 높은 상관성을 보인다. 연구지역 전체에 대한 이온들과의 상관성분석에서는 SO₄와 Ca 그리고 Mg와 HCO₃의 상관성이 높게 나타났으며, 퇴적암 지역에서도 Ca 이온과 SO₄ 이온이 높은 상관성을 보인다. 현장 수질과 이온함량, 수질 유형으로 볼 때 연구지역 지하수의 수질은 주로 물-암석 반응에 의한 장석류, 석고 및 방해석 등의 용해에 의한 것으로 보인다.

사 사

이 연구는 국립환경과학원 생활환경연구 R&D 중 ‘지하수 중 자연방사성물질 함유실태 조사’ 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Apambie, W.B., Boyle, D.R., and Michel, F.A., 1997, Geochemistry, genesis, and health implications of flouriferous groundwaters in the upper regions of Chana, *Environ. Geology*, **33**(1), 13-24.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 1999, Geochemistry, Groundwater and Pollution, 4th edition, A.A. Belkema, Netherlands
- Baas Becking, L.G.M., Kaplan, I.R., and Moore, D., 1960, Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials, *J. of Geology*, **68**(3), 243-284.
- Banks, D., Reimann, C., Røyset, O., Skarphagen, H., and Sæther, O.M., 1995, Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters, *Appl. Geochem.*, **10**(1), 1-16.
- Chebotarev, I.I., 1955, Metamorphism of natural waters in the crust of weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **8**(3) 137-170.
- Cho, B.W., Choo, C.O., Kim, M.S., Lee, Y.J., Yun, U., and Lee, B.D., 2011, Uranium and Radon Concentrations in Groundwater near the Icheon Granite, *J. of KSEEG*, **21**(3), 259-269.
- Cho, B.W., Yun, U., Im, H.C., Sung, I.H., and Jang, W.S., 2005, Characteristics of groundwater, Sewage Water and Stream Water Contamination Based on VOCs Concentration Around Ulsan, Korea, *J. of KSEEG*, **38**(1), 57-65.
- Correns, C.W., 1956, The geochemistry of the halogens, *Phys. Chem. Earth*, **1**, 181-233.
- Darrel, K.N., James, W.B., Rona, J.D., and Donald, W., 1989, Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **53**(8), 1727-1740.
- Davis, S.N. and DeWiest, R.J.M., 1966, Hydrogeology, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 463 p.
- Jeong, C.H., Kim, C.S., Kim, T.K., and Kim, S.J., 1997, Reaction Path Modeling on Geochemical Evolution of Groundwater and Formation of Secondary Minerals in Water-Gneiss Reaction System, *J. Miner. Soc. Korea*, **10**, 33-44.
- Kigam, 1:50,000, 1:250,000 Geological maps.
- Kim, G.H., Yun, S.T., Che, G.T., Kim, S.Y., Kwon, J.S., and Koh, Y.K., 2006, Hydrogeochemical evolution related to high fluoride concentrations in deep bedrock groundwaters, Korea, *J. of KSEEG*, **39**(1), 27-38.
- Kim, H.G., Kim, T.S., Kim, M.S., Kim, H.S., Park, S.H., Yun, J.K., Kim, J.I., Kim, R.Y., Yang, J.H., Lee, M.K., Kim, I.H., Shin, I.K., Kim, D.S., and Lee, K.M., 2015, Case study of groundwater management for drinking in highly contaminated area(II), NIER, NIER-RP-2015-388, 41.
- Lee, B.D., Yun, U., and Sung, I.H., 2007, Groundwater Quality and Contamination Characteristics Associated with Land Use in Ulsan Area, *J. of KSEEG*, **12**(6), 78-91.
- Lee, I.H., Cho, B.W., and Lee, B.D., 2003, Environmental Characteristics of Groundwater for Sedimentary Rocks in Daegu City, *Econ. Environ. Geol.*, **13**(1), 1-16.
- Lee, Y.J., Kim, H.J., Yoo, S.J., Jeong, H.S., Kim, D.H., Noh, H.J., Kim, M.S., Yoo, J.Y., Han, J.S., Jung, D.I., Jeon, S.H., Bang, S.R., and Kim, M.S., 2010, Investigation of Unregulated Contaminants in Groundwater based on the Priority List ('10), NIER, NO.2010-45-1220, 70.
- Manahan S.E., 1994, Environmental Chemistry, 6th edition, Lewis Publishers, Florida, USA.
- Maxcy, K.F., 1950, Relation of nitrate nitrogen concentration in well water to the occurrence of methemoglobinemia in Infants, *US Armed Forces Med. J.*, **1**(5), 1007-1015.
- Ministry of Environment, 2014, Groundwater quality monitoring network installations and water contamination measurement plan.
- Ministry of Environment, 2014, Regulations on water quality standards and inspection for drinking water.
- Ministry of Environment, 2014, Statistics of waterworks, 2014.
- Ministry of Environment, 2012, The official methods for the water qualities determination in drinking water.
- Nordsotrm, D.K., Ball, J.W., Donahoe, R.J., and Whitmore, D., 1989, Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **53**(8), 1727-1740.
- Pagacova, P., Blastakoca, A., Drtil, M., Jakubcova, Z., and Fiala, M., 2008, Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle, Springer Netherlands, 287-296.
- American, P.H.A., American, W.W.A., and Water, P.C.F., 2005, Standard Method, 21st edition, American Public Health Association, Washington, D.C.
- WHO, 2004, Sulfate in drinking water.
- Yun, U. and Cho, B.W., 2005, Hydrogeochemical Characteristics of Groundwater on Well Depth Variation in the Heunghae Area, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **15**(4), 391-405.