농촌유역의 질소 오염원과 기여도 해석을 위한 $\delta^{15}N$ 분석

$\delta^{15}N$ Analysis for Interpretation of Nitrogen pollution Source and Contribution in Agricultural Watersheds

홍 영 진* · 권 순 국(서울대)
Hong, Young Jin · Kwun, Soon Kuk

Abstract

It has been acknowledged that fertilizer, natural soil nitrogen and animal waste, municipal waste have different mass ratio of nitrogen which is presented as a symbol of $\delta^{15}N$. and that the values of $\delta^{15}N$ for fertilizer and natural soil nitrogen and animal waste are placed less than +5‰ and higher than +10‰, respectively.

thus, Nitrogen pollution sources and contribution can be interpreted in watershed through $\delta^{15}N$ analysis and then, analysis is performed with Kjeldhl-Dumas method. In this study, The values of $\delta^{15}N$ are between +1.46‰ and +8.97‰, and the nitrate concentration is placed less than 3.31mg/L and higher than 0.19mg/L, respectively. Thus, this watershed is noncontamination area at the present time. But as a result of $\delta^{15}N$, contribution of natural soil nitrogen be discovered in this watershed, presently.

Ⅰ. 서론

축산분뇨와 화학비료의 사용은 하천 오염과 폐쇄수역 부영양화의 주원인이 된다. 하천의 효율적인 수질관리와 대책의 수립은 유역에 산재한 오염원 중 수질에 가장 큰 영향을 미치는 오염원의 종류를 규명하여 그 특성에 부합하는 최적의 관리기법(BMP)을 선정하고, 집중 적용하는 것으로 달성될 수 있다.

또한, 유역 내 점오염원과 비점오염원이 목표지점의 부하량에 미치는 영향의 정도를 각각 정량할 수 있다면 유역이 감당할 수 있는 제한적인 환경용적을 고려, 각 오염원에 대한 합리적인 부하량 삭감량과 점원 각각의 허용 배출부하량 결정을 통한 전반적인 유역관리 계획을 수립할 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구의 목적은 대상하천의 표면수 내에 포함되어 있는 nitrate 중의 질소 동위원소 질량비를 분석하여 시기별 대상 하천의 주 오염원을 판별하고, 목표지점에서 각 오염원이 총 부하에 어느 정도 기여하고 있는지를 파악하는 데 있다.

Ⅱ. 이론 및 분석방법

2000년도 한국농공학회 학술발표회 논문집(2000년 10월 14일)

1. 이론

안정동위원소 질량비를 이용한 연구는 1932년 Urey 등에 의해 Deuterium이 처음 발견된 이후, Nier의 Mass spectrometer 개발로 발전을 거듭해왔다.

하천수질에 영향을 미치는 각 오염원의 기여도는 원단위를 이용한 오염원의 배출부하량을 통해 산정되어 왔으나, 하류 목표지점에서의 오염원 기여도는 수계내의 생물, 화학적인 반응과 수질에 관련된 하천의 특성에 의해 배출지점에서의 기여도와는 다른 값으로 변동될 가능성이 충분히 있다.

농촌하천유역에서 하천의 수질에 영향을 주는 오염원이라 함은 비점원계와, 축산계, 생활계, 산업계를 포함하는 점원계로 크게 나누어 볼 수 있으며, 이들 중 다수의 비중을 차지하는 오염원은 질소의 경우 논, 밭, 산림 등을 포함하고 있는 비점오염원과 축산계 오염원으로 볼 수 있다.

가. 안정동위원소 질량비

동위원소라 함은 원자번호(Z)는 같으나 질량(A)가 다른 물질로서, 이는 전자수가 동일하므로 원자의 화학적 성질에는 서로 차이가 없으나, 질량이 서로 다르므로 각 원자간에 물리적 차이가 생기게 된다. 현재 동위원소는 원자번호가 1인 H부터 83인 Hi까지 동위원소의 Mass가 발견되었으며(원자번호 5, 8은 제외), 이중 반감기가 무한대인 안정동위원소는 약 300종, 상대적으로 반감기가 작은 방사성 동위원소는 2000여종이 발견되었으며 이들은 Symmetry rule과 Oddo - Harkins rule을 만족한다. 동위원소의 양에 변화를 가져오는 것은 방사성 붕괴와 동위원소 분할이며 안정동위원소의 경우 질량차에 의한 물리적 특성에 의해 발생되는 동위원소 분할에 의해 그 양이 변화한다.

