Journal of the Korean Society of Groundwater Environment, Vol. 4, No. 1, pp. 1~4, March, 1997

$\delta^{15}N$값을 이용한 제주도 지하수중의 질산성질소 오염원추정에 관한 연구

Estimation of Nitrate-nitrogen Contamination Sources in Cheju Island Groundwater using $\delta^{5}N$ Values

오윤근(Youn - Keun Oh)* · 현익현(Ik - Hyeon Hyun)**

요 약 : 제주도 지하수중의 $\delta^{15}N$값을 이용하여 질산성질소의 오염원을 추정하기 위해 질산성질소농도가 먹는물 최대허용농도를 초과하거나 초과할 우려가 있는 지역중 7개 지점을 선정했으며, 대조지역으로 질산성질소가 1 mg/*l* 미만인 1개 지역을 선정하였다. 질산성질소의 오염원은 $\delta^{15}N$와의 관계를 비교하여 자연토양, 화학비료, 가정하수, 축산폐기물이나 퇴비등에서 유래되는 것으로 구분하였다. 질산성질소농도와 $\delta^{15}N$에 의한 주요 기원별 구성비에서는 A-1, R 및 F-1이 각각 61.1%, 50.0% 및 20.0%가 축산분뇨 · 생활하수로 27.8%, 45.7% 및 40.0%가 화학비료로 11.1%, 4.3% 및 40.0%가 자연토양으로 구별되었고, A-2에서 A-6은 각각 37.8%, 25.0%, 40.9%, 26.2% 및 35.7%가 축산분뇨 · 생활하수로 2.6%, 3.3%, 6.1%, 2.3% 및 4.1%가 자연토양으로 59.6%, 71.7%, 53.0%, 71.5% 및 60.2%가 화학비료로 추정되었다.

Abstract : This study was carried out to find out the source of nitrate-nitrogen (NO_3-N) contamination in the groundwater in Cheju Island. Among the sites which have exceeded or may exceed the criterion level (10 mg/L) of NO_3-N in drinking water, seven sampling sites including two reference sites were chosen. The former regions are mainly agricultural ones (A-1 to A-6) and residential (R). The latter regions are forest (F-1 and F-2). The predicted major source and its contribution to NO_3-N concentration at each site, using $\delta^{15}N$ and NO_3-N concentration, were as follows; Those at A-1, R and F-1 was 61.1%, 50.0% and 20.0% to manure or domestic sewage, 27.8%, 45.7% and 40.0% to chemical fertilizers and 11.1%, 4.3% and 40.0% to natural soil , respectively. Those at A-2 to A-6 were 37.8%, 25.0%, 40.9%, 26.2% and 35.7% to manure or domestic sewage, 59.6%, 71.7%, 53.0%, 71.5% and 60.2% to chemical fertilizers and 2.6%, 3.3%, 6.1%, 2.3% and 4.1% to natural soil , respectively.

서 론

인구의 증가, 산업발달 및 생활수준의 향상으로 용수의 수요가 급증하여 이를 대처하기 위한 수단으로 도내에서는 먹는물 및 농 · 공 · 생활용수의 대부분을 지하수에 의존하고 있어 지하수의 보전관리는 매우 중요하다.

최근들어 원예농가의 증가 및 대형화, 가축사육두수의 증가, 골프장 개발 및 휴양시설의 급격한 증가 등이 지하수오염원으로 작용할 것으로 예상되며 일부지역의 지하수관정에서 질산성질소 오염이 나타나고 있어 이를 방치할 경우 지하수 오염이 심화, 확산될 우려가 있는 것으로 보고되고 있다(농어촌진흥공사, 1989; 한국수자원공사, 1993; 제주도, 1996).

질소성질소에 의한 환경오염을 방지한다는 측면에서는 지하수중의 질산성질소의 농도를 먹는물 수질기준 이하로 억제시키는 것이 바람직하며 이미 질산성질소에 의해 오염된 곳에서는 그 원인을 규명하는 것이 지하수의 환경보전 대책을 수립하는데 대단히 중요하다. 이러한 질산성질소의 오염원으로는 화학비료나 유기질비료 등에 의한 농업계, 축산폐수의 지하침투, 축산폐기물의 토양살포와 용탈 등의 축산계, 생활하수 등의 의한 생활폐수계 등이 있으며, 기타 공장 · 사업소계, 대기오염계, 자연계(산림벌채) 등 다양하다.

