

국내 유통 중인 먹는샘물 원수의 이온류 수질 특성에 관한 연구

이이내 · 안경희 · 민병대 · 양미희 · 최인철 · 정현미 · 박주현[†]

국립환경과학원 상하수도연구과

The Study on the Ion Water Characteristics of Raw Water in the Domestic Natural Mineral Water

Leenae Lee · Kyunghee Ahn · Byungdae Min · Mihee Yang · Incheol Choi · Hyenmi Chung · Juhyun Park[†]

Water Supply and Sewerage Research Division, National Institute of Environmental Research

(Received 27 May 2016, Revised 5 September 2016, Accepted 22 September 2016)

Abstract

The goal of this study is to provide basic data to establish a foundation for the provision of safe drinkable water. The raw water of natural mineral water was analyzed to determine the quantities of anions (F^- , Cl^- , NO_3-N^- , and SO_4^{2-}) and cations (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , and Na^+) during the former and latter half of 2016. Analysis of the current quality of the raw water of natural mineral water among domestic manufacturers showed average anions contents of 0.46mg/L of fluorine, 8mg/L of chlorine ion, 1.5mg/L of nitrate nitrogen, and 12mg/L of sulfate ion. While the fluorine content was greater than the water quality criterion of 2.0mg/L at four points, the fluorine level was overall stable. The average cations contents included 21.3mg/L of calcium, 1.0mg/L of potassium, 3.4mg/L of magnesium, and 9.6mg/L of sodium. The chemical characteristics were compared among the major ions, and the results are presented in a piper diagram. The content ratio of cations was in the order of $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$, whereas that of anions was in the order of $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3-N^- > F^-$. While the cations were slightly scattered, the anions were generally concentrated except for at a few points. The Ca-Na- HCO_3 type was dominant overall in water sources from diorite, gneiss, and granite, while the Na-Mg-Ca- HCO_3 -Cl type was dominant in basalt sources. Mineral water manufacturers source their water under various conditions, including in-hole casing, excavation depth, and contact state of bedrock; even within the same rocky area, some differences in the water quality type can occur. When the depth of the water source was taken into account, the mean anions contents of F^- , Cl^- , NO_3-N^- , and SO_4^{2-} were similar, with no significant differences according to depth. Of the cations, K^+ and Na^+ showed no significant differences across all the tubular wells, whereas Ca^{2+} and Mg^{2+} decreased in content with depth.

Key words : Cation and anion concentration, Mineral, Natural mineral water, Piper-Diagram, Water types

1. Introduction

우리나라는 전 국토에 걸쳐 화강암층이 많기 때문에 자연 미네랄이 풍부하게 함유된 양질의 지하수를 보유하고 있으며 국내 지하수 이용 현황은 연간 4억 m^3 으로 음용수, 생활용수, 공업용수, 농업용수로 사용되고 있다. 이 중 먹는샘물로 판매되는 양은 2013년 기준으로 약 350만 톤(MOE, 2014)이며, 지난 5년간 매년 약 10% 이상의 증가율을 보이고 있다. 이처럼 먹는물에 대한 소비가 늘어나면서 건강하고 안전한 물의 수질조건에 대한 국민들의 관심도 높아지고 있다. 인체는 수분, 단백질, 지방, 그리고 무기질로 구성되어 있으며, 이 중에서 물은 인체조직의 70%를 차

지하고 있어, 신체의 유지는 물론 인간 생활에 없어서는 안 될 중요한 자원이다(Han et al., 1998). 이와 함께 미네랄은 Ca, P, Na, Mg, K, Cl, I, Zn 등으로 우리 몸에 비록 3.5 % 정도 필요하지만 생명유지에서는 없어서는 안 될 중요한 작용을 한다(Choi, 2010).

미네랄의 체내 기능에서 치아와 뼈 형성 등에 관련이 높은 무기물은 칼슘과 마그네슘, 불소 등으로 이 성분들은 우리 몸에 적정량을 함유하고 있어야 하는데 높은 미네랄 함량은 농도와 종류에 따라 소금기의 맛, 쓴맛, 짭은 맛 등 물에 영향(Hendler, 1990)을 주고, 약 15,000 ppm 이상으로 섭취 시 건강에 해롭고 지속적인 음용 시에는 사망을 초래할 수 있다(Larson, 1963). 이와 반대로 체내 미네랄 부족 현상이 생기면 각종 성인병을 비롯하여 다양한 질병에 걸릴 수 있다는 연구결과가 있다(Beach, 1936). 이러한 미네랄은 체내에서 만들어질 수 없으며 자연계에서 광물질과 같은 무기질이 유기질화 되어 인간이 섭취를 하게 되는데, 가장 폭넓고 다량의 미네랄을 섭취하는 방법 중 하나가 물에 녹아있는 미네랄이다. 따라서 인체 내에서 물과 미네랄

[†] To whom correspondence should be addressed.
soyang@korea.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 불가분의 관계이다.

그 외 음이온 물질로서 불소는 지각을 구성하고 있는 원소로 대부분의 암석에 함유되어 있으며 치아우식을 예방하는 좋은 성분으로 알려져 있고, 염소이온은 다양한 경로를 거쳐 물에 유입되는데 빗물 자체도 약 2 mg/L의 농도를 함유하고 있어 물이 토양으로 스며들면서 하천수나 지하수의 염소 농도가 높게 되고 염화염류, 무기비료, 정화조 유출수, 산업폐기물 등에서 배출된다. 질산성질소는 무기비료 사용이나 부패한 동식물 등에서 환경 중으로 배출되고, 황산이온은 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 황산바륨(BaSO_4) 등을 포함한 광물에 있으며 비료, 화학약품, 비누, 섬유 등의 배출에 의해 물속에 포함된다(Jeong, 1998).

