

## 피압대수층 지하수내 질소함유 원인연구: 질소, 산소, 수소동위원소 적용

### Nitrate Contamination of Confined Groundwaters: Application of Nitrogen, Oxygen, and Hydrogen Isotopes

---

추 창 오 (Chang Oh Choo)	한국지질자원연구원 환경지질연구부
이 병 대 (Byung Dae Lee)	한국지질자원연구원 환경지질연구부
조 병 옥 (Byung Wook Cho)	한국지질자원연구원 환경지질연구부
성 익 환 (Ig Hwan sung)	한국지질자원연구원 환경지질연구부
지 세 정 (Se Jung Chi)	한국지질자원연구원 환경지질연구부

---

#### 요약 / ABSTRACT

피압대수층내 질소함유 원인규명을 위하여 질산성질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), 질소, 산소, 및 수소안정동위원소를 이용하였다. 전형적인 피압대수층인 먹는샘물업체의 지하수의 질산성질소를 분석한 결과, 1988-2001년 기간동안 60 여개의 먹는샘물 제조업체의 질산성질소의 총평균은  $0.95\text{mg/l}$ 로서 매우 낮다. 이 기간동안 질산성질소의 함량이 지속적으로  $2\text{mg/l}$  이상으로 나타난 6개소에 대한 안정동위원소 분석결과, 산소동위원소  $\delta^{18}\text{O}$  값은  $-8.3\sim-11\%$  범위, 수소동위원소  $\delta\text{D}$  값은 약  $-60\sim-75\%$  범위로서 전국 먹는샘물 지하수의 평균치와 흡사하다. 질소동위원소  $\delta^{15}\text{N}$  값은  $-11.8\sim-5.1\%$  범위로서 가벼운 특성을 보여주고 있다. 따라서 본 연구대상 지하수의 질산성질소는 가축분뇨나, 유기질소, 또는 비료기원일 가능성은 없는 것으로 나타났다.

**주요어:** 피압대수층, 지하수, 질산성질소, 질소, 산소, 수소안정동위원소

The origin of nitrate in confined groundwater was studied using oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ), hydrogen ( $\delta\text{D}$ ), and nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) stable isotopes, along with chemical data of  $\text{NO}_3\text{-N}$ . We analyzed groundwaters from more than sixty manufactories producing natural mineral waters around the country. During the period of 1998-2001, an average value of nitrate was fairly low ( $0.95\text{ mg/l}$ ), however, groundwaters from six sites showed more than  $2\text{ mg/l}$  of nitrate. The stable isotope data of the groundwaters are  $-8.3\sim-11\%$   $\delta^{18}\text{O}$ ,  $-60\sim-75\%$   $\delta\text{D}$ , which lies in an average range of the groundwaters. The nitrogen isotope data with  $-11.8\sim-5.1\%$   $\delta^{15}\text{N}$  suggest that manure, organic nitrate, and fertilizers can not be the origin of nitrate in the groundwaters.

**Key Words:** Nitrate, confined groundwater,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  stable isotope

## 서 론

지하수 중의 질소는 일반적으로 농업활동이나 유기물에 의하여 유입되는 오염물질이며 질산성 질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )로 함유된다. 따라서 피압대수층 암반지하수의 경우, 천부지하수와는 달리 지표로부터 오염물의 유입 가능성은 매우 희박하다. 그러나, 외부 오염원으로부터의 유입 외에도 질소의 복잡한 기원 때문에 피압대수층 지하수의 질소 함유 원인에는 여전히 다양한 견해가 있다(Kreitler and Jones, 1975; Kreitler, 1979; Flipse and Bonner, 1985; Wassenaar, 1995; Fogg et al., 1998; Zhu, et al., 2000; Böhlke, 2002). 질소는 외부오염물 기원 외에도 대수층의 지질이나, 지질매체 속에 자연적으로 분포하기도 한다. 예를 들면, 원시 대륙지각의 질소함량은 1 ppm 이하였으나, 현재 대륙지각에는 생물학적 활동에 의하여 질소가 고정되어 있는데, 이는 주로 박테리아와 육상 식물에 의하여 이루어진다(Boyd, 2001). 육지의 일반적인 질소동위원소( $\delta^{15}\text{N}$ )는  $-20 \sim +20\%$  범위로 알려져 있다(Zhu et al., 2000), 한편, 해양에 용존된 질소산화물(dissolved oceanic nitrate)의  $\delta^{15}\text{N}$ 은  $+6 \sim +7 \%$  범위이며, 대기중의 질소는 이론상 0 %이다(Sweeney et al., 1978). 지질학적 기원의 질소(geologic nitrogen)는 축적작용이나 이차적인 변질과정 동안 암석매질에 혼입되는데, 특히 풍화작용을 통한 질소의 방출은 비교적 짧은 기간(1000년 이내)에 걸쳐 이루어지므로 암석에 비하여 토양에서의 질소의 감소가 뚜렷해진다(Holloway and Dahlgren, 1999). 토양의 경우 B, C층에는 유기물과 관련된 질소의 집적이 이루어지며, A층에 비하여 미생물의 활동이 적다. 따라서 유기물과 토양의 생물군(biota)과 수반된 질소는 A층에 집적된다. 인위적인 오염 외에도 이처럼 토양생성과정 동안 모암으로부터 질소가 빠져 나오면 지표수와 지하수의 질소오염의 근원물이 될 수도 있다(Holloway and Dahlgren, 1999; Holloway et al., 2001).