자연적인 상태에 존재하는 대부분의 질소는 14(99.34%)라는 원자 질량을 가지고 있으나 중성자의 추가에 의한 원자 질량이 15(0.366%)인 질소가 동시에 존재하는 것으로 밝혀졌다. 또한 원자 질량이 13과 16인 질소도 존재하는 것으로 추정되어지나 자체적인 불안정성에 의하여 현재의 기기 조건으로는 분석이 어렵다. 안정성 동위원소의 질량비는 아래 식으로 표현되며,

$$\delta\ ^{15}N(‰) = \frac{(^{15}N/^{14}N)_{sample} - (^{15}N/^{14}N)_{standard}}{(^{15}N/^{14}N)_{standard}} \times 1000$$

단위는 천분율(per thousand, ‰)이다. 현재 IAEA에서는 질소를 포함한 환경동위원소(H, O, S, C)의 표준시료를 규정하여 사용하고 있는데 질소의 경우 유기물질, 질소화합물 등을 측정대상 시료로 하여 표준시료로 $^{15}N/^{14}N$이 0.0036765인 대기중의 N_2를 사용하고 있다.

나. 안정동위원소 분할

자연계 내에 존재하는 물질이 가진 질소의 동위원소 비율은 (1)physical fractionation (2)chemical equilibrium fractionation (3)chemical kinetic fractionation (4)오염원 자체의 동위원소 비율로서 결정된다.

다. 오염원의 특성에 따른 질소동위원소의 분할

1) 축산분뇨(가정하수 등의 점오염원)의 영향을 받는 시료

가축으로부터 배설되는 질소의 80%는 뇨에 있으며, 뇨의 50%~85%는 요소의 형태이다. 요소는 암모니아와 이산화탄소로 가수분해되며 암모니아는 다시 nitrate로 질산화된다.

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2NH_3$$

위 가수분해 과정에서 초기 5.5이었던, pH가 9.2까지 상승하게 되며, pH 상승으로 인해 암모니아 휘발이 발생하게 된다. 이러한 손실은 pH가 높을수록 커지며, 온도, 풍속, 토양수분량에 의해 영향을 받는다. 위에서 언급된 chemical equilibrium fractionation에 의해 휘발은 가벼운 동위원소 위주로 발생하며, 상대적으로 무거운 동위원소가 많이 남게 되는 암모늄은 nitrate로 질산화되어 nitrate의 $\delta^{15}N$값을 높게 만든다. 그러나 하천에 유입된 유기질소의 경우는 암모니아화가 되가는 과정에서 암모니아 휘발에 적합한 pH를 얻을 수 없으므로 이러한 동위원소 분할은 기대할 수 없을 것이다.

가축에 의해 배설된 질소의 예상 경로는 왼쪽과 같다. 가축은 체내에 ^{15}N의 축적이 일어나게 되며, 섭취된 질소의 약 50%가 ^{15}N의 체내 축적을 일으키는 동위원소분할을 일으키고, 나머지 약 50%의 질소는 소화되지않은 상태로 분뇨로 배출된다.

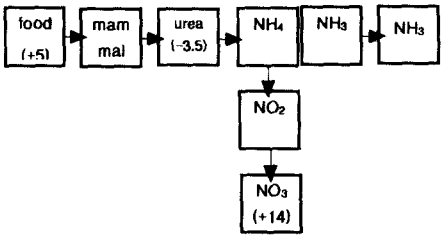

Figure 1 Nitrogen Pathway from ingested protein to nitrate

또한, 유기물이 많이 포함되어 있는 생활계 하수나 식품공장 등의 배출수도 이와 같은 양상을 보여 그 값이 높게 나타났다.

2) 농경지(산림 등의 비점오염원)의 영향을 받는 시료

축산분뇨가 존재하지 않는 경작지 내 nitrate의 오염원은 시비와 경작활동을 통해 생성된 부식토의 산화이다. 강우에 존재하는 암모늄과 nitrate의 농도는 각각 0.01~0.12mg/l, 0.47~1.0mg/l이기 때문에, 이러한 강우나 질소고정에 의해 토양의 nitrate 대부분이 생성된다고는 볼 수 없다. 이렇게 부식토의 유기질소에서 nitrate로 분해되어 가는 여러 작용 중에 pH 상승으로 인한 암모니아 휘발이 일어나지 않으며, 요소도 강염기의 형태로 가수분해되는 양이 작다. 결과적으로 이렇다할 $\delta^{15}N$의 상승요인 없이 위에서 언급한 미비한 동위원소 분류현상만을 나타내며 유기질소는 nitrate로 분해되어 $\delta^{15}N$값이 +2‰~+8‰가 된다.