먹는물관리법에서는 암반대수층안의 지하수 또는 용천수 등 수질의 안전성을 계속 유지할 수 있는 자연 상태의 깨끗한 물을 먹는 용도로 사용할 원수(原水)를 샘물로 정의하며, 샘물을 마시기 적합하게 물리적으로 처리하여 포장 판매되는 제품을 '먹는샘물'로 규정하고 있다. 샘물은 지하 암반대수층 안의 다양한 지질 구조에서 발생되고, 광물질들을 함유하고 있으며 이들은 해리과정에서 양이온과 음이온으로 된다. 음이온 중에서는 탄산염, 중탄산염, 염화물과 황산염, 질산염이 소량으로 존재하고, 양이온에서는 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨이 존재한다(Seo, 2005). 이러한 수질은 지하수와 암석의 상호반응을 통하여 그 결과에 따라 지하수의 화학적 특성을 결정할 뿐만 아니라 각종 무기 이온성 물질이 좌우되기 때문에 지하수의 수질은 지질별 암석의 종류와 깊이가 매우 중요한 변수로 간주된다(Cho et al., 2002; Doo et al., 2000; Rogers, 1989).

따라서 본 연구에서는 전국적으로 널리 분포되어 있는 먹는샘물 제조업체를 대상으로 기본적인 이온항목별과 지역별 수질 특성을 분석하고, 전술한 것과 같이 이온류 수질에 미치는 다양한 인자들 중에 지질의 구성암석 종류와 암석의 화학적 특성에 따라 달라지는 다양한 수질 유형을 구분하고자 하였다. 그리고 먹는샘물 판매량 증가에 따라 채수량 증가와 난개발 등으로 인한 인문적 오염으로 지하수 수위가 수질에 미치는 영향을 고려하여 관정깊이에 따른 수질변화를 비교하여 국민들에게 먹는물에 대한 이온류 수질자료 정보 제공을 위한 기반을 제시하고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1. 조사대상 및 기간

본 연구는 국내 광범위하게 분포된 수원지에서 생산 판매되고 있는 먹는샘물의 수질 특성에 관한 연구로서, 2015년

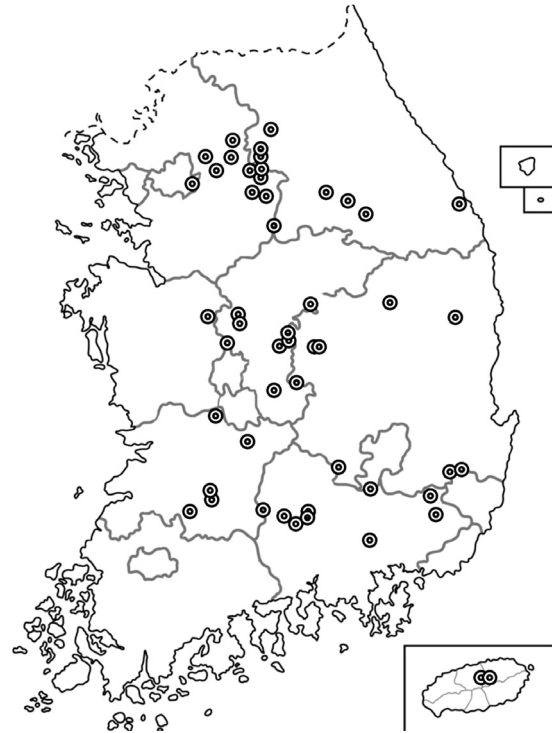


Fig. 1. Location map of the sampling sites for natural mineral water in Korea.

1월 기준으로 시중에서 유통되고 있는 전국 67개 제조업체 중 가동정지 등의 사유로 취수가 불가능한 업체들은 제외하였다. 2015년 상반기(3~6월)에 경기도 13개소, 강원도 6개소, 충청도 11개소, 전라도 5개소, 경상도 11개소, 제주도 1개소로 총 47개 제조업체에서 150개 취수공을 대상으로 조사하였고, 2015년 하반기(7~10월)에는 경기도 14개소, 강원도 7개소, 충청도 12개소, 전라도 5개소, 경상도 13개소, 제주도 2개소로 총 53개 제조업체에서 170개 취수공을 대상으로 하였으며, 그 현황은 Table 1과 Fig. 1과 같다.

2.2. 암석 및 심도별 조사 내용

국내 조사지역들의 수질 유형을 살펴보기 위해 한국지질자원연구원의 1/5만 축척지질도를 참고하여 대표적으로 섬록암류 9개소, 편마암류 38개소, 천매암류 9개소, 현무암류 6개소, 화강암류 41개소, 충적층류 8개소로 총 111개소의 취수공을 상·하반기로 나누어 2회 조사하여, 이온성분의 화학적 특성을 비교하여 Piper diagram에 도식하였고, 관정 깊이에 따른 물-암석 반응이 변화하는 수질 특성을 알아보기 위해 심도별로 150 m 이하의 천부 지하수 26개소, 150~200 m 사이의 중간심도 지하수 32개소, 200 m 이상의 심부 지하

Table 1. Number of suppliers and intake holes investigated in the research areas

Item		Gyeonggi-do	Gangwon-do	Chungcheong-do	Jeolla-do	Gyeongsang-do	Jeju-do	Total
Number of suppliers	First half	13	6	11	5	11	1	47
	Second half	14	7	12	5	13	2	53
Number of intake hole	First half	53	18	29	12	32	6	150
	Second half	60	20	32	12	40	6	170

수 31개소로 구분하여 총 89개소의 취수공을 상·하반기로 나누어 2회 조사하였다.

2.3. 분석항목 및 분석방법

「먹는샘물 등의 기준과 규격 및 표시기준 고시(환경부고시 제2014-101호)」에 따라 칼슘, 나트륨, 마그네슘, 칼륨은 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 질산을 첨가한 후 ICP (Jobin Horiba, ActivaS)를 사용하여 분석하였고, 먹는물수질공정시험기준에 따라 불소, 염소이온, 질산성질소, 황산이온을 0.20 μm 멤브레인 필터로 여과하여 IC (Metrohm 850)로 분석하였다. 기기분석조건과 각 항목별 정도관리 결과는 Table 2와 Table 3에 나타내었으며 검출한계는 0.003 ~ 0.124 $\mu\text{g/L}$, 정량한계는 0.011 ~ 0.394 $\mu\text{g/L}$, 정확도는 86.0 % ~ 104.4 %, 정밀도는 0.7 % ~ 9.1 %의 범위였다.

