

## 日本 宮古島の 地下水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 值

朴光來 · 熊澤喜久雄

### Nitrate Concentration and $\delta^{15}\text{N}$ Value of the Groundwater in the Miyakojima Island, Okinawa Prefecture, Japan

Kwang-Lai Park, Kikuo Kumazawa

#### Abstract

Nitrate concentration and  $\delta^{15}\text{N}$  value in the groundwater in Miyakojima Island, Okinawa, were measured during 1992–1993.

Water from the shallow and the deep wells at the ten separate sites were sampled. Mineral contents and natural nitrogen isotope abundance ( $\delta^{15}\text{N}$ ) were analyzed using a liquid chromatography and a mass spectrometry (Finnigan MAT 252).

Except for waters which were directly influenced by sea water invasion, most of the groundwater showed small variations among their mineral contents and  $\delta^{15}\text{N}$  values.

The average nitrate nitrogen concentrations were  $1.4\sim 11.5\text{mgL}^{-1}$  and average  $\delta^{15}\text{N}$  values were  $+4.3\sim +9.7\%$ .

From the nitrate concentration and  $\delta^{15}\text{N}$  value observed, the types of the groundwater could be categorized into four groups, such as high  $\delta^{15}\text{N}$  and high nitrate, high  $\delta^{15}\text{N}$  and medium nitrate, low  $\delta^{15}\text{N}$  and medium nitrate, and low  $\delta^{15}\text{N}$  and low nitrate, reflecting the main source of nitrate contamination, such as animal and domestic waste, animal waste and soil organic matter, soil organic matter and chemical fertilizer, and chemical fertilizer, respectively.

It was discussed that the lowest  $\delta^{15}\text{N}$  value was higher than the  $\delta^{15}\text{N}$  value of the chemical fertilizers used in this island ( $-3.9\sim -1.4\%$ ), then considerable amounts of nitrogen must be lost by ammonium evaporation or denitrification after fertilization.

Key Words :  $\delta^{15}\text{N}$  value, Groundwater, Ammonium evaporation, Miyakojima Island,  
Nitrate pollution

---

\* 東京農業大學校 綜合研究所(1-1-1, Sakurakaoka Setakaya-ku, Tokyo, 156, Japan. NRI)

序 論

최근 선진국을 중심으로 농업지대의 지하수중 질산태질소의 점증적인 증가가 커다란 사회적 문제로 대두되고 있다.<sup>1~5)</sup> 지하수중 질산태질소 증가의 가장 큰 원인으로, 작물 흡수량보다 훨씬 많게 농경지에 施肥되는 화학비료와 퇴구비로부터 유래되는 질산태질소를 들 수 있다. 또한 가축분뇨의 폐수(廢水)와 생활하수(生活下水), 특히, 뇨(尿)의 토양처리에 의해 생성되는 질소도 주요한 지하수 오염원으로 고려하여야 한다. WHO에 의해 음용수의 수질 기준은 NO<sub>3</sub>-N의 형태로 10mgL<sup>-1</sup> 이내로 규정되어 있으며, 한국, 일본, 미국 등 대부분의 나라에서 이 규정을 채용하고 있다. 작년, 국내에서도 허용치를 초과한 지하수로 인한 靑色症 환자가 발생하였으며, 미국에서는 어린아이가 사망한 예도 있다. 그러므로, 질소에 의한 각종 환경오염을 방지한다는 점에서, 지하수중의 NO<sub>3</sub>-N농도는 이 기준치 이하로 억제시키는 것이 바람직하며, 이미 NO<sub>3</sub>-N에 의해 오염되

어진 곳에서는 그 기원물질(起源物質)을 알아내는 것이 지하수의 환경보전 대책을 수립하는데 대단히 중요하다.

이러한 관점에서 본 연구는, 자연환경중 窒素動態의 조사연구에 가장 효과적인 방법으로 알려져 있는 질소의 安定同位體自然存在比를 측정함으로써, 오키나와 宮古島의 질소화합물로 인한 지하수 오염의 상태를 밝히고 그 대책 수립에 기여하고자 하였다. 이러한 연구는 이미 미국을 중심으로 광범위하게 행해지고 있으며<sup>6~13)</sup>, 이웃 일본에 있어서도 竝木 등<sup>14)</sup>의 연구 및 鶴卷<sup>15)</sup>의 논설 등이 있다.

본 연구에서는, 일본 오키나와 현 宮古島(Miyakojima)의 지하수중의 NO<sub>3</sub>-N을 포함한 각종 Ion 농도 및 NO<sub>3</sub>-N 중의 질소안정동위체 자연존재비를 측정하여, 지하수 오염원 및 오염기작을 조사하였다.

材料 및 方法

1. 宮古島의 地理 및 地質의 概況

오키나와현 미야코지마는 그림 1에 표시한 것과 같이 琉球列島の 남서부(북위 24°45', 동경 125°20')에 위치하며, 背後山地를 갖지 않는 전형적인 섬으로, 면적 158.6km<sup>2</sup>, 둘레 114.6km, 표고 50~60m (최고표고는 野原岳의 108.6m)의 평탄한 隆起珊瑚礁인 琉球石灰岩으로부터 생성된, 宮古群 섬 중에서 가장 큰 섬이다. 이 琉球石灰岩은, 其底含礫泥質石灰岩, 珊瑚石灰岩, 砂質石灰岩, 泥質石灰岩으로부터 생성되었으며 기반의 島尻層을 불규칙적으로 덮고 있다.<sup>16~17)</sup>

島尻層群泥岩은, 통칭 「苦土」라고 불리며, 알칼리성을 나타낸다. 또한 宮古島의 대부분을 차지하는 琉球石灰岩위의 적황색토양은 통칭 「島尻土壤」이라고 불리며, 약산성~알칼리성을 나타낸다. 한편 같은 석회암으로부터 생성된 토양이라도 大野越粘土層과 같은 강산성토양은 「國頭土壤」이라고 부르며, 沖積土層은 「카니크」라고 부르고 있다.<sup>18)</sup>