지하수의 유동경로에 따라서 함량이 크게 변하는 양이온과 음이온과는 달리 안정동위원소(stable isotopes) 조성은 증발과 혼합에 수반된 동위원소 분별에 의해서 영향을 받는다. 따라서,

이같은 특성 때문에 피압대수층인 암반지하수와 그 주변의 지표수의 안정동위원소비 값을 비교하면 지표수의 침투정도와 경로를 추적할 수 있다. 질소동위원소(nitrogen stable isotope)는 지하수의 오염원과 오염경로를 추적하는데 유용한 도구로 활용되고 있지만, 국내의 경우 질소동위원소 분석 시스템이 잘 갖추어져 있지 않은 까닭에 일부 연구(예, Choi et al., 2002; Min et al., 2002)를 제외하면, 지하수중의 질소기원에 관한 연구는 아직도 미비한 실정이다.

이 연구에서는 피압대수층 지하수의 대표적인 형태인 국내의 먹는샘물 제조회사의 지하수를 대상으로 질소동위원소를 이용하여 피압대수층 지하수에 함유된 질산성질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )의 원인을 규명하고자 하였다. 지하수 중의 질소기원이 다양한 만큼 질소함량 분석과 산소, 수소동위원소분석을 병행하였다. 특히, 먹는샘물 제조업체의 지하수는 고품질의 음용수 생산이 주목적인 만큼 외부오염물의 유입이나, 천부지하수의 유입을 철저히 차단시키고 있는 전형적인 피압대수층 지하수이다.

## 연구 방법

### 시료채취

무기물의 성분분석을 위한 채수는 현장에서 0.45  $\mu\text{m}$  membrane 필터를 장착한 수동펌프를 사용하여 미세 부유물을 제거한 다음에 폴리에틸렌 용기에 채수하였다. 양이온 분석용으로 1리터를 채수하여 농질산으로써 pH 3이하로 산처리를 하였으며, 음이온 분석용으로 역시 1 리터를 채수하였다. 수소이온농도(pH), 전기전도도(EC, electrical conductivity), 수온, 및 중탄산( $\text{HCO}_3^-$ , bicarbonate)은 현장에서 측정되었다. pH와 EC는 휴대용 수질 측정기인 TOA사의 HM-12P와 CM-14P, 수온은 SATO사의 SK-1250MC로써 각각 측정하였다. 간 이수질을 측정한 후, 지하수를 현장에서 0.45  $\mu\text{m}$  membrane 필터를 사용하여 부유물을 제거한 다음에 무균용기에 채수하였다. 중탄산은 산-염기 중화법에 의하여 0.05 N의 HCl로써 적정을 하였는데 메틸오렌지와 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 사용하였다.

산소, 수소 안정동위원소 분석을 위한 지하수

시료채취는 1999년 전반기부터 2001년 전반기까지 2월에서 5월에 걸쳐 이루어졌다. 지하수와 지표수의 침투가능성 연구를 위하여서는 지하수함량에 중요한 역할을 할 것으로 예상되는 상류구배에 위치한 지표수(하천수)시료를 함께 채취하였다. 그러나, 시료채취 시기가 갈수기인 관계로 지표수의 시료채취가 가능한 곳은 40개의 먹는샘물 제조회사에 국한하였다. 시료 채취시 대기수분의 접촉을 피하기 위하여 진공튜브(vacutainer, 20 ml)로써 직접채수를 하였다.

질소 안정동위원소의 경우 최근 4년(1998년~2001년) 동안 한국지질자원연구원 조사에서 질산성질소의 평균함량이 지속적으로 2 mg/l 이상으로 나타난 지하수를 대상으로 하였다. 이 지역을 대상으로 2001년 11월에 지하수 시료 2리터를 채취하였으며, HCl을 첨가하여 pH3 이하로 고정시킨 후, 분석시까지 5°C에서 냉장보관을 하였다.

#### 무기를 성분분석

모든 시료는 냉장보관을 하여 실험실로 운반한 다음에 한국지질자원연구원에서 원자흡광분광기(AAS), 유도결합플라즈마(ICP-AES) 및 이온크로마토그래피(IC)를 사용하여 양이온과 음이온을 각각 분석하였다. 분석된 원소들은 양이온의 경우 K, Na, Ca, Mg, As, Al, Fe, Cu, Pb, Zn 및 SiO<sub>2</sub>이며, 음이온의 경우는 Cl, SO<sub>4</sub>, F, NO<sub>3</sub>-N이다. 본 연구에서는 각 시료들은 중복시료를 사용하여 수질분석의 정확성과 정밀도를 높였다.

#### 안정동위원소 분석

안정동위원소비는 한국지질자원연구원 동위원소 실험실에 설치된 가스질량분석기(Finnigan MAT-252)로 측정하였다. 이 장비는 마그네트의 반경이 46cm이고, 이온가속 전압은 10kV이며, 측정시 사용된 작업표준시료는 미국 Oztech사 제품인 Oztech-744C(C=-3.68‰, O=+25.06‰), Oztech-349H(H=-82.96‰), Oztech-1N(N=-0.49‰± 0.01 Air ‰)이다. 측정된 시료의 안정동위원소 질소의 경우는 국제표준시료인 Air와 비교 정량하였으며, 오차는 ±0.1‰이다.