결론적으로, 축산분뇨에 의해 영향을 받는 sample의 질소 동위원소 질량비는 암모니아 휘발에 의해 주도적인 영향을 받고, 경작지에서 기인한 sample의 질량비는 부식토 내 유기질소성분과 화학비료의 무기화에 의해 제어되며, 마지막으로 오염되지 않은 순수한 자연토양은 질소고정과 그로부터 생성된 소량 질소의 무기화에 의해 질량비가 제어되는 것으로 보인다.

2. 분석방법

가. Nitrogen Isotope Analysis

1) Kjeldahl-Dumas method

하천수는 nitrate의 농도가 낮으므로 농축을 위해 2L 시료병에 채수하여 분석 전까지 질소의 유출과 동위원소 분할을 방지하여야 한다.

본 연구에서는 액체 시료를 Kjeldahl distillation하여 생성된 시료를 파우더로 농축하여 Dumas method에 의해 N_2 gas를 발생, 동위원소 질량비를 측정하였으므로 이를 Kjeldahl -Dumas method라 하였다.

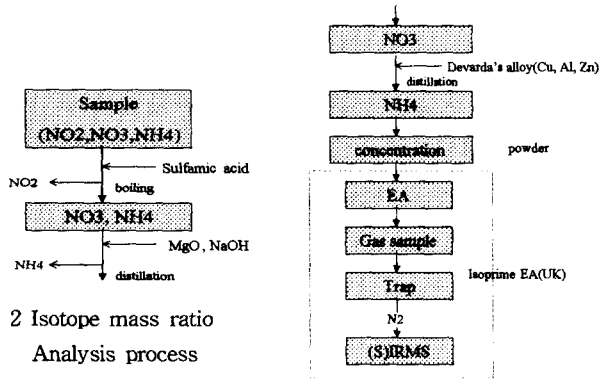

Figure 2 Isotope mass ratio Analysis process

Ⅲ. 결과 및 고찰

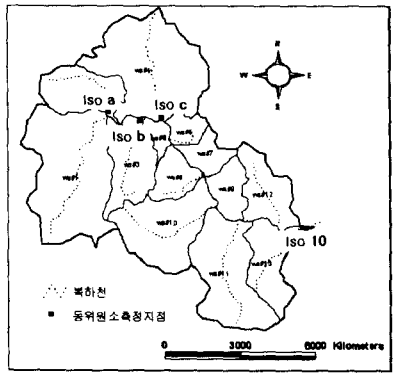

figure 3 sampling site

1. 측정 지점의 선정

본 연구의 대상유역은 경기도 이천시, 용인시, 광주군의 4개 면, 19개 리를 포함하는 복하천 상류유역으로서 본천 연장이 17Km이고, 유역면적이 76.29㎢이다. 하천연변에 농경지가 집중되어있고 유역전반에 축산농가가 산재한 전형적인 농촌유역이다. 시료 채취의 지점으로서는 비점오염원이 다수 존재하는 WS#1의 a지점과 반대로 다른 유역에 비해 점오염원이 상대적으로 많이 존재하는 WS#4 유역의 c지점, 점오염원과 비점오염원이 비교적 대등한 WS#3의 b지점을 선정하였으며, 마지막으로 전 유역의 말단인 본류 10번 지점을 선정하였다.

Table 1 The Values and range of $\delta^{15}N$ of various pollution sources (in Korea)

Sources	$\delta^{15}N$	reference	Range of $\delta^{15}N$
Ammonium sulfate	-5.0‰	Han (2000)	fertilizer : below +5.0‰ wastes : above +10.0‰
Urea	-16.5‰		
Urea+urease	-1.74‰		
Animal wastes	+15.0‰		
Septic tank	+24.1‰		
Urea	+1.4‰	Yoo et al. (1999)	fertilizer : below +5.0‰ wastes : above +10.0‰ natural soil : +5.0‰~10.0‰
Ammonium sulfate	-2.7‰		
Natural soil	+5.5‰		
Septic tank of livestock	+27.2‰		

2. 오염원별 $\delta^{15}N$

오염원별 $\delta^{15}N$의 값은 국내 문헌의 값을 참고하였으며, 그 값과 범위는 왼쪽 표와 같다.