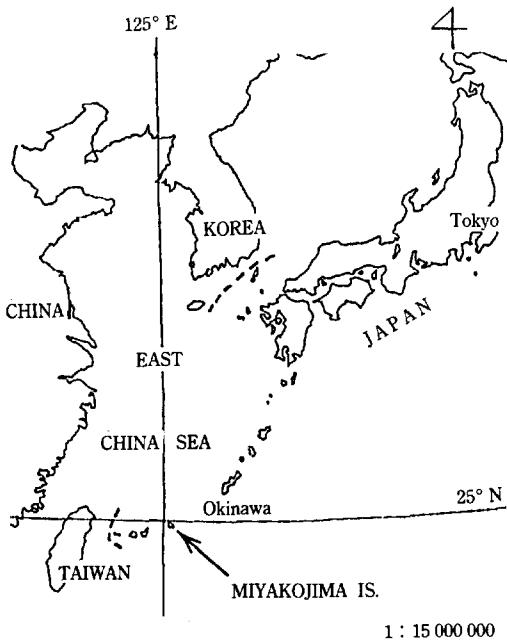


Fig. 1. Location of Miyakojima Island.

宮古島の 인구는 1市 2町(郡), 1村(里)에 약 48 000명 정도로, 기후는 년평균기온 23.1°C로 온난한 아열대성 해양기후이며, 년간 강수량은 2200mm, 5~6月的 집중 장마 기간과 8~9月的 태풍이 올때의 강우가 섬의 주요한 지하수원으로 된다. 또한, 宮古島에서는 음료수뿐만 아니라, 생활용수, 농업용수 및 모든 공업용수가 강우에 의한 지하수에 의존하고 있다.<sup>18)</sup>

宮古島の 지하수는 모두가 不壓(自由)지하수로 島尻層群을 불투수 기반으로 하여, 그 윗면의 琉球石灰岩 중에 지하수로 존재하며,湧出水(spring)나 굴삭우물(천층지하수), 관정우물(심층지하수)로 퍼 올려져 이용되고 있다.<sup>18)</sup> 이 불투수층이 단층에 의해 지하계곡을 형성하여 약 22개의 지하수 유역으로 구분되어 있다.<sup>18)</sup>

2. 地下水의 採水 地点 및 採水 日

宮古島 지하수중의 질산태질소 오염 실태에 관해서는, 이미 '宮古島 廣域圏 事務組合·宮古島 地下水 保存 對策 協議會'에 의해 상세한 보고가 되어 있으며<sup>18)</sup> 또한 長田에 의한 보고도 있다.<sup>19)</sup>

이러한 보고를 기준으로 하여, 지하수 환경의 성질이 틀리다고 간주되는 10여 지점의 지하수를 선정하였다. 채수 지점 및 개요는 그림 2와 표 1에 표시하였다. 채수는 1992년 6월부터 1993년 2월까지 매달 한번씩 행하였다.

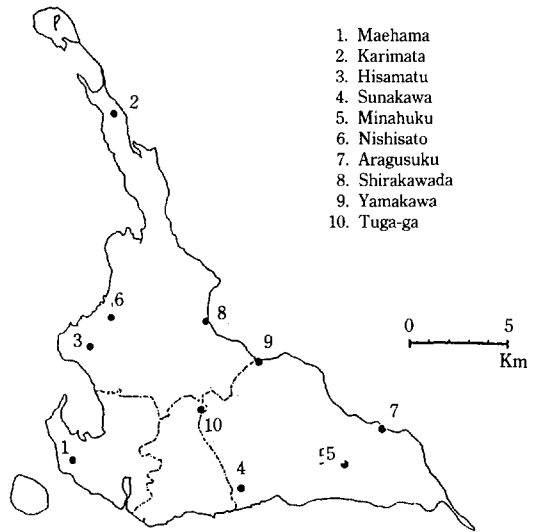


Fig. 2. Groundwater sampling sites in Miyakozima island, Okinawa.

Table 1. Groundwater sampling sites and their circumstance.

Sampling site	Kind of source : depth of well	Circumstances of the site
1. Maehama	shallow weell : 6 m	sugarcane, farmyard manure
2. Karimata	shallow well : 5 m	village, sugarcane
3. Hisamatu	deep well : 25 m	vegetable, sugarcane
4. Sunakawa	deep well : 45 m	village, sugarcane
5. Minahuku	Underground-dam : 17~24 m	sugarcane, grassland
6. Nishisato	deep well : 25 m	urban district
7. Aragusuku	spring :	village, sugarcane
8. Shirakawada	spring (drinking water)	grassland, forest
9. Yamakawa	spring :	sugarcane
10. Tuga-ga	spring :	natural vegetation, forest

3. 지하수의 保管 및 成分分析

500ml의 플라스틱 병에 가득 채워 채취한 試料水는 보관중의 Ion 변화를 줄이기 위해 3~5°C의

냉장고에 보관하였으며, 가능한 한 이동 시간을 짧게 하여 채수 즉시 분석하려고 노력하였다.

試料水의 성분분석은 Ion chromatography(Shi-

maze HIC-6A)를 이용하였다.

4. 窒素安定同位體 自然存在比( $\delta^{15}\text{N}$ 值)

$\text{NH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$  등을 구성하는 N에는 질량수가 틀린 동위체가 존재한다. 이러한 安定同位體組成은, 표준물질의 안정동위체와의 차이를 천분율로 나타내는  $\delta$ (delta)值로 정의한다. 질소안정동위체비( $\delta^{15}\text{N}$ )는 대기중의 질소가스를 표준물질로 하여, 시료 중의 질소동위체 원자수비와 표준물질로서 공기 중 질소의 동위체 원자수비에 의해 산출된 수치로서, ‰(permil) 단위로 표시되어지며, 다음 식에 의해 계산되어진다.

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \frac{R(\text{sample}) - R(\text{standard})}{R(\text{standard})} \times 1000$$

여기서 R은  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 이며,  $\delta$ 가 +이면 표준물질(대기중의 질소)보다 동위체 함량이 높고, -이면 낮다는 것을 의미한다.

5.  $\delta^{15}\text{N}$ 值의 測定

질소안정동위체 자연존재비( $\delta^{15}\text{N}$ )의 측정은 정밀 동위체비 측정용 질량분석계(Finnigan MAT 252)를 사용하였다.