#### 질소동위원소 분석절차와 방법

물에 용존된 미량의 질소종에 대한 질소 안정동위원소비 값을 분석하기 위하여 복잡하고도 정밀한 실험절차가 요구된다. 예를 들면, 용존 질산성 질소를 증류에 의해 암모니아성 질소로 전환시켜 황산암모늄 형태로 추출하기 위한 증류장치가 필요하며, 추출된 황산암모늄의 농축장치, 농축된 황산암모늄을 반응시약(Hypobromine)과 반응시켜 발생된 질소가스를 순수하게 포집할 수 있는 고진공 가스포집장치 등의 실험시스템이 갖추어져야 한다. 보다 구체적인 실험절차와 방법은 먹는샘물 시스템구축 연구보고서(환경부, 2001)에 수록되어 있다. 지하수에 용존된 질산성 질소의 함량은 극미량이기 때문에 적어도 용존 질산성 질소의 함량이 5 mg/l 이상 되어야 추출 및 농축실험이 용이하다. 그러나, 본 연구에서는 대부분의 지하수의 질산성질소의 함량은 상당히 낮은 관계로 2 mg/l 이상인 지하수를 대상으로 질소동위원소 분석을 수행하였다.

## 결과 및 토의

#### 수질특성

Table 1은 1998년부터 2001년까지 최근 4년 동안의 총 7회에 걸친 질산성질소의 분석치로서 전국의 60여개소의 먹는샘물업체의 지하수의 질산성질소의 평균치는 0.95mg/l를 나타낸다. 질산성질소의 평균함량은 이 기간동안 큰 변화는 없는데, 1999년 하반기의 1.20mg/l를 제외하면 1mg/l 이하를 나타낸다. 이같은 수치는 외국의 유수업체의 제품이나 북한에서 수입되는 제품중의 질산성질소 수치보다 더 낮은 것으로서 국내의 암반지하수가 양호한 수질을 가진다는 사실을 입증하는 것으로 볼 수 있다. 국내 먹는샘물업체의 지하수의 수질특성, 수리지질학적 특징은 여러 연구자에 의하여 이미 밝혀진 바 있다(성익환 외, 1998; 조병욱 외, 1998, 1999; 추창오 외, 1998). 이번의 조사에서도 기존의 결과와 큰 차이는 발견되지 않았는데, 이는 피압대수층 지하수의 수리지질학적 시스템이 비교적 잘 유지, 보전되고 있음을 의미한다. Table 2는 1998년부터 2001년까지 최근 4년

**Table 1.** Average concentrations of NO<sub>3</sub>-N in natural mineral waters in Korea during the period of 1998-2001.

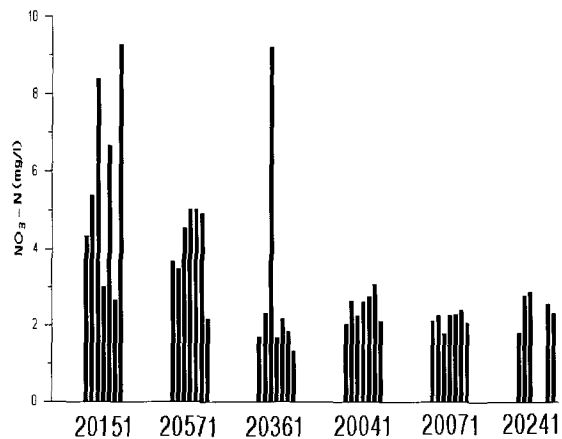
sampling period	concentration (mg/l)	sampling number
1998. 2. 16. - 7. 23.	0.86	54
1999. 1. 11. - 6. 17.	0.98	61
1999. 6. 2. - 10. 28.	1.20	55
2000. 2. 10. - 6. 14.	0.82	59
2000. 7. 5. - 11. 3.	0.90	61
2001. 2. 7. - 5. 10.	0.95	59
2001. 8. 1. - 10. 15.	0.97	58

**Table 2.** Sampling information and UTM coordinates of groundwaters for the present study.

sample	UTM (X)	UTM (Y)	well depth(m)	casing depth (m)	Geology	Remarks
20151	433970	4185402	109.8	5.7	Precambrian gneiss	Bangnae-ri, Hongcheon-gun, Gangwon
20571	321492	3989272	48.7	17.3	Daebo granite	Seongnam-ri, Iksan city, Jeonbuk
20361	376063	4064388	96	18	Daebo granite	Chojeong-ri, Cheongwon-gun, Chungbuk
20041	353151	4176269	200	48.1	Precambrian gneiss	Ipseok-ri, Namyangju-gun, Gyeonggi
20071	349028	4194723	140	40	Daebo granite	Yeongok-ri, Pocheon-gun, Gyeonggi
20241	315427	4072390	no data	no data	Precambrian gneiss	Eupnae-ri, Ahsan city, Chungnam

동안 총 7회에 걸쳐 질산성질소의 함량이 평균 2 mg/l 이상인 지하수의 지리적 좌표(UTM), 지질, 지하수공의 심도 및 케이싱의 심도를 나타낸 것이다. Table 3은 이들 지하수의 수질분석치를 나타낸 것으로서, 수질유형은 전반적으로 Ca-Na-HCO<sub>3</sub> 형이 우세하나, 각 채취시기마다 약간 상이하다. 이는 계절적인 요인과 업체의 작업환경에 따라서 지하수 사용량의 차이가 다소 있기 때문이다.

Figure 1은 Table 3과 Table 4에 제시된 업체들을 대상으로 1998년부터 2001년까지 총 7회에 걸쳐 질산성질소의 함량 변화를 도시한 것이다. 이 기간동안 질산성질소의 평균함량은 시료 20151가 5.68mg/l로서 전국의 먹는샘물업체 지하수 중에서 가장 높게 검출되고 있으며, 그 다음으로 시료 20571은 4.11mg/l을 보인다. 이는 먹는물의 기



**Fig 1.** Nitrate concentrations in six groundwaters during 1998-2001. Each bar denotes concentration at the measured time as illustrated in Table 3.