이와 같이 질산성질소 오염원은 여러 가지가 존재하고 있어 오염원 규명을 위한 연구가 절실히 요구되고 있는 바, 최근들어 선진국에서 질산성질소에 의한 지하수 오염원의 규명을 위해 이용하고 있는 질소안정동위원소의 자연존재비를 이용하여 측정함으로써 질소화합물로 인한 지하수 오염의 기원물질을 추정가능한 것으로 보고되고 있다(田瀨 則雄, 1996; Komor와 Anderson, 1993).

따라서 본 연구에서는 제주도의 지하수관정중 질산성질소농도가 먹는물 수질기준(10 mg/L)을 초과한 적이 있거나 오염원이 근접하여 장래의 오염이 우려가 있다고 판단되는 지역을 선정하여 질산성질소를 포함한 각종 이온농도 및 질소 안정동위

*제주대학교 해양환경공학과(Dept. of Marine Environmental Eng., Cheju National University, Cheju 690-756, Korea)
**제주도 보건환경연구원(Prov. Gov't Inst. of Health and Environ., Cheju-Do 690-170, Korea)

Table 1. The present data of well at each sampling site

Sampling sites	Altitude (m)	Depth (m)	Natural Water Level (m)	Dynamic Water Level (m)
*A-1 Wolsan	110.00	130.00	71.80	76.00
A-2 Kumnung	35.00	34.50	14.20	14.30
A-3 Kosan	16.19	80.00	12.50	25.00
A-4 Sagye	53.00	100.00	25.70	63.00
A-5 Hahyo	70.26	92.00	55.50	56.50
A-6 Shinchon	20.38	42.00	18.50	18.64
*R Sogwi	70.0	90.0	30.0	58.0
*F-1 Sangdo	87.37	120.00	-	96.00
F-2 Sanchondan	350.0	Spring water		

A : short for agriculture, F : short for field, R : short for residential.

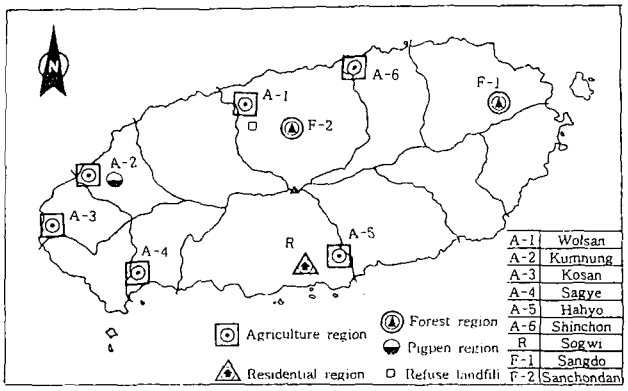

Figure 1. Sampling sites and their regional characteristics.

원소의 자연존재비를 측정분석함으로써 지하수 오염원 및 오염원별 특성을 파악하여 오염원을 규명하고자 한다.

시료채취 및 분석방법

시료 채취

지하수의 수질분석을 위한 시료채취는 제주도보건환경연구원보(1995)와 제주도환경백서(1996)에 보고가 되어 있는 결과를 토대로하여 질산성질소가 오염되였거나 오염원이 근접하여 장래에 오염 우려가 있다고 판단되는 지역을 대상으로 1995년 12월부터 1996년 7월중 5회에 걸쳐 시료를 채수하여 분석하였다.

각 조사지역 지하수관정의 현황은 Table 1과 같고 조사지점과 주변 지역특성은 Figure 1과 같다.

각 지역의 특성을 살펴보면 A-1(월산)지역은 주위에 과수원이 분포되어 있고 상류쪽에는 이미 매립완료된 쓰레기매립장이 있으며, A-2(금능)지역의주변은 밭작물 재배지역이며 2 km 상류쪽에는 돈사 등이 산재해 있는 지역이다. A-3(고산)지역과 A-4(사계)지역은 밭작물을 재배하는 지역이며, A-5(하효)지역은 주변에 과수원 지역이고 A-6(신촌)지역은 주변에 밭작물 지역이다. R(서귀)지역은 서귀포시 지역에서 인구밀도가 높은 생활거주지역이다.

