

## 질소안정동위원소비를 이용한 농촌지역 지하수의 질산성질소 오염원 추정

배광옥 · 차장환, 이장근\*, 정형재  
농업기반공사 농어촌연구원, \*서울대학교 지구환경과학부  
gobea@karico.co.kr

### 요 약 문

충청북도 증평에 위치한 문화마을 인근의 19개 지하수 관측정에서 시료를 채취하여 질산성질소 농도와  $\delta^{15}\text{N}$  값, 암모니아성질소 농도와  $\delta^{15}\text{N}$  값을 정량하였다. 그 결과 질산성질소에 의한 심각한 오염은 관찰되지 않으며, 질산성질소내  $\delta^{15}\text{N}$ 이 +9.4~+36.8%의 범위를 갖는 것으로 보아 계분이나 생활하수 혹은 두 가지 이상의 오염원이 동시에 작용함을 나타낸다. 연구지역의  $^{15}\text{N}$  부화지수( $\epsilon$ )은 -6.697‰로 탈질에 의한 범위를 만족한다. 암모늄의 질산화가 주요한 반응기작일 경우에 나타나는 암모늄 농도 감소에 따른  $^{15}\text{N}$ 의 부화는 관찰할 수 없다.

주제어 : 질산성질소,  $\delta^{15}\text{N}$ , 탈질작용, 질산화.

### 1. 서론

#### 가. 현황과 문제점

질소동위원소를 포함한 안정동위원소 환경추적자를 이용한 지하수 오염 특성 분석기법은 외국에서 이미 1970년대부터 활발한 연구가 진행되어 어느 정도의 성과를 거두고 있는 단계이다. 특히 최근에는 다중추적자기법(multi-tracer method)을 도입하여 다양한 동위원소에 대한 방대한 자료 축적을 통하여 신뢰성 있는 오염원 및 오염 특성 분석이 가능하게 되었다. 국내에서는 분석 장비 및 숙련된 인력의 부족, 분석비 과다 등의 이유로 활발한 연구가 진행되지는 못하였다. 최근 5년간 관련 기관들에서 많은 노력을 기울여 어느 정도 가시적인 연구성과를 제시하고 있으나 본격적인 실용화에는 아직 역부족인 실정이다.

#### 나. 이론

질소에는  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  안정동위원소가 존재하며 자연계 순환과정에서 일어나는 물리화학적 또는 생화학적 반응에 의해 동위원소의 존재비가 변하게 되며 이를 나타내는  $\delta^{15}\text{N}$ 은 다음과 같이 표현된다.

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \frac{R_S - R_R}{R_R} \times 1000$$

여기서  $R_S$ 는 시료중 질산성질소의  $^{15}\text{N}/(^{15}\text{N}+^{14}\text{N})$ ,  $R_R$ 는 표준물질인 대기 중  $\text{N}_2$ 의  $^{15}\text{N}/(^{15}\text{N}+^{14}\text{N})$ 로 0.3663 atom%로 알려져 있다. 지하수중 질산성질소의  $\delta^{15}\text{N}$ 를 측정하면 그 오염원을 추정할 수 있는데, 일반적으로  $\delta^{15}\text{N}$  값은 오염원이 화학비료인 경우는 ~+3%, 토양유기물인 경우 +2~+8%, 축산폐수나 생활하수인 경우는 +10~+20%인 것으로 알려져 있다(Kreitler & Jones, 1975).

