

# 한강수계에서의 질산염의 기원 연구

이광식<sup>1)</sup>, 이동호<sup>2)</sup>, 김용제<sup>3)</sup>

## 1. 서론

인간의 활동에 의하여 육상생태계와 수상생태계의 질소 순환은 크게 변화되어 왔으며 많은 강에서 질소의 부하량은 점점 증가되고 있다. 대표적인 인위적 오염물질인 질산염( $\text{NO}_3^-$ )에 대한 미국 환경청(EPA)과 우리나라의 음용수 허용기준치는 45 mg/l 인데, 이보다 높은 농도의 질산염으로 오염된 물을 처리없이 그대로 식수로 이용하면 청색아증(blue baby disease)과 각종 소화기 질병(소화기암등)을 유발하기 때문에 선진국에서는 1980년대부터 큰 사회문제로 대두되었으며, 질산염의 기원을 밝히기 위한 많은 연구들이 수행되어 왔다 (예, Wassenaar, 1995; Aravena and Robertson, 1998; Fogg et al., 1998). 지하수의 질산염 오염은 질소와 산소 동위원소를 기법을 이용한 연구에 의하여 기원과 관련된 많은 문제들이 해결되었다. 그러나 하천수에 대한 질산염의 기원 및 오염에 대한 연구는 1990년대 말부터 본격적으로 시작되었고 아직까지 충분한 연구가 발표되지 않고 있다 (Burns et al., 1998; Mayer et al., 2002). 특히 국내 하천수의 경우 질산염의 질소와 산소 동위원소를 이용한 연구 결과는 아직까지 발표된바 없다.

이천만 이상의 사람들이 식수로 이용하고 있는 국내에서 가장 중요한 지표수자원인 한강수계에서 인위적 오염물질인 질산염의 기원을 밝히는 것은 수자원의 보존이라는 측면에서 매우 중요하다. 정부와 서울시는 지난 십여년 동안 수도권의 가장 중요한 취수원인 팔당호의 수질을 개선하기 위해 많은 돈을 투자했지만 만족할 만한 수질 개선이 이루어지지 못하고 있으며 언론매체에서는 오히려 수질이 더 악화되고 있다는 지적도 있다. 질산염은 가장 대표적인 수질 오염물질로서 농경지에 사용되는 질소비료나 가축폐수, 생활분뇨, 생활하수 등이 수계로 유입되어 함량이 증가하며 부영양화를 일으키는 주범이기 때문에 질산염의 기원을 밝힐 수 있으면 수질 개선에 효과적인 대책을 마련할 수 있다.

한강홍수통제소와 한국수자원공사의 자료에 의하면 한강의 연평균 유출량은 160~189 억 톤으로 알려져 있고 총 연장은 약 482 km 이다. 남한강과 북한강의 수질은 유역 내에 분포하는 기반암의 지질학적 특성에 의해 뚜렷이 구분된다. 먼저 북한강 수계는 선캠브리아기 편마암류와 중생대 화강암 등 주로 결정질 규산염암으로 이루어져 있다. 반면 남한강 유역에는 결정질암뿐만 아니라 상류에 고생대의 탄산염암과 퇴적암이 넓게 분포하고 있다. 이와 같이 지질특성이 다르기 때문에 한강 수계는 하천수의 화학 성분에 미치는 기반암의 영향을 연구할 수 있는 최적의 조건을 갖추고 있다고 할 수 있다.

---

주요어 : 한강수계, 질산염, 질소와 산소 동위원소 조성

- 1) 한국기초과학지원연구원 (kslee@kbsi.re.kr)
- 2) 연세대학교 (dlee@ieg.or.kr)
- 3) 한국지질자원연구원 (yjkim@kigam.re.kr)

이 연구는 북한강, 남한강 및 한강 본류에서 화학분석과 동위원소 분석을 통하여 용존이온들의 지화학적 특징과 질산염의 동위원소 조성의 계절적 특성을 관찰하고 기원을 밝히기 위하여 수행되었다.