F-1(상도)지역은 주위에는 마을이나 농사용 비료를 시용하는 농경지가 없는 지역이며, F-2(산천단)지역은 해발 350 m 부근으로 오염위험성이 비교적 적은 산림지역의 용출수로서 $\delta^{15}N$에 의한 오염원별 기여율을 추정하기 위해 자연토양유래지역으로 선정하였다.

분석 방법

시료의 분석은 standard method(1989)에 준하여 pH는 pH meter(Orion 290A)로 측정하고, 음이온 성분중 Cl^-, NO_3-N, NO_2-N, SO_4^{2-}에 대해서는 Ion chromatography(DIONEX 500)을 이용하였고, HCO_3^-은 지시약 bromocresol green을 사용하여 0.02N HCl으로 적정하여 정량하였다. NH_4-N은 수질오염공정시험법의 인도페놀법을 이용했으며 양이온 Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+에 대해서는 원자흡광광도계(GBC 908AA)를 이용하여 분석하였다.

질소 안정동위원소자연존재비($\delta^{15}N$)의 측정은 일본동경농업대학교 종합연구소에서 정밀동위원소비 측정용 질량분석계(Finnigan MAT 252)를 이용하여 분석하였으며 분석과정은 다음과 같다.

$\delta^{15}N$(‰)값의 분석에 앞서 질산성질소를 암모니아성질소로의 환원과 농축이 이루어져야 하는데, 지하수의 이온분석결과 암모니아성 질소와 아질산성질소가 존재하지 않았기 때문에 수증기증류법에 의하여 증류플라스크(Bremner flask 500 m*l*)에 100 m*l*의 시료수를 취한 후, 데발다합금분말 3 g 및 40% NaOH 10 m*l*를 가하고 수기는 300 m*l*의 삼각플라스크에 1N-H_2SO_4 10 m*l*를 넣은 후 증류를 행하여 약 90분 동안 증류하여 액량이 약 300 m*l*로 될 때까지 증류시켰다. 증류액은 $(NH_4)_2SO_4$형태로 가열판위에서 2~3 m*l*로 될 때까지 천천히 농축시켰다. 농축된 시료수를 일본동경농업대학 종합연구소에 의뢰하여 N_2가스발생 고진공장치를 이용하여 Rittenberg법에 따라 KOBr에 의해 질소가스를 얻었으며, 질소가스는 고온의 Cu-CuO로에서 진공환경에서 정제조작을 거친후 시료 분석관에 포집하여 질량분석계로 질소질량의 29와 28($^{15}N^{14}N/^{14}N^{14}N$)를 비교하여 분석하였다.

결과 및 고찰

질소안정동위원소 자연존재비($\delta^{15}N$)값

질소안정동위원소의 자연존재비를 이용한 지하수중의 질소오염원을 분류하면 화학비료유래의 $\delta^{15}N$값은 -4~+4‰, 자연토양유기물에서 유래되는 $\delta^{15}N$값은 +4~+8‰, 생활하수유래의 $\delta^{15}N$값은 +6~+10‰, 동물분변 유래의 $\delta^{15}N$값은 +10~+22‰이라고 밝혀져 있다(Heaton, 1986; Komor와 Anderson, 1993; 朴, 1996).

Table 2은 각 조사지역의 질산성질소농도와 $\delta^{15}N$의 5회 측정값의 평균을 나타낸 것으로 질산성질소와 $\delta^{15}N$의 관계는 Figure 2와 같이 5개의 그룹으로 구분할 수 있었다.

첫째 그룹(I)은 질산성질소의 농도가 1 mg/L 미만이고, $\delta^{15}N$값이 3‰ 이하로서 자연토양 유래로 추정되는 F-1지역과 F-2지역이 해당되며 단지 강우에 의한 토양중의 이온이 용탈로 유래되는 것으로 추정되는 지역.