피압대수층 지하수내 질소함유 원인연구: 질소, 산소, 수소동위원소 적용

**Table 3.** Physicochemical properties of groundwaters (unit: mg/l).

sample	K	Na	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	F	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub> - N	HCO <sub>3</sub> *	EC (mm/cm)	pH	Temp. (° C)	water type	ha rdness	sampling date
20151	2.30	4.62	12.80	1.86	10.20	0.24	4.85	13.20	4.33	30.5	158.2	7.25	16.5			98-07-08
	2.26	4.00	11.90	1.81	8.96	0.11	5.35	11.80	5.37	15.3	73.5	7.56	6.6	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	37.1	99-03-17
	-	-	-	-	-	0.06	-	-	8.39	12.2	136.3	6.30	18.6			99-08-26
	1.95	2.34	6.34	1.09	7.80	0.04	3.00	7.58	3.00	15.3	117.8	7.71	10.3	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	20.3	00-04-20
	-	-	-	-	-	0.07	-	-	6.68	13.7	136.0	7.60	11.0			00-11-01
	2.41	2.92	8.77	1.66	8.15	0.17	4.34	9.77	2.68	12.2	90.6	7.33	10.3			01-04-25
20571	-	-	-	-	-	0.42	8.99	18.35	9.29	15.3	133.0	7.07	15.0			01-09-26
	0.60	12.50	11.20	1.36	29.70	0.26	7.16	6.48	3.68	79.3	130.0	6.08	15.4			98-03-10
	0.57	11.70	10.70	1.26	24.20	0.22	5.97	5.44	3.47	39.7	112.8	6.24	14.3	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	31.9	99-04-13
	-	-	-	-	-	0.27	-	-	4.52	45.8	129.1	6.26	15.8			99-09-29
	0.60	12.80	11.30	1.45	29.50	0.24	7.61	6.87	4.99	39.7	156.2	7.04	15.5	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	34.2	00-04-11
	-	-	-	-	-	0.27	-	-	5.01	36.6	164.0	6.27	15.6			00-08-29
20361	0.58	13.30	11.90	1.55	30.50	0.29	7.33	7.83	4.91	42.7	138.0	6.83	16.3			01-05-02
	-	-	-	-	-	0.52	5.64	5.14	2.17	45.8	94.3	6.31	17.0			01-09-12
	0.90	10.30	19.90	3.95	30.80	0.35	5.05	13.30	1.69	97.6	145.0	6.26	14.4			98-03-18
	0.92	10.20	20.00	3.81	34.20	0.32	5.52	14.70	2.32	73.2	184.6	6.09	14.5	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	65.6	99-03-12
	-	-	-	-	-	0.26	-	-	9.21	70.2	161.4	6.59	14.4			99-10-20
	0.83	9.40	17.70	3.43	31.80	0.30	4.26	12.50	1.67	71.7	158.6	7.05	14.4	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	58.3	00-04-07
20041	-	-	-	-	-	0.29	-	-	2.16	62.5	186.0	6.27	14.2			00-08-22
	0.80	8.94	15.40	3.00	22.80	0.39	3.63	10.44	1.84	64.1	153.0	6.65	13.7			01-02-09
	-	-	-	-	-	0.47	3.74	10.42	1.34	70.2	154.6	6.75	14.3			01-08-16
	1.04	4.42	7.58	1.24	15.40	0.08	2.27	6.38	2.03	42.7	78.7	6.85	-			98-07-10
	1.01	4.21	6.31	1.07	17.10	0.11	2.43	4.77	2.64	21.4	70.4	6.49	12.4	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	20.1	99-01-12
	-	-	-	-	-	0.14	-	-	2.24	39.7	92.5	6.84	13.0			99-08-31
20071	0.97	4.27	7.00	0.98	17.00	0.08	2.48	6.24	2.61	21.4	71.2	6.86	12.5	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	21.5	00-03-03
	-	-	-	-	-	0.07	-	-	2.75	22.9	80.0	6.50	14.2			00-10-25
	0.93	4.24	6.67	1.04	12.40	0.37	2.74	5.20	3.04	21.4	80.3	6.77	12.2			01-03-23
	-	-	-	-	-	1.04	2.97	8.25	2.11	27.5	83.4	5.66	12.6			01-08-17
	1.01	5.85	14.20	1.71	13.70	0.11	3.83	11.30	2.11	48.8	124.5	7.12	-			98-07-10
	0.71	5.69	12.10	1.29	14.50	0.27	4.59	6.71	2.25	47.3	123.5	7.05	11.7	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	35.3	99-01-14
20241	-	-	-	-	-	0.16	-	-	1.78	42.7	104.6	6.95	16.9			99-09-03
	0.75	5.71	13.60	1.33	15.80	0.14	5.41	6.57	2.25	36.6	108.2	7.38	12.2	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	39.4	00-03-03
	-	-	-	-	-	0.12	-	-	2.28	41.2	109.0	6.95	15.0			00-11-02
	0.75	6.24	13.20	1.44	14.30	0.21	4.97	6.66	2.40	42.7	110.6	7.18	11.5			01-04-22
	-	-	-	-	-	0.19	3.28	8.01	2.06	42.7	99.3	5.94	15.7			01-08-28
	1.37	11.50	21.30	4.28	29.50	0.16	7.46	5.48	1.81	104.0	247.0	7.53	16.4			98-06-30
20241	1.42	13.00	25.50	5.53	29.70	0.37	8.76	9.44	2.79	100.7	186.3	6.71	14.6	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub>	86.4	99-05-13
	-	-	-	-	-	0.15	-	-	2.86	106.8	218.0	6.88	16.0			99-10-15
	1.38	13.90	24.40	4.53	33.10	0.18	7.29	9.25	0.00	73.2	216.0	6.96	13.6	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	79.5	00-02-16
	1.31	13.50	26.00	5.10	24.60	0.31	8.32	9.03	2.55	97.6	238.0	6.81	14.9			01-03-21
	-	-	-	-	-	0.16	8.69	12.70	2.30	134.2	249.0	6.41	14.9			01-08-14

