

碩士學位論文

제주도 옹포천 유역 지하수의 질산성
질소 오염원 규명



濟州大學校 大學院

環境工學科

玄 勝 圭

2001年 12月

제주도 옹포천 유역 지하수의 질산성 질소 오염원 규명

指導教授 李 容 斗

玄 勝 圭

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



玄勝圭의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 吳 潤 根 印

委 員 甘 相 奎 印

委 員 李 容 斗 印


濟州大學校 大學院

2001年 12月

Estimation Sources for Nitrate in Groundwater at Ongpo Stream Watershed in Jeju Island

Seung-Gyu Hyun
(supervised by professor Yong-Doo Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Master of Engineering

 2001. 12
제주대학교 중앙도서관
This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Yong-Doo Lee, Prof. of environmental engineering

Thesis director, Youn-Keun Oh, Prof. of environmental engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of environmental engineering

December, 2001

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

| | |
|--------------------------------------|----|
| Summary | 1 |
| I. 서론 | 4 |
| II. 이론적 고찰 | 7 |
| 1. 제주도의 일반적인 지질 특성 | 7 |
| 2. 제주도 지하수의 부존 특성 | 8 |
| 3. 지하수 중의 질산성질소 | 10 |
| 4. 질산성질소의 오염원별 기여율의 추정 | 14 |
| III. 조사 및 분석 방법 | 16 |
| 1. 연구 지역 | 16 |
| 2. 시료채취 및 분석 | 19 |
| IV. 결과 및 고찰 | 21 |
| 1. 강우량에 따른 질산성질소 변화 | 21 |
| 2. 관정 굴착심도와 질산성질소의 관계 | 22 |
| 3. 질산성질소와 pH, EC 및 주요 이온과의 관계 | 24 |
| 4. 질소동위원소를 이용한 질산성질소 오염원 추정 | 43 |
| 5. 질소동위원소를 이용한 질산성질소의 오염원별 기여율 | 45 |
| V. 결론 | 52 |
| VI. 참고 문헌 | 54 |

List of Figures

| | |
|---|----|
| Fig. 1. Variation of $\text{NO}_3\text{-N}$ from 1997 to 1999 in spring water at Ongpo stream watershed in Jeju Island(from North Jeju county). | 5 |
| Fig. 2. Characteristics of groundwater resource in Jeju Island. | 9 |
| Fig. 3. Study area of Ongpo stream watershed in Jeju Island. | 16 |
| Fig. 4. Type of the land use for Ongpo stream watershed. | 17 |
| Fig. 5. N_2 Preparation Device. | 20 |
| Fig. 6. Variation of $\text{NO}_3\text{-N}$ with rainfall at sampling sites in each altitude. | 21 |
| Fig. 7. Scatterplot of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration vs. well depth. | 23 |
| Fig. 8. Relationship between pH and $\text{NO}_3\text{-N}$ at sampling sites in each altitude. .. | 27 |
| Fig. 9. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and EC at sampling sites in each altitude. .. | 29 |
| Fig. 10. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Cl^- at sampling sites in each altitude. .. | 33 |
| Fig. 11. Variation of $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ ratio with rainfall at sampling sites in each altitude. | 34 |
| Fig. 12. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and SO_4^{2-} at sampling sites in each altitude. | 35 |
| Fig. 13. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and HCO_3^- at sampling sites in each altitude. .. | 36 |
| Fig. 14. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and K^+ at sampling sites in each altitude. .. | 39 |
| Fig. 15. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Na^+ at sampling sites in each altitude. .. | 40 |
| Fig. 16. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Ca^{2+} at sampling sites in each altitude. .. | 41 |
| Fig. 17. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Mg^{2+} at sampling sites in each altitude. | 42 |
| Fig. 18. Variation of $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$ vs. variation of $\text{NO}_3\text{-N}(\text{mg/L})$ at sampling sites in each altitude. | 44 |

List of Tables

| | |
|---|----|
| Table 1. Characteristics of the land use at study area | 18 |
| Table 2. Characteristics of each sampling site | 18 |
| Table 3. Water quality characteristics at each sampling site from April 2001 to October 2001 | 25 |
| Table 4. Predicted contribution rate of each source to $\text{NO}_3\text{-N}$ using $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$ and $\text{NO}_3\text{-N}(\text{mg/L})$ at each sampling site | 49 |
| Table 5. Contribution of fertilizer and livestock manure or sewage to $\text{NO}_3\text{-N}$ at each sampling site | 51 |

Summary

For preservation and management to groundwater, Many effort was worked in estimating sources of nitrate in groundwater because nitrate concentration was increased in groundwater at Jeju island.

In this study, samples was collected from spring waters(S1 and S2) and deep wells(W1 and W2) are located below 100 m altitude which have a complicated land use of settlement and field, deep wells(W3, W4 and W5) between 100 and 200 m altitude which have a complicated land use of field, settlement, orchard and facility and deep wells(W6, W7 and W8) over 200 m altitude which have a complicated land use of grass, field, settlement and facility at Ongpo stream watershed in Jeju island. samples was analyzed for pH, EC, major Ions and ratio of stable nitrogen Isotope($\delta^{15}\text{N}$). The purpose of this study is estimating sources of nitrate in groundwater. Estimating sources of nitrate was conducted by using relationship of pH, EC and major ions to nitrate and ratio of stable nitrogen isotope ratio at Ongpo stream watershed.

The results of this study were summarized as follows:

1. Groundwater from spring water of S1 and S2 and deep well of W2, W3 and W4 was over the criterion of nitrate for drink water with rainfall and W1 and W5 were occurred artificial pollution to nitrate.
2. Correlation coefficient between depth of well and concentration of nitrate was -0.8072.
3. With Concentration ratio of $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$, spring water(S1 : 2.1) and deep well(W2 : 1.80) were seen characteristic of field area, spring water(S2 : 2.46) and deep well(W1 : 2.46) characteristic of settlement area. deep wells(W3 :

2.57 and W4: 2.32) which were effected from livestock manure were seen in using type of land use around investigate point. deep wells(W5, W6, W7 and W8) were seen characteristic of forest area.

4. In estimating sources of nitrate for groundwater, correlation between nitrate and anion, pH and EC didn't support to determine sources of nitrate in groundwater, but correlation between nitrate and calcium and between nitrate and magnesium were suggested that deep well(W5) was effected from chemical fertilizer and livestock manure.
5. With $\delta^{15}\text{N}$, S1, S2 and W1 ,below 100 m in altitude, were attributed to sewage, but temporarily to fertilizer by effect of rainfall. W2 was represented that its pollution was caused by sewage or livestock manure, but was attributed to fertilizer by effect of rainfall in temporary. W3 and W4 ,in between 100 and 200 m in altitude, was mainly caused by fertilizer and W5 was attribute to livestock manure, but to fertilizer by effect of rainfall in temporary. W6, W7 and W8 , over 200 m in altitude, was not pollution to nitrate.
6. With contribution ratio to nitrate in using $\delta^{15}\text{N}$ and nitrate concentration, S1, S2 and W1 , below 100 m in altitude, were mainly caused by sewage, but were temporarily attributed to fertilizer by effect of rainfall and W2 was attributed to sewage or livestock manure. W3 and W4 were represented that they were effected by fertilizer, but temporarily were attributed to livestock manure by effect of rainfall. W5 was generally caused by livestock manure, but was attributed to fertilizer by effect of rainfall in temporary. Area over 200 m in altitude was clear, but W6 was attributed to fertilizer by effect of rainfall in temporary.

Like so, area below 100 m in altitude ,in case of this watershed, need to manage the source of sewage, area between 100 and 200m requires managing or guiding for decreasing effect of fertilizer, and also need to manage livestock manure. area over 200 m in latitude was not pollution by nitrate, but maintenance and management for sources were required to keep clear quality of groundwater.



I. 서론

제주도는 대륙과 격리된 지리적 특수성으로 인하여 섬 내에서 발생하는 용수 수요를 자체적으로 해결하지 않으면 안될 뿐만 아니라, 지속 이용 가능한 수자원도 지하수에 한정되어 있기 때문에 지하수의 합리적인 개발·이용이 절대적으로 요구되는 특수한 지역이다. 이런 특수한 요건으로 인하여 60년대 중반까지 적은 양의 수자원 때문에 지역주민들은 많은 고생을 해왔으나, 1963년 지질조사를 시작으로 1970년 농어촌진흥공사가 설립되면서 본 도 전역에 걸친 세부지질조사와 지하수 부존 가능성 조사를 실시한 결과 본 도 지하 심부에는 두꺼운 담수 lens가 존재한다는 결론을 얻고 1972년부터 오늘에 이르기까지 지하수 개발사업이 진전되고 있다(농어촌진흥공사, 1973, 1980; 한국수자원공사, 1990, 1993; Choi, 1990)

그러나 인구증가, 도시지역의 확장, 관광산업의 발전, 농업형태의 전환, 생활수준의 향상 등에 따른 물 수요의 증가를 해결하기 위해 '80년대 초반부터 지하수 개발이 성행하여, 2000년 말 현재 지하수 관정수는 염지하수(수산 양식용으로 개발, 758개의 관정)를 제외하면 4,697개에 이르고 있다(제주도, 2001). 이들 관정들은 인구가 집중된 도심지역이나 감귤원 밀집지역 등 해발 200 m이하의 지역에 주로 개발되어 있어 지하수위 하강 및 시공이 부실한 관정을 통한 오염물질 유입 등 국지적인 지하수 장해를 일으킬 우려가 높을 뿐만 아니라, 해안 용천수의 용출량 감소 및 해수 침투 등 지하수 개발·이용에 따른 부작용을 초래할 가능성이 높은 것으로 지적되고 있다(김, 1997; 오, 2000).

오염물질 중 질산성질소는 대수층 내의 가장 일반적인 오염물질이다(Freeze와 Cherry, 1979; Splading와 Exner, 1993). 음용수 중 질산성질소는 건강에 심각한 영향을 줄 수 있는데, 이것은 성인에게 있어 여러 가지 형태의 암에 기인한다고 할 수 있고(Magee와 Barnes, 1956; Pierre와 Claude, 1997), 특히 유아에게 있어 혈류 내 산소 운반을 나쁘게 하여 청색증을 일으킬 수 있다(Appelo와 Postma, 1993). 이전의 연구들은 농촌 지역의 토지 이용, 특히 농업 활동 등이 지하수의 질산성질소 오염을 야기할 수 있다는 것을 보여왔다(Vowinkel와 Tapper 1995).

제주도에 있어서 지하수 중의 질산성질소 검출에 관한 사항은 1980년대 말부터 보고

되기 시작하였으며, '93년 제주도 수자원종합개발 계획이 수립된 이후 제주도 보건환경연구원이 도내 지하수 관정에 대한 수질 모니터링을 실시하면서부터 질산성질소에 대한 오염실태가 보다 구체적으로 알려지기 시작하였다. '94~'98년까지 도내 118개소의 지하수 관정에 대하여 1,780회 수질분석을 실시한 결과, 질산성질소의 경우 전체 분석 회수의 10.6%가 먹는물 수질 기준(10 mg/ℓ)을 초과한 것으로 분석되었고, 북제주군 지역의 경우 지하수에 대한 조사 결과 검사건수 659건 중 수질 기준 10 mg/L 초과건수는 133건의 20.2% 부적합률을 보이고 있으며, 평균 5.6 mg/L로 높은 농도를 나타냈다. 이중 한림읍의 경우 검사 건수 43건 중 수질기준 초과는 18건으로 41.9%의 부적합률을 보이고 있다(제주도, 1999).

현재 북제주군 한림읍 일대에 존재하는 옹포천 유역 내 용천수 중 질산성질소의 농도가 지속적으로 증가하고 있으며 최근 97년부터 1999년까지의 농도 변화는 6.1~9.7 mg/L의 범위에서 일어나 먹는물 수질기준(10 mg/L)을 초과할 우려가 있다(Fig. 1).

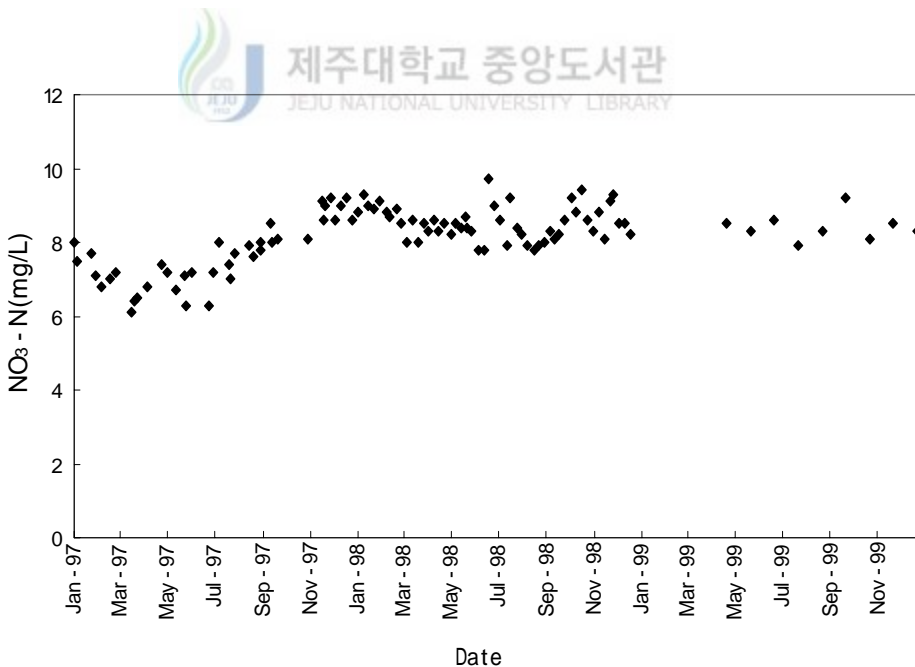


Fig. 1. Variation of NO₃-N from 1997 to 1999 in spring water at Ongpo stream watershed in Jeju island.(from North Jeju county)

이와 같이 제주도 지하수 중의 질산성질소에 대한 오염이 점차적으로 증가되고 있는 시점에서 지하수의 보전을 위하여 오염원을 규명하는 노력이 요구되고 있다. 선진국의 경우 질산성질소와 염소 및 칼륨의 분석을 통하여 오염원 규명에 관한 연구가 이루어졌고, 최근에는 질소안정동위체의 자연 존재비를 이용하여 지하수 중 질산성질소에 대한 오염원의 추정에 관한 연구가 보고되고 있다(田瀬, 1996; Komor와 Anderson, 1993).

제주의 경우 현(1994)과 송(1999)에 의하여 동위원소분석과 기여율 분석을 통하여 질산성질소의 오염원에 관한 연구를 하였다. 그러나 이러한 연구는 자료 해석에 있어서 토지이용형태와 관정 위치에 대한 고려는 없었다.

따라서 본 연구에서는 제주도 옹포천 유역을 대상으로 강우량, 굴착심도에 따른 질산성질소와의 관계를 파악하고, 질산성질소에 대한 주요이온의 상관관계 분석 및 토지이용 형태를 고려한 질소동위원소비에 대한 해석을 이용하여 오염원을 규명하고자 한다.



II. 이론적 고찰

1. 제주도의 일반적인 지질 특성

제주도는 현세까지도 화산활동이 계속된 젊은 화산섬이다. 동국여지승람의 기록에 의하면 고려 중엽인 서기 1002년과 1007년 2회에 걸쳐 화산폭발이 있었던 것으로 알려져 있으며 이조실록에는 조선 端宗王 甲戌年 12월 甲辰(1445. 1. 24)과 현종왕 庚戌年 10월 下系(1570. 11. 15)에 화산폭발과 지진이 일어나 인명과 가축에 많은 피해가 있었던 것으로 기록되어 있다(제주도, 1993).

제주도 구성암석은 퇴적층, 용암분출에 의해 형성된 화산암, 화산 폭발에 의해 형성된 화산쇄설암이 있다. 퇴적층은 용암과 용암 사이에 협재한 황적색 혹은 회색의 니질퇴적암(泥質堆積巖), 역암, 함각력역암으로 구성되어 있다. 화산암은 성분상으로 현무암, 조면현무암, 현무암질조면안산암, 조면안산암 및 조면암류로 분류되는데, 일부 조면암류는 관입상을 보여 높은 지형을 이루기도 한다. 현무암은 분출 당시에 점성이 낮아 넓은 지역을 피복하여 평활한 지형을 이루는데 제주도 동부와 서부에 넓게 분포하고 있다.

화산쇄설암은 수성화산분출과 스트롬볼리분출에 의해 형성된 것으로 구분되는데, 수성화산분출에 의해 형성된 유리질쇄설암은 주로 해안지역에 분포하며, 층리가 비교적 잘 발달되어 있다. 또한, 스트롬볼리상 분출과 관련된 화산쇄설암은 분석구를 형성하고 있다.

지하수와 온천수개발을 위한 심부시추 결과, 제주도 동부지역은 해수면하 120 m에 이르는 깊이까지 용암류가 분포하고, 그 밑에는 약 120 m 두께의 미고결 퇴적층(U층)이 분포하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 서부지역은 해수면하 50 m 내지 70 m까지 용암류가 분포하며, 그 하부에는 서귀포층과 미고결퇴적층(U층)이 분포하는 것으로 밝혀졌다(고기원, 1997; 고기원 외, 1992; 박기화, 2001).

1) 한림수역의 지질특성

한림 수역은 북제주군 한림읍에 위치하고 있다. 지질의 특징은 대정지역과 유사하다. 지질은 침상장석현문암과 비결현정질 현무암류 등으로 구성되어있다. 전체적으로 한경수역과 유사한 지질과 지형 특성을 보인다. 지형의 경사가 완만하고 용암류의 종류도 단순하다. 오름의 수는 많지 않고, 용암계곡도 없는 것이 특징이다(제주도, 1993).

2) 지질과 지하수의 관계(박, 2001)

제주도에서 지하수의 함양에 기여하는 투수성 지질구조는 ① 스킨리아층, ② 크링커층, ③ 용암 내에 발달하는 균열이나 절리, ④ 크고 작은 기공, ⑤ 용암류와 용암사이의 틈 또는 공간, ⑥ 용암동굴 또는 용암관 등을 들 수 있다.