둘째 그룹(II)은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준(10 mg/L)을 초과하고 $\delta^{15}N$값은 +4‰정도로서 A-3, A-5지역이 해

Table 2. NO_3-N (mg/L) and δ^{15}N (‰) at each sampling site

Sampling site	NO_3-N (mg/L)*		δ^{15}N (‰)*	
	Average	Range	Average	Range
A-1	3.6	2.1~4.3	8.82	7.75~9.60
A-2	15.6	15.7~17.6	5.30	4.15~5.86
A-3	12.0	10.8~13.9	3.59	3.17~4.01
A-4	6.6	6.1~7.8	5.78	5.49~6.75
A-5	17.2	9.7~21.9	3.94	2.46~4.82
A-6	9.8	8.0~10.2	5.05	4.67~5.67
R	9.4	8.7~10.5	7.02	6.5~8.1
F-1	1.0	1.0~1.2	3.07	2.00~4.76
F-2	0.4		1.80	-

*Sampling was 5 times taken.

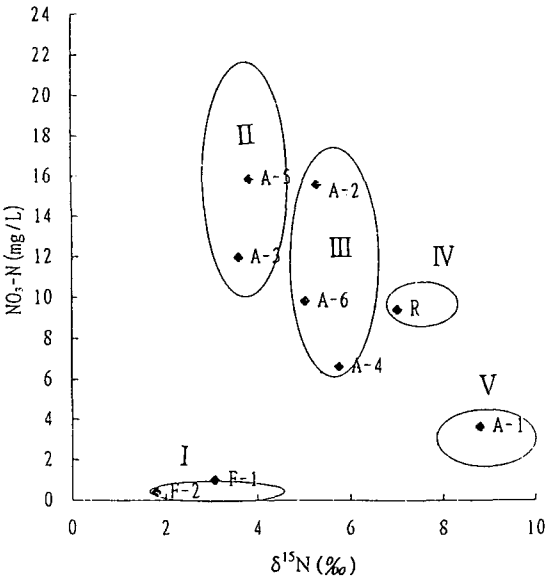

Figure 2. Relationship between NO_3-N (mg/L) and δ^{15}N (‰) at each sampling site.

당되며 이는 토양에 시용된 화학비료 유래의 질산성질소로 추정되는 지역.

셋째 그룹(III)은 질산성질소 농도는 먹는물의 수질기준내외이고 δ^{15}N값은 +5‰정도로서 A-2, A-4, A-6지역이 해당되며 시용된 비료에 의한 영향과 자연토양 유래의 질소가 공급되는 형태로 추정되는 지역.

넷째 그룹(IV)은 질산성질소농도는 먹는물의 수질기준에 근접하고 δ^{15}N값은 +7.0‰정도로서 인구밀집지역인 R지역이 해당되며 생활하수 유래의 질산성질소로 추정되는 지역.

다섯째 그룹(V)은 질산성질소 농도는 인위적 오염수준으로 보는 3 mg/*l*정도이나 δ^{15}N값은 약 9.0‰정도로서 A-1지역이 해당되며 이는 자연토양과 생활하수 및 가축분뇨(퇴비) 등의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역이다.

δ^{15}N값을 이용한 질산성질소의 기원별구성비의 추정

中西 등(1995)에 의하면 질산성질소의 오염원별 구성비를 추정하는 것으로 보고되어 있는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

W = X+Y+Z

aW = bX+cY+dZ

W : 지하수의 질산성질소농도(mg/L)

X : 화학비료 유래의 질산성질소농도(mg/L)

Y : 축산분뇨 및 생활하수유래의 질산성질소농도(mg/L)

Z : 자연토양질소유래의 질산성질소농도(mg/L)

a : 지하수의 질산성질소의 δ^{15}N값(‰)

b : 화학비료유래의 질산성질소의 δ^{15}N값(‰)

c : 축산분뇨 및 생활하수유래의 질산성질소의 δ^{15}N값(‰)

d : 자연토양질소유래의 질산성질소의 δ^{15}N값(‰)

Table 3. Predicted contribution of each source to NO_3-N concentration using δ^{15}N (‰) and NO_3-N (mg/L) at each sampling site

Sample sites	NO_3-N (mg/L)	δ^{15}N (‰)	Contribution of each source*		
			Chemical fertilizers (%)	Livestock wastes and domestic sewages (%)	Natural soil (%)
A-1	3.6	8.82	27.8	61.1	11.1
A-2	15.6	5.3	59.6	37.8	2.6
A-3	12.0	3.59	71.7	25.0	3.3
A-4	6.6	5.78	53.0	40.9	6.1
A-5	17.2	3.73	71.5	26.2	2.3
A-6	9.8	5.05	60.2	35.7	4.1
R	9.4	7.02	45.7	50.0	4.3
F-1	1.0	3.07	40.0	20.0	40.0
F-2	0.4	1.80	-	-	100