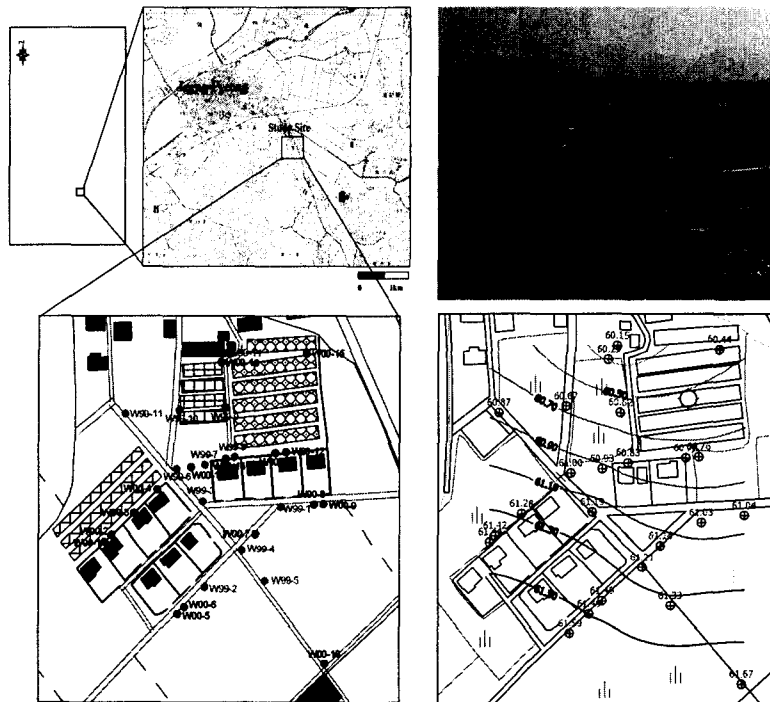
지하수중 질산성질소는 영농과 축산이 복합적으로 운영되는 농촌지역의 특성상 대부분 화학비료, 축산폐수, 축분퇴비에서 유래된 것으로 판단할 수 있다. 질산성질소의 농도가 높으면서  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +5~+10%인 경우는 두 가지 이상의 오염원이 관여하는 것으로 본다. 즉, 단순히  $\delta^{15}\text{N}$  값을 기준으로 오염원을 구분할 경우  $\delta^{15}\text{N}$  값이 낮은 화학비료와 높은 유기오염원에서 유래한 질산성질소가 복합적으로 지하수에 유입되는 상황을 토양 질소에 의한 영향으로 판단할 수 있지만, 인

위적인 오염원이 없는 상황에서 지하수 중 질산성질소 농도 증가의 한계가 있기 때문에 두 가지 이상의 오염원에 의한 희석 효과에 의해  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +5~+10%로 나타나는 것으로 판단하는 것이 합리적이다(류순호 외, 1999).

## 2. 본론

### 가. 연구지역 현황

연구지역은 충청북도 괴산군 증평읍에 위치한 문화마을과 그 인근 농경지로 동쪽과 서쪽은 구릉을 이루어 비교적 표고가 높고 북동쪽으로는 표고가 낮아 농경지로 이용되고 있다. 지질은 주로 중생대 쥐라기의 반상화강암이 분포하며, 분지는 제4기 충적층으로 이루어져 있다. 연구지역은 과거에 하천이었다가, 1995년에 1~2m가량 복토된 후 문화마을이 조성되었다. 마을을 조성하면서 마을 생활오수를 자체 처리하기 위해 토양식 오수정화시설을 설치하였는데, 이로 인해 주변 지하수의 수질이 악화된 것으로 조사되었다.



(그림 1) 연구지역 위치도, 관측정 배치도, 및 지하수위 등고선도(2002.2).

### 나. 지하수 유동계

연구지역의 지하수 유동방향은 삼기천의 유동방향과 유사하게 남남서에서 북북동임을 확인할 수 있다. 수리시험 결과 수리전도도는 3.01~41.48m/day 값을 나타내며, 대략적으로 계산된 수두 구배값  $7 \times 10^{-3}$ 을 이용하면 지하수의 유속이 0.02~0.28m/day임을 알 수 있다.

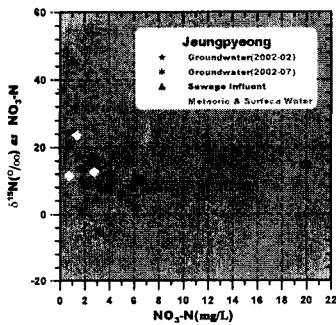
### 다. 시료채취 및 분석

질소안정동위원소 분석을 위한 시료는 총 43개 관정중 15개 관정, 강우, 삼기천 하천수 2곳, 생활하수 등 총 19개를 갈수기(2002년 2월)와 풍수기(2002년 7월)에 각각 채취하여 질산성질소 농도 및 질산성질소내의  $\delta^{15}\text{N}$  값, 암모니아성질소 농도 및 암모니아성질소내의  $\delta^{15}\text{N}$  값을 모두 정량하였다. 질소동위원소 분석은 서울대학교 농업생명과학대학 부설 농업과학공통기기센터(NICEM)에서 수행하였다.