스킨리아층은 투수성은 높으나 분포범위가 비교적 협소하기 때문에 다량의 지하수를 함양하는 역할은 적은 것으로 보인다. 용암 내에 발달한 기공은 함수는 하지만 기공들의 연결성은 불량하기 때문에 지하수를 유통시키는 역할은 상대적으로 불량하다고 할 수 있다. 제주도의 지하에는 다공질의 파호이호이성 보다는 아아용암이 상대적으로 많이 분포하고 있다. 따라서 아아성 용암에 형성되어 있는 크링커층과 이들 용암류의 경계면은 중요한 대수층의 역할을 하고 있는 것으로 해석하였다.

제주도 서부지역의 시추코리아에 대한 지질검층 결과에 의하면, U층 상부에 수성분출 화산쇄설층이 분포하고 있는 것이 확인되고 있는데, 이 퇴적층은 대체로 잘 고결되어 있어 지하수의 유동을 제어하는 저투수성 지층의 역할을 하고 있는 것으로 해석하였다.

2. 제주도 지하수의 부존 특성

제주도 지하수는 대수층과 저투수성 지층의 분포위치에 따라 기저지하수, 준기저지하수 및 상위 지하수의 형태로 대별되며, 이외에 서귀포층 하부의 기반암의 2차 유효공극 내에 부존하고 있는 강우기원의 기반암지하수로 부존하고 있다(고, 1997). 다음 Fig. 2는 제주도의 지하수 부존 형태를 나타내고 있다.

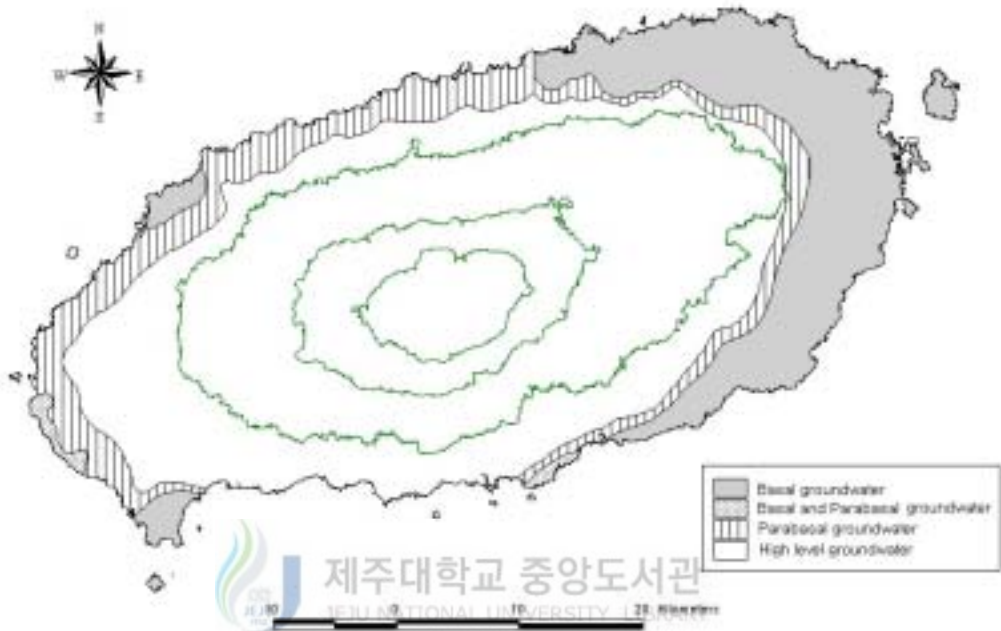


Fig. 2. Characteristics of groundwater resource in Jeju Island.

(1) 기저지하수(Basal groundwater)

기저지하수란 염수와 담수의 비중차에 의하여 담수가 염수 상부에 렌즈상의 담수체로 존재하는 즉, Ghyben-Herzberg 원리에 의해 부존하는 지하수를 말한다.

담수체의 수축과 팽창, 그리고 조석의 영향에 의해 담수와 염수가 혼합된 점이대를 갖게되는 데, 투수성이 높은 지질로 이루어진 지역에는 점이대가 두껍게 발달한다. 점이대의 두께는 산악 및 중산간 지역에서는 얇고, 해안쪽으로 갈수록 두터워져 해안변 유출지점에서는 담수체 전층이 점이대로 형성된다.

기저지하수는 조천읍 신촌에서 남원에 이르는 동부지역에 광범위하게 분포하고 있으며, 한경, 한림, 대정 등 서부지역의 일부 지역에도 분포하고 있다.

(2) 준기저지하수(Parabasal groundwater)

준기저지하수란 지하에 저투수성 퇴적암층이 분포하고 있음으로 인하여 담수체가 해수와 직접 접촉하고 있지 않으며 통상적으로 Ghyben-Herzberg 원리가 적용되지 않는 지하수체를 말한다.

기저지하수에 비하여 수리경사가 급하여 지하수위가 높게 형성된다. 이러한 기저지하수는 삼양, 신촌~애월 북부지역과 남원~자구리 남동부지역에 분포하고 있다.

(3) 상위지하수(High level groundwater)

상위지하수란 대수층 및 저투수성 퇴적층이 해수면 상부에 위치하여 수리적으로 해수의 영향을 받지 않는 것이다.

3. 지하수 중의 질산성질소

제주도는 화산섬이 지닌 특수한 지질과 지형조건으로 연 강우량의 45%정도가 지하로 쉽게 침투하는 특성을 갖고 있어 강수의 지하침투가 용이하고 오·폐수의 지하침투 또한 용이하다. 따라서 토양중의 성분이 용탈되어 지하수질에 영향을 미칠 수 있고 지표 및 토양오염에 의해서 지하수는 그 성분이 변할 수 있다(농어촌진흥공사, 1994).

지하수의 수질은 지질 특성과 물의 화학적 특성 그리고 지화학적 특성에 의해 고유한 수질 특성을 갖는다. 토양이 오염되면 지층 내에 평형 상태를 유지하기 위하여 여러 가지 화학반응이 일어나 지하수 수질의 화학조성이 변하게 된다. 그래서 지하수의 화학적 특성은 지하 매질의 지화학적 특성, 지하 침투수의 수질, 오염물질의 조성들이 복합적으로 작용하여 나타난다.

제주도는 토양 생성학적으로 아직 풍화작용이 충분히 일어나지 않은 미숙토양에 속한다. 따라서 자갈 함량이 많고 점토함량이 적어 투수계수가 커져 지하수 함양량이 많아지고, 이에 따라 지표의 오염물질이 충분히 여과되지 않고 지하수로 이동하는 위험성도 있다(오, 1994)

박(1993)과 오(1994)의 보고에 의하면 제주도의 투수성지질(곶자왈 및 숲골)이 강수

를 지하수체로 유입시키는 통로와 같은 역학을 하기 때문에 표면 유출이 발생하는 50 mm이상의 강수 시에는 24시간 이내에 강수가 지하수체로 침투되어 지하수의 수위상승에 영향을 주고 있는 것으로 보고되고 있다. 이런 경로가 오염물질의 경로로 사용될 경우 지하수 오염이 빠르게 일어날 수 있다.

토양 중의 질산성질소는 음전하를 갖는 이온으로 토양 점토의 전하와 반발하여 쉽게 용탈할 수 있는 이온이다.

지하수 중의 질산성질소의 농도에 영향을 미치는 것에는 가정 하수, 가축 분뇨 그리고 농업 활동에 사용된 비료 등이 있다.

Klassen (1990)의 보고에 의하면 미국 농경지에 유입되는 질소량은 질소비료와 퇴비가 전체의 약 50.1%를 차지하고 있어서 질소비료와 퇴비가 지하수에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 보고하였다.

중국의 경우 평균 질소비료의 사용이 현재 $200 \text{ N}\cdot\text{kg ha}^{-1}$ (Anonymous, 1994)로 농업 지대에서 질소비료에 의한 오염이 보고되고 있는 서유럽과 동일한 양을 사용하여 질산성질소에 의한 지하수 오염의 원인이 되고 있으며, 최근 질소비료의 사용 증가는 북부 중국의 지하수 중 질산성질소 농도 증가에 커다란 원인이 된다(Zhang 등, 1996).

질산성질소의 침출이 네덜란드 축산 산업의 가장 커다란 환경 문제들 중 하나이다. 특히 사질의 토양 지대에 집중된 경우 천층지하수의 질산성질소의 수치가 음용수에 대한 EC-지도 기준($11.3 \text{ mgL}^{-1} \text{ nitrate-N}$)을 초과할 수 있다(Hack-ten Broeke와 van der Putten, 1997). 높은 비료 살포와 관련하여 방목되는 소의 배설물은 목초지 아래의 질산성질소 침출에 대해 현저하게 기여한다(Ball와 Ryden, 1984; Steenvoorden 등, 1986; Macduff 등, 1990). 소에 의해 소비되는 질소의 약 80%가 목장으로 다시 돌아오고(Kemp 등, 1979), 대부분 소변(배설된 질소의 65-80%)에 의한 것이다.

토양에 시비된 질소비료가 식물에 이용되는 양은 일반적으로 시비된 질소의 50% 이하이고, 8-23%는 토양에 있는 유기물질과 결합되어 복합체를 형성하거나 토양 미생물에 의해 유기성 질소로 존재한다. 이러한 질소는 시간이 경과함에 따라 토양 중에서 무기화 된다. 또한 시비된 질소의 2-18%는 토양반응에 따라 암모니아 형태로 휘산 또는 질소 산화물이나 질소 가스 상으로 대기 중으로 이동한다. 식물 영양학적 측면에서는 손실되는 것으로 착각할 수 있으나 강수 시에 다시 토양으로 유입될 수 있는 질소이다. 그러나 시비 질소의 2-8%는 질산성 질소로 산화되어 토양수의 하향이

동시 침투층으로 이동되고 결국 지하수에 도달할 잠재성을 갖게되어 질산성질소 오염원으로 작용하게 되는 것으로 보고되고 있다(윤과 류, 1993).

도내 농가들의 화학비료 사용량은 제주도 농촌 진흥원의 자료를 보면 도내 5만 9천 9백ha의 농지를 대상으로 화학비료 시용 실태를 조사한 결과 모두 6천 2백여 톤이 사용된 것으로 조사되었으며, 이는 시비 기준량인 569 kg/ha보다 35%많은 1,005 kg/ha이 시비된 것이며, 감귤원의 경우는 시비기준량인 957 kg/ha을 17%나 초과하는 1,120 kg/ha시비하고 있는 것으로 보고됐다. 제주도(1996)에 의하면 경지면적당 질소비료 사용량은 제주도내 농가는 503 kg/ha로 미국의 10배, 일본의 3.7배, 전국평균보다 2.5배나 많이 사용하는 것으로 보고되었다.

제주도(1999)에 의하면 도내 축산 폐수 발생량은 5,521 m³/day로 이것 중 82.8%인 4,573 m³/day이 처리되고 82.8 m³/day가 재활용되고있어 처리되는 양은 축산폐수에 의해 지하수의 질산성질소의 영향을 미칠 수 있다.

각각의 지하수 중 질산성질소의 ¹⁵N 분석이 지하수 중 질산성질소의 오염원을 조사하기 위해 이용되었다는 것이 알려져 있다(Choi, 1998; Yoo 등, 1999a; Yoo 등, 1999b).

초기 1950년대 이후 조사자들은 지표수와 지하수 중 질산성질소의 오염원들을 파악하기 위해 노력해왔다. 지하수 중 질산성질소의 자연 질소동위원소 비를 연구하고 이것을 다른 토양 환경으로부터의 질산성질소의 질소동위원소 비와 비교하여서 특정한 지하수의 질산성질소가 단일 오염원이라는 것을 추적할 수 있었다(Kreiter, 1975; Kreiter와 Browning, 1983; Komor와 Anderson, 1993, wilson 등, 1994).

¹³N, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁶N 과 ¹⁷N 다섯 개의 질소동위원소 중 세 개가 거의 불안정하고, 그래서 자연계에서 측정할 수 있을 정도로 존재하지 않는다. ¹³N, ¹⁶N 그리고 ¹⁷N의 반감기는 각각 10분, 7초, 4초이다(Jansson, 1968). 그래서 질소안정동위원소는 ¹⁴N과 ¹⁵N이다. 이중 대기 중 질소의 99.632±0.002%가 ¹⁴N으로 지배적이다(Junc와 Sev, 1958). 다른 질소 화합물들에서 이런 비율은 동위원소 비율에 기인하여 약간 변한다. 자연계에서 질소는 유기 질소(amide, amine, 단백질 그리고 amino acid), 암모니아(NH₃), 암모늄(NH₄⁺), nitrite(NO₂⁻), nitrate(NO₃⁻) 그리고 질소 가스(N₂)로 나타난다. 이런 변화들은 일반적인 대기의 질소 가스(N₂)를 기준하여 이에 대한 편차로써 표현할 수 있다.

질소의 동위원소 비율($\delta^{15}\text{N}$)은 수식 (1)과 같이 나타낼 수 있다(Rennie 등, 1976).

$$\delta^{15}\text{N} (\text{per mil } ^{15}\text{N excess}, \% ^{15}\text{N}) = \frac{R_S - R_R}{R_R} \times 1000 \quad (1)$$

여기서 R_S 는 시료에 대한 ^{15}N 동위원소 비($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)이고 R_R 는 기준인 대기 질소 가스(N_2 , 0.3663 atom% ^{15}N)에 대한 ^{15}N 동위원소 비이다. $\delta^{15}\text{N}$ 의 양(+)의 값은 기준보다 시료 중에 ^{15}N 의 높은 비율을 나타낸다.

Nitrogen 15(^{15}N)의 자연 중 원자비는 대기 중 N_2 (강, 1990)내에 일정하지만 이것은 물리적, 화학적 평형 그리고 화학적 운동 분류의 결과에 의한 질소의 다른 형태들에서 변화한다(河野, 1994).

세 개의 질소동위원소 비($\delta^{15}\text{N}$) 범위가 질산성질소에 대한 오염원을 규명하기 위해 이용되어져 왔다. Kreitler(1975) 그리고 Kreitler와 Jones(1975)는 비료를 살포하지 않은 경작지(작물 경작으로부터 토양 내 일부의 유기질소 산화에 의한 질산성질소)로부터의 질산성질소의 동위원소 비의 범위가 +2~+8%, 축산폐수에 의한 경우 +10~+20%이었다. 인공 비료에 의한 질산성질소의 동위원소 비는 -8~+6.2%이며, 시료 중 90%가 -3~+2%의 범위였다(Freyer와 Aly, 1974; Kreitler, 1977; Mariotti와 Letolle, 1977).

Kreitler 등(1978)은 지하수 시료가 지하수 중 질산성질소에 대한 인간의 분뇨의 기여도와 도시화의 정도에 상응하여 뉴욕 Long Island 내 동쪽에서 서쪽으로 $\delta^{15}\text{N}$ 이 증가한다는 것을 발견하였다. 가장 도시화된 환경의 시료들은 축산 분뇨에 의한 것을 대표하는 범위 내에 있는 +12.1%과 +21.3%의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값을 나타냈다.

Filpse와 Bonner(1985)에 따르면 비료에 기인한 질산성질소의 동위원소 비는 지하수 중 축산 분뇨와 비료 기인 질산성질소를 구별할 수 있는 $\delta^{15}\text{N}$ 범위가 바뀌지 않았다. 비료가 살포된 지역에서의 측정에 의하면 가장 높은 지하수 중 $\delta^{15}\text{N}$ 은 +6.5%이었다. Komor와 Anderson(1993)은 가축사육장에서 추정되는 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 21.3%, 주거지역에서는 6.0%, 농경지에서는 3.4%으로 추정하였으며 일반적으로 다른 오염원들에 대해 지하수 중 $\delta^{15}\text{N}$ 는 화학 질소 비료에 대해 <+4%, 자연적인 토양 질소에 대해 +4~+9% 이고 축산 분뇨와 생활하수에 대해 +10~+20%로 알려져 있다.

4. 질산성 질소의 오염원별 기여율의 추정

지하수 중의 질산성 질소 농도 증가의 원인을 규명하기 위해 이용되는 질소동위원소비의 이용은 토지 이용이 명확하게 규명되어진 곳에 적합하다. 토지이용이 복잡하고 복합적으로 이루어진 곳의 경우 질산성 질소의 오염원을 규명하는 것에 있어서 어려움이 많다. 이에 토지이용이 복합적인 곳의 지하수에 대한 질산성 질소 오염원을 규명하기 위한 다른 방법들이 요구된다.

中西 등(1994)에 의하면 지하수의 질산성 질소의 기원을 총괄적이고 다원적으로 추정하는 방법으로 채수 지역의 지하수 수질로부터 오염원을 추정하기 위해 수식 (2)와 (3)를 이용하여 질산성 질소의 오염원별 기여율을 추정하는 방법이 제시되었다.

$$W = X + Y + Z \quad (2)$$

$$aW = bX + cY + dZ \quad (3)$$

W : 지하수의 질산성 질소(mg/L)

X : 화학비료 유래의 질산성 질소(mg/L)

Y : 축산분뇨 및 생활 하수 유래의 질산성 질소(mg/L)

Z : 토양질소 유래의 질산성 질소(mg/L)

a : 지하수의 질산성 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

b : 화학비료 유래의 질산성 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

c : 축산분뇨 및 생활하수 질산성 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

d : 토양질소 유래의 질산성 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

위 식을 이용하여 구한 결과 9개의 지하수에서 화학비료, 축산·생활하수 및 토양질소 유래의 질산성 질소의 기여율이 각각 27.0~58.2, 12.1~57.7% 및 12.2~41.2%의 범위를 나타내었다고 보고하였다.

유 등(1999)은 지하수에 대한 화학비료와 축산분뇨의 기여율을 두 개의 오염원을 나타내는 축 사이의 선형 내사법으로부터 계산하였다. 수식 (4)와 (5)는 계산을 위해 사용된 식이다.

$$NDFF(\%) = \frac{(\delta^{15}N_M - \delta^{15}N_G)}{(\delta^{15}N_M - \delta^{15}N_F)} \times 100 \quad (4)$$

$$NDFM(\%) = 100 - NDFF(\%) \quad (5)$$

여기서 NDFF(Nitrogen derived from chemical fertilizer)와 NDFM(Nitrogen derived from livestock manure)은 각각 화학비료와 가축 분뇨로부터의 질산성질소이다. $\delta^{15}N_G$ 은 지하수내 질산성질소의 $\delta^{15}N$ 의 값이고 $\delta^{15}N_F$ 와 $\delta^{15}N_M$ 은 각각 화학비료와 가축분뇨에 기인한 질산성질소의 $\delta^{15}N$ 값이다.