*Calculated using the equation (aW=bX+cY+dZ) by Nakanishi (1995)

Y와 c는 엄밀하게는 축산분뇨에 의해 유래하는 질소와 생활하수에 의해 유래하는 질소을 나누어서 취급해야되나 현실적으로 추정하는데 무리가 있어 오염물질을 같은 수치로 취급하였다.

비료에 의한 δ^{15}N값은 일본(山本 등, 1994)의 宮古島에서 시용되는 비료의 경우 -3.9~-1.4‰였으며 평균값이 약 -2‰의 값을 화학비료의 δ^{15}N값으로 추정하였고 시비직후 전량의 15%정도가 암모니아 휘산에 의해 약 2‰가 높아지는 것을 예상(朴, 1994)하여 화학비료유래의 질산성질소의 δ^{15}N값 b는 0으로 가정하였다.

축산분뇨와 생활하수에 의해 유래되는 δ^{15}N값은 Komor와 Anderson(1993)과 田瀨(1996)의 보고를 참고하여 일반적으로 생활하수에서 유래되는 δ^{15}N값은 +6~+10‰, 축산분뇨에 의해 유래하는 δ^{15}N값의 범위는 +10~+22‰로 이들 범위가 +6~+22‰로서 그 중간값인 14‰를 선택하여 c의 값으로 가정하였다.

자연토양 유래의 지하수중의 질산성질소농도는 Remy(1985), Willems(1987) 등에 의하면 0.45~0.90 mg/L의 범위로 보고되어 용천수로써 질산성질소 농도가 1 mg/L 미만인 지역인 G-9지역을 대조구역으로 선정하여 질산성질소를 전부 자연토양에서 유래하는 것으로 가정해서 d는 1.8‰, 질산성질소농도 Z는 0.4 mg/L을 취하였다.

이러한 방법에 따라 각 오염원별 구성비를 구한 결과 Table 3과 같이 A-1지역은 화학비료, 축산분뇨 · 생활하수, 자연토양

구성비가 각각 27.8%, 61.1%, 11.1%의 비율를 보이고 있어 축산 · 생활하수유래의 분포비가 다른 분포비에 비해 높아 축산 · 생활하수에서 유래하는 것으로 사료된다.

A-2, A-3, A-4, A-5, A-6지역은 화학비료에 의한 구성비가 각각 59.6%, 71.7%, 53.0%, 71.5%, 60.2%이고 축산분뇨 · 생활하수에 의한 구성비가 각각 37.8%, 25.0%, 40.9%, 26.2%, 35.7%로써 다른 기원물질보다 화학비료 구성비가 높은 비율을 나타내여 화학비료에서 유래하는 질산성질소로 추정된다.

R지역의 경우에는 화학비료, 축산분뇨 · 생활하수, 자연토양 구성비가 45.7%, 50.0%, 4.3%로서 화학비료와 축산 · 생활하수의 영향을 받는 것으로 나타났으나 토지이용이나 지역적인 위치를 고려할 때 축산분뇨 · 생활하수에 유래하는 것으로 사료된다.

F-1지역은 질산성질소농도는 평균 1.0 mg/L이고 자연토양과 화학비료의 영향이 각각 40.0%로 나타냈으나 자연토양에서의 질산성질소 농도범위인 0.45~0.9 mg/L에 거의 같은 농도를 나타내고 있어 질산성질소는 자연토양에서 유래한다고 사료된다.

결 론

질산성질소와 질소동위원소자연존재비의 관계를 비교하면 5개의 그룹으로 구분할 수 있었다. 첫째 그룹은 질산성질소농도가 1 mg/L미만이고 δ15N값이 3‰ 이하로 자연토양 유래로 추정되는 지역. 둘째그룹은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준(10 mg/L)을 초과하고 δ^{15}N값이 4‰정도로서 토양에 시용되는 화학비료의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역. 셋째 그룹은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준내외이고 δ^{15}N값이 5‰정도로서 시용된 화학비료와 토양질소로부터 유래되는 것으로 추정되는 지역. 네째 그룹은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준에 근접하는 농도이고 δ^{15}N값이 +7.0‰정도로 생활하수의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역. 다섯째 그룹은 질산성질소의 농도는 인위적 오염수준이 3.0 mg/l정도이나 δ^{15}N값은 약 9.0‰로 자연토양이나 가축분뇨(퇴비) 등의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역.