3. Results and Discussion

3.1. 샘플의 이온항목별 수질 특성

샘물 중 음이온 함량은 황산이온 > 염소이온 > 질산성질소

> 불소의 순이고, 양이온에서 존재하는 미네랄 함량은 칼슘 > 나트륨 > 마그네슘 > 칼륨 순으로 높게 나타났다(Fig. 2). 각 항목별로 함량을 살펴보면 불소, 염소이온, 질산성질소, 황산이온이 각각 불검출 ~ 2.39 mg/L (평균 0.46 mg/L), 1 ~ 63 mg/L (평균 8 mg/L), 불검출 ~ 6.5 mg/L (평균 1.5 mg/L), 1 ~ 61 mg/L (평균 12 mg/L)로 나타났다. 대부분 암석에서 광물로 존재하며 치아 건강과 관련이 있는 것으로(UNESCO, WHO, UN, 1996) 알려져 있는 불소는 수질기준이 2.0 mg/L 로 설정되어 있다. 전체 조사지점 중 경기도 2지점에서 2.39 mg/L , 2.12 mg/L 로 기준을 약간 초과하였다. 수질기준을 초과한 지점들은 대체로 불소 함량이 높게 나타난 것으로 알려진 화강암과 편마암 지층(Kim, 2005)에 위치하기 때문인 것으로 사료된다. 불소를 제외한 항목들은 전 지점에서 수질기준을 초과하지 않았다.

양이온인 칼슘, 칼륨, 마그네슘, 나트륨은 각각 2.6 ~ 62.0 mg/L (평균 21.3 mg/L), 불검출 ~ 4.2 mg/L (평균 1.0 mg/L), 불검출 ~ 29.3 mg/L (평균 3.4 mg/L), 1.7 ~ 46.6 mg/L (평균 9.6 mg/L)로 나타났다. 이러한 결과는 전국적으로 샘플의 함량 조사를 했던 Huh et al. (2014)의 결과와 비슷한 경향을 보

Table 2. Instrument operating conditions for cation and anion by ICP, IC

ICP-OES		IC	
Item	Conditions	Item	Conditions
Instrument	Horiba activaS	Instrument	IC Metrohm 850
Forward power	1000 W	Column	Metrosep A SUPP 5
Plasma flow	18.0 L/min	Eluent	3.2 mM Na_2CO_3 , 1.0 mM NaHCO_3
Auxiliary flow	1.2 L/min	Sample loop	20 μL
Sample flow rate	1.2 mL/min	Regeneration solution	100 mM sulfuric acid
Nebulizer type	Meinhard	Flow	0.7 mL/min

Table 3. Method detection limit, limit of quantification, accuracy, and precision

NO.	Items	MDL ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	Accuracy (%)	Precision (%)
1	F^-	0.006	0.020	98.8	1.3
2	Cl^-	0.008	0.026	89.8	0.7
3	$\text{NO}_3^- \text{N}$	0.124	0.394	98.0	9.1
4	SO_4^{2-}	0.019	0.059	94.4	0.2
5	Ca^{2+}	0.010	0.032	86.0	3.7
6	Na^+	0.003	0.011	87.4	1.1
7	Mg^{2+}	0.007	0.021	101.9	2.5
8	K^+	0.007	0.022	104.4	2.2

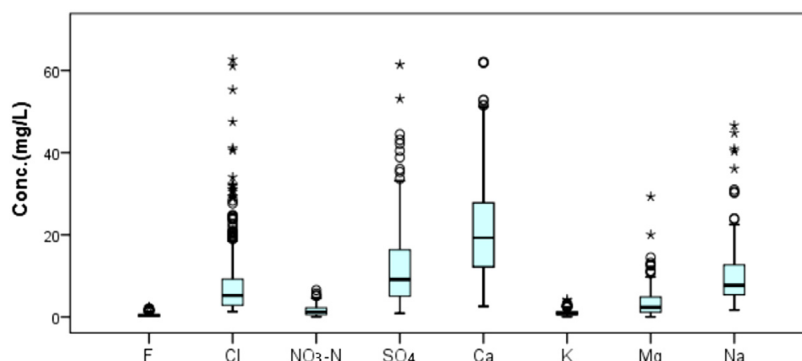


Fig. 2. Cation and anion concentration in source water for domestic natural mineral water.

Table 4. Water quality standards for cation and anion substances

unit: mg/L

Items	Korea	WHO	U.K	France	Canada	Germany
Ca ²⁺	-	-	250	-	-	400
Na ⁺	-	-	150	150	200	150
Mg ²⁺	-	-	50	50	-	50
K ⁺	-	200	12	12	12	12
F ⁻	2.0	1.5	1.5	0.7 ~ 1.5	1.5	1.5
Cl ⁻	250	250	400	200	250	250
NO ₃ -N ⁻	10	(50)	(50)	50	(45)	50
SO ₄ ²⁻	200	250	250	250	500	240

였다. 국내 먹는샘물의 미네랄 함량은 영국과 독일, 프랑스, 캐나다(Nova Scotia Environment, 2008)에서 정하고 있는 (Table 4) 미네랄 기준에 크게 못 미치는 것으로 나타났다.

3.2. 샘물의 지역별 수질 특성

국내 먹는샘물 원수의 수질특성을 지역별로 그룹화 해서 보면, 음이온류는 경기도, 경상도, 전라도에서는 황산이온 > 염소이온 > 질산성질소 > 불소 순이며, 강원도와 제주도에서는 염소이온 > 황산이온 > 질산성질소 > 불소 순으로 염소이온이 황산이온보다 높은 함량을 보였다.