Ⅲ. 조사 및 분석 방법

1. 연구 지역

연구 지역은 옹포천 유역으로서 제주도 서북부 한림 지역에 대한 한림 수역에 위치한다. 유역의 전체 면적은 17,761,129.7m²이다.

다음 Fig. 3은 제주도에서 옹포천 유역을 나타내며 중간 지점에서 문수천과 만나서 하류로 이어지며, 제주도의 다른 하천들과 유사하게 건천의 특성을 가지고 있다.

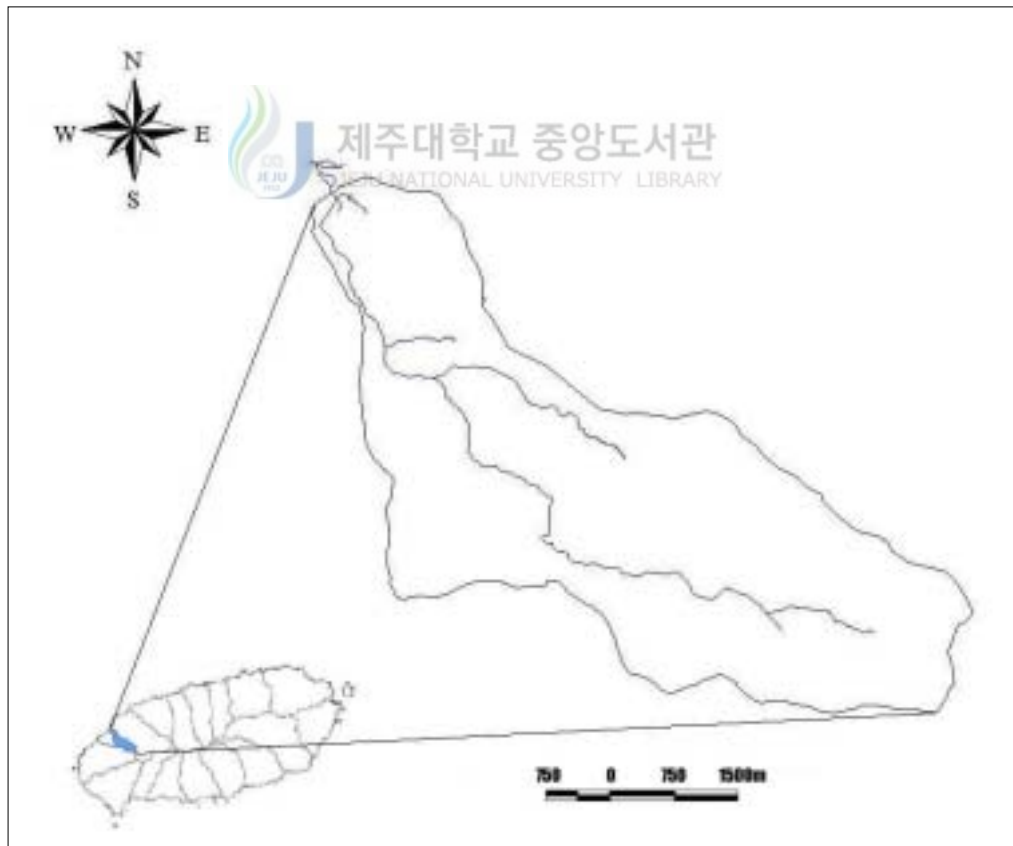


Fig. 3. Study area of Ongpo stream watershed in Jeju Island.

Fig. 4는 토지 이용현황과 시료 측정 위치들을 나타내었고, Table 1은 토지 이용 특성을 나타내었다. 에 대해 밭, 초지 및 삼림이 각각 42.1, 30.6% 그리고 10.3%로 전체의 80%이상을 차지하는 것을 볼 수 있다.

하천의 하류에는 대부분이 밭 경작지가 주로 분포하고 관측점인 S1의 주변은 시설용지 혹은 주거지와 경작지로 이용되고 있으며, S2는 주거지와 시설용지 그리고 관측점 상위에 경작지가 넓게 분포하고 있다. W1은 주거지역에 존재하며 주변은 과수원과 경작지가 넓게 분포하고, W2는 경작지에 위치하며, 주변에 초지와 주거지 등이 분포하고, W3은 시설 용지로 하우스 감귤 재배지역에 존재하며, 관측점 상류에는 과수원과 밭 그리고 초지와 삼림이 존재한다. W4는 과수원에 위치하며, 주변에 축사가 존재하고 밭과 삼림이 같이 존재하고 있다. W5는 밭, 삼림 그리고 시설용지 등이 같이 공존하는 곳에 위치하며, 주변의 시설용지에는 축사가 대부분이며 상류에는 방목지가 존재한다. W6은 초지에 위치한다. W7은 경작지에 위치하며, 상류에는 초지와 삼림이 분포한다. W8은 초지로 둘러싸여 있으며 유역 최상단에 존재한다.

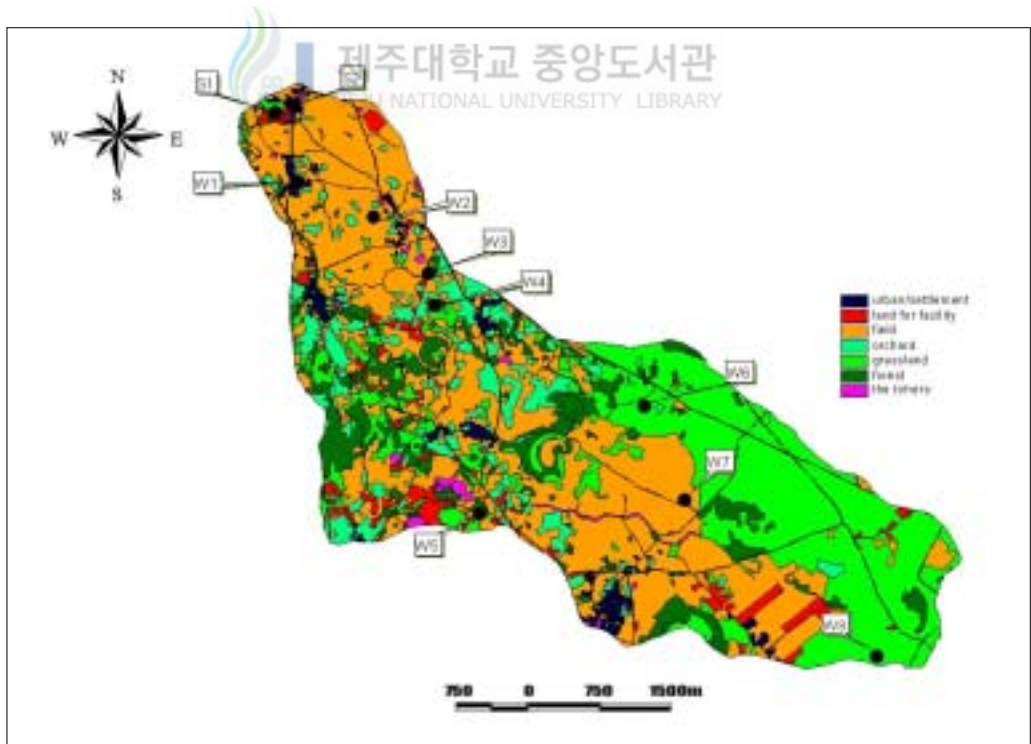


Fig. 4. Type of the land use for Ongpo stream watershed.
(W : deep well, S : spring water)

Table 1. Characteristics of the land use at study area

| Type of the land use | Area(m ²) | Ratio of the land use(%) |
|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| urban/settlement | 426,664.7 | 2.4 |
| land for facility | 933,291.2 | 5.2 |
| field | 7,472,197.3 | 42.1 |
| orchard | 1,507,720.6 | 8.5 |
| grassland | 5,426,617.5 | 30.6 |
| forest | 1,828,871.4 | 10.3 |
| the others | 165,767.0 | 0.9 |
| total | 17,761,129.7 | 100 |

Table 2. Characteristics of each sampling site (unit: m)

| Sampling sites | Altitude | Depth | Natural water level | Type of the Land use |
|----------------|----------|-------|---------------------|----------------------|
| S1 | <10 | 0 | 0 | Settlement/field |
| S2 | <10 | 0 | 0 | Settlement/field |
| W1 | 25.05 | 60 | 11.0 | Settlement/field |
| W2 | 75 | 100 | 71.0 | Field/settlement |
| W3 | 101.9 | 125 | 93 | Field/orchard |
| W4 | 102.5 | 100 | 100 | Field/orchard |
| W5 | 180 | 220 | 169 | Field/facility |
| W6 | 218 | 243 | 200 | Grass |
| W7 | 240 | 250 | 193 | Field/grass |
| W8 | 310 | 300 | 241 | Grass |

W : deep well, S : spring water

시료 채취 관정과 용천수의 특성은 다음 Table 2에 나타내었다. 각각의 관정들은 유역의 하류에서 상류까지 관측이 용이하고 토지 이용형태에 다른 영향을 알아보기 위해 각각의 관정들을 선택하였다. S1과 S2는 용천수로 고도 10 m이하이며 최대 관정 깊이는 W8의 경우로 고도 310 m에 심도 300 m이다.

2. 시료채취 및 분석

시료를 4월부터 10월 사이에 채수하여 운반 중의 수질 변화를 방지하기 위해 4°C이하 상태로 운반하여 pH, 전기 전도도(EC), 음이온(Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-), 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+)에 대해 분석하였다.

시료는 standard method()에 준하여 pH는 pH meter(Orion 290A)로 측정하고, 음이온 성분(Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)은 Ion Chromatography(DIONEX 500)을 이용하였고 HCO_3^- 은 지시약 bromocresol green을 사용하여 0.02N HCl로 적정하여 정량하였다. NH_4^+ -N은 먹는물수질공정시험방법(환경부, 1997)의 인도페놀법을 이용하였으며 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)에 대해서는 원자흡광광도계(Varian SpectrAA-800)를 이용하여 분석하였다.

질소안정동위원소비($\delta^{15}\text{N}$)는 정밀동위원소비 측정용 질량분석계(Finnigan Delta - plus)를 이용하여 다음과 같은 전처리과정을 거친 다음에 분석하였다.

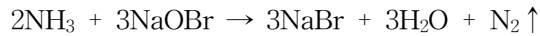
먼저 시료는 질산성질소의 양으로 약 1.5 mg이 되도록 1 ℓ 증류플라스크에 넣고 증류수로 약 600 ml가 되도록 조제한 다음, Kjeldahl법에 의하여 산화마그네슘(MgO) 약 3 g을 넣고 증류하여 암모니아성질소를 제거하고, 데발다합금분말 3 g을 가하여 0.1N H_2SO_4 10 ml를 넣은 300 ml 비이커를 수기로 사용하여 증류속도가 5 ~ 7 ml/min가 되도록 하여 약 300 ml가 될 때까지 증류하였다.

데발다합금에 의한 NO_3^- 로부터 NH_3 로의 환원반응은 다음과 같다.



(NH₄)₂SO₄ 형태의 증류액은 80℃ 이하의 Hot Plate 상에서 공기와의 접촉을 피하게 하여 천천히 약 1 ml 가 될 때까지 농축시켰다.

농축된 시료는 Rittenberg 법에 의하여 NaOBr 과 반응시켜 질소가스를 생성시켰으며, 그 반응식은 다음과 같다.



발생된 질소가스는 Fig. 5와 같은 고진공상태의 N₂ Preparation Device에서 여러 trap장치를 거치게 하여 정제조작을 거친 후 순수한 질소가스를 포집한 다음 Finnigan Delta-plus의 질량분석계를 이용하여 질소질량의 29와 28(N¹⁵N¹⁴/N¹⁴N¹⁴)을 비교하여 질소안정동위원소비를 측정하였다.

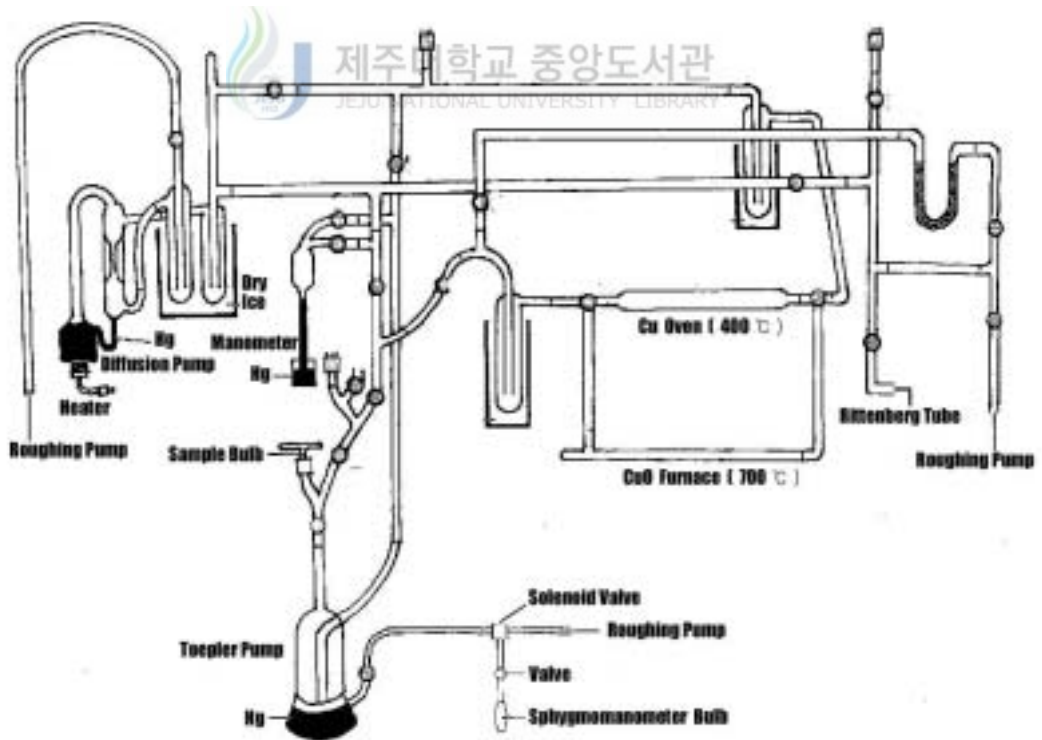


Fig. 5. N₂ Preparation Device.

IV. 결과 및 고찰

1. 강우량에 따른 질산성질소 변화

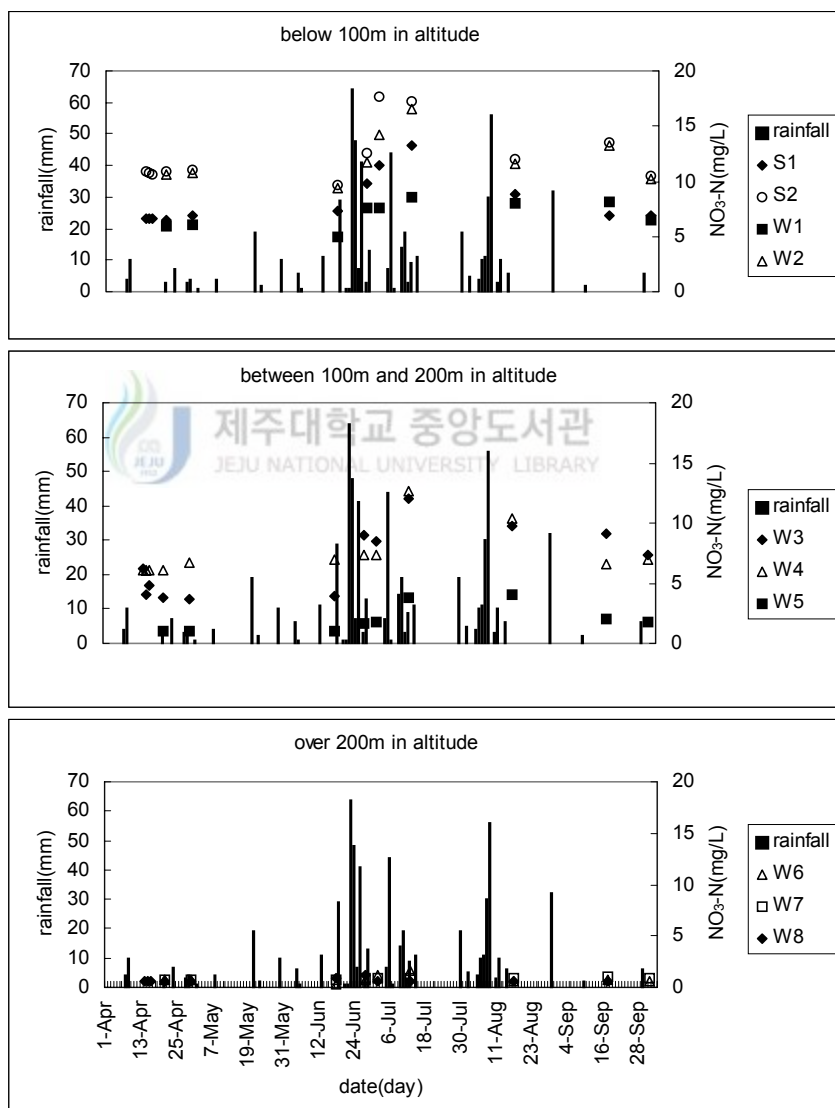


Fig. 6. Variation of NO₃-N with rainfall at sampling sites in each altitude.

Fig. 6은 강우와 질산성질소의 변화를 나타내고 있다. 고도 200 m 이하의 지역에 위치한 지하수 관정과 용천수에서 질산성질소 농도가 크게 변화하며, 갈수기인 4월과 10월에는 유사한 농도 수치를 보이고, 풍수기인 6월에서 9월 사이에는 전반적으로 모든 관측점에서 높은 수치를 보여주고, 용천수 S1과 S2 그리고 W2, W3 및 W4 관측정은 질산성 질소가 음용수 수질 기준 10 mg/L을 초과하는 것으로 관측되었다. Levallois 등(1998)과 Hounslow(1995)에 의하면 자연기원의 질산성 질소 농도가 3 mg/L 이하로 존재한다고 보고되나, 질산성질소 농도가 3 mg/L 이상인 경우에는 화학비료, 공장 폐수 등 인위적인 오염원에 의해 오염된 것으로 간주하고 있는데, W1의 경우 질산성 질소 농도가 5.0~8.6 mg/L이고, W5도 질산성질소 농도가 3 mg/L을 초과하고 있어 인위적인 오염원의 영향을 받고 있는 것으로 사료된다.

