

δ¹⁵N을 이용한 제주도 지하수 중의 질산염 오염원 조사

Estimation of Nitrate Sources in Cheju Island Groundwater using δ¹⁵N

송영철(Young-Cheol Song)* · 고용구(Yong-Ku Koh)* · 유장걸(Jang-Gurl U)**

요 약 : 제주도 지하수 중 질산염농도가 높은 지점을 선정하여 1995년부터 1996년까지 4차에 걸쳐 질소안정동위원소의 자연존재를 측정하고, 오염원별 기여율을 계산한 결과는 다음과 같다. 화학비료에 의한 영향이 뚜렷하게 나타나는 지점은 T-3, L-1, O-1-O-4, F-2-F-5, G-2의 11개소로써 화학비료 질소성분이 지하수 질산염농도 중 약 60% 이상을 차지하는 것으로 조사되었다. 그리고, 동물성 유기물질에 의한 영향이 많은 지하수는 T-4, T-5, G-2지점 3개소이며, T-4, T-5지점은 생활하수에 의한 영향으로, G-2지점은 쓰레기매립장 침출수의 영향으로 사료된다. 또한, 화학비료와 동물성 유기물질에 의한 영향을 비슷하게 받는 지하수는 T-1, T-2, L-2, F-1지점 4개소로 조사되었다.

Abstract : 18 boreholes with nitrate contaminated were selected. Samples were collected 4 times between both 1995 and 1996. Stable nitrogen isotope ratio for them all was measured and the contribution to contamination from several sources like fertilizer, sewage, cropland, and landfill was analysed. Nitrogen source for 11 sampling sites of T-3, L-1, O-1-O-4, F-2-F-5, and G-2 considered to come from chemical fertilizer and its contribution was around 60% or more. T-4, T-5 were located downward the downtown, which were influenced by domestic sewage and its contribution were 70.7% and 54.7%. Nitrate concentration of G-2 was 17.7 mg/L, among which 60.7% was estimated to come from landfill leachate. T-1 and T-2 were located in the small village, in which 42.2 and 43.4% of nitrogen was to come from domestic sewage but 52.8% and 56.0% were from fertilizer sprayed in the cropland. L-2 was near livestock, by which it was estimated to be influenced, in which 59.9% of nitrogen was from cropland. F-1 was in the cropland, by which 50.0% was influenced and 49.5% was estimated from organic matter of animals.

서 론

제주도는 1970년대 초기에 용출수 및 봉천수에 의존하여 식수를 해결하였으며, 본격적인 먹는물, 생활용수의 개발은 1970년대 지하수 시범조사를 시작으로 지하수 개발이 이루어져, 1996년 현재 민·관 주도하의 3,743개공이 개발되어 1일 1,579천톤의 용수를 사용하고 있다.

그리고, 제주도 지하수 함량지역인 중산간지역(표고 200-600m)의 토양은 토양층의 깊이가 얇고 자갈 함량이 10-35%로 많으며, 점토함량이 20% 이하로 적다. 또한 토양내의 투수속도가 6.0-2.5 cm/hr로 일반 토양의 0.5 cm/hr에 비하여 매우 크다. 따라서 강수의 많은 부분이 쉽게 토양층을 통과하여 지하로 유입될 수 있는 조건을 갖고 있다.(건설부 등, 1993). 그러므로 토양을 통과한 물은 대부분 제주지역 지하수 충전에 직접적인 영향을 미치고 있다.

축산폐수, 사람의 분뇨, 화학비료, 기타 유기물에서 유래되는 질산염에 의한 지하수의 오염은 지속적인 환경오염 문제가 되고 있다. 인체에서 질산염의 흡수는 모든 조직을 통해 빠르게 분포되고, 흡수된 질산염의 약 25%가 침으로 분비되며 구강내

미생물군에 의해 일부(20%)가 질산염에서 아질산염으로 환원된다. 이런 것은 헤모글로빈과 강력하게 결합하여 메트헤모글로빈을 형성하여 유아에게서 청색증(Blue baby)으로 나타난다(환경부, 1998).