**라. 결과 및 토론**

중평 연구지역의 질산성질소 농도는 갈수기에 0.08mg/L~6.3mg/L의 범위를 나타내며, 풍수기에 1.7mg/L~20.1mg/L의 범위를 나타낸다. 풍수기에는 먹는물 기준치인 10mg/L를 초과하는 관측정이 존재하나 1공에 불과하며 다른 대부분의 관측정에서는 기준치를 초과하지 않는다. 다만 갈수기에 비해 질산성질소 농도가 다소 증가한 양상이 뚜렷하다(그림 2).

지하수의 질산성질소내  $\delta^{15}\text{N}$ 값은 갈수기에 +9.4~+36.8‰의 범위를 갖는 것으로 보아 질산성질소원은 생활하수에 의한 영향과 토양 질소의 유입 후 탈질에 의한 영향이 공존함을 보여주고 있다. 풍수기의 질산성질소내  $\delta^{15}\text{N}$ 값은 -5.4~+16.0‰의 범위를 나타내며 이는 강수에 의한 지하수 함양의 영향을 받아 계분, 생활오수, 토양 질소 및 비료의 영향이 복합적으로 나타나고 있음을 의미한다.

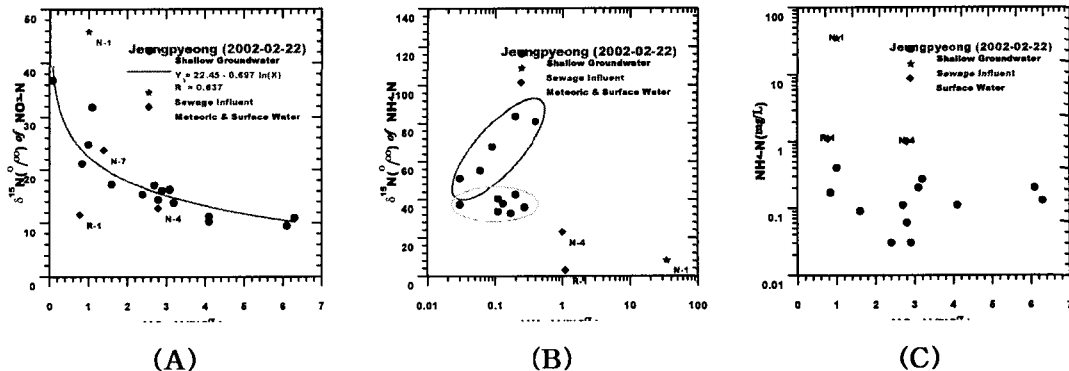


(그림 2) 중평 연구지역의 갈수기·풍수기 질산성질소 농도와  $\delta^{15}\text{N}$ .

지하수내 질산성질소에서  $^{15}\text{N}$ 의 부화(enrichment) 정도는 탈질(denitrification)과 서로 다른 농도의 질산성질소 혼합(mixing)에 의해 결정될 수 있다. 아래 그림 3(A)에서 보듯이 탈질 혹은 혼합에 의한 질산성 질소 내 안정 동위원소 비는 아래의 고전적인 Rayleigh 방정식으로 표현할 수 있다.

$$\delta_R = \delta_{R_0} + \epsilon \ln(C/C_0)$$

위 식에서  $\delta_R$  은 일정시간 경과후 질산성질소의  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta_{R_0}$  는 초기 질산성질소의  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $C$  는 일정시간 경과후 질산성질소 농도,  $C_0$  는 초기의 질산성질소 농도,  $\epsilon$  은 부화지수(enrichment factor, <0)를 의미한다. 아래 그림 3(A)에서 얻어진  $\epsilon$ 은 -6.697로 Hübner(1986)가 실험적으로 제시한 탈질에 의한  $\epsilon$ 의 범위인 -40~-5 범위를 만족하며, Mariotti 등(1988)이 제시한 지하수에서의  $\epsilon$ 의 범위인 -8~-5도 만족한다. 이 수치로 볼 때, 연구지역 지하수 질산성질소의  $^{15}\text{N}$ 의 부화정도가 높은 것은 탈질이 주요한 요인인 것으로 판단할 수 있다. 그림 3(A)에서는 암모늄의 질산화(nitrification)가 주요한 반응기작일 경우에 나타나는 암모늄 농도 감소에 따른  $^{15}\text{N}$ 의 부화를 관찰할 수 없다. 이는 암모늄 배경치가 매우 낮은 것과 연관이 있으며, 질산성질소가 암모늄의 질산화에 의한 생성보다는 질산성질소 자체의 직접적인 유입이 주요한 공급원임을 추정할 수 있다. 이는 그림 3(C)에서 질산성질소 농도와 암모늄 농도 사이의 correlation이 불명확한 것에서도 확인할 수 있다.