값의 범위를 보면, 대체적으로 화학비료는 5이하, 축산 분뇨와 도시하수는 10 이상이며 자연 토양의 경우5 이상 10 이하인 것으로 나타나 과거 외국의 값들과 동일한 범위에 있는 것으로 나타났다. 본 연구에서도 논 표면수를 분석해 본 결과 -6.24~3.19‰ 의 값을 보였다.

3. 시료의 $\delta^{15}N$과 오염원의 기여도 해석

시료는 1999년 12월 23일과 2000년 3월 25일, 5월 9일, 5월 27일 4회에 걸쳐 채취하였다. 시료 채취 당시 4월 이전까지는 유역전반에 걸쳐 가뭄이 심한 상태였고 경작활동은 아직 시행되지

않았다. 가뭄으로 인해 하도 내 유량이 적은 편이어서, 대부분 기저유출 부분인 것으로 판단되는 반면, 5월 9일 시료는 이앙 초기로서 유역 내 이앙이 진행 중이었고, 5월 27일 시료는 강우로 인한 유출이 발생하여 상류 소유역에 유량이 증가하였다. 측정된 nitrate의 농도와 $\delta^{15}N$값을 아래 표와 그림에 나타내었다.

Table 2 The values of $\delta^{15}N$ and nitrate concentration by various sites

sample site	99/12/23		00/3/25		00/5/9		00/5/27	
	$\delta^{15}N$ (‰)	nitrate conc. (mg/L)	$\delta^{15}N$ (‰)	nitrate conc. (mg/L)	$\delta^{15}N$ (‰)	nitrate conc. (mg/L)	$\delta^{15}N$ (‰)	nitrate conc. (mg/L)
a	3.56	2.59	3.88	0.19	5.66	2.01	1.46	1.83
b	4.54	2.68	4.70	1.58	-	-	1.67	2.64
c	5.28	3.31	5.66	1.92	-	-	5.63	3.23
10	4.76	3.09	7.27	2.39	4.21	1.55	8.97	1.61

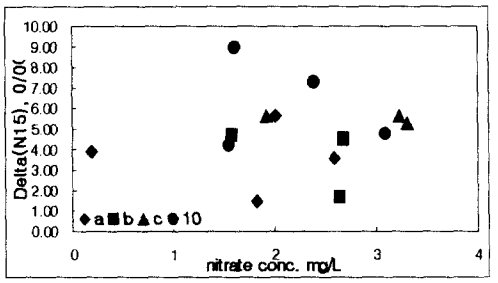

figure 4 Relationships of the values of $\delta^{15}N$ and nitrate concentration by various sites

일단 각 유역의 $\delta^{15}N$값이 +1.46~+8.97‰으로 다양한 값을 가지고 있으며, 하천의 상황은 nitrate의 농도가 비교적 낮은 편이어서 청정한 하천임을 알 수 있었다. 평상시에는 기저유출 위주로 하천의 유량이 형성되어, 전 유역에 걸쳐 비점원 유래부하가 두드러지고, 점원 유래부하는 유역 내에 축적돼 있는 것으로 사료되는 반면, 강우 시에는 축적되어있던 오염물질이 강우에 의해 하천에 유입됨으로, 각 유역의 특징적인 오염배출 특성을 보이는 것으로 나타났다.

그림에서 보듯이 농도와 관계없이 $\delta^{15}N$의 값이 a, b, c로 갈수록 점차 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 축산 등의 점원부하가 많은 순서와도 일치하여 값의 경향이 비교적 유역의 특성을 반영했다고 생각된다.

아래 식에 의해 각 목표지점에서의 기여도를 산출해보면 아래 표와 같다.

$$\%Nnps = \frac{(\delta 15Nps - \delta 15Nsample)}{(\delta 15Nps - \delta 15Nnps)} \times 100\%$$

% Nnps : 비점원에 의한 질소 %

δ^{15}Nps : 점원오염원의 $\delta^{15}N$

δ^{15}Nnps : 비점오염원의 $\delta^{15}N$

δ^{15}Nsample : 시료의 $\delta^{15}N$

Table 3 Contribution according to various sites

site	99/12/23		00/3/25		00/5/9		00/5/27	
	p. s. (%)	n. p. s. (%)	p. s. (%)	n. p. s. (%)	p. s. (%)	n. p. s. (%)	p. s. (%)	n. p. s. (%)
a	0	100	0	100	13.2	86.8	0	100
b	0	100	0	100	-	-	0	100
c	5.6	94.4	13.2	86.8	-	-	12.6	87.4
10	0	100	45.4	54.6	0	100	79.4	20.6