2. 관정 굴착심도와 질산성질소의 관계



Fig. 7은 굴착심도에 따른 질산성질소의 농도 분포를 나타낸 것이다. Hudak(1999)의 연구에서 질산성질소와 굴착심도와의 관계에서 굴착심도 250 m 이하의 저심도에서 질산성질소 농도가 대체로 높게 나타나며, 질산성질소와 굴착심도와의 상관계수는 -0.6370을 나타냈는데, 본 연구에서도 250 m 이하의 저심도 관측정에서 질산성질소가 대체로 높은 수치를 나타내고, 질산성질소와 굴착심도와의 상관계수는 -0.8072를 나타내어 Hudack(1999)의 연구와 잘 일치하고 있는 것으로 사료된다. 이런 경향은 유역의 토지 이용 형태와 관련하여 보면 저심도의 관정은 대부분 해안지대에 분포하여 주거지 또는 경작지로 이용되었기 때문에 인위적인 오염 가능성이 높고 상대적으로 고심도 관측정들은 인위적인 오염원에 노출되지 않은 중산간 지역(200 m이상)에 분포하고 있어 질산성질소가 낮게 나타나고 있는 것으로 사료된다.

심도가 60 m인 W1은 주변 지역이 주거 지역으로 둘러싸여 있고 상류에는 농경지가 분포하고 있으나 10 mg/L를 초과하지 않고 있는데, 이는 하수 관거의 설치에 의해 생활하수가 토양으로의 직접적인 유입이 적기 때문에 이러한 경향이 나타나는 것으로 사료된다.

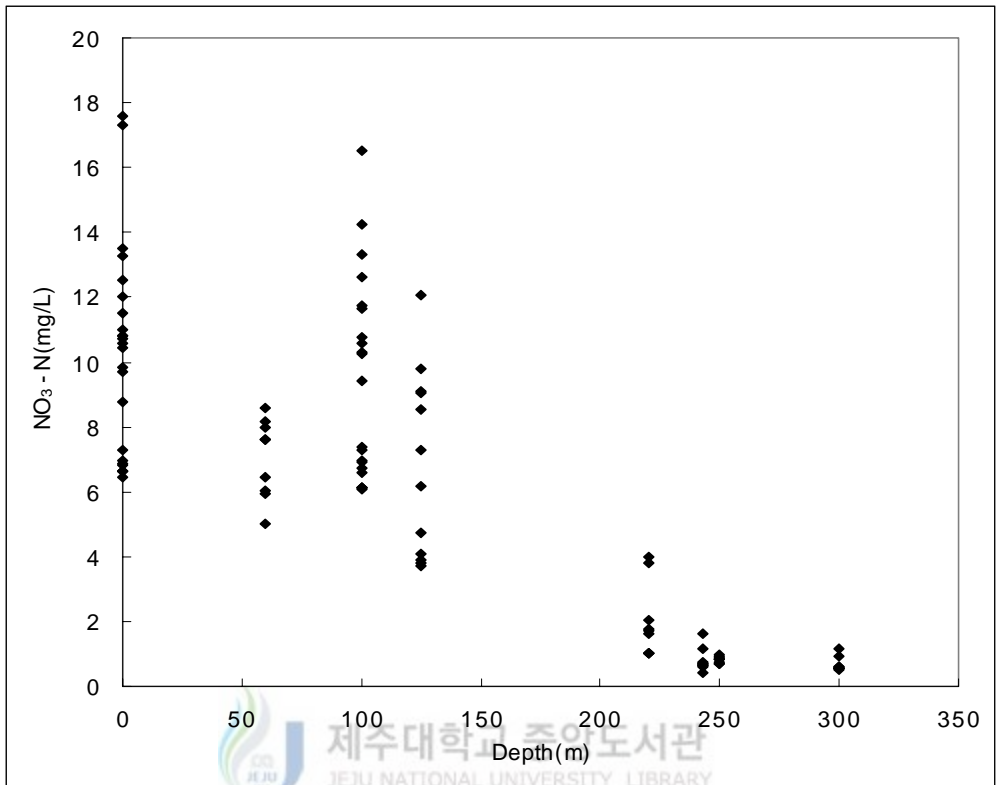


Fig. 7. Scatterplot of NO₃-N concentration vs. well depth.

용천수는 해안가에 위치하고 있어 동일한 심도로 나타낸 중산간 지역과 한라산 고지대의 경우는 예외의 결과를 보이고 있는 것으로 사료된다. .

3. 질산성 질소와 pH, EC 및 주요 이온과의 관계

1) 지하수의 수질 특성

Table 3은 관측점들에서 pH, EC(electrical conductivity), 그리고 주요 이온들의 수질 특성을 나타내고 있다. 고지대이면서 굴착 심도가 깊은 지역의 W6, W7 및 W8의 경우 질산성 질소 농도가 각각 0.4~1.6, 0.7~1.0 그리고 0.5~1.2 mg/L의 범위로 질산성 질소에 대한 인위적인 오염이 나타나지 않은 것으로 사료된다. 그러나 W5의 경우 풍수기에 최대 4.0 mg/L로 인위적 오염원에 의해 영향을 받고 있는 것으로 판단된다. 용천수 S1과 S2는 고도 10 m 이하로 질산성 질소 농도의 범위가 각각 6.4~13.3과 9.7~17.6 mg/L로 인위적인 오염이 나타나고 있음을 알 수 있다. W1, W2, W3 그리고 W4의 경우 각각 5.0~8.6, 9.4~16.5, 3.7~12.0, 6.1~12.6 mg/L의 농도 변화를 보이고 있어서 인위적인 오염원에 의해 영향을 받고 있으며, 먹는샘물 기준치보다 매우 높게 나타나고 있어 지속적인 관측이 필요한 것으로 사료된다.

이에 더불어 질산성 질소의 농도가 높은 관측점들에서 EC의 수치도 높게 나타나고 있는데, S1과 S2는 각각 200~242와 251~294 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 나타내고 W1, W2, W3과 W4의 EC 변화는 190~204, 252~272, 152~227 그리고 191~230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 나타내고 있다.

일반적으로 자연의 지하수에는 보통 10 mg/L 내외의 Cl^- 을 함유하고 있는 것이 통상적이고 해수에서는 평균 19,000 mg/L의 높은 값을 갖는다. 제주도 동부 신양리 앞 바다에서의 해수 중 Cl^- 값은 19,250 mg/L로 상기와 거의 동일한 값을 갖고 있다 (Choi, 1990).

이전 연구자들에 의하면 제주도 동부지역의 지하수 중의 염수 침입인 경우 Cl^- 농도가 100~1,900 mg/L의 농도 분포를 나타나고 있다고 보고하였다.

Cl^- 은 대부분의 관측점에서 30 mg/L를 넘지 않고 있어 해수 침입의 영향이 없는 것으로 사료된다.

Table 3. Water quality characteristics at each sampling site from April 2001 to October 2001

| Sampling site | pH | EC(μ S/cm) | mg/L | | | | | | | | |
|---------------|------|-----------------|--------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|------|
| | | | NO ₃ -N | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | Mg ²⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | |
| S1 | Ave. | 7.6 | 214.5 | 8.1 | 16.7 | 7.0 | 52.4 | 8.5 | 3.6 | 13.1 | 6.6 |
| | Max. | 7.9 | 242.0 | 13.3 | 25.7 | 10.8 | 56.0 | 9.8 | 4.2 | 14.8 | 8.0 |
| | Min. | 7.4 | 200.0 | 6.4 | 11.6 | 5.3 | 48.5 | 4.8 | 1.8 | 7.4 | 3.9 |
| S2 | Ave. | 7.4 | 271.3 | 12.3 | 22.5 | 9.6 | 54.4 | 12.9 | 4.4 | 16.1 | 9.3 |
| | Max. | 7.8 | 294.0 | 17.6 | 31.2 | 13.8 | 60.5 | 18.5 | 9.6 | 27.9 | 13.5 |
| | Min. | 7.1 | 251.0 | 9.7 | 17.5 | 7.2 | 50.8 | 7.0 | 1.6 | 7.7 | 5.4 |
| W1 | Ave. | 7.7 | 197.0 | 7.0 | 17.1 | 7.0 | 52.8 | 7.6 | 3.4 | 12.6 | 5.4 |
| | Max. | 8.0 | 204.0 | 8.6 | 23.1 | 8.9 | 55.4 | 8.7 | 4.1 | 14.4 | 6.2 |
| | Min. | 7.6 | 190.0 | 5.0 | 13.5 | 5.2 | 50.8 | 4.4 | 1.7 | 7.1 | 3.2 |
| W2 | Ave. | 7.6 | 260.3 | 12.3 | 21.3 | 8.9 | 52.7 | 11.6 | 3.5 | 13.0 | 7.0 |
| | Max. | 7.9 | 272.0 | 16.5 | 29.6 | 12.1 | 56.0 | 13.1 | 4.0 | 15.0 | 8.2 |
| | Min. | 7.4 | 252.0 | 9.4 | 16.2 | 6.3 | 48.5 | 6.6 | 1.6 | 7.2 | 4.0 |
| W3 | Ave. | 7.6 | 185.7 | 6.8 | 16.2 | 5.9 | 45.1 | 7.9 | 2.9 | 11.4 | 5.4 |
| | Max. | 7.9 | 227.0 | 12.0 | 25.1 | 10.7 | 53.2 | 9.5 | 3.8 | 13.6 | 6.9 |
| | Min. | 7.4 | 152.0 | 3.7 | 11.9 | 3.4 | 34.6 | 5.2 | 1.4 | 6.7 | 3.6 |
| W4 | Ave. | 7.8 | 199.7 | 7.4 | 17.1 | 6.7 | 46.3 | 8.1 | 3.0 | 11.7 | 5.8 |
| | Max. | 8.1 | 230.0 | 12.6 | 28.1 | 12.1 | 53.2 | 9.9 | 3.5 | 13.4 | 7.1 |
| | Min. | 7.6 | 191.0 | 6.1 | 14.0 | 5.0 | 40.3 | 5.2 | 1.3 | 6.6 | 3.6 |
| W5 | Ave. | 8.4 | 126.4 | 2.0 | 9.9 | 3.1 | 49.9 | 4.9 | 3.5 | 9.5 | 5.0 |
| | Max. | 8.8 | 157.1 | 4.0 | 14.2 | 4.3 | 51.7 | 5.8 | 3.6 | 10.3 | 5.9 |
| | Min. | 8.2 | 91.7 | 1.0 | 5.8 | 2.0 | 47.0 | 4.0 | 3.3 | 9.1 | 4.3 |
| W6 | Ave. | 7.9 | 110.4 | 0.8 | 6.7 | 2.5 | 47.8 | 4.7 | 3.0 | 8.6 | 3.8 |
| | Max. | 8.4 | 119.2 | 1.6 | 9.4 | 3.0 | 50.8 | 5.8 | 4.0 | 11.5 | 4.3 |
| | Min. | 7.4 | 105.0 | 0.4 | 4.8 | 1.9 | 43.8 | 4.2 | 2.7 | 7.6 | 3.4 |
| W7 | Ave. | 8.0 | 93.7 | 0.8 | 6.2 | 2.3 | 37.9 | 3.9 | 2.0 | 6.1 | 3.2 |
| | Max. | 8.2 | 97.0 | 1.0 | 8.8 | 2.9 | 41.5 | 4.0 | 2.0 | 6.2 | 3.3 |
| | Min. | 7.9 | 91.0 | 0.7 | 3.3 | 1.7 | 34.6 | 3.8 | 1.9 | 6.1 | 3.1 |
| W8 | Ave. | 8.0 | 83.3 | 0.6 | 5.0 | 2.3 | 34.2 | 3.9 | 2.6 | 7.3 | 3.3 |
| | Max. | 8.3 | 85.0 | 1.2 | 7.3 | 5.2 | 35.3 | 6.0 | 4.6 | 13.0 | 4.4 |
| | Min. | 7.8 | 82.0 | 0.5 | 2.2 | 1.6 | 32.3 | 3.3 | 1.9 | 5.8 | 2.8 |

W : deep well , S : spring water

2) 질산성질소와 pH와의 관계

각각의 이온과 질산성질소의 관계를 살펴보면 토양에서의 질산화 작용에 의해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 변화하는 과정에서 1 mole의 암모니아성 질소 당 2 mole의 H^+ 이온이 생성되므로 토양 중 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 농도가 증가할수록 H^+ 이온의 증가로 토양 중 pH는 낮아지고 이중 일부 H^+ 는 토양입자 중의 교환성 양이온과 치환되어진다(윤, 1993).

질산성질소와 pH의 상관성 분석에서 요소시용의 경우는 $r=-0.74^{***1}$, 돈분시용의 경우는 $r=-0.31^*$ 로서 상관성이 서로 다른데 이는 돈분과 화학비료의 질산화 속도가 다르기 때문에 상관계수를 달리하는 것으로 보고하였다(윤, 1994).

Fig. 8은 질산성질소와 pH의 관계를 나타낸 것으로 대부분의 관측점들은 상관성이 없는 것으로 조사되었다.

본 조사 지역의 pH와 질산성질소의 상관성을 조사한 결과 고도 100 m 이하의 해안 지역의 pH와 질산성질소의 상관계수는 S1 : -0.1020, S2 : -0.0173 , W1 : 0.3178과 W2 : 0.0686으로 상관성이 매우 낮아 윤(1994)의 요소시용과 돈분 시용 시의 pH와 질산성질소에 의한 상관관계가 나타나지 않고 있다.

고도 100에서 200 m 사이의 지역의 관정들은 W3 : -0.2460, W4 : -0.1568과 W5 : -0.0469의 상관계수를 보이지만, 윤(1994)의 결과와 유사한 경향은 나타나지 않았다. 고도 200 m이상 지역에서는 W6 : -0.3723, W7 : 0.2520과 W8 : 0.0911의 상관계수를 나타냈다.

고도 200 m이하의 대부분의 관정들과 고도 200 m 이상인 경우 W6가 음의 상관 값을 나타내었다.

본 연구에서 200 m 이하의 대부분의 관측점들과 W6은 음의 상관관계를 나타내고 있어, 인위적인 오염원을 정확하게 구분할 수 없다. 그러나 이러한 음의 상관관계는 화학비료, 축산분뇨 및 생활하수에 의해 오염원에 의한 질산화에 기인한다고 사료된다.

1) * : significant at 5%, ** : significant at 1% and *** : significant at 0.1%

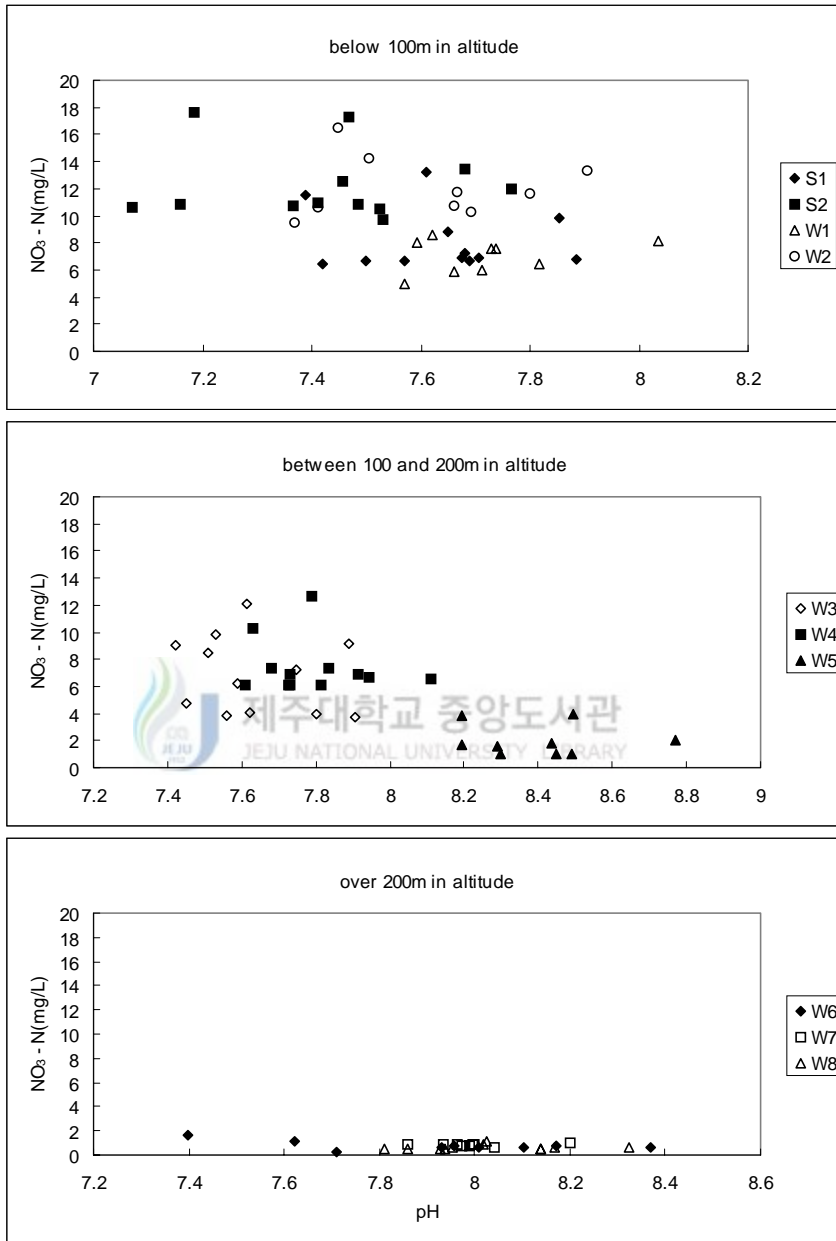


Fig. 8. Relationship between pH and NO₃-N at sampling sites in each altitude.

3) 질산성 질소와 EC의 관계

EC는 지하수 중 용해성 오염물질들의 총량에 대한 지표이다. 일반적으로 EC는 심도에 따라 그 값이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 관정 지하수의 경우 낮은 심도에 비해 높은 EC값을 보이는 것은 인위적인 요인에 의한 용존 물질이 유입된 것이다. 이러한 요인에는 직접적인 생활하수나 다른 오염원에 의한 영향으로 해석될 수 있다.

EC와 질산성질소의 상관관계는 Fig. 9에 나타내었다.