Table 5와 같이 항목별로 보면, 불소는 평균적으로 전라도에서 0.96 mg/L로 가장 높았고, 제주도에서는 0.10 mg/L로 가장 낮게 나타났다. 우리나라 지질 중에서 광범위하게 분포되어 있는 화성암층이나, 편마암 주변 지하수에서 불소 성분이 많이 함유되어 있다고 보고(Doo et al., 2000)되고 있는데 전라도 지역에서 불소 함량이 높게 나타난 지층도 화성암층에 속해있는 섬록암, 유문암 층인 것으로 확인되었다. 이와는 달리 제주도는 불소 함량이 낮게 분포하는 현무암 지역이므로 지질에 의한 불소의 영향이 낮게 나타난 것으로 볼 수 있다. 염소이온은 강원도에서 평균 15 mg/L로 가장 높았고 다음으로 충청도에서 13 mg/L, 경상도에서 4 mg/L로 가장 낮게 나타났다. 이 외 다른 지역은 6~9 mg/L의 범위로 큰 차이 없이 비슷한 농도를 보였다. 염소이온은 해수의 영향을 판단하거나 인위적 수질오염의 지표로 사용되는데, 국내 샘물에서 염소이온 농도가 대체로 낮게 나타

난 것은 해수의 영향이나 지하수 오염이 없다는 것을 의미하는 것이다. 질산성질소는 제주도가 평균적으로 0.5 mg/L로 가장 낮게 나타났고, 제주도를 제외한 전 지역에서 평균 1.0 ~ 2.1 mg/L의 범위였다. 질산성질소는 단백질 등 유기질소가 암모니아성질소, 아질산성질소를 거쳐 최종적으로 생성되는 물질로서 주요 오염원은 무기비료 사용이나 축산분뇨 등으로 알려져 있다. 지표수에 있던 질산성질소는 지하로 침투하면서 심도가 깊어짐에 따라 환원환경이 만들어지기 때문에 천층 지하수가 아닌 이상 질산성질소가 고농도로 존재하기는 어렵다. 질산성질소의 농도 분포로 볼 때 먹는 물의 안전성에는 문제가 없으며 질산성질소의 오염은 거의 없는 것으로 판단된다. 독성이 가장 적은 음이온 중의 하나인 황산이온은 평균값이 22 mg/L로 전라도가 가장 높았고, 제주도가 2 mg/L로 가장 낮았다.

양이온의 전체 평균 농도는 칼슘 > 나트륨 > 마그네슘 > 칼륨 순으로 나타났다. 칼슘 함량은 평균적으로 충청도가 30.5 mg/L로 가장 높았고, 제주도가 3.8 mg/L로 가장 낮게 나타났다. 나트륨 함량은 대체로 평균 6.3 ~ 14.6 mg/L의 범위를 보였고, 제주도가 6.3 mg/L로 가장 낮았다. 자연수에서 나트륨은 염수와 사장석의 용해 등에 의한 영향을 받을 수 있는데 전체적으로 나트륨의 낮은 함량은 먹는샘물 취수공이 염수의 주변영향이 없는 지역에 위치하고 있기 때문인 것으로 보인다. 마그네슘은 충청도에서 평균 5.7 mg/L을 나타냈고, 충청도를 제외한 다른 지역은 2.1 ~ 3.2 mg/L의 범위를 보였다. 마그네슘은 지하수에서 백운석이나 방해석, 규산

Table 5. Regional analytical results and statistical data for the samples in source water range

area	Item	contents (mg/L)							
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Gangwon-do	Ave.	0.53	15	1.7	7	24.0	0.7	3.2	8.6
	range	0.10-1.72	1-63	0.4-4.6	1-21	6.4-61.9	0.3-1.6	0.3-10.7	3.9-23.8
Gyeonggi-do	Ave.	0.46	6	2.1	11	18.9	1.0	3.1	8.2
	range	0-2.39	1-31	0-5.7	1-43	3.6-50.8	0.2-2.5	0-29.3	1.9-46.6
Gyeongsang-do	Ave.	0.30	4	1.0	10	16.6	0.6	2.2	10.5
	range	0-1.75	1-13	0-5.1	2-44	2.6-44.1	0-2.5	0-7.4	2.8-40.9
Jeolla-do	Ave.	0.96	9	1.0	22	27.6	1.0	2.4	14.6
	range	0.22-1.36	6-14	0-2.3	11-33	13.7-62.0	0.2-4.2	0.1-5.9	10.3-24.1
Jeju-do	Ave.	0.11	7	0.5	2	3.8	2.5	3.2	6.3
	range	0.09-0.12	6-9	0.4-1.3	2-3	2.8-7.2	2.2-2.6	2.3-7.4	5.4-8.2
Chungcheong-do	Ave.	0.46	13	1.4	16	30.5	1.4	5.7	10.5
	range	0-1.92	2-32	0.1-6.5	4-61	12.7-51.5	0.4-3.0	0-14.5	1.7-19.2

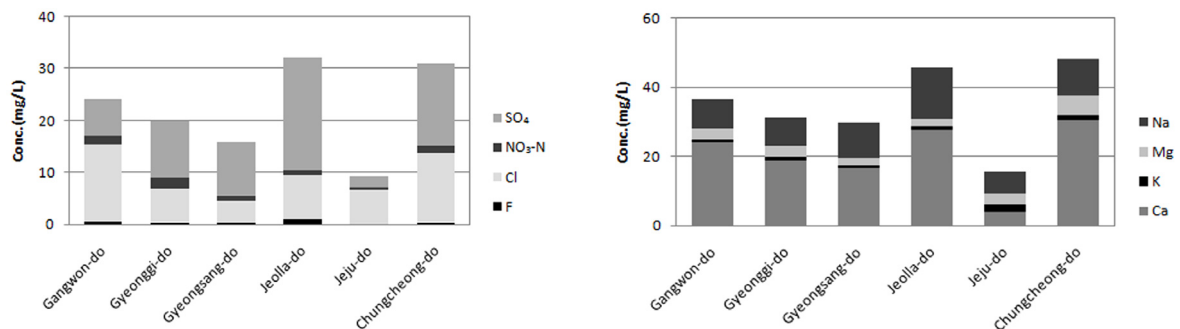


Fig. 3. Comparison of total contents of cations and anions in the research area.

염광물의 용해작용에 의해 기인한다고 보고(UNESCO, WHO, UN, 1996)되고 있는데, 국내에는 백운석이나 방해석의 광물의 조성이 낮아 마그네슘 함량이 대체적으로 낮은 것으로 판단된다. 칼륨은 지하수에서 보통 5 mg/L 미만의 값을 나타내고 있는데 전체적으로 평균 0.6 ~ 2.4 mg/L의 범위를 보였고, 제주도에 2.4 mg/L로 가장 높았다. 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨 등 총 양이온 함량은 Fig. 3과 같이 국내에서는 충청도가 평균적으로 48.1 mg/L로 가장 높았고 제주도 지역이 15.6 mg/L로 가장 낮게 나타났다. 대체적으로 제주도가 다른 지역과 달리 특이한 경향을 보이는 것은 화산지역의 지하수는 화산활동 여부, 지형, 환경, 토양 및 지질 특성 등에 따라 매우 다양하게 나타나고 있고, 화산지역 지하수의 특성을 일반화하기는 어려운 것으로 사료된다(Kang, 2010).