$\delta^{15}\text{N}$ 치의 측정에 앞서  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 으로의 환원과 농축은 常法에 의해 행하였다. 즉, 본 시료의 경우  $\text{NH}_4\text{-N}$ 와  $\text{NO}_2\text{-N}$ 은 Ion분석결과 검출되지 않았으므로 상법에 따라 증류플라스크(Bremner flask: 500ml)에 약 250ml의 시료수를 넣은 후, 700°C에서 2시간 건조시킨 MgO 3g과 devarda's alloy 분말 3g을 넣고, 300ml의 포집 플라스크에는 1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액 10ml를 넣은 후 약 90분 동안 증류시켰다. 그 후 약 300ml로 누출된 증류액을 hot plate위에서 2~3ml로 될 때까지 천천히 농축시켰다.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  형태로 농축된 시료수는  $\text{N}_2$ 가스발생 高眞空裝置를 이용하여, Rittenberg법에 의해 KOB와 반응시켰다.  $\text{N}_2$ 가스화 반응에 의해 발생한  $\text{N}_2$ 가스는 精製操作을 거친 후, 試料 分析管에 포집하여 질량분석계(Finnigan MAT 252)로  $\delta^{15}\text{N}$ 值를 분석하

였다.  $\delta$ 值의 測定精度는  $\pm 0.1\text{‰}$  이내 었다.

結果 및 考察

1. Ion 含量

그림 3에는 지하수중 이온 농도의 변동에 영향을 끼친다고 생각되는 월간 강우량 및 평균기온을 1990년 1월부터 표시하였다.

지하수중의 각종 이온 농도의 월별 변화를 측정하여, 측정기간중의 평균치와 측정치의 최소~최대치의 범위 및 변동계수를 표 2에 나타내었다.

한편  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 는 검출되지 않았다. 표 2에 나타난 것처럼 Hisamatu, Maehama, Nishisato는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 농도가 높은 점으로 보아 해수의 영향이 다른 지역보다 크다는 것을 알 수 있다.

위 지점은  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 농도에서도 높은 영향을 나타내고 있으나,  $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도에서는 이러한 경향이 별로 인정되지 않았다. 이러한 지대는 기존의 연구조사에서도 염수 침해지역으로 되어있다.<sup>18)</sup>

이온 농도의 변동계수에서도 알 수 있듯이, Maehama는 특별히,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 농도의 변동이 크며, 해수와 지하수의 교류가 극심하다는 것을 나타낸다.

또한 Nishisato, Hisamatu와 함께 지상부로부터의 물의 침투와 해수의 침입이 相克되는 지대라고 생각된다.

이상의 3지점 이외의 지하수는 전반적으로 보아,  $\text{Ca}^{2+}$  이나  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도는 강우 등의 영향을 많이

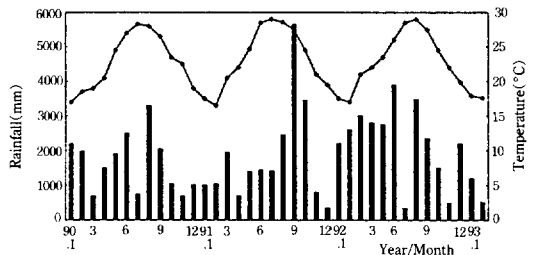


Fig. 3. Monthly rainfall and average temperature in Miyakojima island, Okinawa, Japan.

Table 2. Ion contents in the groundwaters in Miyakojima island. June, 1992~February, 1993.

Unit : mgL<sup>-1</sup>

Sampling sites	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> -N
1 Maehama	80.0	8.1	15.6	127	178	34.8	12.6
	25.9~175	0.7~15.2	4.9~30.7	76.7~190	40.1~365	20.0~57.0	4.1~19.7
	67.3	49.9	55.4	21.3	67.4	37.6	37.3
2 Karimata	41.0	5.7	10.9	134	96.5	24.7	9.5
	29.0~56.0	1.0~8.1	6.0~14.7	101~164	52.9~163	13.1~35.4	4.8~11.7
	21.0	29.4	16.9	13.3	26.0	19.8	18.0
3 Hisamatu	139	6.3	22.4	113	360	62.1	7.2
	74.2~235	3.0~10.0	2.6~33.0	92.6~149	259~490	29.0~89.0	5.0~8.0
	32.7	31.2	40.8	13.9	16.9	26.4	13.4
4 Sunakawa	20.7	1.4	5.0	132	42.3	8.6	8.5
	17.0~23.4	1.0~2.0	4.7~5.3	106~161	38.0~49.0	16.0~20.6	6.8~9.7
	10.0	25.6	2.9	11.9	8.7	10.9	9.3
5 Minahuku	24.4	1.4	5.0	124	54.3	27.0	6.1
	20.0~28.1	1.0~2.0	4.5~5.4	95.0~155	50.8~61.0	24.0~30.0	4.5~7.1
	10.6	25.8	4.2	12.9	6.4	7.3	13.0
6 Nishisato	60.2	4.0	9.7	106	147	35.3	7.1
	34.8~113	2.0~8.0	6.0~19.0	85.0~129	63.0~345	26.0~53.0	6.1~8.3
	41.5	40.7	42.4	11.5	59.3	20.2	10.0
7 Aragusuku	29.1	1.0	7.4	132	58.7	42.1	4.4
	23.0~34.2	0.80~1.2	6.9~8.0	95.0~157	50.0~70.0	37.0~48.0	3.2~5.6
	14.4	10.4	5.7	14.4	8.6	8.2	16.9
8 Shirakawada	25.5	0.92	4.9	133	48.4	32.3	4.9
	22.0~30.0	0.79~1.0	4.6~5.0	101~163	46.0~53.0	25.0~43.0	3.4~5.9
	10.9	10.2	3.1	14.1	4.5	13.0	17.4
9 Yamakawa	28.0	0.42	5.4	125	66.4	35.7	3.0
	18.0~37.3	0~1.0	5.0~6.2	87.0~164	54.0~77.8	25.7~42.0	1.6~4.5
	20.6	92.8	8.2	19.9	11.7	11.0	29.8
10 Tuga-ga	23.8	0.80	0.80	56.6	44.4	12.6	1.2
	22.0~25.0	0.70~1.6	0.70~1.6	42.0~70.0	40.0~51.0	11.0~14.0	0.68~1.6
	4.9	50.0	50.0	19.8	10.5	10.8	25.7

Above : Average(mgL<sup>-1</sup>), Middle : Maxium~Minimum(mgL<sup>-1</sup>), Below : C.V(%)

받아서 변동하는 것으로 보이며, 비교적 변동 폭이 작은 것과, 그 변동 폭이 큰 것으로 나뉘 볼 수 있다. Sunagawa(심층지하수), Minahuku(지하댐), Aragusuku(湧出水), Shirakawada(상수도원수),

Yamakawa(湧出水), Tuga-ga(湧出水) 등의 지하수는 연간 변동 폭이 별로 크지 않았다.