고도별로 보면, 100m 이하 지역의 지하수(용천수)의 EC와 질산성질소의 상관계수는 S1 : 0.9375, S2 : 0.5556, W1 : 0.8456과 W2 : 0.3287를 나타내었다.

100과 200 m 사이의 관측점은 W3 : 0.9527, W4 : 0.9459와 W5 : 0.9015의 상관계수를 나타냈다.

200 m 이상에 있는 관측점은 W6 : 0.8947, W7 : 0.8115와 W8 : -0.1631의 상관계수를 나타냈다.

또한 토지이용 형태별로 보면, S1, S2 및 W1은 주로 경작지와 주거지로 이용되고 있으며, W2는 주로 경작지이고, 상류지역에는 축산시설과 주거지가 분포하고 있다. 대체로 질산성 질소가 높게 나타나는 S2와 W2에서의 상관 계수가 낮게 나타나는 것은 다양한 오염원의 영향에 기인한다고 사료된다.

W3은 시설 작물 지역이고, 상류에는 경작지가 분포하며, 주변에 축산시설물도 함께 분포하고 있다. W4는 경작지와 축산 시설이며, 상류에는 과수원, 삼림 및 경작지가 분포한다. W5는 경작지와 축산 시설이 분포한다.

W6은 넓게 초지가 분포하며, 일부 경작지도 분포하고 있다. W7은 경작지와 초지가 접하는 지점에 존재하며, W8은 대부분 초지를 형성하고 있는 곳에 위치하고 있다.

EC와 질산성질소의 상관관계를 이용하였으나 상관계수는 대부분 높은 상관계수를 나타냈으나 오염원별 특성을 나타내지 못하는 것으로 추정된다.

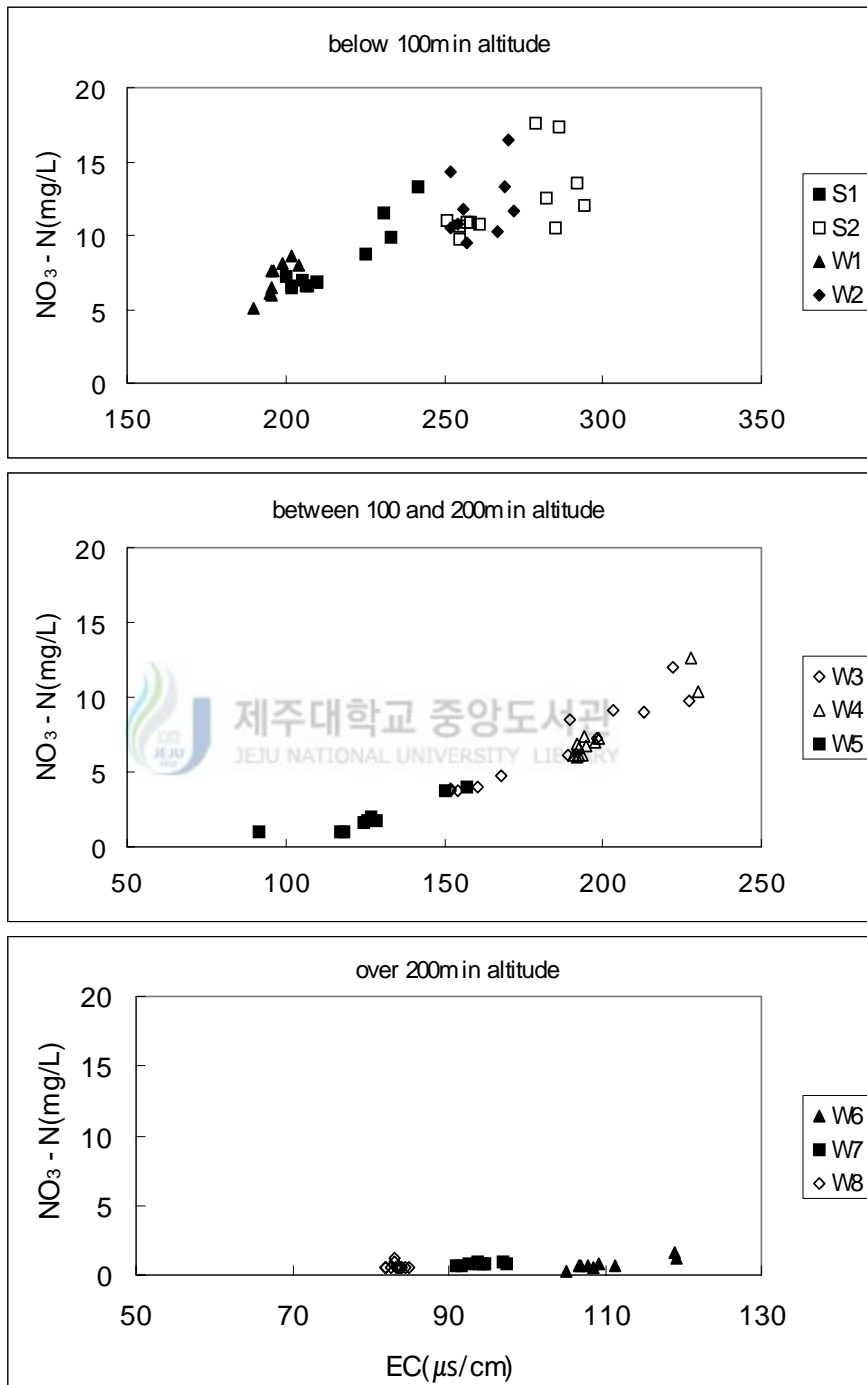


Fig. 9. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and EC at sampling sites in each altitude.

4) 질산성질소와 음이온과의 관계

Cl^- 농도의 증가 원인은 증발잔류물 중의 NaCl 용해, 침전된 주요 미량 침전물에 함유된 염수 등의 용해와 해수 침입이며, 인위적인 지하수 염수화 요인으로는 고속도로 용설제의 살포, 공장폐수, 생활하수 그리고 농업용수, 가스나 유정에 의한 염수 그리고 과잉 양수에 의한 해수 침입 등이 있다.

연구 지역의 Cl^- 농도 범위는 3.3~29.6 mg/L의 범위로 직접적인 해수의 영향은 없는 것으로 나타났으나, 일반적인 지하수의 Cl^- 농도(10 mg/L)를 초과하는 경향이 나타나고 있어서 인위적인 오염이 발생한 것을 추정된다.

Fig. 10에 나타난 질산성질소와 Cl^- 이온의 상관관계를 살펴보면, 고도 100 m 이하에 위치한 용천수(S1과 S2)와 관정(W1과 W2)들은 각각 S1 : 0.8010, S2 : 0.8082, W1 : 0.6534 그리고 W2 : 0.6748의 상관계수를 나타내고 고도 100과 200 m 사이에 위치한 관정의 경우 W3 : 0.9275, W4 : 0.9187, W5 : 0.9014의 상관계수를 보이고 있다. Cl^- 농도와 질산성질소 농도가 낮은 지역인 고도 200m 이상인 경우 각각 W6 : 0.8038, W7 : 0.8580 그리고 W8 : -0.4300의 상관계수를 보였다.

토양으로 유입된 유기성 질소가 무기화 작용을 받아 생성된 질산성질소는 토양 중에서 Cl^- 와 유사한 속도로 빠르게 하향 이동하여 지하수를 오염시킨다(현 등, 1994). 그러나 Cl^- 의 경우 다양한 오염원이 존재하므로 연구지역에 대해 질산성질소와 Cl^- 의 상관관계를 이용하여 오염원을 규명하기란 어려운 실정이다. W8의 경우 질산성질소 농도가 낮고 Cl^- 의 농도 역시 낮아 인위적인 오염이 일어나지 않았다고 추정할 수 있다.

Fig. 11은 질산성질소와 Cl^- 농도비를 나타낸 것이다. Saffigna와 Keeney(1977)에 의하면 농경지의 관개지하수에서 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비는 계절적인 변화가 없고 대부분 0.8~3.2범위(평균 1.4)에 있으며, 하수에 영향을 받는 곳에서는 2.8 정도로서 토지 이용 형태에 따라 다른 값을 나타내는 것으로 보고하였고, Weil 등(1990)과 Pionke와 Urban(1984)은 삼림지역에서는 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비가 약 5정도라고 보고하였다. 현(1996)은 하수 또는 염소 이온 함량이 많은 유기질 비료에 의한 영향을 받는 곳에는 2.6~4.0의 범위를 나타내고 일반농경지의 경우 1.1~2.2의 범위를 나타내며 질산성질소가 낮은 지역의 경우 36.5로 높은 값을 나타낸다고 보고하였다.

이 연구에서도 W5, W6, W7 그리고 W8을 제외하고 대체로 1.31~3.48(평균 1.80~2.56)의 범위를 보이는데, 이는 Saffigna와 Keeney(1977)에 의한 농경지의 관개지

하수에서 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비인 0.87~3.2범위(평균 1.4)와 현(1996)의 결과와 유사하다.

고도가 100m이하인 S1, S2, W1과 W2의 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비 평균이 각각 2.1, 1.85, 2.46, 1.80을 나타내며 현(1996)의 분류에 의하면 S1, S2 그리고 W2는 주로 농경지에서 나타나는 경향을 보이고 W1은 주거지에서 나타나는 경향을 보인다.

W3과 W4의 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비 평균이 각각 2.57과 2.32로 토지 이용 형태와 관련하여 염소 이온이 다량 함유된 비료가 살포되었거나 축산폐수의 영향을 받는 것으로 추정된다.

W5, W6, W7 그리고 W8의 경우 질산성질소의 농도가 낮기 때문에 높은 수치가 나타나며 주로 삼림 지역의 경향을 나타내고 있다. W6과 W8은 주로 초지로 형성된 지대에 존재하기 때문에 현(1996), Weil 등(1990)과 Pionke와 Urban(1984)의 결과와 유사하다. 그러나 W8의 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비가 최저 2.39를 나타낸 것은 Cl^- 농도가 감소하였기 때문으로 추정된다. W5의 경우 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비가 3.19~7.92의 범위를 나타내고 있어 삼림지대의 경향을 나타내나 강우 시 $\text{Cl}^-/\text{NO}_3\text{-N}$ 농도비가 3.19로 낮아짐으로 염소가 다량 함유된 유기질 비료의 영향 또는 축산분뇨의 영향을 받는 것으로 사료된다.

Fig. 12는 질산성질소와 SO_4^{2-} 의 상관관계를 나타내고 있다. 고도가 100m 이하인 해안 근접지역의 경우 S1 : 0.9288, S2 : 0.8242, W1 : 0.8718 그리고 W2 : 0.7484의 상관계수를 나타냈다. 고도 100m과 200m 사이의 관정의 경우 W3 : 0.9881, W4 : 0.9661 그리고 W5 : 0.9534의 상관계수를 나타냈고, 고도 200m 이상의 W6 : 0.7024, W7 : 0.7927 과 W8 : 0.0116의 상관계수를 나타냈다.

SO_4^{2-} 의 오염원은 인간의 분뇨와 가축 분뇨 그리고 화학비료 등으로 다양하게 존재한다. 이 지역의 토지 이용을 고려해 볼 때 주변의 경작지 비율이 높은 S1, W3, W4 그리고 W5의 상관관계가 높게 나타나고 주거지로 둘러싸여 있는 S2와 W1의 경우 0.8242와 0.8718의 상관계수로 경작지 비율이 높은 곳에 비해 약간 낮은 상관 관계를 나타냈다. 경작지에 존재하며 상류에 주거지와 축산시설이 존재하는 W2의 경우 상관계수는 0.7484를 나타내며, 초지와 경작지에 존재하며 상류에 방목지가 존재 W6과 W7은 0.7024와 0.7927의 상관 계수를 나타내었다. 초지에 존재하며 관정 위 상류에 방목지가 존재하는 W8의 경우 상관 계수가 낮은 것으로 나타나고 있다.

현(1996)에 의하면 지하수 중의 질산성질소와 HCO_3^- 의 상관관계가 명확하게 나타나

지 않는다고 보고하였다.

Fig. 13은 질산성질소와 HCO_3^- 의 상관관계를 나타냈고, 상관계수는 각각 S1 : -0.2739, S2 : -0.3682, W1 : -0.8767, W2 : -0.7909, W3 : -0.4112, W4 : -0.7400, W5 : -0.1764, W6 : 0.0502, W7 : -0.6709 와 W8 : 0.1075를 나타냈다.

이전 연구에서는 질산성질소와 HCO_3^- 의 상관관계가 나타나지 않는다고 나타냈으나 본 연구에서는 음의 상관관계를 나타냈다.



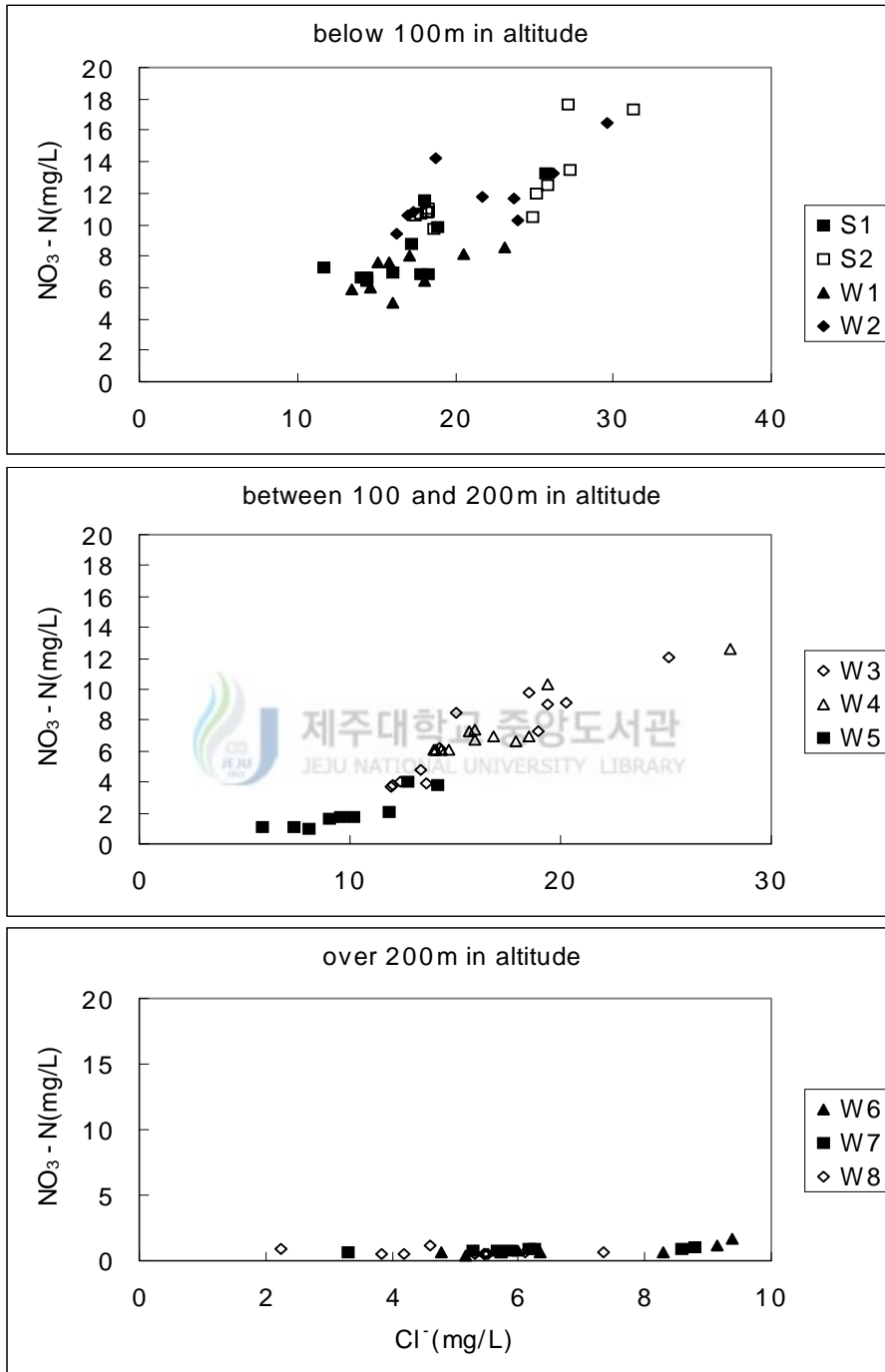


Fig. 10. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Cl^- at sampling sites in each altitude.

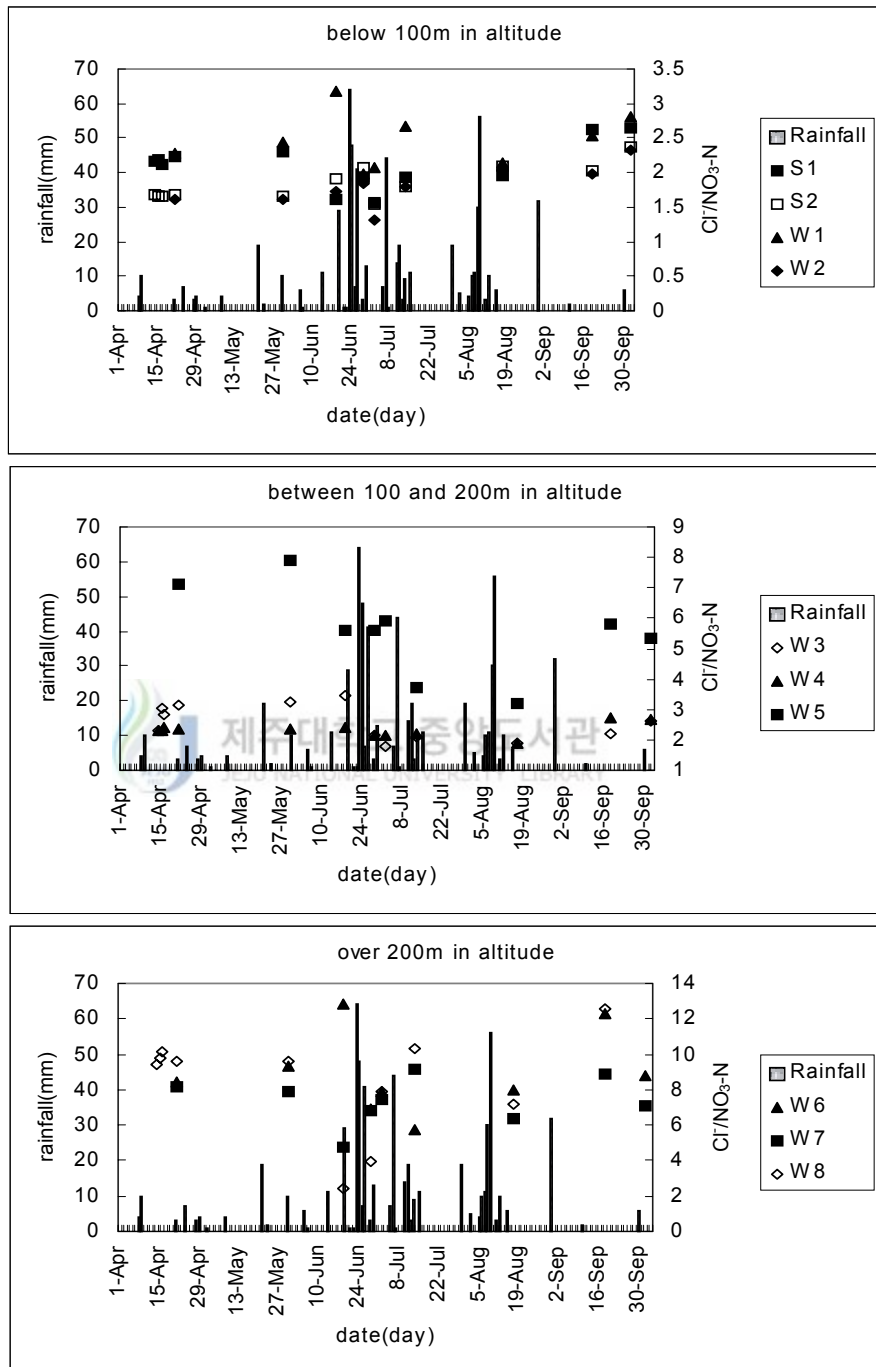


Fig. 11. Variation of Cl⁻/NO₃-N ratio with rainfall at sampling sites in each altitude.