주요 미네랄 함량의 합으로 저농도(200 mg/L 이하)와 중농도(200 ~ 750 mg/L), 고농도(750 mg/L 이상)로 분류한 유럽의 기준(Azouly et al., 2004)에 비교해 볼 때 국내 먹는 샘물의 미네랄 함량이 매우 낮다는 것을 알 수 있다.

3.3. 샘물의 암석별 지하수 수질 유형 특성

국내 조사지역들의 수질 유형을 살펴보기 위해 암석별로 양·음이온의 수질 함량을 조사하고 Table 6에 암석별 기원 유래를 정리하였다. 음이온류 중에서 Fig. 4에서와 같이 불

소는 총적층과 화강암, 편마암이 각각 평균 0.68 mg/L, 0.49 mg/L, 0.48 mg/L로 가장 높았고 섬록암, 천매암이 각각 평균 0.27 mg/L, 0.24 mg/L, 현무암이 평균 0.11 mg/L로 가장 낮게 나타났다. 불소는 거의 대부분이 암석 광물에 존재하고 여러 양이온들과 잘 결합하며, 불소를 함유하는 광물로는 형석이 대표적이다. 이 외에 각섬석, 인회석, 운모, 병정석 등이 일반적이며 특히 화강암, 편마암 등이 심부지하수에서 높은 함량을 보이는 이온으로 알려져 있다(Chilton, 1992; Kim, 1995). 국내의 경우는 전체적으로 수질 기준인 2.0 mg/L에 미치지 않은 결과를 볼 수 있었다. 염소이온은 전체적으로 6 ~ 10 mg/L의 범위로 이는 암석별로 큰 차이 없이 비슷한 것으로 알 수 있었다. 질산성질소는 암석별 평균이 1.0 ~ 1.8 mg/L 범위로 나타났으며, 현무암이 0.5 mg/L로 가장 낮았다. 급성 독성은 일반적으로 50 mg/L보다 큰 농도로 알려져 있고, 수질기준은 10 mg/L로 되어 있다. 암석 광물이 아닌 농경지에서 비료나 가축 분뇨 등의 영향을 많이 받는 질산성질소의 오염은 카리브해, 아프리카, 호주, 뉴질랜드 등에서 농업 영향에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져(Spalding and Exner, 1993) 있는데 국내는 화학비료나 토양 유기물, 분뇨 등의 오염원이 희박한 수준으로 판단된다. 황산이온은 총적층과 섬록암이 12 mg/L, 편마암과 천매암 평균 함량이 11 mg/L, 13 mg/L,

Table 6. Natural sources of groundwater components

Component	Natural sources	Component	Natural sources
Fluoride	apatite, mica, fluorite, Amphiboles (hornblende)	Calcium	Amphiboles, Feldspars, calcite, pyroxenes, dolomite, aragonite
Nitrate	Animal excrement	Magnesium	Amphiboles, olivine, pyroxenes, dolomite, calcite, clay minerals, micas
Chloride	Sedimentary rock, igneous rocks	Sodium	NaCl, industrial wastes, clay minerals, Feldspars (albite, plagioclase)
Sulphate	Oxidation of sulphide ores, gypsum, anhydrite	Potassium	Feldspars, micas, clay minerals

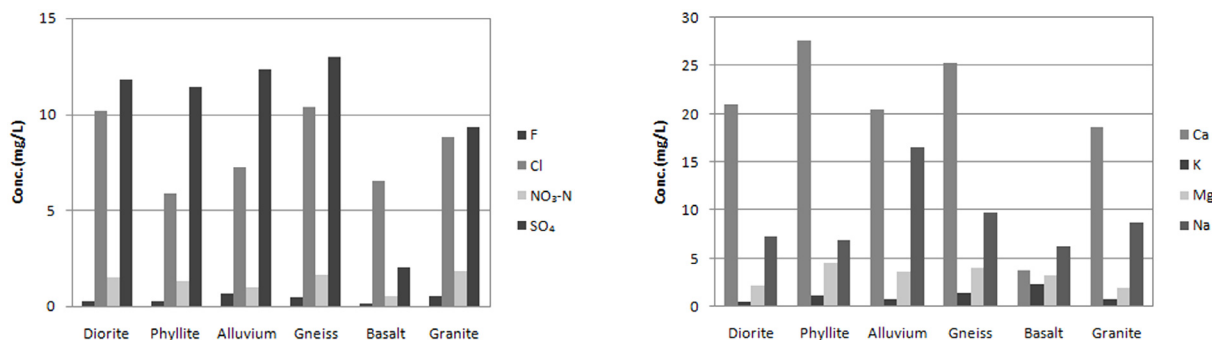


Fig. 4. Concentrations of cations and anions according to the type of rock at the water source.

화강암이 9 mg/L로 나타났고, 현무암이 2 mg/L로 상당히 낮았다. 이는 많은 토양과 암석에서 자연적으로 발생하는 항목으로 지하수 대부분에서 바닷물의 침입이나 석회질 광물인 석고와 경석고 등의 용해에 의해 생성(Nova Scotia Canada Environment, 2008)될 수 있다. 대부분이 화강암으로 이루어진 우리나라 지층에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