\* mg/l as CaCO<sub>3</sub>

**Table 4.** Average of NO<sub>3</sub>-N concentrations and nitrogen isotope values of groundwaters and surface water in studied sites.

sample	water type	NO <sub>3</sub> -N(mg/l) 2001. 11.	$\delta$ 15N‰ 2001. 11.	Average NO <sub>3</sub> -N concentration (mg/l) during the period of 1998 - 2001
20151	surface water	—	-10.4	—
	groundwater	2.68	-8.6	5.68
20571	groundwater	4.91	-11.8	4.11
20241	groundwater	2.55	-7.2	2.05
20041	groundwater	3.04	-5.1	2.49

**Table 5.** Oxygen stable isotopes of groundwaters during the period of 1999~2001.

samplme	$\delta$ 18O‰			$\delta$ D ‰		
	1999	2000	2001	1999	2000	2001
20151	-10.4	-11.1	-11.4	-70	-74	-82
20571	-8.4	-8.5	-8.2	-71	-59	-57
20361	-9.1	-9.0		-62	-61	
20041		-10.3	-10.4		-67	-75
20071		-9.5	-9.9		-69	-69
20241	-8.6				-60	

준치인 10mg/l를 초과하지는 않지만, 먹는샘물의 질적인 측면을 고려한다면 취수정과 그 인근의 함양지역 관리에 문제가 있는 것으로 판단된다. 한편, 질산성질소의 표준편차는 시료 20151이 2.57mg/l, 시료 20571은 1.06mg/l, 시료 20361은 2.81mg/l, 시료 20041은 0.37mg/l, 시료 20071은 0.20mg/l, 그리고 시료 20241은 1.07mg/l이다. 이 중에서 시료 20361의 함량변화가 가장 크게 나타난다.

산소 및 수소 안정동위원소의 특성  
전국의 60여 개의 먹는샘물 제조회사의 지하수

에 대하여 1999년부터 3년 동안 매년 1회씩 안정 동위원소 분석이 이루어졌는데, 주변의 지표수(하천수)의 동위원소분석과 더불어 각 제조회사별 먹는샘물 지하수에 대한 수소 및 산소 안정동위원소 값의 특성이 정의되었다(환경부, 2001). 국내 60여 개의 제조회사에서 채취된 원수는 전체적으로  $\delta$ D값이 약 33‰,  $\delta$ 18O 값은 약 4‰의 범위 내에서 안정동위원소 값의 변화를 보여준다. 원수에 대한 안정동위원소 값의 변화는 먹는샘물 제조회사별 취수관정의 위도, 경도 및 고도 등에 기인됨을 이미 밝혀진 바 있다(환경부, 2001).

Table 5는 1999년부터 2001년까지 3년 동안의 6개 업체의 지하수의 연도별 산소 및 수소 안정 동위원소 값을 나타낸 것이다. 국내 전체먹는샘물 업체 지하수의  $\delta$ 18O 값의 범위는 -10~9‰에서 빈도수가 가장 높은 특성을 보여 주는데, 본 조사 대상 지하수의 경우  $\delta$ 18O 값은 -8.3~-11‰ 범위로서 전국평균치와 흡사하다. 또한, 국내 먹는샘물 지하수원수의  $\delta$ D 값은 약 -70~-60‰에서 빈도수가 가장 높은 특성을 보여주는데(환경부, 2001), 본 연구 대상인 6개 지역 지하수의 경우도 이와 비슷한 범위에 놓인다.

한편, 원수와 지표수 사이의  $\delta^{18}O$  값의 차이는 시료 20361을 제외하면, 연도별에 관계없이 거의 일정한 양상을 나타낸다(Table 6, Table 7). 이러한 원수와 지표수 간  $\delta^{18}O$  차이 값의 특성은 서로 영향을 받는 것을 입증해 주고 있다. 원수와 지표수의  $\delta^{18}O$  값 차이가 매우 작은 취수정은 지표수와 지하수의 수리적 연계가 크다는 것을 지시한다. 조병욱 외(1999)에 따르면, 70개 먹는샘물의 제조회사의 취수정의 심도는 49~470m이며, 취수정 심도에 대한 빈도분포를 보면 대부분이 300m 이내인데, 약 200m 심도를 갖는 취수정의 수가 가장 많은 것으로 나타났다. 또한, 취수정의 케이싱 심도는 대부분 50m 내외이고, 일부는 100~200m이다. 지하수공의 심도나 케이싱이 심도에 따른 지표수의 영향에 관하여서는 추후 연구가 필요한 실정이다.