이러한 지하수는 저수용량이 크다는 점과 빗물이 나 토양용액이 지하수중으로 이동하는 시간이 길다

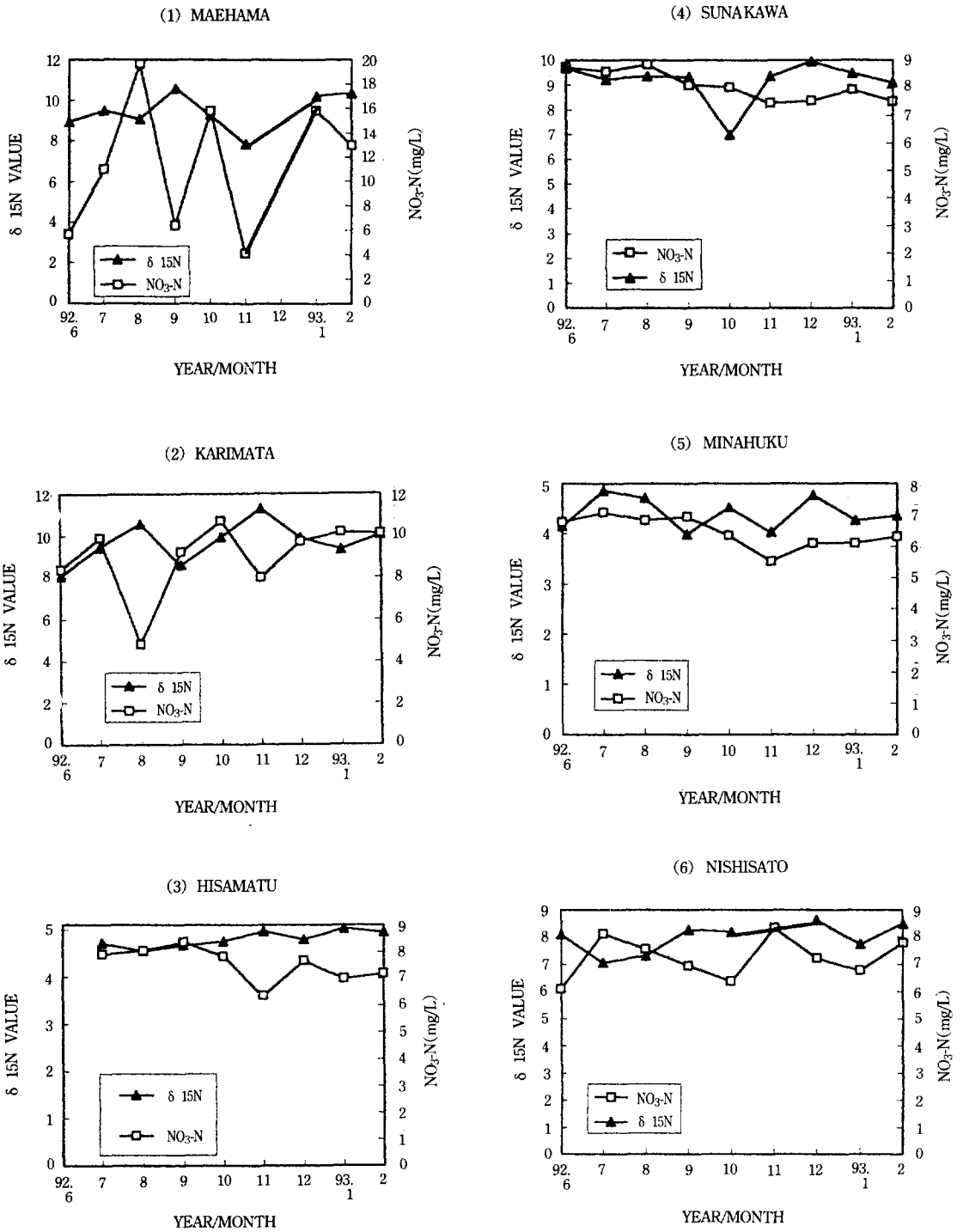


Fig. 4. NO<sub>3</sub>-N concentration δ<sup>15</sup>N in the groundwater.