양이온 중에서 칼슘은 바위와 토양의 일반적인 광물에 분포한다. 화성암 바위 광물과 변성암을 생성하는 규산염 광물에서 발생하고 돌로마이트, 각섬석, 사장석, 휘석, 인회석, 방해석, 형석 등에서도 볼 수 있다. 또한, 토양 및 암석에서 음전하 광물 표면에 흡착된 이온의 형태로 존재한다(UNESCO, WHO, UN, 1996). 국내 암석별로 칼슘 함량으로는 천매암이 평균 27.6 mg/L로 가장 높았고, 충적층과 섬록암, 화강암은 각각 20.4 mg/L, 21.0 mg/L, 18.6 mg/L로 비슷했으며, 현무암이 3.8 mg/L로 상당히 낮은 함량을 보였다. 마그네슘은 대부분 암석의 함량이 평균 2.0~4.5 mg/L 범위로 전체적으로 비슷하게 나타났다. 마그네슘은 백운석, 방해석, 각섬석, 감람석, 휘석, 흑운모의 용해작용에 의한 것으로 유래되는데 화강암과 편마암이 주로 조성된 국내와는 영향이 없는 것으로 판단된다. 일반적으로 경도를 일으키는 주요 원인은 칼슘과 마그네슘으로 알려져 있지만, 마그네슘 이온은 나트륨과 칼슘이온보다 작으며, 물 분자에 강한 전하 밀도와 유인력을 가지고 있어 마그네슘의 화학적 거동은 칼슘과는 실질적으로 상이하다(UNESCO, WHO, UN, 1996). 나트륨은 알칼리금속군의 가장 풍부한 원소이며, 자연적인 기원은 사장석의 용해에 의한 것으로 알려져 있다. 이 외에 증발 잔류 퇴적물과 해수와 근접한 지역에서 지하로 침투한 해수로 인해 나트륨 함량이 높아질 수 있어 환경적인 조건에 따라 차이가 있을 수 있고, 또한 점토광물 표면의 흡착에 의해 유지되고 큰 용해도의 영향으로 지질학적 요인에 따라 차이가 있을 수 있다(UNESCO, WHO, UN, Lee, 1997). 전체적인 암석의 평균 함량이 6.3~9.8 mg/L의 낮은 범위로 비슷했고, 충적층에서는 평균 16.6 mg/L의 농도로 비교적 높은 함량으로 나타났다. 칼륨은 장석, 흑운모 등의 용해로 인해 유래(Saether and De Caritat, 1997)하며, 이 외에도 비료의 주성분이 되므로 농업활동에 의해 물속에 유입(Jeong, 2011)될 수 있다. 칼륨의 함량은 전체적으로 0.5~2.4 mg/L의 범위로 극미량 수준이었으며, 전 지질층에서 유사한 분포를 보였다. 칼륨은 칼슘과 나트륨에 비해 낮은 농도를 나타내는데 이는 장석이 사장석에 비해 용해속도가 낮고, 풍화에 강하며, 점토광물 등에 의해 쉽게 흡착

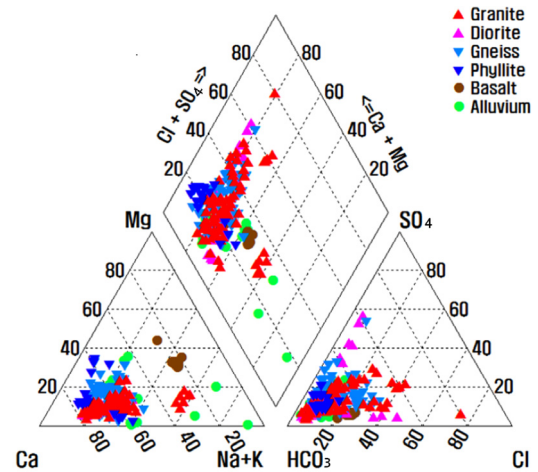


Fig. 5. Piper diagram showing the types of groundwater.

되기 때문이다(Nesbitt and Young, 1984). 또한 규산염 광물의 알칼리원소인 칼륨과 나트륨이 용해작용에 의해 분해되어 큰 점토광물이나 유기성 콜로이드입자에 칼륨이 나트륨보다 강하게 흡착되거나 광물의 구조 내에 치환되어 들어갈 수 있는 이유이기도 한다(Choo, 1998). 이러한 미세탈함량은 암반의 지질적 차이나 지하수의 유동에 따라 차이가 나타날 수 있다고 사료된다.

주요 이온성분의 화학적 특성을 상호 비교하기 위해 Fig. 5에 Piper diagram으로 나타냈다. Piper diagram 도상에서 수질 유형을 살펴보면, 양이온류는 약간의 산재한 형태지만, 음이온은 몇 지점을 제외하고는 대체로 밀집되어 있는 형태를 볼 수 있다. 구체적인 화학적 수질 유형은 Table 7과 같이 섬록암과 편마암, 화강암은 Ca-Na-HCO₃형이 우세하며, 그 다음으로는 대체적으로 오염이 많지 않은 Ca-HCO₃ 유형으로 나타났다. Ca-Na-HCO₃ 유형이 우세한 것은 Chilton (1992)에서와 같이 편마암이나 화강암 내에 풍부한 광물로 존재하는 장석류가 용해 작용에 의해 칼슘, 나트륨, 칼륨을 방출하는데 기인한 것으로 판단할 수 있다. 천매암은 전형적인 지하수 유형인 Ca-HCO₃형과 Ca-Na-HCO₃, Ca-Mg-HCO₃의 형태로 관찰되었다. 간혹 Ca-Mg-HCO₃ 형태가 보이는 지점들은 다른 지질보다 방해석이나 돌로마이트의 용해작용으로 인한 것으로 판단된다. 충적층과 섬록암도 비슷하게 Ca-Na-HCO₃형이 가장 많았고 현무암은 대부분 Na-Mg-Ca-HCO₃-Cl형으로 구분됨을 알 수 있으며, 같은 암석 지역이라도 먹는샘물 제조업체별로 공내 케이싱이나 굴착심도, 암반의 접촉상태 등의 조건들이 다르므로 수질 유형은 약간

Table 7. Water types of groundwater

Item	Ca-Na-HCO ₃	Ca-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃	Na-Mg-Ca-HCO ₃ -Cl	etc.	Total
Diorite	4	-	-	-	5	9
Phyllite	2	4	3	-	-	9
Alluvium	5	-	1	-	2	8
Gneiss	13	7	4	-	14	38
Basalt	-	-	-	5	1	6
Granite	27	1	-	-	13	41
Total	51	12	8	5	35	111

의 차이가 있을 수 있다고 생각된다.