질소동위원소의 화학적 특성

질소동위원소의 화학적 특성은 Clark and Fritz (1997), Hoefs(1997), Kendall and Aravena(2000) 등에 의하여 체계적으로 규정된 바 있다. 자연계에서 질소안정동위원소는  $^{14}N$ 과  $^{15}N$  두 종류가 존재한다. 질소화합물의 산화수는  $+5(NO_3)$  및  $-3(NH_4)$ 으로 큰 범위를 가지고 있기 때문에 질소동위원소 값의 범위는 매우 크다. 대기 중 질소  $^{15}N$ 의 평균 존재량은  $^{15}N/^{14}N=1/272$ 로서 일정한

**Table 6.** Hydrogen and oxygen stable isotopes of surface waters sampled around production wells during the period of 1999~2001.

sample	$\delta^{18}O$ ‰			$\delta D$ ‰		
	1999	2000	2001	1999	2000	2001
20151	-10.4	-11.1	-11.4	-70	-78	-82
20571						
20361	-10.6	-5.7		-71	-48	
20041		-10.0	-10.8		-67	-80
20071		-9.6			-69	
20241	-10.1		-9.8	-71		-71

**Table 7.** Differences of oxygen stable isotopes of between groundwater and surface water during the period of 1999~2001.

Site	$\delta^{18}O_{gw}-\delta^{18}O_{sw}$ ‰ (groundwater-surface water)		
	1999	2000	2001
Geongook	0.03	0.01	0.04
Jeongsan			
Ilhwa	1.50	3.30	
Sansoo		0.30	0.40
Pocheon		0.11	
Haksan	1.53		

note: gw = grounwater; sw = surface water

값을 보이며, 대기 중  $^{15}N$ 의 존재량은 0.3663%이다. 자연에서  $^{15}N$ 의 농도는 ‰로 표기하는데, 대기의 질소를 표준물질( $\delta^{15}N_{AIRr} = 0\%$ )로 대비하여 다음과 같이 구한다.

$$\delta^{15}N(\%) = \left\{ \frac{(^{15}N/^{14}N)_{SAMPLE}}{(^{15}N/^{14}N)_{AIR}} - 1 \right\} \times 1000$$

질소를 함유한 자연물질의  $\delta^{15}N$  값은  $-20 \sim +30\%$  범위를 보이나, 기원마다 중복되거나 유사한 범위를 갖는 경우가 흔하다(Heaton et al., 1983; Kendall and Aravena, 2000). 일반적으로, 대기의  $NO_3$ 와  $NH_4$ 의  $\delta^{15}N$  값은  $-15 \sim +15\%$ 의 값을 가지며, 강우는 질소의 함량이 낮아 자료가 많지 않다. Heaton(1986)은 강우의  $\delta^{15}N$ 가 가벼운 값을 보이며, 계절적 변화를 보고한 바 있다. 일반적으로 비료를 사용하는 지역의 지하수의  $\delta^{15}N$  값은  $+2 \sim +6\%$ 로서 질소비료보다 높으나, 산소는  $0 \sim +10\%$ 로서 도리어 더 낮으며(Böhlke, 2002), 가축 분뇨의 경우는  $\delta^{15}N$ 는  $+10 \sim +25\%$  범위이다(Fogg et al., 1998). 또한 비료를 사용하지 않는 토양유기질 광물의 경우  $\delta^{15}N$ 는  $+2 \sim +6\%$ (Kreitler and Jones, 1975; Heaton, 1986; Fogg et al., 1998)의

범위를 가진다. 질소비료의 경우 지표수 및 지하수의 질산성 질소의  $\delta^{15}\text{N}$  값에 큰 변화를 주게 된다. 인공적인(synthetic) 질소비료는 대기를 원료로 사용하기 때문에  $-5\sim+5\%$ 의  $\delta^{15}\text{N}$  값을 보여, 대기 질소기원의 값을 반영하고 있다. 그러나, 질소비료 종류에 따라서도  $-8\sim+7\%$  값을 보이기도 한다. 비료는 가축의 분뇨( $+10\sim+20\%$ )와 비교하여 보통 낮은  $\delta^{15}\text{N}$  값을 나타내며, 그 값의 범위는 분뇨의 값과 대체적으로 서로 중복되지 않고 있어 뚜렷한 차이를 보인다. 가축기원의 경우 일반적으로  $+8\sim+20\%$  범위이나 가축의 종류와 지역에 따라서 다양하며, 쓰레기처분장의 경우는  $+2\sim+12\%$ , 오일세일의 경우는  $+4\sim+8\%$  범위이다(Fogg et al., 1998). 가축의 분뇨는 가벼운  $\delta^{15}\text{N}$  값으로 구성된 암모늄의 기화와 산화작용으로 점점 무거운  $\delta^{15}\text{N}$  값을 갖게 된다. 이러한 원인으로 가축의 분뇨에 함유된 질소는  $+5\%$ 의 값을 갖는데, 이들이 질산염으로 전이됨에 따라 그 값이  $+10\sim+20\%$ 으로 증가하는 현상이 나타나게 된다(Kreitler, 1979).