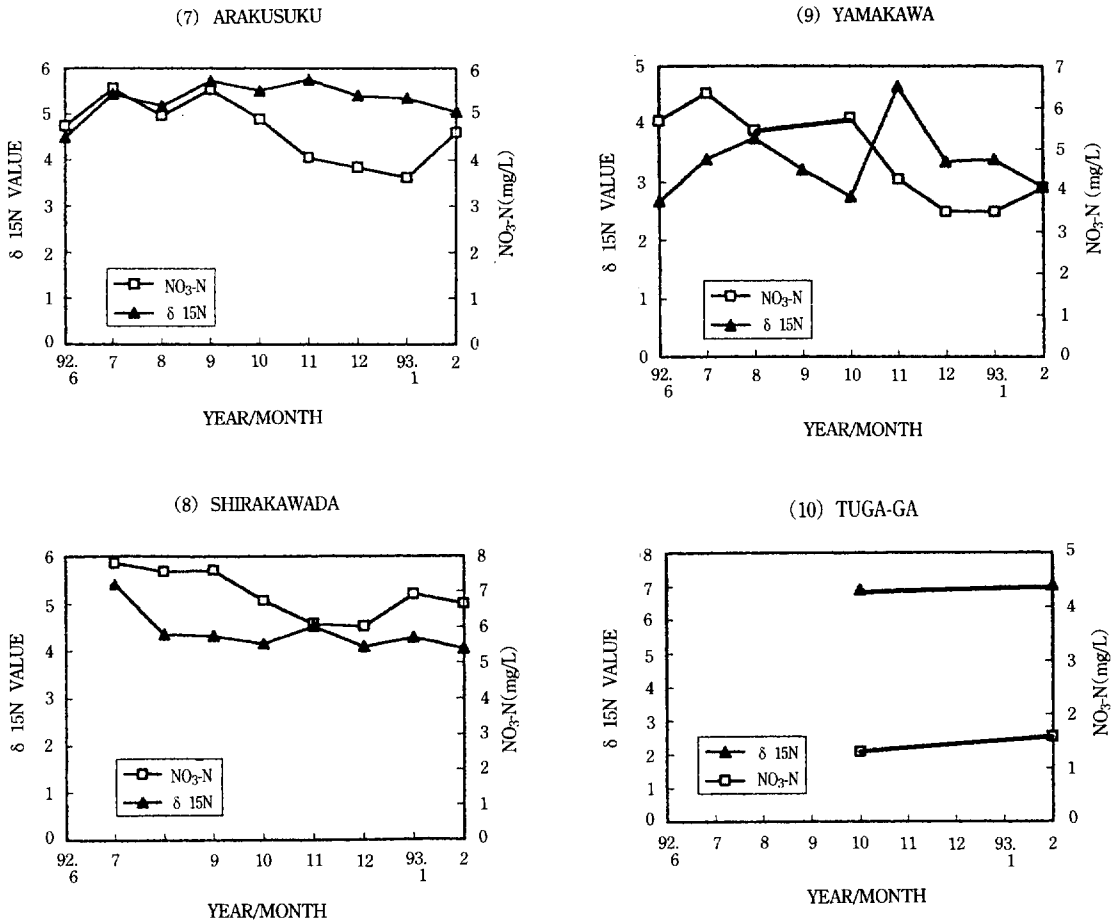


Fig. 4. NO<sub>3</sub>-N concentration δ<sup>15</sup>N in the groundwater.

는 점 때문에, 지상으로부터 유입되는 각종 이온의 영향이 완화되었다고 추정된다.

NO<sub>3</sub>-N의 농도가 높은 지점에서의 연간 변동은 특별히 Maehama와 Karimata에서 크게 나타났다. 이것은 지상부에서의 토지이용형태와 강우의 영향이 직접적으로 나타난 결과로 여겨진다. 이러한 지하수를 채취한 우물들은 사탕수수밭에 만들어진 얇은 우물들이다.

이에 비하여, Hisamatu, Sunakawa, Minahaka, Nishisato는 17~45m로, 깊게 관정된 우물들이어서 NO<sub>3</sub>-N 농도는 비교적 안정된 추이를 나타내었다.

## 2. δ<sup>15</sup>N值

그림 4의 1)~10)에, 각 채수지점 지하수층의 δ<sup>15</sup>N值와 NO<sub>3</sub>-N 농도와의 변동을 표시하였다. δ<sup>15</sup>N值에 대한 기존의 연구에 의해, 화학 비료 유래의 δ<sup>15</sup>N值가 일반적으로 낮은 -6~-2.6% 정도로 밝혀져 있다.<sup>20)</sup>

또한 미국에서는 가축 배설물 유래의 NO<sub>3</sub>-N에서는 평균 +14.4%, 생활폐수의 토양처리 결과 생성하는 NO<sub>3</sub>-N의 δ<sup>15</sup>N值로서는 +11.1%로 보고되었다.<sup>8)</sup>

米山 등은 일본의 Andosols의  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 +6.5%라고 밝혔으며<sup>21)</sup>, 小山 등은 소 분뇨 중의 전질소  $\delta^{15}\text{N}$ 値가 각각 +5.8, +2.1%라 하였다.<sup>22)</sup> 小山 등은 소의 분뇨를 토양에 시용하여, 무기화, 질산화과정을 거쳐 생성하는  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 値에 대하여는 언급하지 않았지만, 화학비료로부터 유래하는 것보다 훨씬 높은 値를 나타내고 있다.

한편, 두과식물에 의한 생물적 질소고정에 의해 생성되는 질소의  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 거의 0%로 된다는 것에 대하여는 상당히 많은 연구가 되어져 있다.<sup>23)</sup>

이러한 연구 보고를 기초로 하여, 본조사연구결과를 고찰하면 다음과 같다. 그림 4에 나타난 것처럼, 전체적으로 지하수의  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 각각의 지점에 있어서 거의 일정한 수치로 나타나 있으나, Maehama와 Karimata의 우물에서는 비교적 변동 폭이 크게 나타났다.

Maehama 우물결의 사탕수수 밭에 다량의 퇴구비가 투여되고, 또한 우물 주변에 퇴구비가 쌓여져 있었으며, 여기에서  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도가 낮은 9월의  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 그 전후보다도 높게 나타났으며 11월에는 가장 낮았다. 이것은 11월경에는 강우가 적어서 지상부  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 용탈이 적었기 때문으로 여겨진다. 전체적으로 보다  $\delta^{15}\text{N}$ 値가 상승하는 경향이 있는 것으로 보아, 퇴구비로부터의 질소의 용탈이 천천히 계속되

고 있는 것으로 생각된다.

한편, Karimata에서는,  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도와  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 거의 정반대의 변동추이를 나타내고 있다.

즉, 지상부로부터 질소 용탈이 많게 되어  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도가 높아지게 되면  $\delta^{15}\text{N}$ 値가 낮게 되는 점에서, Karimata에서는 지상부의 화학비료 시비유래의 영향이 있다는 것을 나타내고 있다. 물론, Karimata에 있어서도 Maehama와 같이  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 높은 경향을 나타냈다.

그 밖의 지점에 있어서도,  $\delta^{15}\text{N}$ 値는  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도와 함께 비교적 일정한 수치를 나타내었다.

### 3. 地下水의 窒酸態窒素汚染推定

표 3에 채수 지점별  $\delta^{15}\text{N}$ 値와  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도의 평균치 및 최소~최대치를 표시하였다. 표 3의  $\delta^{15}\text{N}$ 値와  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도관계를 그림 5에 나타내었다.