3.4. 샘플의 심도별 수질 특성 분석

국내 조사지역들의 관정 깊이별로 수질 특성을 알아보기 위해 150 m 이하의 천부 지하수, 150~200 m사이의 중간 심도 지하수, 200 m이상의 심부 지하수로 구분하여 살펴보았다. 결과는 다음 Fig. 6과 같이 음이온류 중에서 불소는 각각 평균 0.48 mg/L, 0.56 mg/L, 0.40 mg/L로 깊이별 차이 없이 비슷한 평균값을 나타냈고, 염소이온은 각각 평균 8 mg/L, 10 mg/L, 8 mg/L로 큰 차이는 보이지 않았다. 질산성질소 평균값도 마찬가지로 각각 1.3 mg/L, 1.7 mg/L, 1.3 mg/L로 큰 특성이 없었으며, 황산이온은 전체 평균이 동일한 11 mg/L로 음이온류는 관정 깊이에 영향을 받지 않은 것으로 알 수 있다. 양이온류 중에서는 칼슘이 각각 평균 23.9 mg/L, 21.2 mg/L, 19.3 mg/L로 심부 지하수로 갈수록 칼슘의 농도가 감소하고 있었다. 마그네슘도 각각 평균 4.8 mg/L, 3.2 mg/L, 2.2 mg/L로 칼슘과 마찬가지로 심부 지하수로 갈수록 낮은 함량을 보여주고 있었다. 칼륨은 평균 1.1 mg/L, 0.9 mg/L, 0.9 mg/L로 큰 차이가 없었으며, 나트륨은 8.9 mg/L, 9.6 mg/L, 7.6 mg/L의 평균값으로 심부로 갈수록 약간씩 낮아지고 있음을 보여주었다. 나트륨, 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 염소이온, 황산이온의 함량이 관정 깊이에 관계없이 거의 일정한 특성을 보였다는 Hwang and Park (2003)의 연구결과와 비슷하지만, 칼슘, 마그네슘은 깊이가 깊을수록 함량이 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 동일한 취수공과 본 논문과 같이 분산된 취수공의 심도별 비교가 필요하고, 먹는샘물 판매량 증가에 따라 채수량 증가와 난개발 등으로 인한 인문적 오염으로 지하수 수위가 수질에 미치는 영향에 대한 조사가 필요하며 각 지역의 암반 특징이나 수질도 다를 수 있어 향후 심도별에 대한 부분은 정밀하고도 장기적인 조사가 필요할 것으로 사료된다.

4. Conclusion

본 연구에서는 2015년 1월 기준으로 국내 먹는샘물 제조업체의 취수공 320점에 대한 원수 중, 양·음이온류의 수질 함량 등을 전수 조사하고, 지역별 수질 특성과 암석층에 따른 지하수 유형과 심도에 따라 변화되는 수질 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

양·음이온류의 수질 함량 등을 살펴보면, 음이온류 중에서 평균적으로 불소가 0.46 mg/L, 염소이온이 8 mg/L, 질산성질소가 1.5 mg/L, 황산이온이 12 mg/L로 나타났고, 이 중에서 불소 수질기준 2.0 mg/L을 초과한 지점이 4지점이었으며, 이를 제외한 항목들은 기준치 초과 없이 전체적으로 안정적이었다. 양이온류 중에서 칼슘은 21 mg/L, 칼륨은 0.95 mg/L, 마그네슘은 3.4 mg/L, 나트륨은 9.6 mg/L의 함량을 보였다. 국내는 미네랄류의 기준이 따로 정해져 있지 않지만 국외와 비교해 보면 전체적으로 함량이 다소 낮은 것으로 평가되었다.

지역별 수질 특성을 비교해보면, 음이온류 중에서 불소와 황산이온이 전라도에서 다소 높게 나타났고, 제주도가 가장 낮게 나타났다. 염소이온은 충청도가 다른 지역에 비해 비교적 높았고, 경상도에서 가장 낮았다. 질산성질소는 제주도가 가장 낮았고 다른 지역은 비슷한 범위를 보였다. 양이온류 중에서 칼슘은 충청도가 32.9 mg/L로 가장 높게 나타났고, 제주도가 3.8 mg/L로 가장 낮았다. 나트륨은 대체적으로 6.3~14.6 mg/L의 범위로 알 수 있었으며, 제주도에서 6.3 mg/L로 가장 낮은 값을 보였다. 마그네슘은 충청도에서 5.7 mg/L로 가장 높았으며, 충청도를 제외한 지역에서는 2.2~3.2 mg/L의 범위를 나타냈고, 칼륨은 전체적으로 평균 0.6~2.5 mg/L의 범위를 나타냈다. 총 미네랄 함량은 충청도가 가장 많이 함유되어 있지만 유럽 생수들에 비해서는 국내 먹는샘물의 미네랄 함량은 현저히 낮은 것으로 알 수 있었다.

암석별 지하수 수질 유형을 보면, 양이온에서는 약간의 산재한 형태지만, 음이온은 몇 지점을 제외하고는 대체로 밀집되어 있는 형태를 볼 수 있었다. 편마암과 층적층, 섬록암, 화강암은 대부분 Ca-Na-HCO₃형이 우세하였고, 천매암은 Ca-HCO₃형으로 나타났으며, 현무암은 Na-Mg-Ca-HCO₃-Cl 형으로 구분됨을 볼 수 있었다.

심도별 수질 특성을 알아보기 위해 150 m 이하, 150~200 m 사이의 관정, 200 m이상 관정으로 나누어 본 결과, 음이온류 중에서 불소, 염소이온, 질산성질소, 황산이온은 심도별로 큰 차이 없이 비슷한 평균값을 나타냈다. 양이온류 중에서 칼슘과 나트륨도 마찬가지로 심도별에 관계없이 거의 일정한 특성을 보였지만, 칼슘과 마그네슘은 관정 깊이가 깊어질수록 함량이 낮아지는 것을 나타냈다.