결과를 보면 소유역은 비점원의 기여도가 높은 것을 볼 수 있으며, c지점만 약간의 점원 기여를 볼 수 있다. 평상시에는 위에서도 언급했듯이 유역이 전반적으로 가뭄인 상황에서 기저유출 위주로 유출이 되고 있어 지표의 점원 부하가 유역 내에 다수 퇴적되어 있는 상태임을 감안한다면 자료의 값이 비교적 하천과 유역의 상황을 잘 반영했다고 생각할 수 있다. 또한, nitrate 농도가 낮고 경작이 아직 이루어지지 않은 시기임을 감안한다면 이시기 유역 내 주된 부하배출지점은 산림 등의 자연계일 가능성이 매우 높다.

3월 25일의 10번 지점의 높은 점원 기여는 본류 말단 유역에 축산농가가 많은 점을 감안 점원 부하가 다수 유입되었을 것이라 사료되며, 강우 시에는 직접유출로 인해 더 많은 점원부하가 유입되어 점원기여도가 더욱 높아진 것으로 보인다. 강우 시에는 직접유출로 인한 퇴적 부하의 유입으로 각 유역의 배출특성이 비교적 잘 나타나 평상시에 전체적으로 비점원계가 다수를 차지했던 것과는 달리 비점오염원이 많은 유역은 비점원 오염물질이, 다른 유역에 비해 점오염원이 많은 유역은 점원 오염물질이 측정지점인 유역출구에 평상시보다 좀더 많이 도달하는 것으로 나타났다.

Ⅳ. 요약 및 결론

질소의 안정성 동위원소 질량비 분석에 의한 농촌유역의 오염원 해석은 유역 특성에 적합하고 효율적인 수질관리를 위한 최적의 관리 기법(BMP)을 선정하고 앞으로 시행될 총량규제에 대한 질소항목의 기여도 판정의 기초자료를 제공하는 데 이용될 수 있을 것으로 판단되어지며, 4회에 걸친 소유역 말단과 전체 유역에서의 본 연구에 대한 결과를 요약하면 아래와 같다.

질소의 안정동위원소 질량비는 +1.46‰~+8.97‰이며, nitrate 농도는 0.19~3.31mg/L로 청정한 상태임을 알 수 있었고, $\delta^{15}N$의 값이 a, b, c, 10으로 갈수록 점차 증가하여, 축산 등의 점원 배출부하가 많은 유역의 순서와 일치하는 것을 보였으며, 기여도를 해석해 본 결과 평상시에는 유역 전반에 걸쳐 비점오염원(산림등의 자연성부하)이 목표지점에 도달된 부하에 다수를 차지하는 반면, 강우 시에는 각 유역의 특성을 잘 반영해 점오염원이 다른 유역에 비해 많은 유역에서는 평상시에 비해 점원기여가 높아지는 것을 알 수 있었다.

Ⅴ. 참고문헌

1. 류순호, 최우정, 한광현, 1999, 질소 동위 원소 분석을 이용한 경기도 지역 지하수중 질산태질소 오염원 규명, 한국토양비료학회지, 32(1), pp.47-56.
2. 한광현, 2000, 지하수의 질산태질소 오염에 대한 민감도 및 오염원 평가, 서울대학교 대학원 농학박사학위논문.
3. Battaglin, W. A., C. Kendall, D. A. Goolsby and L. L. Boyer, 1997, Plan of Study to Determine if the Isotopic Ratios d15N and d18O Can Reveal the Sources of Nitrate Discharged by the Mississippi River into the Gulf of Mexico, U. S. Geological Survey Open-File Report 97-230.
4. Edwards, A. P., 1973, Isotopic Tracer Techniques for Identification of Sources of Nitrate Pollution, J. Environ. Quality, 2(3), pp.382-387.
5. Kreitler, C. W., 1975, Determining The Source of Nitrate in Groud Water by Nitrogen Isotope Studies, Austin, Univ. of Texas, Bureau of Economic Geology, Report of Investigations, 83, pp.55-.
6. Kreitler, C. W. and L. A. Browning, 1983, Nitrogen-Isotope Analysis of Groudwater Nitrate in Carbonate Aquifers : Natural Sources Vs. Human Pollution, J. Hydrol., 61, pp. 285-301.
7. Kreitler, C. W., 1979, Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from ailuvial fan aquifers in Texas, J. Hydrol., 42, pp.147-170.