Tuga-ga는 宮古島の 거의 중앙에 위치하여 자연림으로 둘러싸인 野原岳(표고108.6m) 능선에 가까운 곳에 있는 바위틈새에서 솟아나는 물로서, 함유하는  $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 자연토양 유래의 것으로 추정하였다.

그러므로, 표 3 및 그림 5에 나타낸 것처럼, Tuga-ga(채수 지점 No. 10)를 경계로 하여, 지하수의 성질을 나누어서 생각하였다.

Table 3. Ion contents in the groundwaters in Miyakojima island.

No.	Sampling site Name	$\text{NO}_3\text{-N}(\text{mgL}^{-1})$		$\delta^{15}\text{N}(\%)$	
		Average	Range	Average	Range
1	Maehama	11.5	4.1~19.7	+9.5	7.9~10.6
2	Karimata	9.0	4.8~10.7	+9.7	8.1~11.3
3	Hisamatu	7.6	6.4~8.4	+4.8	4.6~5.0
4	Sunakawa	9.0	8.3~9.8	+8.1	6.3~9.0
5	Minahuku	6.4	5.5~7.1	+4.3	4.0~4.9
6	Nishisato	7.2	6.1~8.4	+7.9	7.1~8.6
7	Aragusuku	4.6	3.6~5.6	+5.3	4.5~5.8
8	Shirakawada	5.2	4.5~5.9	+5.8	5.3~7.2
9	Yamakawa	3.4	1.5~4.5	+4.7	3.7~6.5
10	Tuga-ga	1.4	1.3~1.6	+7.0	7.9~7.0



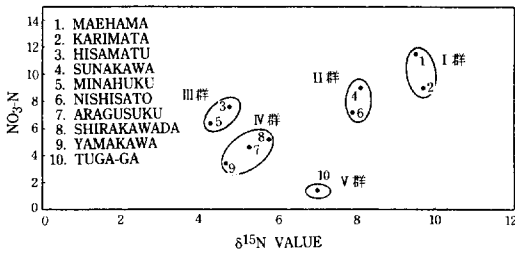


Fig. 5. NO<sub>3</sub>-N concentration and δ<sup>15</sup>N in the groundwater.

즉, Tuga-ga보다 δ<sup>15</sup>N値가 큰 Karimata, Maehama, Sunakawa, Nishisato와 δ<sup>15</sup>N値가 작은 Shirakawada, Aragusuku, Hisamatu, Yamakawa, Minahuku로 구분할 수 있다. 또한 이러한 것들을 NO<sub>3</sub>-N 농도의 高低로 구분하여 보면 그림 5에 나타난 것처럼 5개의 群으로 나눌 수 있다.

제 I 群은 Maehama, Karimata가 이에 속한다. 이것들은 얇은 우물들로서, NO<sub>3</sub>-N농도는 각각 11.5(4.1~19.7)mgL<sup>-1</sup>, 9.0(4.8~10.7)mgL<sup>-1</sup>로 높으며, δ<sup>15</sup>N値도 각각 +9.5(7.9~10.6)%, +9.7(8.1~11.3)%로 높다. 이 群에는 이미 앞에서 언급한 것처럼, 축산폐기물 혹은 퇴구비의 대량투여가 행해지고, 또한 화학비료의 사용량도 많은 지대이다.

Karimata는 가까이에 취락이 있어, δ<sup>15</sup>N値가 높은 가정 하수 등의 영향도 많은 것으로 여겨진다.

제 II 群에는 Sunakawa, Nishisato가 속한다. NO<sub>3</sub>-N농도는 이번에 조사한 전체 지역 중에서는 중정도로, 각각 9.0(8.3~9.8)mgL<sup>-1</sup>, 7.2(6.1~8.4)mgL<sup>-1</sup>이었으나, δ<sup>15</sup>N値는 각각 +8.1(6.9~9.0)%, +7.9(7.1~8.6)%로 비교적 높게 나타났다.

Nishisato는 시가지이기 때문에 窒素를 포함하는 가정폐수의 영향이 크다고 생각되어진다. 이와 관련하여 宮古島에서는 窒素를 포함하는 가정폐수는 거의 전량이 토양 중에 침투처리에 의해 처분되어지고 있다. Sunakawa는 이 조사연구 당시, 지하 댐이 건설중인 유역에서 채수 하였으나 下記의 Minahuku 지하댐의 지하수와 비교하여 NO<sub>3</sub>-N의 δ<sup>15</sup>N値

가 높은 경향이였다. 그 이유는, 조사개시 6개월 전부터 이 지역 내에 대규모의 養豚舍(최대로 약4천두 규모)가 존재하여, 그 폐기물을 모두 토양처리에 의해 처분하고, 남은 것의 잔존 효과 및 생활폐기물 등의 영향이라고 생각되어진다.

제 III 群에는 Hisamata, Minahuku가 있다.

이 군의 NO<sub>3</sub>-N濃度도 중정도로 7.6(6.4~8.4)mgL<sup>-1</sup>, 6.4(5.5~7.1)mgL<sup>-1</sup>이 δ<sup>15</sup>N은 각각 +4.8(4.6~5.0)%, +4.3(4.0~4.9)%로 낮다. Minahuku는 지하 댐으로서, 조사지점 중에서 가장 δ<sup>15</sup>N値가 낮으며, 이 질소는 거의 모두가 토양 질소 및 화학비료로부터 유래하였다고 생각된다. Hisamatu는 농업 지대이지만, 보다 직접적으로 지상부의 야채 경작 및 원예 재배 등의 영향을 받고 있다고 생각된다. Hisamatu에서의 질소는 토양에 다량으로 사용되는 소의 분뇨 및 퇴비와 화학비료 등에서 유래된다고 추정된다.