본 연구와 같이 현재까지는 먹는샘물 원수의 수질은 특

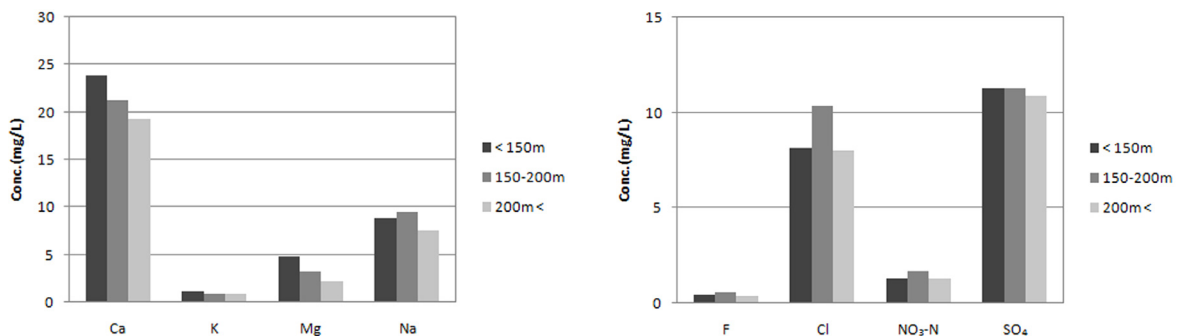


Fig. 6. Concentrations of cations and anions according to the depth of water.

이사항이 없으나 향후에 적절한 유지 관리를 위해서는 주기적인 모니터링과 인위적으로 발생하는 환경오염을 방지하여 지속적으로 수질 환경을 보호할 필요가 있다.

References

- Azouldy, A., Garzon, P., and Eisenberg, M. J. (2004). Comparison of the Mineral Content of Tap Water and Bottled Waters, *Journal of General Internal Medicine*, 16(3), pp. 168-175.
- Beach, R. (1936). *Modern Miracle Men*, United States Government Printing Office Washington, pp. 1-7.
- Chilton, J. (1992). *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring - Second Edition, Chapter 9 - Groundwater*, pp. 1-3.
- Choi, M. S. (2010). *A Study of Bottle Design for Consideration of Seoul City Tap Water*, 'Arisoo' Brand, Sungkyunkwan University, pp. 5. [Korean Literature]
- Cho, B. W., Lee, B. D., Lee, I. H., and Choo, C. O. (2002). Speculation on the Water Quality for the Natural Mineral Water, *The Journal of Engineering Geology*, 12(4), pp. 395-405. [Korean Literature]
- Choo, C. O., Sung, I. H., Cho, B. W., Lee, B. D., and Kim, T. K. (1998). Hydrochemistry of Groundwater at Natural Mineral Water Plants in the Okcheon Metamorphic Belt, *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 3(3), pp. 93-107. [Korean Literature]
- Doo, Y. K., Kim, J. H., Kim, C. S., and Chang, D. (2000). Comparison of Water Quality of Domestic Natural Mineral Water, *Journal of Environmental and Sanitary Engineering*, 15(1), pp. 88-94. [Korean Literature]
- Han, S. T., Hwang, W. T., and Kim, G. R., (1998). The Development and Present State of Water Service Facilities, *The Magazine of the Society of Air-Conditioning and Refrigerating Engineers of Korea*, 27(5), pp. 435-443. [Korean Literature]
- Hendler, S. S. (1990). *The Doctor's Vitamin and Mineral Encyclopedia*, Simon & Schuster, pp. 112.
- Huh, Y. H., Chung, H. M., Park, J. H., Jheong, W. H., Ahn, K. H., Park, S. J., Cho, Y. S., Yang, M. H., Shin, H. J., Lee, L. N., Min, B. D., Kim, T. W., Kim, C. S., and Kim, J. H. (2014). *Measurement of Trace Elements in Bottled Water and its Quality Assurance (II)*, 11-1480523-002198-01, National Institute of Environmental Research, pp. 10. [Korean Literature]
- Hwang, J. and Park, C. H. (2003). The Groundwater Geochemistry and its Variation with Depth in Daejeon Area, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, 14(1), pp. 53-61. [Korean Literature]
- Jeong, J. E., Ji, H. S., Kim, B. G., Han, S. M., Kim, S. Y., and Kwon, K. W. (2011). Functional Mineral Characteristics of Groundwater in Busan Area, *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, 20(1), pp. 88-109. [Korean Literature]
- Jeong, R. K. (1998). A Study on Ion Contents in Drinking Water and Bottled Water, *Institute of Global Environment*, 9, pp. 16-23. [Korean Literature]
- Kang, K. G. (2010). *Studies on the Hydrogeochemical Processes and Characteristics of Groundwater in the Pyosun Watershed, Jeju Province, Korea*, Doctor's Thesis, Juju University, pp. 4. [Korean Literature]
- Kim, S. S., Lee, G. H., Jeong, J. H., Kim, S. R., Kim, C. C., Choi, K. Y., and Jeong, E. H. (1995). Characteristics of Potable Groundwater Qualities in Kangwon-Do, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 11(3), pp. 247-256. [Korean Literature]
- Larson, T. E. (1963). *Mineral Content of Public Ground-water Supplies in Illinois*, Authority of the State of Illinois, pp. 1-8.
- Lee, J. U., Chon, H. T., and John, Y. W. (1997). Geochemical Characteristic of Deep Granitic Groundwater in Korea, *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, 4(4), pp. 199-211. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2014). *Environmental Statistics Yearbook*, 27, pp. 125.
- Nesbitt, H. W. and Young, G. M. (1984). Prediction of Some Weathering Trends of Plutonic and Volcanic Rocks Based on Thermodynamic and Kinetic Consideration, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7), pp. 1523-1534.
- Nova Scotia Canada Environment. (2008). *The Drop on Water Calcium and Magnesium*, pp. 1-4.
- Spalding, R. F. and Exner, M. E. (1993). *Occurrence of Nitrate in Groundwater-A Review*, *Journal of Environmental Quality*, 22, pp. 392-402.
- Rogers, R. J. (1989). Geochemical Comparison of Ground Water in Areas of New England, New York, and Pennsylvania, *Ground water*, 27(5), pp. 690-712.
- Saether, O. M. and De Caritat, P. (1997). *Geochemical Processes, Weathering and Groundwater Recharge in Catchments*. A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, pp. 400.
- Seo, G. W. (2005). *Hydrogeochemical Characteristics and Pollution of Groundwater in the Youngsan River Basin*, Doctor's Thesis, Chonnam National University. [Korean Literature]
- United Nations Educational Scientific and Cultural Organization (UNESCO), World Health Organization (WHO), United Nations (UN). (1996). *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and water in Environmental Monitoring - Second Edition*, Deborah Chapman, F&FN Spon, pp. 430-432.