그리고, 농경지에서 비료와 축산분뇨의 사용은 지하수 중의 질산염의 농도를 높이는데 직접적으로 영향을 미친다. Nebraska에서는 비점오염원(nonpoint source)에 의해 지하수가 질산염으로 오염된다고 보고된 지역으로(Spalding et al., 1978) 질소동위원소를 이용하여 조사한 바에 의하면 오염원이 주로 비료(Gormly and Spalding, 1979) 또는 토양 유기물로부터 유래된 것으로 밝혀졌다(Lindan and Spalding, 1984).

송영철 등(1996)과 제주도(1996)에 의하면 제주도에서 상수원으로 사용하고 있는 지하수 관정 98개소를 1993년부터 1996년까지 질산성질소에 대해 조사한 결과 35개소에서 먹는물 수질기준을 초과하였다고 보고된바 있다. 그리고, 오윤근, 현익현(1997)이 질산성질소로 오염된 7개소를 δ¹⁵N 값을 이용하여 오염원을 추정한 결과 5개소에서 화학비료에 의한 영향이 많은 것으로 보고하였으며, 2개소에서는 동물성유기물질 및 자연토양유래물질에 의한 영향이 높은 것으로 보고하였다.

따라서, 본 조사는 지하수 중 질산염 오염물질을 δ¹⁵N을 이용하여 밝히는데 그 목적이 있다.

* 제주도보건환경연구원(Prov. Gov't Inst. of Health and Environ., Cheju-Do 690-170, Korea)

** 제주대학교 농화학과(Dept. of Agricultural Chemistry in Cheju National University, Cheju 690-756, Korea)

재료 및 방법

재 료

시료채취 지점은 관정 주위환경을 충분히 고려하여 도심지 및 마을하류 5개소(공업단지하류 1개소 포함), 축산단지 하류 2개소, 밀감과수원 지역 4개소, 논·밭 지역 5개소, 쓰레기매립장 하류 2개소 등 18개소를 선정하였다. 이들 지점은 평상시 질산염에 의한 수질오염이 나타나거나 오염될 우려가 있는 관정 중에서 선정되었으며, 시료채취 지점 및 현황은 Table 1 과 Figure 1에 나타내었다.

시험재료는 '95년 2차, '96년 2차의 총 4차에 걸쳐 시료를 채취하였으며, 사용하지 않고 정지된 관정에 대해서는 약 20-30 분 지하수를 밖으로 배출시킨 후 맑은 물이 나올 때 시료로 사용하였다.

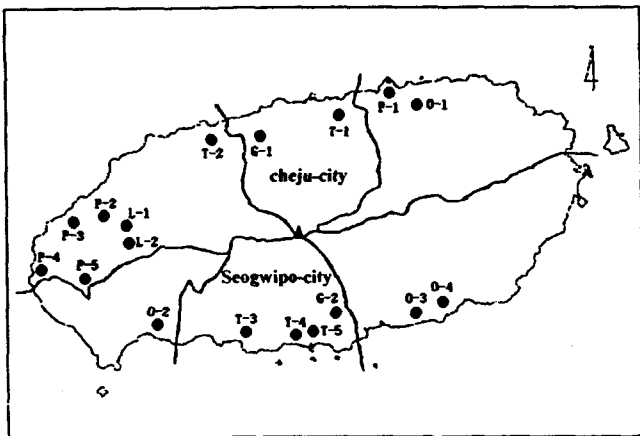


Figure 1. Sampling sites.

Table 1. Description of sampling sites

Surrounding	Sampling sites	Altitude (m)	Depth (m)	Land uses
Town	T-1 HWA-BUK	-	-	urban
	T-2 SU-SAN	72.0	62.4	town, orchard
	T-3 WEL-PYOUNG	35.5	58.4	town, orchard
	T-4 NEW-GYOUNG-NAM	-	-	urban
	T-5 SAM-IL	60.0	40.0	urban
Livestock	L-1 JEO-JI	187.0	120.8	orchard, livestock
	L-2 BOON-JE	187.0	109.0	field, livestock
Citrus orchard	O-1 UK-SU	76.0	47.6	orchard, field
	O-2 KAM-SAN	160.0	140.0	orchard
	O-3 JONG-JUNG	63.0	45.4	orchard
	O-4 TEA-HUNG	27.5	18.4	orchard
Cropland	F-1 SIN-CHON	60.0	15.0	field, orchard
	F-2 PAN-PO	153.0	45.0	field
	F-3 HAN-WEN	63.0	33.0	field, paddy
	F-4 KO-SAN	80.0	20.0	paddy, field
	F-5 MU-RUNG	120.0	90.0	paddy, field
Landfill	G-1 WEL-SAN	130.0	110.0	field, landfill
	G-2 SANG-HYO	92.0	80.0	orchard, landfill