제 IV 群에는 Shirakawada, Aragusuku, Yamakawa 등이며, NO<sub>3</sub>-N 농도는 각각 5.2(4.5~5.9)mgL<sup>-1</sup>, 4.6(3.6~5.6)mgL<sup>-1</sup>, 3.4(2.5~4.5)mgL<sup>-1</sup>로 낮았으며 δ<sup>15</sup>N値도 각각 +5.8(5.3~7.2)%, +5.3(4.5~5.8)%로 낮다. 이 지역은 모두 지상부의 피복율이 높으며, 宮古島の 음료수원으로 되어 있어, 출입금지 지역으로 지정된 자연림이 많은 점등, 오염방지를 위해 배려된 지대의 용수이다. 이 群의 지하수 중의 NO<sub>3</sub>-N는 토양, 화학비료의 것이 대부분이라고 추정된다. Tuga-ga는 앞에서 이미 언급한 것처럼, 자연림(野原岳) 밑의 湧出水이며, 비록 湧出水量은 적으나 일년 내내 마르지 않는다. 이 용출수 중의 NO<sub>3</sub>-N 농도는 조사 지점 중에서 최소치 1.4(1.3~1.6)mgL<sup>-1</sup>를 나타냈으며, 또한 δ<sup>15</sup>N値는 +7.0(6.9~7.0)%로서 변동 폭이 적었다.

만일, Tuga-ga 용출수의 NO<sub>3</sub>-N에 대해 지상부로부터 생활하수 등의 영향이 적고, 또한 移水 중에 탈질 작용이 일어나지 않는다고 가정한다면, 이 NO<sub>3</sub>-N는 완전히 자연토양 중의 유기물 분해에 의해 유래되었다고 추정할 수 있다. 이러한 이유에 의해,

Tuga-ga의  $\delta^{15}\text{N}$ 值가 자연토양으로부터 유래한 것이라고 판단하였다.

이상의 결과로부터, 각 지점 지하수 중의  $\text{NO}_3\text{-N}$  농도와  $\delta^{15}\text{N}$ 值에 대하여 起源別 畝與의 상황을 추정하여 보았다. 본 고찰에서는 빗물 중의 질소의 영향과 기여에 관해서는 오기나와의  $\text{NO}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 합량의 평균치가  $0.15\text{mgL}^{-1}$ 로 소량이라는 보고<sup>24)</sup>가 있어서 고려하지 않았으나, Tuga-ga의  $\delta^{15}\text{N}$ 值는 이 영향을 포함한 자연유래의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 值라고 생각된다.

4. 투여된 化學肥料 중의 암모니아 揮散 可能性

이상의 측정결과로부터 알 수 있듯이, 宮古島 지하수 중의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 值는 최저치라도  $+3.7\%$  (Yamakawa)의 치를 나타냈다. 한편, 宮古島의 주요 농산물이며 화학비료의 중요 소비작물인 사탕수수 밭에 시비된 화성비료의  $\delta^{15}\text{N}$ 值를 측정한 결과를 표 4에 나타내었다. 즉 화성비료 중 질소의  $\delta^{15}\text{N}$ 值는  $-3.9\sim+1.4\%$ 이었다.

Table 4.  $\delta^{15}\text{N}$  Values of fertilizers used in Miyakojima island.

Fertilizer	Nitrogen	N(%)	$\delta^{15}\text{N}(\%)$
Ammonium potassium phosphate	$\text{NH}_4\text{-N}$	15.0	-1.4
Ammonium potassium phosphate	Total-N	16.0	-3.9
with magnesium and urea	$\text{NH}_4\text{-N}$	13.0	-1.9

宮古島의 지층은 전술한 것처럼, 일반적으로 투수성이 좋아서 시비된 화학비료 유래로부터의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 는 비교적 빨리 지하 대수층에 도달되며, 따라서 지하수의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 에 대한 화학비료의 기여는 다른 기원의 것에 비하여 양적으로 많다고 추정된다.<sup>18)</sup> 위의 가정이 성립한다면, 화학비료의  $\delta^{15}\text{N}$ 值가 보다 더 많이 지하수의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 值에 반영되어야 할 것으로 사료된다.

토양 중의 암모니아는 식물에 의한 흡수, 질산화성과과정에서의 탈질 이외에는 전량 질산으로 변화한

다고 추정된다. 만일, 탈질의 영향이 별로 크지 않고, 다른 기원에 의한 질소의 오염이 없다고 가정하면 시비된 암모니아의  $\delta^{15}\text{N}$ 值와 암모니아로부터 유래된  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 值 사이의 차, 즉, 여기서 인정된  $\delta^{15}\text{N}$ 值의 증대를 초래하는 원인인, 암모니아 상태에서 일어난다고 추정하는 것이 타당하다고 사료된다. 이 경우에 생각할 수 있는 것은 암모니아가 공중에 휘산하여 손실되는 것에 의한 잔존 암모니아의  $\delta^{15}\text{N}$ 值의 증대가능성이다.

宮古島의 사탕수수 재배토양의 pH는, 일반적으로 중성에서 알칼리성으로 분류되어 지며<sup>16)</sup>, 이 때문에 토양으로부터 암모니아 휘산을 무시할 수 없다는 많은 보고가 되어 있다<sup>25)</sup>. 또한 지하수 중의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 值를 생각할 경우, 암모니아 휘산에 의한  $\delta^{15}\text{N}$ 值가 증대한다는 것을 고려하여야 한다는 것은 이미 지적되어 있다.

또한, 암모니아 휘산율과  $\delta^{15}\text{N}$ 值와의 관계에 대해서는 또 다른 연구가 필요하며, 宮古島의 사탕수수 밭에 있어서 탈질의 가능성에 대해서도 조사 연구를 계속하여, 그 양적인 파악과 함께 토양 중의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 值에 관해서도 상기의 암모니아 휘산에 따른  $\delta^{15}\text{N}$ 值의 변화와 비교하여 이 후 검토할 필요가 있을 것이다.

要 約

일본 오기나와현 宮古島의 지하수에 대해서 질산태질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 농도의 현상을 지역별로 조사하고, 질소안정동위체 자연존재비( $\delta^{15}\text{N}$ )의 측정을 병용하여 그 오염원을 추정하였다.

宮古島의 지형, 농업형태, 취락의 존재 등 몇종의 요인을 고려하여, 대표적인 10지점을 선정후, 매월 1회 지하수를 채취하여, 양이온, 음이온 농도를 측정후, 정밀동위체비질량분석계(Finnigan MAT 252)를 이용하여  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의  $\delta^{15}\text{N}$  值를 측정하였다.