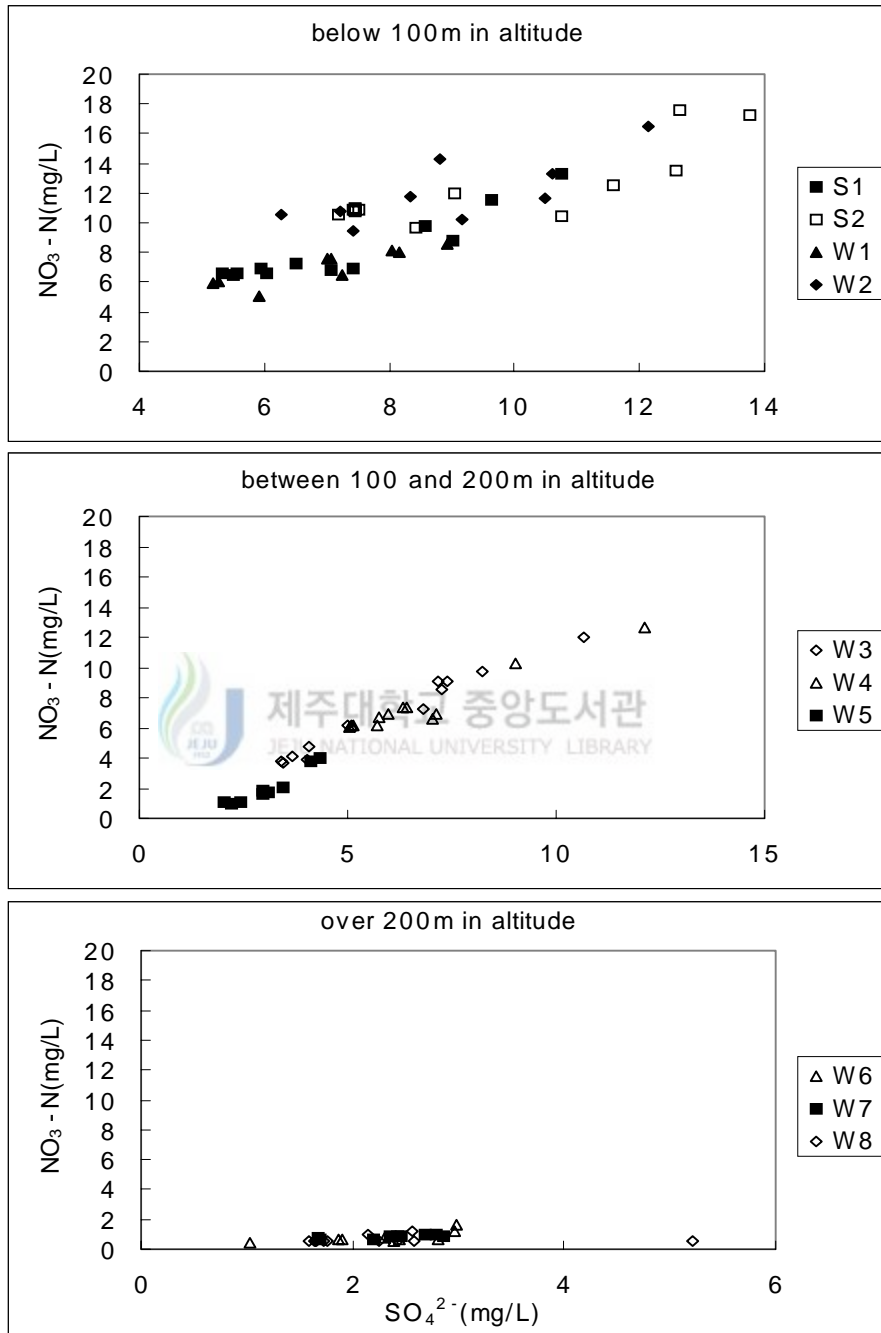


Fig. 12. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and SO_4^{2-} at sampling sites in each altitude.

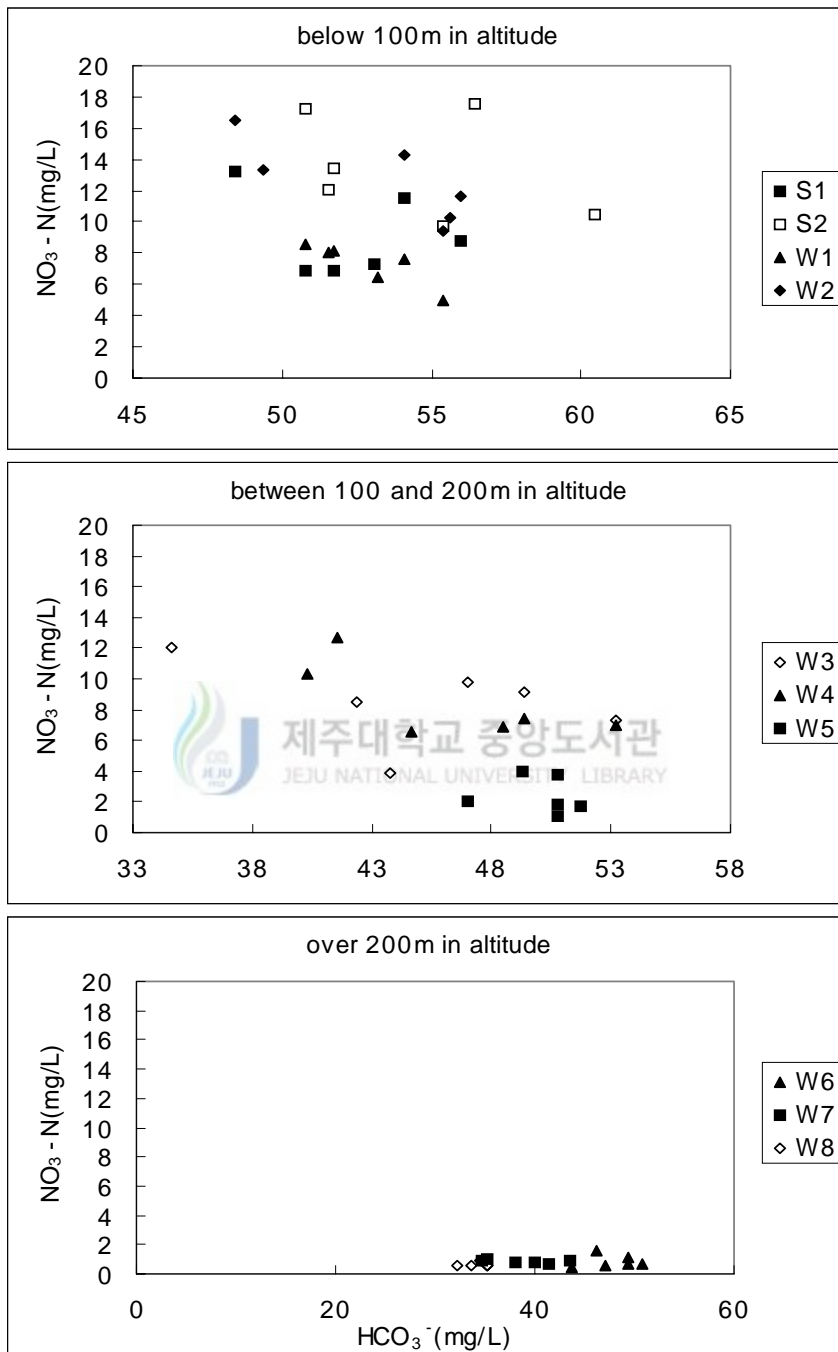


Fig. 13. Relationship between NO₃-N and HCO₃⁻ at sampling sites in each altitude.

5) 질산성질소와 양이온과의 관계

과잉의 이온들은 토양수와 함께 심층부로 이동하게 되고 축적되어 있던 양이온 및 질산성질소는 강수 등에 의하여 지하수로 동반 용탈되기 때문에 질산성질소와 양이온과의 관계에 있어서도 일정한 상관성이 나타내는 것으로 보고하였다(윤, 1993).

Fig. 14는 질산성질소와 K^+ 의 관계를 나타내고 있다. 고도에 따른 관측점들에서의 상관계수는 S1 : -0.02, S2 : -0.0736, W1 : -0.1965, W2 : 0.0800, W3 : 0.1137, W4 : -0.4000, W5 : 0.3336, W6 : -0.2100, W7 : 0.4000 그리고 W8 : 0.8300을 나타냈다.

고(1994)에 의하면 질산성질소와 K^+ 의 관계에 대해 비료와 축산분뇨를 시용한 농경지 지하수에서 질산성질소, Cl^- 및 PO_4-P 간에는 서로 상관관계를 나타냈지만, K^+ 는 상관성을 나타내지 않는 성분으로 알려져 있으며(Pionke와 Urban, 1984), 토양에서 용탈되는 K^+ 의 양이 주로 식물 흡수 여부에 의해 영향을 받기 때문에 상관성을 보이지 않는 것으로 보고하였다. 현(1996)의 경우 농경지역에서 대부분 상관성이 나타나지 않았으며, 인구 밀집지역인 경우와 대조 지역의 경우에서도 상관성이 나타나지 않았다고 보고하였다.

이 연구에서도 복합적인 토지 형태를 지니는 각각의 관측점에서 상관성이 나타나지 않았다.

Fig. 15는 질산성질소와 Na^+ 의 상관관계를 나타냈다. 각각의 관측점들의 상관계수는 S1: 0.26, S2 : 0.0311, W1 : -0.1961, W2 : 0.2100, W3 : 0.0526, W4 : -0.2400, W5 : 0.9254, W6 : 0, W7 : -0.5000 그리고 W8 : 0.8300의 값을 나타내었다. 류(1994)에 의하면 질소 비료를 시비한 경우 용탈수 중에서 질산성질소와 Na^+ 의 상관관계가 유의하게 나타났으며, 상관계수는 $r=0.52^{***}$ 이었고 축산분뇨의 경우는 유의 상관성이 인정되지 않았다.

관측점들에서 질산성 질소와 Na^+ 의 상관관계에서 화학비료와 축산분뇨에 대한 상관성을 나타내지 않고 있다. 이러한 경향은 토지 이용 형태가 복잡하기 때문이라 사료된다.

Fig. 16은 질산성질소와 Ca^{2+} 의 상관관계를 나타내고 있고 각각의 관측점에서 상관계수는 S1 : 0.2600, S2 : 0.0311, W1 : -0.0909, W2 : 0.0200, W3 : 0.3279, W4 : -0.2300, W5 : 0.7813, W6 : 0.0300, W7 : 0.600 그리고 W8 : 0.5400의 값을 보인다.

류(1994)에 의하면 질산성질소와 Ca^{2+} 의 관계를 보면 비료의 경우 $r=0.77^{***}$ 의 상관관

계를 나타내었고, 축산분뇨의 경우 $r = 0.57^*$ 의 상관관계를 나타내었다. W5의 경우 비료에 의한 상관성을 고려할 수 있고, W7과 W8은 유사한 값에 의해 축산분뇨의 영향을 받고 있다고 추정할 수 있다. W7과 W8의 경우 질산성질소가 낮지만 토지 이용의 영향으로 간접적인 영향을 받고 있다고 추정할 수 있다.

Fig. 17은 질산성질소와 Mg^{2+} 의 관계를 나타내며, 각각의 상관계수는 S1 : 0.3400, S2 : 0.2978, W1 : -0.1718, W2 : 0.1100, W3 : 0.3169, W4 : 0.0200, W5 : 0.9934, W6 : 0.3200, W7 : 0.3000 그리고 W8 : 0.8400를 나타내었다.

류(1994)에 의하면 화학비료에 의한 경우 질산성질소와 Mg^{2+} 의 상관계수는 $r = 0.56^{***}$ 을 나타내고 축산분뇨의 경우 $r = 0.81^*$ 을 나타내었다. 이 연구에서는 질산성질소와 Mg^{2+} 의 상관관계가 대부분 나타나지 않고, W5의 경우 축산분뇨의 영향을 받는 것으로 추정되며, W8의 상관계수는 류(1994)의 축산분뇨 결과와 유사한 값을 보이나, 질산성질소 농도가 매우 낮기 때문에 이 관측점에서 상관관계를 이용하여 오염원을 추정하는 것은 적합하지 않은 것으로 추정된다.



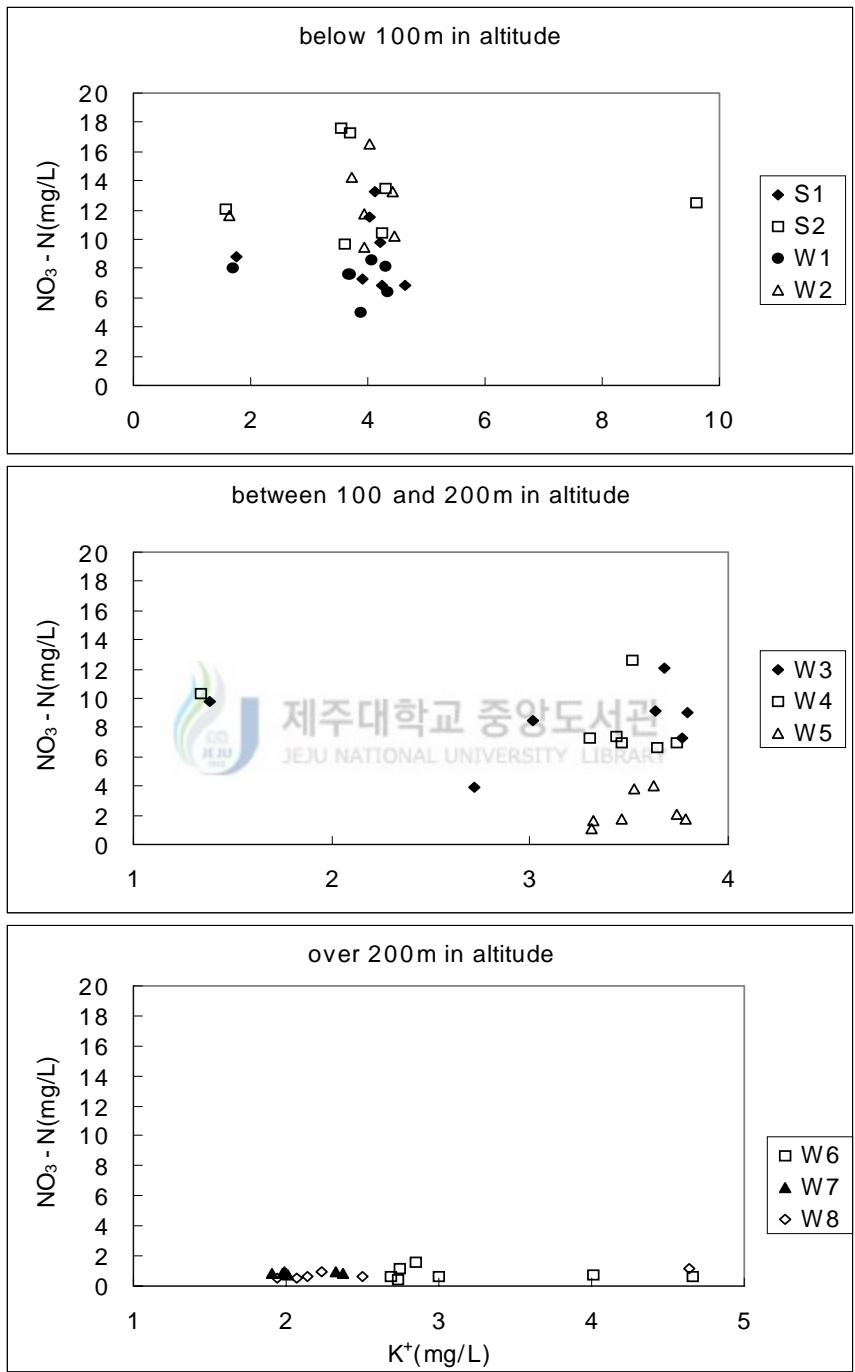


Fig. 14. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and K^+ at sampling sites in each altitude.