분석방법

시료보존 - 채취한 시료는 미생물 등에 의한 분해를 방지하기 위하여 농황산을 시료 4L당 2mL를 투입하여 pH 2 이하로 하였다.

질산염분석 - 시료를 Ion chromatography(DIONEX 500) autosampler용 vial에 충전시키고, 전기전도도 검출기로 분석하였다. 이때 분석조건은 음이온 컬럼(Ionpac AS12A(4 mm))을 사용하여 컬럼 유량 1.5 mL/min, 음이온 suppressor 값은 50 mA, Range는 30 μS으로 하였다.

질소 동위원소 분석 - 미국 Nebraska Lincoln 수질과학연구소에서 Micromass사의 VG PRISM Stable isotope ratio mass spectrometer(U.K.)를 이용하여 분석하였다.

δ¹⁵N 값은 ¹⁵N/¹⁴N비에 의하여 다음식에서 얻었다.

$$\delta^{15}N = \left[\frac{(^{15}N/^{14}N)_{\text{sample}}}{(^{15}N/^{14}N)_{\text{air}}} - 1 \right] \times 1000$$

결과 및 고찰

최근 선진국에서 질산성질소에 의한 오염을 구명하기 위해 안정동위원소의 자연존재비를 이용하여 측정함으로써 질소화합물로 인한 지하수 오염의 기원물질 추정하고 있다.

제주도에서 사용되는 화학비료의 δ¹⁵N 값은 -0.15%~+1.33%의 범위이고, 유기질비료인 경우 계분, 돈분은 δ¹⁵N 값은 +14.7%, +12.8%이며, 식물성 유기질비료는 +4.06%으로 측정되었다(Table 2).

질산염 오염원 추적

Kumazawa(1996)는 질산염 및 δ¹⁵N 값을 사용하여 오염원을 추정하기 위해 공식(1)과 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$W = X + Y + Z \tag{1}$$

$$aW = bX + cY + dZ \tag{2}$$

W : 지하수 중의 질산염농도(mg/L)

X : 화학비료 유래의 질산염농도(mg/L)

Y : 동물성 유기물질(축산폐기물 및 생활하수 유래의 질산염 농도)(mg/L)

Z : 자연 토양 질소 유래의 질산염농도(mg/L)

a, b, c, d : 각각에 대한 δ¹⁵N(‰) 값

제주도에서 자연토양에 의한 질소의 영향을 받고 있는 용천

Table 2. δ¹⁵N value of chemical fertilizer and organic fertilizer which is used in Cheju Island

fertilizers	δ ¹⁵ N (‰)
mixed fertilizer 1	+0.50
mixed fertilizer 2	+1.33
mixed fertilizer 3	-0.15
organic fertilizer(rape seed cake)	+4.06
organic fertilizer(pig manure)	+12.8
organic fertilizer(chicken manure)	+14.7

수의 질산염농도는 오윤근, 현익현(1997)에 의하여 1.8 mg/L, δ¹⁵N 값은 1.80‰으로 보고되었다. 그리고 화학비료를 사용하였을 때 δ¹⁵N 값은 Table 2에서 나타난 바와 같이 평균 +0.58‰이었고, 동물성 유기질비료에 의한 δ¹⁵N 값은 평균 +13.75‰이었다. 이와 같은 수치는 오윤근, 현익현(1997), Kumazawa (1996), Komor and Anderson(1993), 山本 등(1994)과 유사한 값이다. 측정된 질산염농도의 오염원별 기여율은 Table 3에 나타내었다.