(그림 3) 중평 연구지역 갈수기의 지하수내  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도와  $\delta^{15}\text{N}$ .

그림 2과 그림 3(A)에서 볼 때, 중평 연구지역 갈수기 지하수의 질산성질소 농도는 풍수기에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내며 탈질에 의한 질산성질소내  $^{15}\text{N}$ 의 부화가 두드러진 반면, 풍수기 자료에서는 뚜렷한 탈질 우세 현상을 보여주지는 않으며 강수에 의한 여러 질소 공급원으

로부터의 질산성질소의 유입이 이루어지고 있다. 현재까지의 결과로 볼 때 풍수기에는 다양한 오염원 혹은 질소 공급원에 의한 지하수로의 질산성질소 유입이 이루어져 상대적으로  $^{15}\text{N}$  정도가 크게 나타나지는 않으나, 갈수기로 갈수록 탈질 현상이 우세하게 작용하여  $^{15}\text{N}$ 의 부화가 심화됨을 확인할 수 있다. 따라서 갈수기 자료만을 토대로 질산성질소 공급원을 추정할 경우, 축분 혹은 오폐수만의 영향으로 잘못 추정하는 오류를 범할 수도 있다.

### 3. 결론

지하수의 질산성질소 공급원을 규명하기 위하여 충청북도 증평 문화마을 주변 지하수에 대한 질산성질소내 질소안정동위원소 분석을 실시하였다. 15개 층적층 관정, 강우, 삼기천 하천수 2곳, 생활하수 등 총 19개를 채취하여 질산성질소 농도 및 질산성질소내의  $\delta^{15}\text{N}$ , 암모니아성질소 농도 및 암모니아성질소내의  $\delta^{15}\text{N}$ 을 분석한 결과 이 지역 질산성질소의 주요 공급원은 갈수기에 생활하수에 의한 영향과 토양 질소의 유입 후 탈질에 의한 영향이 공존하며 풍수기에 강수의 지하수 함양에 의한 영향으로 계분, 생활오수, 토양 질소 및 비료의 영향이 복합적으로 나타나고 있음을 확인하였다.

또한 질산성질소의  $^{15}\text{N}$ 부화 요인은 혼합 현상보다는 탈질 현상이 우세함을 추정할 수 있었다. 본 환경동위원소를 활용하는 기법을 수리지질 자료와 연계하여 해석한다면, 지하수의 질산성질소 오염이 심각하게 나타날 수 있는 축산폐수 배출지역 혹은 대규모 시설농업단지의 오염원 및 오염경로 규명에 효과적으로 활용할 수 있을 것이다.

### 4. 참고문헌

1. 류순호, 최우정, 한광현, 1999, 질소 동위원소 분석을 이용한 경기도 지역 지하수 중 질산성 질소 오염원 규명. 한국토양비료학회지, 32(1), 42-56.
2. Hübner, H., 1986, Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere. In: P. Fritz & J.C. Fontes(Eds). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, vol. 2b, The Terrestrial Environment, Elsevier, 361-425.
3. Kreitler, C. W., and D. C. Jones, 1975, Natural soil nitrate: The cause of the nitrate contamination of ground water in Runnels county, Texas. Ground Water, 13(1), 53-61.
4. Kreitler, C. W., S. E. Ragone, and B. G. Katz. 1978.  $\text{N}^{15}/\text{N}^{14}$  Ratios of Ground-Water Nitrate, Long Island, New York. Ground Water, Vol. 16, No. 6, pp. 404-409.
5. Mariotti, A., A. Landreau, and B. Simon, 1988,  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1869-1878.

사사 : 본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비 지원(과제번호 3-5-1)과 농림부 농림기술개발사업(과제명 : 농업환경오염 복원기술 개발)의 일부 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.