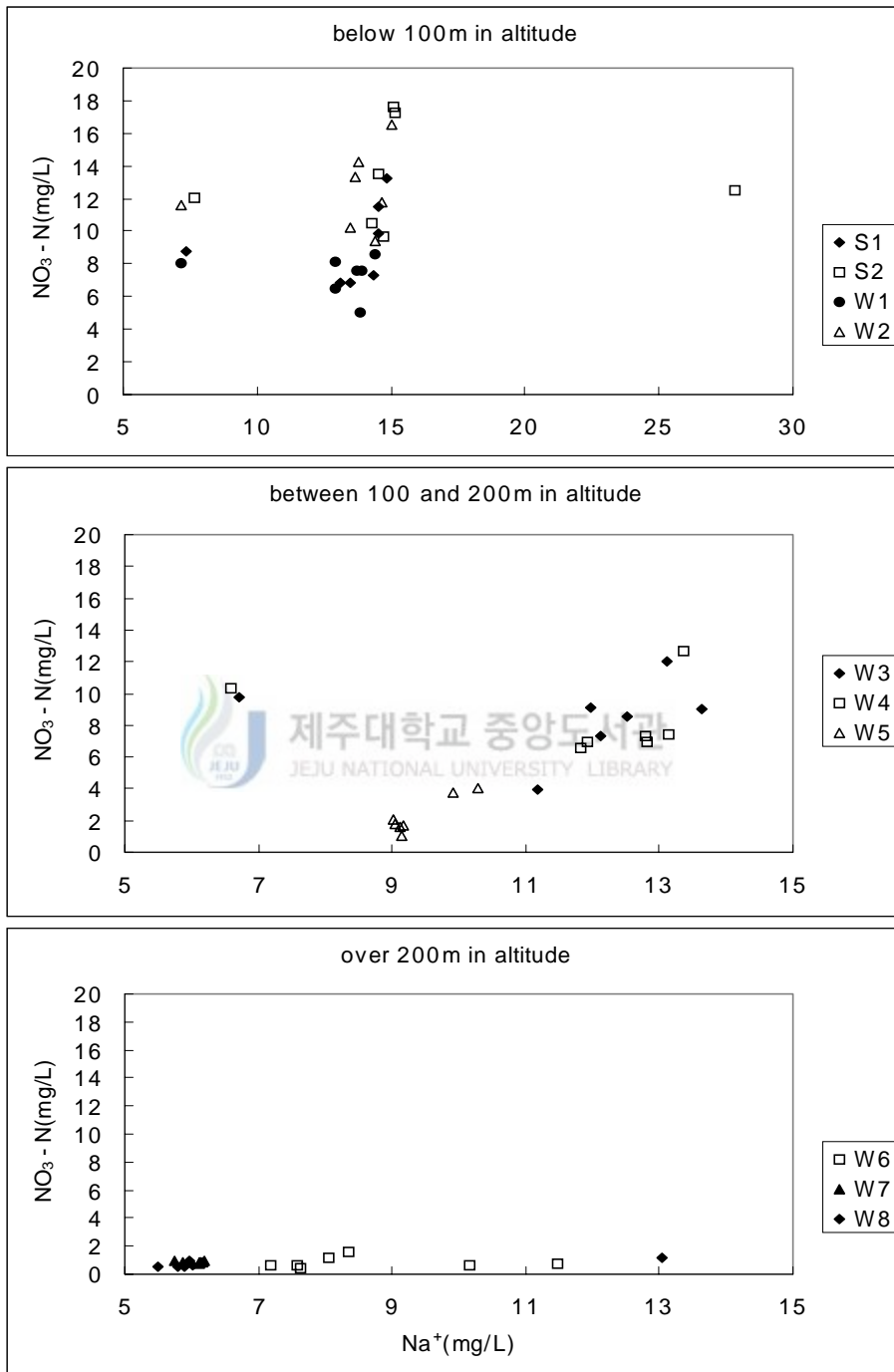


Fig. 15. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Na^+ at sampling sites in each altitude.

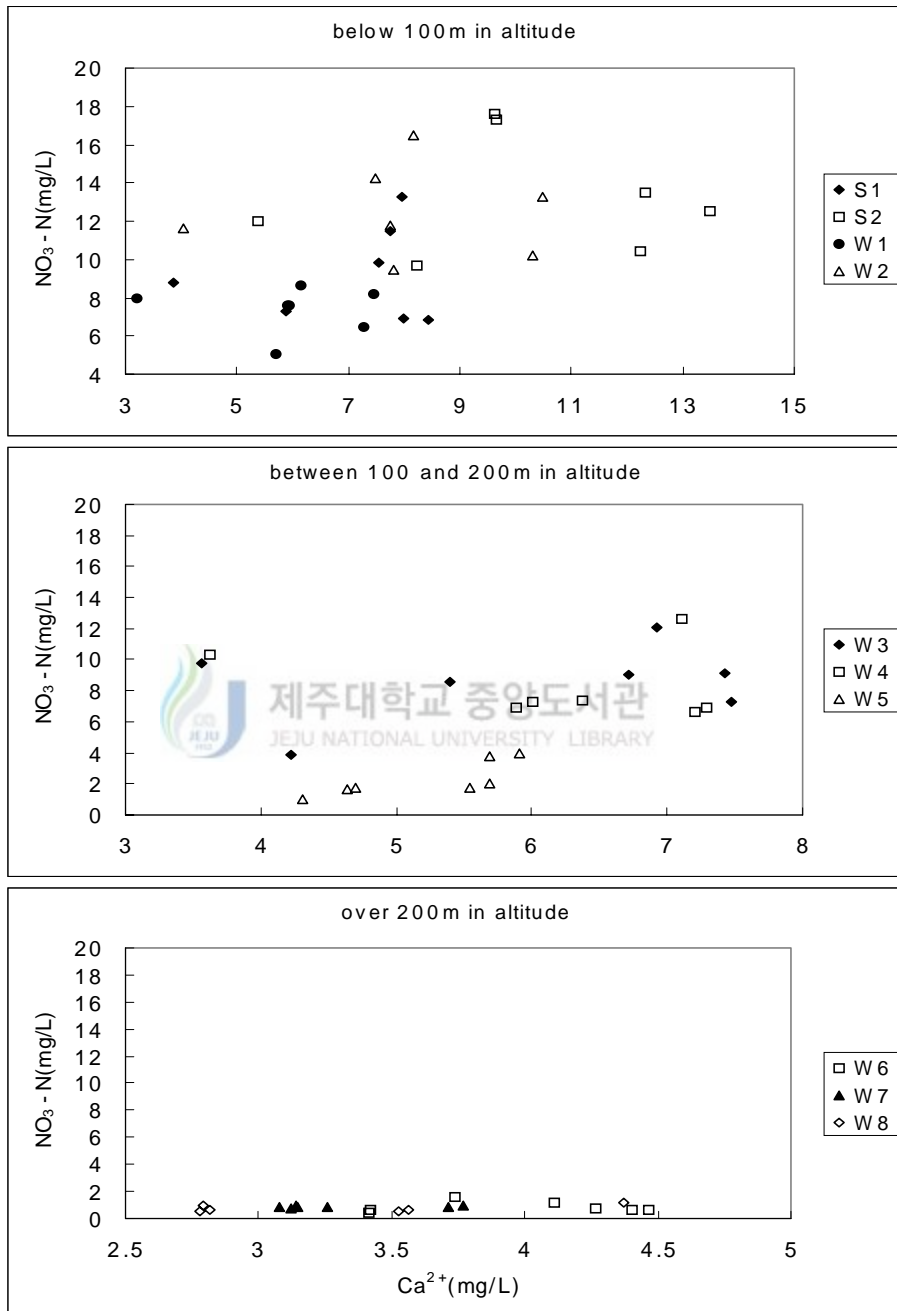


Fig. 16. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Ca^{2+} at sampling sites in each altitude.

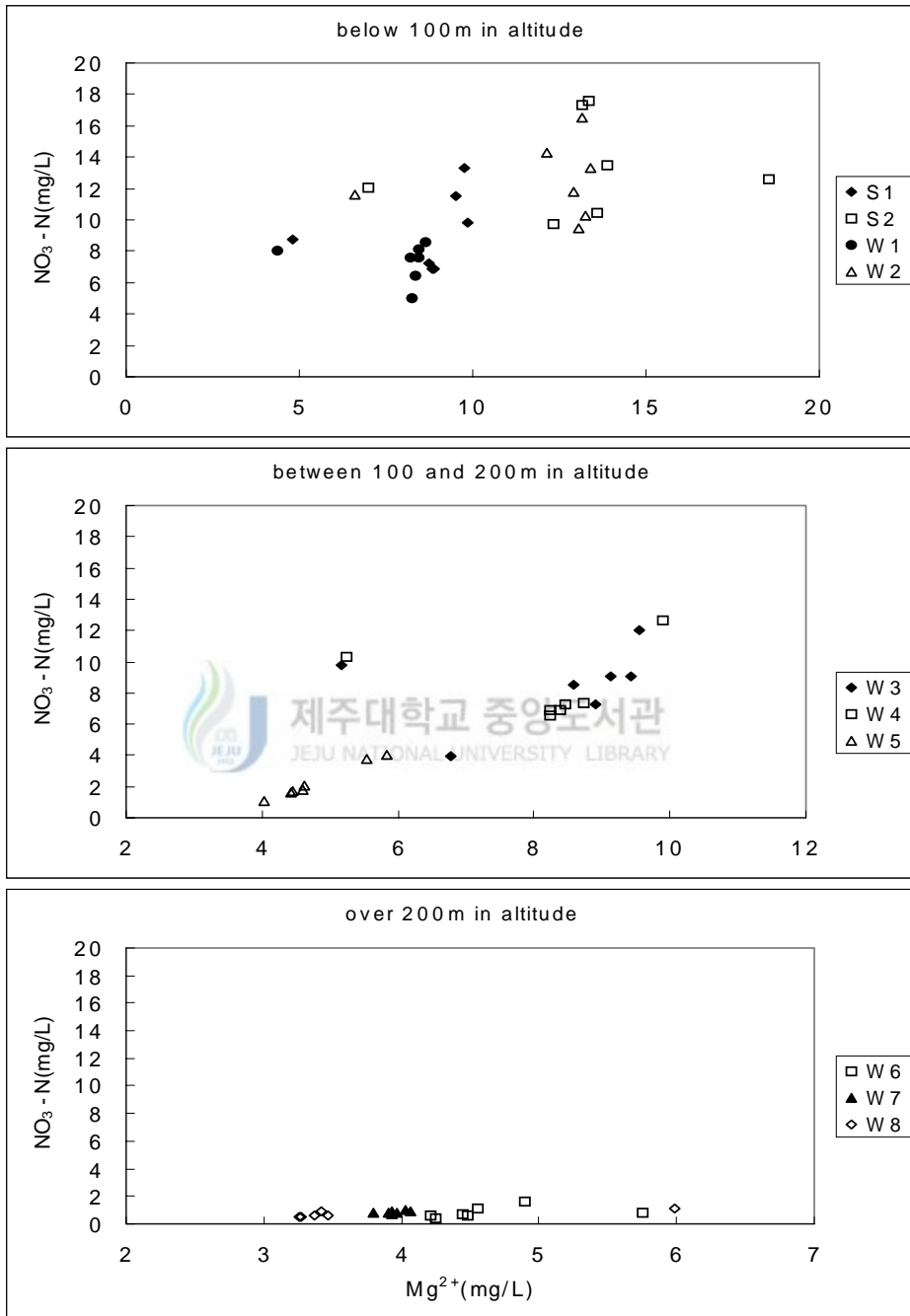


Fig. 17. Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and Mg^{2+} at sampling sites in each altitude.

4. 질소동위원소를 이용한 질산성질소 오염원 추정

Fig. 18은 질산성질소의 변화와 $\delta^{15}\text{N}$ 치의 변화를 나타내고 있다. 가축분뇨의 경우에 있어서 질산성 질소 농도가 증가하면 $\delta^{15}\text{N}$ 치가 증가하고 화학비료의 경우 질산성 질소 농도가 증가하면 $\delta^{15}\text{N}$ 치가 낮아지는 경향이 있다.

S1과 S2는 각각 $\delta^{15}\text{N}$ 치가 6.81~9.70‰과 6.73~8.85‰의 범위로 Komor와 Anderson(1993)과 田瀬(1996)의 보고에 나타난 것과 유사하게 생활하수의 영향을 받아 질산성질소의 오염이 발생하였고, 강우의 영향으로 일시적으로 주변 경작지에 사용된 화학비료의 영향을 받는 것으로 사료된다.

W1과 W2의 $\delta^{15}\text{N}$ 치는 각각 7.75~9.08‰와 6.66~10.14‰의 범위로 W1은 주로 생활하수의 영향을 받으며, W2는 축산분뇨 또는 생활하수의 영향을 주로 받는 것으로 사료되며, W1의 $\delta^{15}\text{N}$ 치는 4.26‰으로 강우의 영향을 받아 주변 경작지에 사용된 화학비료의 영향이 나타난 것으로 추정된다.

W3과 W4의 $\delta^{15}\text{N}$ 치가 각각 3.11~6.74‰와 1.81~5.54‰의 범위를 나타내어 주로 주변 경작지에 사용된 화학비료의 영향을 받는 것으로 사료되며, 또한 W4의 경우 강우의 영향으로 일시적으로 $\delta^{15}\text{N}$ 치가 7.45‰을 나타내어 주변의 축산시설의 영향을 받는 것으로 사료된다.

W5의 $\delta^{15}\text{N}$ 치는 7.68~9.37‰로 주로 축산분뇨의 영향을 받으며, 강우에 의한 영향으로 일시적으로 $\delta^{15}\text{N}$ 치가 5.59‰를 나타내어 축산분뇨와 화학비료의 영향을 동시에 나타내는 것으로 추정된다.

W6, W7 및 W8의 $\delta^{15}\text{N}$ 치는 각각 0.03~0.69, 2.86~3.96‰과 0.02~0.35‰를 나타내지만 질산성질소 농도가 1.63mg/L를 초과하지 않고 있어 인위적인 오염이 발생하지 않은 것으로 사료된다.

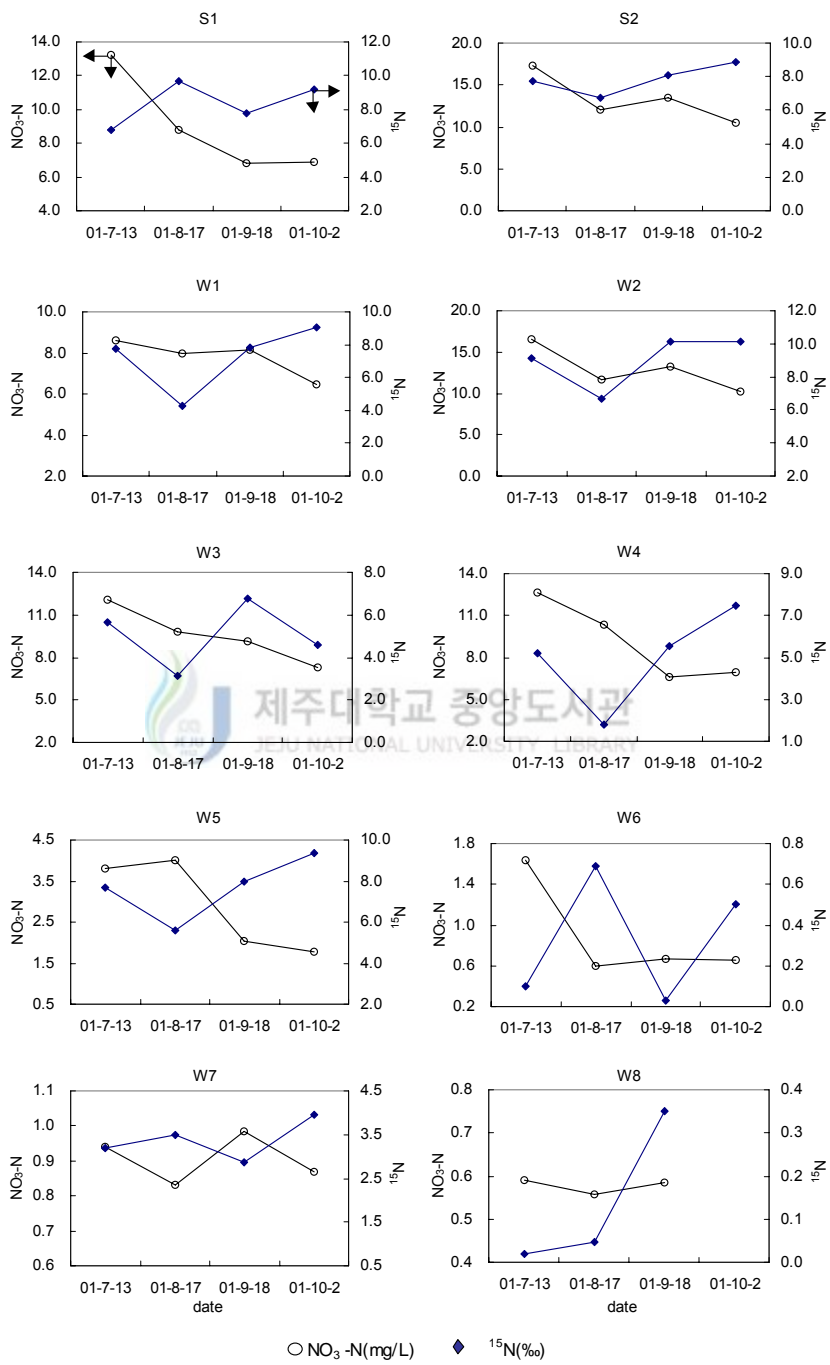


Fig. 18. Variation of $\delta^{15}\text{N}$ (‰) vs. variation of $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L) at sampling sites in each altitude.

5. 질소동위원소를 이용한 질산성질소의 오염원별 기여율

中西 등 (1995)에 의하면 질산성질소의 오염원별 기여율을 추정하는 것으로 보고되어 있는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$W = X + Y + Z \quad (2)$$

$$aW = bX + cY + dZ \quad (3)$$

W : 지하수의 질산성질소 농도(mg/L)

X : 화학비료 유래의 질산성질소 농도(mg/L)

Y : 축산분뇨 및 생활하수유래의 질산성질소 농도(mg/L)

Z : 자연토양질소유래의 질산성질소 농도(mg/L)

a : 지하수의 질산성질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

b : 화학비료유래의 질산성질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

c : 축산분뇨 및 생활하수유래의 질산성질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

d : 자연토양유래의 질산성질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치(‰)

Y와 c는 엄밀하게는 축산분뇨에 의해 유래하는 질산성질소와 생활하수에 의해 유래하는 질산성질소로 나누어서 취급해야 되나 현실적으로 추정하는데 무리가 있어 오염물질을 같은 수치로 취급하였다.