δ^{15}N(‰) 및 NO_3-N(mg/L)에 의한 오염원별 기여율에서는 F-2지역을 자연토양 유래로하여 구한결과 A-1지역은 화학비료, 축산분뇨 · 생활하수 및 자연토양 기여율이 각각 27.8%, 61.1% 및 11.1%의 비율을 보였고 A-2, A-3, A-4, A-5 및 A-6지역은 화학비료에 의한 기여율이 각각 59.6%, 71.7%, 53.0%, 71.5% 및 60.2%이고 축산분뇨 · 생활하수에 의한 기여율이 각각 37.8%, 25.0%, 40.9%, 26.2% 및 35.7%를 나타냈다. R지역은 화학비료, 축산분뇨 · 생활하수 및 자연토양 기여율이 45.7%, 50.0% 및 4.3%로 나타났고, F-1지역은 화학비료, 축산분뇨 · 생활하수 및 자연토양의 기여율이 각각 40.0%, 20.0% 및 40.0%로 나타났다.

참고문헌

김성홍 *et al.*, 1994, 제주도내 상수원의 수질에 관한 조사연구, 제주도보건환경연구원보, 5, p. 141-174.

윤순강, 유순호, 1993, 토양 중 질산태질소의 행동과 지하수질, 한국환경농학회지, 12(3), p. 281-291.

제주도, 1996, 환경백서

한국수자원공사, 1993, 제주도 수자원 종합개발 보고서, p. Ⅳ-3~Ⅴ-78.

Clescert, L. S., Greenberg, A. E., and Trussell, R. R., 1989, Standard Methods for the examination of Water and Waste water, APHA-AWWA-WPCF.

Flipse, W. J., Katz, B. G., Lindner, J. B., and Richard Markel., 1984, Sources of Nitrate in Ground Water In a Sewered Housing Development, Central Long Island, New York, Ground Water, 22(4), p. 418-425.

Flipse, W. J. Jr. and Bonner, F. T., 1985, Nitrogen-IsotopeRatios of Nitrate in Ground Water Under Fertilized Fields, Long Island, New York, Ground Water, 23(1), p. 59-67.

Heaton, T.H.E., 1986, Isotopic studies of nitrogen pollution in thehydrosphere and atmosphere, Chemical Geology, 59, p. 87-102.

Komor, S. C. and Anderson, H. W., 1993, Nitrogen Isotope as Indicators of Nitrate Sources in Minnesota Sand-Plain Aquifers, Ground Water, 31(2), p. 260-270.

Kreitler, C. W., Ragone, S. E. and Katz, B. G., 1978, N15/N14 Ratios of Ground-Water Nitrate, Long Island, New York, Ground Water, 18(6), p. 404-409.

朴光來, 山本洋司, 中西康博, 態澤喜久雄. 1994. 土壤よりのアンモニア揮散と δ^{15}N値(その1). 土壤要旨集. 40, p. 306.

山本洋司, 朴光來, 中西康博, 加藤 茂, 態澤喜久雄, 1994, 宮古島の地下水中の窒酸態窒素濃度とδ^{15}N値, 日本土壤肥料科學會誌, 66(1), p. 18-26.

田瀨 則雄, 1996, 地下水中の窒酸性窒素濃度と窒素安定同位體存在比-汚染源の同定は可能か-, 水, 38(8), p. 70-78.

中西康博, 山本洋司, 朴光來, 加藤 茂, 態澤喜久雄, 1995, δ15N値利用による地下水窒酸起源推定法の考案と檢定, 日本土壤肥料科學雜誌. 66(5), p. 544-551.

川西 琢也, 川島 博之, 尾崎 保夫, 1991, 地下水の窒酸態窒素濃度の上昇と産業生産, 用水と廢水, 33(9), p. 725-736.