도심지 및 마을 하류지역

T-1 지점은 마을중심, 화북공업단지 약 1 km 하류, T-2와 T-3지점은 약 200~300 가구의 소규모 마을, T-4와 T-5지점은 도심지 하류에 위치하고 있다. T-1, T-2, T-3 지점의 δ¹⁵N 값은 -5.2~+6.3‰으로 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 계산하였다. 오염원별 기여율은 화학비료 52.8~64.4%, 동물성유기물질 35.0~43.4%, 자연토양 유기물질 2.5~5.0%로 화학비료가 다른 오염원에 의한 영향보다 다소 높게 나타나고 있다.

그리고, T-4, T-5 지점의 δ¹⁵N 값은 +7.8~+9.9‰으로 화학비료 28.6~44.2%, 동물성유기물질 54.7~70.7%, 자연토양유기물질 3.2~4.9%로 생활하수에 의한 영향이 높은 것으로 사료된다.

Table 3. Contribution (%) of each source to the contamination of nitrate concentration

Sample sites	Nitrate conc. (mg/L)	δ ¹⁵ N (‰)	Chemical fertilizers (%)	Livestock wastes and domestic sewages (%)	Natural soil (%)
T-1	35.9	+6.2	52.8	42.2	5.0
T-2	65.5	+6.3	56.0	43.4	2.8
T-3	71.3	+5.2	64.4	35.0	2.5
T-4	57.1	+9.9	28.6	70.7	3.2
T-5	36.8	+7.8	44.2	54.7	4.9
L-1	17.7	+4.4	68.9	28.8	10.2
L-2	76.6	+5.8	59.9	39.6	2.4
O-1	35.9	+4.7	67.7	31.2	5.0
O-2	85.9	+5.9	59.2	40.4	2.1
O-3	93.9	+4.4	70.6	29.0	1.9
O-4	60.2	+3.9	74.2	25.1	3.0
F-1	80.6	+7.1	50.0	49.5	2.2
F-2	17.7	+5.8	58.3	39.4	10.2
F-3	66.0	+5.2	64.4	35.0	2.7
F-4	50.5	+3.6	76.4	22.9	3.6
F-5	90.8	+5.3	63.8	35.8	2.0
G-1	19.9	+8.6	37.3	60.7	9.0
G-2	93.4	+5.1	65.3	34.3	1.9

Ex) Calculation on point T-1

Constants: a=6.2, b=0.58, c=13.75, d=1.80, Z=1.80, W=35.9

W = X + Y + Z → X + Y = 34.1 ①

aW = bX + cY + dZ → Y = 15.949 - 0.0422X ②

② → ① X = 18.9507 mg/L = 52.8%
 Y = 15.1493 mg/L = 42.2%
 Z = 1.80 mg/L = 5.0%

축산단지 하류

L-1과 L-2 지점간의 거리는 약 1.5 km이며, 대규모 양돈단지와는 약 4~5 km 하류에 위치하고 주위에 농경지와 과수원이 분포하고 있다. δ¹⁵N 값은 +4.4~+5.8‰으로 화학비료 59.9~68.9%, 동물성유기물질 28.8~39.6%, 자연토양유래물질 2.4~10.2%로 나타났다. 이는 화학비료가 다른 오염원에 의한 영향보다 높게 나타나 상류 축산단지에 의한 영향은 적은 것으로 사료된다.

과수원 밀집지역

O-1~O-4 지점은 주위에 과수원이 밀집되어 있으며, 일반적으로 화학비료와 유기질 비료를 많이 사용하고 있다. δ¹⁵N 값은 +3.9~+5.9‰으로 화학비료 59.2~74.2%, 동물성유기물질 25.1~40.4%, 자연토양유래물질 1.9~5.0%로 나타나 과수원에 사용되는 유기질 비료보다 화학비료에 의한 영향이 많은 것으로 사료된다.

농경지역

F1~F3 지점은 밭지역, F4~F5 지점은 논지역에 위치하고 있다. F-1지점의 δ¹⁵N 값은 +7.1‰으로 나타나 화학비료 50.0%, 동물성유기물질 49.5%로 비슷한 비율을 보였으며, F-2~F-5 지점의 δ¹⁵N 값은 +3.6~+5.8‰으로 측정되어 화학비료 58.3~76.4%, 동물성유기물질 22.9~39.4%, 자연토양유래물질 2.0~10.2%로 화학비료에 의한 영향이 많은 것으로 나타났다. 이러한 것은 제주도의 경지면적당 화학비료 사용량이 연간 116, 129톤으로 미국보다 12.4배, 일본보다 2.8배, 우리나라 전국 평균보다 2.9배로 비료 사용량이 많은 것에 의한 원인으로 사료된다(제주도, 1997).