지하수중 질산성 질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )의 기원

$\delta^{15}\text{N}$  값이 분석된 4개의 지하수는 가벼운 질소 동위원소의 특성( $-11.8\sim+5.1\%$ )을 보여주고 있다(Table 4). Figure 2에서 보듯이 연구대상 지역의 지하수들의  $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위는 무거운  $\delta^{15}\text{N}$  값을 보이는 가축의 분뇨, 거름 및 질화토양의 값과는 상당한 차이를 보이고 있으며, 질산성 및 암모늄 비료와 중복되는 값의 범위를 보이고 있다. 따라서 가축분뇨나, 유기질소, 또는 비료기원은 아니라고 판단된다. 그러나, 퇴적기원 유기물이나 가벼운  $\delta^{15}\text{N}$  값을 갖는 질소 및 암모늄비료의 범위와는 중복되는데, 정확한 원인규명을 위하여서는 질산성 질소내의 산소동위원소, 암모늄의 질소동위원소 등에 대한 추가적인 연구가 요구된다. 한편,  $\delta^{18}\text{O}$ 는 전형적인 암반지하수의 범위를 보이나, 시료 20361의 경우 해마다 편차가 심하여 대수층의 수리지질학적 시스템의 변화가 있음을 나타낸다. 이는 이 지역 지하수에서 질산성 질소의 함량변화가 해마다 다소 나타나는 현상과 무관하지 않는 것으로 보인다. Wassenaar(1995)는 질소와 산소동위원소간의 상관성을 연구하였는데,  $\delta^{15}\text{N}$ 와 질산

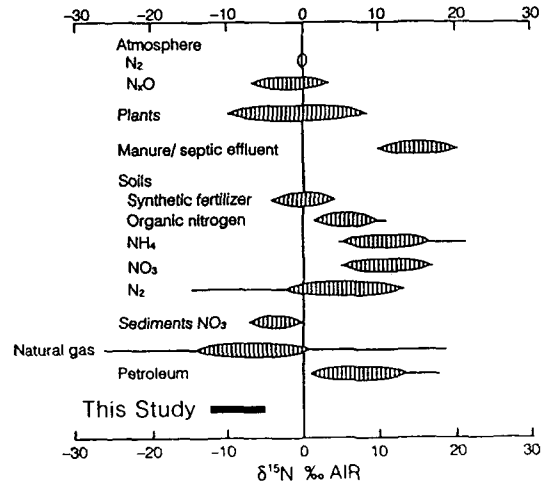


Fig 2. Variation of  $\delta^{15}\text{N}$  isotope values and corresponding origin of nitrate. Modified from Clark and Fritz (1997).

성 질소의 함량은 별 다른 관련성이 없으며, Gormly and Spalding (1979)은  $\delta^{15}\text{N}$ 와  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 함량간에 음의 상관관계가 나타나는 것은 탈질소화(denitrification)에 기인한다고 보았다. 본 연구대상 지하수의 경우,  $\delta^{15}\text{N}$ 와 질산성 질소의 함량간에는 특별한 관련성은 없으며, 시료수가 너무 적어서 이들 간의 통계적인 상관성은 발견할 수 없었다.

농업활동이나 오염유기물의 영향을 받기 쉬운 천부지하수의 경우는 다른 방법에 의해서도 질소 근원물의 추적이 비교적 용이하지만, 피압대수층 지하수에 함유되는 질소의 원인을 구체적으로 해석하기 위해서는 장기적인 질소동위원소의 자료 획득이 요구된다. 게다가 기원에 따라서 동위원소비가 서로 중복되는 경우가 많고, 다양한 기원의 오염원이 복잡한 경로를 통하여 지하수체로 유입되는 경우가 흔하다. 또한 보다 다양한 유형과 많은 시료에 대한 분석작업이 뒤따라야 오염원의 해석이 가능할 것으로 전망된다. 본 연구결과에서 나타났듯이 질소동위원소를 이용한 추적자연구는 많은 시료의 선정이 일단 중요하지만, 지하수체에 대한 다양한 수리지질학적 정보가 결합된다면 국내에서도 지하수내 질소의 오염원을 밝히는데 활



통한 도구가 될 수 있을 것으로 판단된다.

## 결 론

1988-2001년간 전국의 70개소 먹는샘물 제조업체의 피압대수층 지하수의 질산성질소의 평균함량은 0.95mg/l로서 매우 낮다. 그 중 6개소의 압반지하수에서는 최근 4년동안 지속적으로 질산성질소의 함량이 2mg/l 이상으로 나타났는데, 이들의 수질유형은 Ca-Na-HCO<sub>3</sub>형이 우세하다. δ18O 값은 -8.3~-11‰ 범위, δD 값은 약 -60~-75‰ 범위로서 전국 먹는샘물 지하수의 평균치와 흡사하다. δ15N 값은 -5.1~-10.4‰ 범위로서 가벼운 특성을 보여주고 있으며, 가축의 분뇨, 거름 및 질화 토양의 값과는 차이를 보이고 있다. 따라서 가축분뇨, 유기질소, 또는 비료기원일 가능성은 희박한 것으로 판단된다. 반면, 퇴적기원 유기물이나 가벼운 15N 값을 갖는 질소 및 암모늄 비료의 범위와는 중복되고 있으므로 보다 많은 시료에 대한 질소동위원소 연구가 요구된다. δ18O는 전형적인 피압대수층의 범위를 보이나, 시료 20361의 경우 해마다 편차가 심하여 대수층의 수리지질학적 환경이 변동하고 있음을 지시한다. 이는 질산성질소의 함량변화가 해마다 다소 크게 나타나는 현상과 무관하지 않은 것으로 보인다.