## 2. 연구방법

사전 야외조사를 통하여 북한강 2 지점, 남한강 2 지점 그리고 한강 본류 2 지점을 시료채취지역을 선정하였고 (그림 1), 4 차(봄, 여름, 가을, 겨울)에 걸친 야외조사를 통해 총 24 점의 하천수 시료를 채취하였다. 인위적인 영향이나 지류의 영향을 피할 수 있는 위치를 선택하여 교량을 이용하여 강의 중심부에서 전체 깊이에 대한 평균적인 시료를 채취하였다. 수온, pH, 전기전도도는 현장에서 측정하였으며, 알칼리도는 실험실에서 0.1N 염산을 이용하여 적정법으로 구하였다.

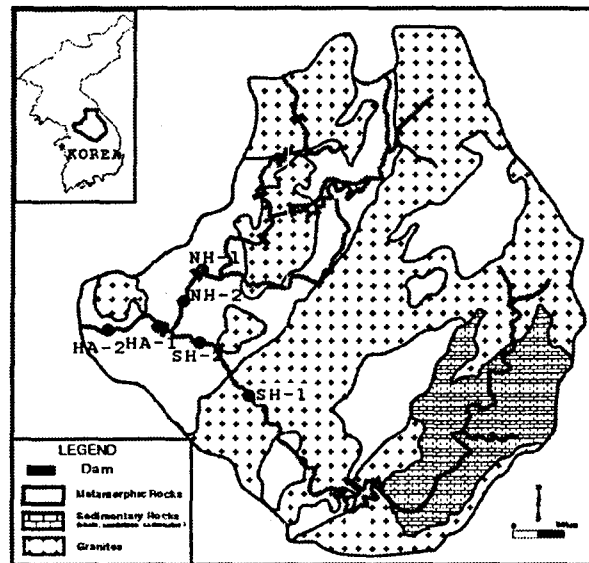


그림 1. 한강유역의 지질과 시료채취 지점을 보여주는 지도.

화학분석은 한국기초과학지원연구원의 장비를 이용하여 수행되었다. 질산염의 질소와 산소는 캐나다 워터루대학교에서 Silva et al. (2000)의 방법으로 시료를 전처리하여 분석하였다. 물의 산소 동위원소는  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  평형법으로 준비한 후  $\text{CO}_2$ 를 분리하여 한국기초과학지원연구원의 안정동위원소 질량분석기(영국 Micromass사의 Optima 모델)로 동위원소 비를 측정하였다. 수소 동위원소는 온라인 전처리장치인 PyrOH에서 물을 Cr(상표명은 MaxChrom)과 반응시켜 수소를 발생시킨 후 안정동위원소 질량분석기(영국 GV Instrument사 Isoprime 모델)로 측정하였다. 분석된 안정동위원소 값은  $\delta = [R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1] \times 1000$  로 나타내었다. 여기서  $R = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ ,  ${}^3\text{H}/{}^2\text{H}$  또는  ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ 이다.

### 3. 본 론

남한강은 북한강에 비하여 Mg와 HCO<sub>3</sub>의 함량이 상대적으로 높기 때문에 파이퍼 다이아그램상에서 서로 구분되어 도시된다. 이는 남한강 수계를 구성하는 탄산염암이 남한강에는 크게 영향을 미치지만 북한강 수계에는 석회암이 존재하지 않기 때문에 생기는 현상이다. 한강 본류는 남한강과 북한강의 수질이 혼합된 양상을 보이지만 두 지류가 단순히 혼합되어 보이는 변화보다 훨씬 큰 변화 범위를 보여준다. 이는 팔당호에서 방류된 하천수가 잠수교까지 흐르는 동안에 서울 도심을 통과하면서 수질이 변화된 여러 개의 지류에 의하여 크게 영향을 받았음을 의미한다.