쓰레기매립장 하류

G-1 지점은 쓰레기매립장 하류 약 2 km에 위치하고 있다. 질산염농도는 19.9 mg/L로 낮지만, δ¹⁵N 값은 +8.6으로 높게 나타나 화학비료 37.3%, 동물성유기물질 60.7%, 자연토양유래물질 9.0%로 쓰레기매립장 침출수에 의한 영향을 받고 있는 것으로 사료된다.

또한, G-2 지점은 쓰레기매립장 하류 약 4 km에 위치하고 있으며, 지점 주위에 과수원이 밀집되어 있다. 질산염농도는 93.4 mg/L로 높지만, δ¹⁵N 값은 +5.1로 G-1 지점보다 낮으며, 화학비료 65.3%, 동물성유기물질 34.3%, 자연토양유래물질 1.9%로 나타나 쓰레기 매립장보다 과수원에서 사용되는 화학비료에 의한 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

결 론

제주도 지하수의 질산염 오염원인을 파악하기 위해 질산염 농도가 높은 18개 지점을 선정하여 1995~1996년 4차에 걸쳐 δ¹⁵N치를 측정하여 오염원별 기여율을 계산하였다.

1. 화학비료에 의한 영향을 많이 받고 있는 지점은 T-3, L-1, O-1~O-4, F-2~F-5, G-2 등 11개소로 질산염농도의 약 60% 이상을 차지하고 있다.

2. 동물성 유기물질에 의한 영향을 많이 받고 있는 지점은 T-4, T-5, G-2 등 3개소로 도심지 하류에 위치한 T-4와 T-5 지점은 질산염농도의 70.7%, 54.7%가 생활하수, 쓰레기매립장 하류에 위치한 G-2 지점은 60.7%가 침출수에 의한 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

3. T-1, T-2, L-2, F-1 지점은 화학비료와 동물성 유기물질에 의한 영향을 비슷하게 받고 있으며, 생활하수, 축산폐수, 유기질비료, 화학비료 등에 의한 복합적인 영향으로 사료된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 지정 제주대학교 아열대원예산업연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

건설부, 제주도, 한국수자원공사, 1993, 제주도수자원종합개발계획수립 보고서.

송영철, 김성홍, 김길성, 오순미, 김태현, 김세라 등, 1996, 제주 지하수의 수질특성, 제주도보건환경연구원보, 7, p.155-183.

오윤근, 현익현, 1997, $\delta^{15}N$ 값을 이용한 제주도 지하수중의 질산성 질소 오염원추정에 관한 연구, 대한지하수환경학회, 4(1), p.1-4.

제주도, 1996, 마. 농약·비료, 환경백서, p.78-80.

제주도, 1997, 지하수 상수원 수질조사, 환경백서, p.286-289.

환경부, 1998, 질산염, 질산성질소, 세계보건기구(WHO) 먹는물 수질관리 지침서, p.246-253.

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

Gormly, J. R. and Spalding, R. F., 1979, Sources and concentration Region, Nebraska, Ground Water, 17, p.291-301.

Kikuo Kumazawa, 1996, Nitrate pollution of groundwater in Japan, 환경친화형 농업을 위한 국제심포지움, p.25-53.

Komor, S. C. and Anderson, H. W., 1993, Nitrogen Isotope as Indicators of Nitrate Sources in Minnesota Sand-Plain Aquifers, Ground Water, 32(2), p.260-270.

Lindau, C. W. and Spalding, R. F., 1984, Major procedural discrepancies in soil extracted nitrate levels and nitrogen isotopic values. Ground Water, 22, p.273-278.

Spalding, R. F., Gormly, J. R., Curtiss, B. H. and Exner, M. E., 1978, Nonpoint nitrate contamination in Merrick County, Nebraska, Ground Water, 16, p.86-95.