## 사 사

이 연구는 환경부 주관으로 한국지질자원연구원이 수행한 「먹는샘물 시스템구축연구」의 일부결과를 근거로 이루어졌음을 밝히며, 현장조사와 자료처리과정에서 많은 도움을 준 김정숙 석사에게 심심한 사의를 표한다. 유익한 심사평을 해 주신 부산대학교 함세영 교수님, 대전대학교 정찬호 교수님, 고려대학교 윤성택 교수님께도 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

성익환, 추창오, 조병욱, 이병대, 김통권, 1998, 선캄브리아기 변성암지역 먹는샘물의 수리화

- 학적 특성, 지하수환경, 5권, 203-209.
- 조병욱, 성익환, 추창오, 이병대, 김통권, 1998, 대보화강암과 불국사 화강암지역 먹는샘물의 수리화학적 특성, 지질공학, 8권, 247-259.
- 조병욱, 성익환, 추창오, 김통권, 이인호, 1999, 전국먹는샘물 업체의 관리체계. 대한지하수학회, 한국토양학회 공동심포지움 및 추계학술대회 논문집, 119-122.
- 추창오, 조병욱, 성익환, 이병대, 김통권, 1998, 옥천계 변성암지역 먹는샘물의 수리지구화학적 특성. 토양환경학회지, 3권, 93-107.
- 환경부, 1998, 먹는샘물 관리시스템 구축연구(I). 한국자원연구소. 165p
- 환경부, 1999, 먹는샘물 관리시스템 구축연구(II). 한국자원연구소. 418p.
- 환경부, 2000, 먹는샘물 관리시스템 구축연구(III). 한국자원연구소. 271p.
- 환경부, 2001, 먹는샘물 관리시스템 구축연구(IV). 한국자원연구소.
- Böhlke, J.K., 2002, Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeol.*, v. 10, 153-179.
- Boyd, S.R., 2001, Nitrogen in future biosphere studies. *Chem. Geol.*, v. 176, 1-30.
- Choi, W.J., Han, G.H., Ro, H.M., Yoo, S.H. and Lee, S.M., Evaluation of nitrate contamination sources of unconfined groundwater in the North Han river basin of Korea using nitrogen isotope ratios. *Geosci. Jour.*, v. 6, 47-55.
- Clark, I.D. and Fritz, P., 1997, *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Pub. New York. 328p.
- Flipse, W.J. Jr. and Bonner, F.T., 1985, Nitrogen-isotope ratios of nitrate in groundwater under fertilized fields, Long Island, New York. *Ground Water*, v. 23, 59-67.
- Fogg, G.E., Rolston, D.E., Decker, D.L., Louie, D.T. and Grismer, M.E., 1998, Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water*, v. 36, 418-426.

- Gormly, J.R. and Spalding, R.F., 1979, Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the central Platte region, Nebraska. *Ground Water*, v. 17, 291-301.
- Heaton, T.H.E., 1986, Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere - a review. *Chem. Geol.*, v. 59, 87-102.
- Heaton, T.H.E., Talma, A.S. and Vogel, J.C., 1983, Origin and history of nitrate in confined groundwater in the western Kalahari. *Jour. Hydrol.*, v. 62, 243-262.
- Hoefs, J., 1997, *Stable Isotope Geochemistry*. Springer. 201p.
- Holloway, J.M. and Dahlgren, R.A., 1999, Geologic nitrogen in terrestrial biochemical cycling. *Geology*, v. 27, 567-570.
- Holloway, J.M., Dahlgren, R.A. and Casey, W.H., 2001, Nitrogen release from rock and soil under simulated field conditions. *Chem. Geol.*, v. 174, 403-414.
- Kendall, C. and Aravena, R., 2000, Nitrate isotopes in groundwater systems. In *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Cook, P.G. and Herczeg, A.L. (eds.) Kluwer Academic Pub., London. 261-297p.
- Kreitler, C.W., 1979, Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvium fan aquifers in Texas. *Jour. Hydrol.*, v. 42, 147-170.
- Kreitler, C.W. and Jones, D.C., 1975, Natural soil nitrate: The cause of the nitrate contamination of ground water in Runnels County, Texas. *Ground Water*, v. 13, 53-61.
- Min, J.H., Yun, S.T., Kim, K.J., Kim, H.S., and Kim, D.J., 2002, Geologic controls on the chemical behavior of nitrate in riverside alluvial aquifers, Korea. *Hydrological Processes*. (in press)
- Sweeney, R.E., Liu, K.K., Kaplan, I.R., 1978, Oceanic nitrogen isotopes and their uses in determinating the source of sedimentary nitrogen. In *Stable Isotopes in the Earth Sciences*. Robinson, B. W. (ed). DSIR Bull., v. 220, 9-26.
- Wassenaar, L.I., 1995, Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$ . *Appl. Geochem.*, v. 10, 391-405.
- Zhu, Y., Shi, B., and Fang, C., 2000, The isotopic composition of molecular nitrogen: implications on their origin in natural gas accumulations. *Chem. Geol.*, v. 164, 321-330.

투 고 일 2002년 6월 28일  
 심 사 일 2002년 6월 29일  
 심사완료일 2002년 8월 10일

추창오

한국지질자원연구원 환경지질연구부  
 305-350 대전광역시 유성구 가정동 30  
 TEL: 042-868-3083

이병대

한국지질자원연구원 환경지질연구부  
 305-350 대전광역시 유성구 가정동 30  
 TEL: 042-868-3088

조병욱

한국지질자원연구원 환경지질연구부  
 305-350 대전광역시 유성구 가정동 30  
 TEL: 042-868-3083

성익환

한국지질자원연구원 환경지질연구부  
 305-350 대전광역시 유성구 가정동 30  
 TEL: 042-868-3082

지세정

한국지질자원연구원 환경지질연구부  
 305-350 대전광역시 유성구 가정동 30  
 TEL: 042-868-3168