한강 하천수의 산소와 수소 동위원소 조성을 함께 도시하면 Craig (1961)의 지구순환수 선인  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$  보다 약간 아래에 도시되는데, 이 자료들을 회귀분석해보면  $\delta D = 6.71\delta^{18}O - 4.61$  ( $n=24, r^2=0.80$ )이다. 이는 채취된 하천수들이 어느 정도 증발을 겪었음을 의미한다. 시료를 채취한 지점들의 상류에는 여러 개의 댐들이 위치하고 있기 때문에 물의 흐름이 정체되며, 정체되어 있는 하천수에서는 표면증발이 활발하게 일어날 수 있음을 의미하는 것이다. 산소와 수소 동위원소 자료를 계절에 따라 살펴보면 여름 하천수가 동위원소 조성이 가장 결핍되어 있다. 이는 우리나라에서 강수량이 집중되는 여름철에 내리는 강우가 우량효과로 인하여 동위원소 조성이 매우 낮은 값을 보이는 것과 관련이 있어 보인다. 즉 여름철에 내린 강우가 하천수로 직접 유입되어 댐에 이미 저장된 물들과 혼합되어 여름 하천수의 동위원소 조성을 낮춘 것으로 판단된다. 겨울 하천수의 중수소과잉값(d-값)이 가장 크며, 봄 하천수가 산소와 수소가 가장 부화된 특성을 보인다. 즉 한강 하천수는 계절변화가 비교적 크게 나타나며 강수의 동위원소 조성과 밀접한 관계를 보여준다.

하천수의 NO<sub>3</sub>-Cl 그림에서 NO<sub>3</sub>와 Cl의 함량은 서로 양(+)의 상관관계를 보이는데 계절에 따라 기울기가 다른 경향을 보인다. 이것은 NO<sub>3</sub>와 Cl이 모두 대기를 통한 유입과 지표 오염물질에 의한 영향을 함께 받고 있지만 Cl은 보존적인데 비하여 영양염류인 NO<sub>3</sub>는 보존적이지 못하기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 즉 NO<sub>3</sub>는 생물활동에 의하여 제거되기도 하고 식물의 부패에 의해 공급되기도 하며, 아울러 NO<sub>3</sub>의 기원이 계절에 따라 달라지고 있음을 의미하기도 한다.

하천수에서 질산염의 농도는 3.31~10.22 mg/l 인데 전체적으로 볼 때 봄 시료에서 가장 낮은 값을 보인다. 질산염의 질소와 산소 동위원소 조성은 질산염의 기원에 대한 정보 뿐만 아니라 암모니아 휘발작용(ammonia volatilization)과 탈질작용(denitrification)에 대한 정보를 제공한다. 하천수의  $\delta^{15}N_{\text{nitrate}}$  값은 4.24~11.29‰에서 변하고 있다.  $\delta^{15}N_{\text{nitrate}}$ 과 NO<sub>3</sub> 함량과의 관계를 보면 하천수의  $\delta^{15}N_{\text{nitrate}}$  값이 탈질작용에 의하여 영향을 거의 받지 않았음을 알 수 있다.  $\delta^{15}N_{\text{nitrate}}$  값으로 보면 자연토양질소 및 분뇨에서 유래한 질산염이 함께 섞여있음을 알 수 있다. 질소비료에 의한 영향을 별로 나타나지 않는다. 북한강에 비해 남한강 시료들이 질소 동위원소 조성이 다소 높는데 이는 남한강 유역에 가축분뇨나 생활하수가 더 많이 유입됨을 의미한다.

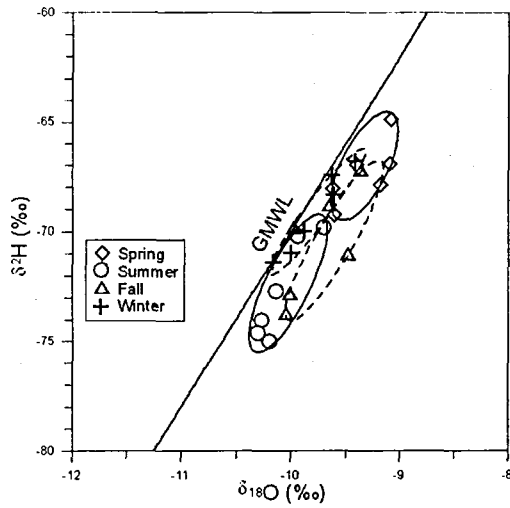


그림 2. 한강 하천수의 산소와 수소 동위원소 조성의 계절변화.