질산태질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 농도는 측정 기간 중 평균  $1.4\sim11.5\text{mgL}^{-1}$ 의 범위였으며, 월간변동이 큰 것

적은 것이 있었다.  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 측정기간 중의 평균 +4.3~+9.7%의 범위에 있었으며, 비교적 변동이 적었다.

$\text{NO}_3\text{-N}$  농도와  $\delta^{15}\text{N}$ 値의 분포로부터, 조사 지하수는 Tuga-ga를 포함시켜 4群으로 분류되었다.

각  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 기원을 추정하여, 퇴구비 등 축산 폐기물, 糞尿 등 生活下水, 화학비료, 토양유기물 등으로부터 유래하는  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 복합적 기여에 대하여 고찰하였다.

또한 이 지역에서 사용되어지고 있는 화학비료 중의 질소의  $\delta^{15}\text{N}$ 値는 -3.9~-1.4%의 치를 나타냈기 때문에 시비된 비료의 질산화 과정에 있어서 일부가 암모니아로서 휘산되는 것으로 추정되며, 그 결과 지하수 중의  $\delta^{15}\text{N}$ 値가 증가되는 것으로 추정하였다.

### 参考文献

1. D'Itri, F. M. and Wolfson L. G. (1987). Rural groundwater contamination, Lewis Publishers, INC.
2. Follet, R. F. (1989). Nitrogen management and groundwater protection, Elsevier.
3. Bogardi, I. and Kuzelka R. D. ed. (1992). Nitrate Contamination, Exposure, Consequence, and Contro. Springer-Verlag.
4. 環境廳水質保全局水質管理課監修. (1993). 硝酸性窒素による地下水汚染対策ハンドブック, 公害研究対策センター.
5. Burt, T. P., Heathwaite, A. L. and Trudgill, S. T. (1993). Nitrate, Processes, Patterns and Management, Wiley.
6. Kreitler, C. W. and Jones, D. C. (1975). Natural soil nitrate, The course of the nitrate contamination of groundwater in Runnels country, Texas, Groundwater, **13** : 53-61.
7. Kreitler, C. W., Ragone, S. E. and Katz, B. G. (1978).  $\text{N}^{15}/\text{N}^{14}$  ration of groundwater nitrate, Long Island, New York, Ground Water, **16** : 404-409.
8. Kreitler, C. W. (1979). Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas, J. Hydrology, **42** : 147-170.
9. Spalding, R. F., Exner, M. E., Lindau, C. W. and Eaton, D. W. (1982). Investigation of sources of groundwater nitrate contamination in the Burbank-Wallula area of Washington, U. S.A., J. Hydrology, **58** : 307-324.
10. Heaton, T. H. E., Talma, A. S. and Vogel J. C. (1983). Origin and history of nitrate in confined groundwater in the western Kalahari, J. Hydrology, **62** : 243-262.
11. Flipse, Jr. W. J. and Bonner, F. T. (1985). Nitrogen-Isotope Ratios of Nitrate in groundwater under fertilized fields, Long Island, New York, Ground Water, **23** : 59-67.
12. Amberger, A. und Schmidt, H. L. (1987). Natürliche Isotopengehalte von Nitrate als Indikatoren für dessen Herkunft. Geochimica et Cosmochimica Acta, **51** : 2699-2705.
13. Wells, E. R. and Krothe, N. C. (1989). Seasonal fluctuation in  $\delta^{15}\text{N}$  of groundwater nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilizer-derived nitrate, J. Hydrology, **112** : 191-201.
14. 竝木則和・田瀬則雄・米山忠克・權根勇・古藤田一雄. (1989).  $^{15}\text{N}$ による地下水中の硝酸鹽の起原の同定について-沼田段丘の事例-, つくば大學水利實驗センター報告. **13** : 77-80.
15. 鶴巻道二. (1992). 淺層地下水の硝酸態窒素, 地下水學會誌, **34** : 153-162.
16. 日本の地質9, 九州地方. (1992). 日本の地質「九州地方」編輯委員會, 共立出版.
17. 古川博恭・崔東龍・山田徳生. (1979). 沖編宮古島城邊町南部の地質-とくに琉球石灰岩のにつ

- いて一, 琉球大學理學部紀要, **28**: 143-154.
18. 宮古廣域圏事務組合・宮古島地下水水質保全對策協議會. 平成元年度(1990), 平成2年度(1991), 平成3年度(1992), 平成4年度(1993). 宮古島地下水水質保全調査報告書.
  19. 長田實也. (1993). 宮古島の地下水水質現況と水質保全の取組み, 農土誌, **61**: 331-335.
  20. 熊澤喜久雄. (1975). 窒素による環境污染源測定のため各種窒素化合物の<sup>15</sup>N天然濃度の變動に関する研究(文獻トピックス), *Radioisotopes*, **24**: 93.
  21. Yoneyama, T., Kouno, K. and Yazaki, J. (1990). Variation of natural <sup>15</sup>N abundance on Crops and soils in Japan with special reference to the effect of soil conditions and fertilizer application, *Soil Sci. and Plant Nutr.*, **36**: 667-675.
  22. 小山雄生・須藤まどか・米山忠克. (1985). 家畜における窒素同位體(<sup>15</sup>N)の分別, 日本畜産學會報, **56**: 361-363.
  23. 米山忠克. (1987). 土壤-植物系における炭素, 酸素, 水素, イオウの安定同位體自然存在比, 變異, 意味, 利用, 土肥誌, **58**: 252-268.
  24. 渡久山章・與那嶺善榮・大出茂. (1990). 沖編の群島における降水, 河川水, 地下水の硝酸鹽(I), 工業用水, **379**: 15-25.
  25. Freney, J. R. and Black A. S. (1988). Importance of ammonia volatilization as a loss process, In *Advances in nitrogen cycling in agricultural ecosystems*(ed. by Wilson, J.R.): 156-173.
  26. 川西啄也・木方展治・尾崎保夫・米山忠克. (1991). カラムニヨル脱窒過程<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N分別係數の測定, 土肥誌, **62**: 424-426.