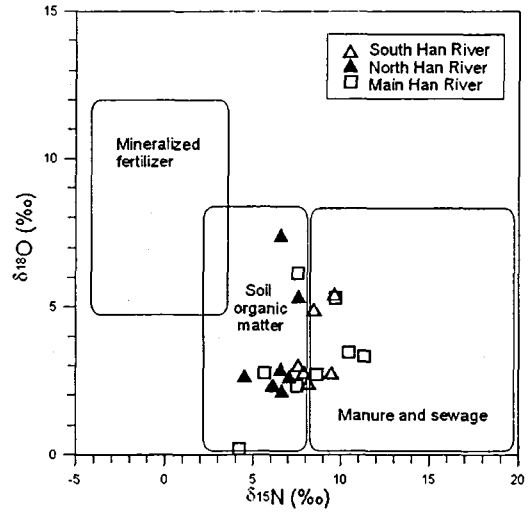


그림 3. 한강 하천수에서 측정된 질산염의 질소와 산소 동위원소 조성.

전체적으로 볼 때 잠수교에서 채취한 시료(HA 시리즈)의 질소 동위원소 값이 가장 높다. 이는 팔당호에서 잠수교까지 하천수가 흐르는 동안에 지류들로부터 생활하수의 공급이 있었음을 의미하는데 스트론튬 동위원소 조성에 의해서 지천으로부터 다른 조성의 물들이 유입되고 있음을 확인할 수 있다.

하천수의  $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}}$  값은 0.22~7.36‰에서 변화하고 있는데 이 값들은 한강 수계의 강수에서 얻어진 값들보다 뚜렷이 낮은 값들로서 모든 하천수 시료들이 하천으로 공급되기 전에 토양에서 미생물에 의해서 질산염화작용을 받았음을 알 수 있다. 다른 시료들에 비하여 봄철 시료의  $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}}$  값이 가장 높는데 이는 봄철에 눈이 녹아서 공급되는 하천수로부터 대기에서 유래한 산소 동위원소 조성이 부화된 질산염이 공급되었을 가능성이 있다. 그런데 물의 산소와 질산염의 산소 동위원소 조성을 함께 도시하여 보면 양의 상관관계를 뚜렷이 보이는 것으로 보아 대기에서 직접 공급되어 부화된 것이라기보다는 질산염화 작용에 영향을 준 물의 산소동위원소 조성이 높기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 즉 질산염화작용에 의하여 질산염이 만들어질 때에 질산염의 산소의 1/3은 공기에서 유래하고 2/3는 물로부터 유래하는 것으로 알려져 있으며 (Hollochler, 1984), 연구지역 하천수들의  $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ 는  $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}}$ 와 양(+)의 상관성을 잘 보이고 있다.

#### 4. 감사의 글

이 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비 지원(과제번호 3-2-2)에 의해 수행되었다.

## 5. 참고문헌

- Aravena, R. and Robertson, W.D., 1998, Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water* 36, 975-982.
- Burns, D.A., Murdoch, P.S., Lawrence, G.B. and Michel, R.L., 1998, Effect of groundwater springs on NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations during summer in Catskill Mountain streams. *Water Resources Research*, 34, 1987-1996.
- Craig, H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- 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* 36, 418-426.
- Hollocher, T.C., 1984, Source of oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrate by *Nitrobacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation, *Arch. Biochem. Biophys.*, 233, 721-727.
- Mayer, B., Boyer, E.W., Goodale, C., Jaworski, N.A., Breemen, N.V., Howarth, R.W., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K., Nadelhoffer, K., Dam, D.V., Hetling, L.J., Nosal, M. and Paustian, K., 2002, Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints. *Biogeochemistry*, 57/58, 171-197.
- Silva, S.R., Kendall, C., Wilkinson, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C.Y. and Avanzino, R.J., 2000, A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *J. Hydrol.* 228, 22-36.
- Wassenaar, L.I., 1995, Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of <sup>15</sup>N and <sup>18</sup>O in NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, *Appl. Geochem.* 10, 391-405.