비료에 의한 $\delta^{15}\text{N}$ 치는 일본 Miyakojima에서의 시용되는 비료(山本 등, 1994)의 경우 $-3.9 \sim -1.4\%$ 였으며 평균값이 약 -2% 의 값을 화학비료의 $\delta^{15}\text{N}$ 치로 추정하였고 시비 직후 전량 중 15%정도가 암모니아 휘산에 의해 약 2%가 높아지는 것으로 예상(朴, 1994)하여 화학비료유래의 질산성질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 치 b는 0으로 가정하였다.

축산분뇨와 생활하수에 의해 유래되는 $\delta^{15}\text{N}$ 치는 Komor와 Anderson(1993)과 田瀬(1996)의 보고를 참고하여 일반적으로 생활하수에서 유래되는 $\delta^{15}\text{N}$ 치는 $+6 \sim +10\%$, 축산분뇨에 의해 유래하는 $\delta^{15}\text{N}$ 치의 범위는 $+10 \sim +22\%$ 로 이들 범위가 $+6 \sim +22\%$ 로서 그 중간 값인 14%를 선택하여 c의 값으로 가정하였다.

자연토양 유래의 지하수중 질산성질소 농도는 Remy(1985), Willems(1987) 등에 의하면 0.45~0.90 mg/L의 범위로 보고되어 Z는 0.45 mg/L를 이용하였고, Remy(1985)와 Will(1987)등에 보고된 범위의 농도 변화를 보이는 W8의 최소 $\delta^{15}N$ 치 0.02‰를 d로 이용하였다.

이러한 방법에 따른 각 오염원별 기여율은 Table 4에 나타내었다.

S1의 경우 축산분뇨 또는 생활하수의 영향이 48.6~69.3%을 나타내고 화학비료의 영향이 25.6~48.0%의 기여율을 보이고 있다. 토지이용 형태와 관련하여 주로 생활하수의 영향을 받으며, 일시적으로 강우의 영향으로 화학비료의 영향을 받는 것으로 추정된다. S2는 축산분뇨 또는 생활하수의 영향이 48.1~63.2%를 나타내며 화학비료의 영향은 32.5~48.2%를 나타내고 있어 토지 이용 형태와 관련하여 볼 때 주로 생활하수의 영향을 주로 받으며, 강우의 영향으로 화학비료의 영향을 받는 것으로 사료된다.

W1에 대한 화학비료의 기여율은 28.1~39.4%을 나타내고 강우에 의해 일시적으로 64.0%을 나타내며, 축산분뇨 또는 생활하수의 영향은 30.4~64.9%으로 토지 이용 형태를 고려하면 주로 생활 하수의 영향을 받으며, 강우의 영향으로 주변 경작지에 시비된 화학비료의 영향이 나타나는 것으로 사료된다. W2에 대한 화학비료의 기여율은 23.2~32.3%이며, 강우의 영향으로 일시적으로 화학비료 영향이 48.6%를 나타내고 있다. 축산분뇨 또는 생활하수의 영향은 47.6~72.4%를 나타내고 있다. 토지이용과 관련하여 주로 상류의 축산시설 또는 주거지의 영향을 크게 받으며, 강우의 영향을 받아 일시적으로 주변 경작지의 영향이 나타나는 것으로 추정된다.

W3은 주로 화학비료 영향이 46.9~73.2%를 나타내고, 강우의 영향으로 일시적으로 축산분뇨의 영향을 40.4~48.2% 나타내고 있다. W3에 대해 토지 이용형태를 고려할 때 주로 화학비료의 영향을 받고 있으며 축산분뇨의 영향이 강우의 영향으로 크게 나타난다. W4에 대해서 화학비료의 기여율은 40.3~82.7%을 나타내며, 축산분뇨 또는 생활하수의 영향은 12.9~39.6%의 범위이며, 강우의 영향으로 53.2%의 영향이 나타나고, 토지이용과 관련하여 주로 화학비료에 의한 영향을 받으며, 축산분뇨의 영향은 강우의 영향으로 크게 받는 것으로 추정된다.

W5는 강우의 영향으로 일시적으로 화학비료의 영향이 48.9%을 나타내고, 축산 분뇨 또는 생활하수의 영향은 39.9~66.9%을 나타내고 있다. W5 주변의 토지 이용을 고려하여 볼 때 생활하수의 영향보다는 상류의 방목지와 축산시설의 영향을 주로 받는 것

으로 사료된다.

W6과 W8은 토양에 의한 기여율이 각각 66.9~75.0%와 76.2~80.6%으로 인위적인 오염원에 의해 오염되지 않은 것으로 사료된다. W6의 경우에 있어서 일시적으로 강우 영향에 의해 주변 경작지에 살포된 화학비료의 영향을 71.7%를 나타냈다. W7은 토양 유래가 45.7~54.1%이고, 질산성질소 농도가 낮음으로 인위적인 오염이 발생하지 않은 것으로 추정된다.



Table 4. Predicted contribution rate of each source to NO₃-N using $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$ and NO₃-N(mg/L) at each sampling site

| Sampling site | Date | NO ₃ -N(mg/L) | $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$ | X(%) | Y(%) | Z(%) |
|---------------|-------|--------------------------|---------------------------------|------|------|------|
| S1 | 7-13 | 13.26 | 6.81 | 48.0 | 48.6 | 3.4 |
| | 8-17 | 8.77 | 9.70 | 25.6 | 69.3 | 5.1 |
| | 9-18 | 6.83 | 7.80 | 37.7 | 55.7 | 6.6 |
| | 10-22 | 6.89 | 9.19 | 27.8 | 65.7 | 6.5 |
| S2 | 7-13 | 17.30 | 7.76 | 42.0 | 55.4 | 2.6 |
| | 8-17 | 12.02 | 6.73 | 48.2 | 48.1 | 3.7 |
| | 9-18 | 13.49 | 8.07 | 39.0 | 57.6 | 3.3 |
| | 10-22 | 10.46 | 8.85 | 32.5 | 63.2 | 4.3 |
| W1 | 7-13 | 8.60 | 7.75 | 39.4 | 55.3 | 5.2 |
| | 8-17 | 7.99 | 4.26 | 64.0 | 30.4 | 5.6 |
| | 9-18 | 8.16 | 7.86 | 38.4 | 56.1 | 5.5 |
| | 10-22 | 6.44 | 9.08 | 28.1 | 64.9 | 7.0 |
| W2 | 7-13 | 16.51 | 9.09 | 32.3 | 64.9 | 2.7 |
| | 8-17 | 11.64 | 6.66 | 48.6 | 47.6 | 3.9 |
| | 9-18 | 13.30 | 10.14 | 24.2 | 72.4 | 3.4 |
| | 10-22 | 10.24 | 10.13 | 23.2 | 72.4 | 4.4 |
| W3 | 7-13 | 12.04 | 5.65 | 55.9 | 40.4 | 3.7 |
| | 8-17 | 9.78 | 3.11 | 73.2 | 22.2 | 4.6 |
| | 9-18 | 9.10 | 6.74 | 46.9 | 48.2 | 4.9 |
| | 10-22 | 7.28 | 4.59 | 61.0 | 32.8 | 6.2 |
| W4 | 7-13 | 12.64 | 5.18 | 59.5 | 37.0 | 3.6 |
| | 8-17 | 10.32 | 1.81 | 82.7 | 12.9 | 4.4 |
| | 9-18 | 6.59 | 5.54 | 53.6 | 39.6 | 6.8 |
| | 10-22 | 6.94 | 7.45 | 40.3 | 53.2 | 6.5 |
| W5 | 7-13 | 3.80 | 7.68 | 33.3 | 54.8 | 11.8 |
| | 8-17 | 4.00 | 5.59 | 48.9 | 39.9 | 11.3 |
| | 9-18 | 2.04 | 7.97 | 21.0 | 56.9 | 22.0 |
| | 10-22 | 1.79 | 9.37 | 7.9 | 66.9 | 25.2 |
| W6 | 7-13 | 1.63 | 0.10 | 71.7 | 0.7 | 27.6 |
| | 8-17 | 0.60 | 0.69 | 20.2 | 4.8 | 75.0 |
| | 9-18 | 0.67 | 0.03 | 33.0 | 0.1 | 66.9 |
| | 10-22 | 0.65 | 0.50 | 27.3 | 3.5 | 69.2 |
| W7 | 7-13 | 0.94 | 3.20 | 29.4 | 22.8 | 47.8 |
| | 8-17 | 0.83 | 3.50 | 21.0 | 24.9 | 54.1 |
| | 9-18 | 0.99 | 2.86 | 34.0 | 20.3 | 45.7 |
| | 10-22 | 0.87 | 3.96 | 19.9 | 28.2 | 51.8 |
| W8 | 7-13 | 0.59 | 0.02 | 23.8 | 0.0 | 76.2 |
| | 8-17 | 0.56 | 0.05 | 19.1 | 0.2 | 80.6 |
| | 9-18 | 0.59 | 0.35 | 20.7 | 2.4 | 76.9 |

X : Contribution rate(%) of Fertilizer, Y : Livestock or sewage and Z : Soil organic.

W: deep well, S : spring water

유 등(1999)은 지하수에 대한 화학비료와 축산분뇨의 기여율을 두 개의 오염원(화학비료와 축산분뇨 또는 생활하수)을 나타내는 축 사이의 선형 내사법으로부터 계산하였다. 다음은 계산을 위해 사용된 수식이다.

$$NDFF(\%) = \frac{(\delta^{15}N_{M.S} - \delta^{15}N_G)}{(\delta^{15}N_{M.S} - \delta^{15}N_F)} \times 100 \quad (4)$$

$$NDFM \cdot S(\%) = 100 - NDFF(\%) \quad (5)$$

여기서 NDFF(Nitrate derived from Fertilizer)와 NDFM · S(Nitrate derived from livestock manure or sewage)는 각각 화학비료와 가축 분뇨 또는 생활하수로부터의 질산성 질소이다. $\delta^{15}N_G$ 은 지하수내 질산성질소의 $\delta^{15}N$ 의 값이고 $\delta^{15}N_F$ 와 $\delta^{15}N_{M.S}$ 은 각각 화학비료와 가축분뇨 또는 생활하수에 기인한 질산성질소의 $\delta^{15}N$ 값이다.

W6, W7과 W8은 유사한 질산성질소 농도와 $\delta^{15}N$ 값으로 질산성질소에 대해 인위적인 오염이 일어나지 않았다고 사료되어 위 수식을 적용하지 않았다.

연구 지역에서 $\delta^{15}N_F$ 은 W4에서 질산성질소 농도가 10.32 mg/L일 때 $\delta^{15}N$ 값이 1.81%을 나타내고 있으므로 이 값을 이용하였고 $\delta^{15}N_{M.S}$ 는 W2에서 $\delta^{15}N$ 값이 최대인 10.14%을 이용하였다.

Table 5는 화학비료와 가축분뇨 · 생활하수의 기여율을 나타낸 것으로 中西 등(1995)이 제시한 수식에 의한 기여율과 유사한 결과를 나타내고 있다.

S1은 축산분뇨 또는 생활하수의 영향을 60.02~94.72%로 강하게 받고 있는 것을 나타내며, 부분적으로 화학비료의 영향을 보이며, 강우에 의해 최대 약 40%의 영향을 나타낸다. S2의 경우 생활 하수의 영향을 59.06~84.51%으로 강하게 받고 있음을 나타내며, 강우에 의해 최대 40.94%의 화학비료 영향을 받는다. W1은 생활하수의 영향을 71.31~87.27%의 범위에서 나타내며, 강우에 의해 일시적으로 기여율이 낮아져 화학비료의 영향이 70.59% 나타난다. W2는 58.22~100%까지의 범위에서 축산 분뇨 또는 생활하수의 영향이 나타나며, 화학비료의 영향은 강우에 의해 일시적으로 41.78%의 기여율을 보인다.

W3은 화학비료의 영향을 40.82~84.39%의 범위에서 나타내며, 축산분뇨의 영향은 강우의 영향으로 59.18%까지 나타내며 부분적인 영향을 나타내고 있다.

W4는 화학비료의 영향을 주로 55.22~100% 범위에서 나타내며, 강우에 의해 축산분뇨 또는 생활하수의 영향 역시 40.86~67.71% 범위에서 나타내고 있어서 화학비료의 영향과 축산 분뇨 및 생활하수에 대해 모두 관리가 요구된다. W5는 45.38~90.76%의 범위에서 축산분뇨의 영향을 나타내며, 일시적으로 화학비료의 영향이 강우의 영향으로 최고 54.62%를 나타낸다.



Table 5. Contribution of fertilizer and livestock manure or sewage to NO₃-N at each sampling site

| Sampling site | Date | NO ₃ -N(mg/L) | δ15N(‰) | NDFF | NDFM · S |
|---------------|-------|--------------------------|---------|-------|----------|
| S1 | 7-13 | 13.26 | 6.81 | 39.97 | 60.02 |
| | 8-17 | 8.77 | 9.70 | 5.28 | 94.72 |
| | 9-18 | 6.83 | 7.80 | 28.09 | 71.91 |
| | 10-22 | 6.89 | 9.19 | 11.40 | 88.60 |
| S2 | 7-13 | 17.30 | 7.76 | 28.57 | 71.43 |
| | 8-17 | 12.02 | 6.73 | 40.94 | 59.06 |
| | 9-18 | 13.49 | 8.07 | 24.85 | 75.15 |
| | 10-22 | 10.46 | 8.85 | 15.49 | 84.51 |
| W1 | 7-13 | 8.60 | 7.75 | 28.69 | 71.31 |
| | 8-17 | 7.99 | 4.26 | 70.59 | 29.41 |
| | 9-18 | 8.16 | 7.86 | 27.37 | 72.63 |
| | 10-22 | 6.44 | 9.08 | 12.73 | 87.27 |
| W2 | 7-13 | 16.51 | 9.09 | 12.61 | 87.39 |
| | 8-17 | 11.64 | 6.66 | 41.78 | 58.22 |
| | 9-18 | 13.30 | 10.14 | 0 | 100 |
| | 10-22 | 10.24 | 10.13 | 0.12 | 99.88 |
| W3 | 7-13 | 12.04 | 5.65 | 53.90 | 46.10 |
| | 8-17 | 9.78 | 3.11 | 84.39 | 15.61 |
| | 9-18 | 9.10 | 6.74 | 40.82 | 59.18 |
| | 10-22 | 7.28 | 4.59 | 66.63 | 33.37 |
| W4 | 7-13 | 12.64 | 5.18 | 59.54 | 40.46 |
| | 8-17 | 10.32 | 1.81 | 100 | 0 |
| | 9-18 | 6.59 | 5.54 | 55.22 | 44.78 |
| | 10-22 | 6.94 | 7.45 | 32.29 | 67.71 |
| W5 | 7-13 | 3.80 | 7.68 | 29.53 | 70.47 |
| | 8-17 | 4.00 | 5.59 | 54.62 | 45.38 |
| | 9-18 | 2.04 | 7.97 | 26.05 | 73.95 |
| | 10-22 | 1.79 | 9.37 | 9.24 | 90.76 |

W : deep well, S : spring water

NDFF : nitrogen derived from chemical fertilizer

NDFM · S : nitrogen derived from livestock manure or sewage

V. 결론

제주도 옹포천 유역에 대해 고도100 m이하의 용천수(S1, S2)와 지하수 관정(W1, W2), 100과 200 m 사이의 지하수 관정(W3, W4과 W5) 그리고 200 m이상의 지역의 지하수 관정(W6, W7 및 W8)에 대해 각종 이온 함량, pH, EC를 측정하고, 질산성질소에 대해 질소 동위원소 비를 측정하였다. pH, EC 및 이온들과의 상관관계, 질소 동위원소비를 이용하여 각각의 관측점들의 질산성질소의 오염을 확인하고, 오염원을 규명하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 강우에 의해 S1, S2, W2, W3 그리고 W4가 질산성 질소 음용수 기준을 초과하고 W1과 W5는 인위적인 오염이 발생하고있다.
2. 관정의 굴착심도와 질산성 질소의 농도와의 상관계수는 -0.8072 를 보였다.
3. Cl^-/NO_3-N 농도비에 의하면 S1과 W2는 각각 2.10과 1.80으로 농경지의 특성을 보여주며, S2와 W1은 각각 2.46과 2.46으로 주거지의 특성을 보여 준다. 그리고 W3 과 W4는 2.57과 2.32으로 축산분뇨의 영향을 보여준다. W5, W6, W7 그리고 W8은 삼림지역의 특성을 보여준다.
4. 양이온에 의한 오염원 규명에서 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 상관관계에 의해 W5가 화학비료와 축산분뇨의 영향을 동시에 받는다는 것을 알 수 있다.
5. 질소동위원소치에 의해 고도 100 m이하의 S1, S2과 W1는 생활하수의 영향을 받으며, 강우의 영향으로 화학비료의 영향이 크게 나타난다. W2는 생활하수 또는 축산분뇨의 영향을 주로 받으며, 강우의 영향으로 화학비료의 영향이 크게 나타나며 고도 100과 200 m 사이의 W3과 W4는 화학비료의 영향을 주로 받고 W5는

축산분뇨의 영향을 주로 받으며 강우의 영향으로 일시적으로 화학비료의 영향을 크게 받는다. 200 m 이상의 W6, W7 그리고 W8은 인위적인 오염이 일어나지 않았다.

6. 질소동위원소비를 이용한 기여율에 의해서 고도 100 m 이하의 S1, S2와 W1,는 주로 생활하수의 영향을 나타내며, 일시적으로 강우의 영향으로 화학비료의 영향이 나타난다. W2는 주로 생활하수와 축산분뇨의 영향을 받는 것으로 추정된다. 고도 100과 200 m 사이의 지하수 관정 W3과 W4는 주로 화학비료의 영향을 나타내며, 강우의 영향으로 축산분뇨의 영향이 일시 나타난다. W5는 주로 축산분뇨의 영향을 받으며, 강우의 영향으로 화학비료의 영향을 크게 받는다. 200 m 이상의 지역은 깨끗한 지역이나 W6은 강우의 영향으로 화학비료의 영향받는다.

이와 같이 이 구역의 경우 100 m 이하의 지대인 경우 주로 생활하수에 의한 오염원 관리가 요구되고 100과 200 m 사이의 지대는 화학비료에 대한 지도·관리를 통하여 화학비료의 영향을 감소시켜야하고, 또한 축산분뇨의 관리 역시 요구된다. 200 m 이상의 지대는 오염원을 사전에 관리하여 깨끗한 수질을 유지·관리하여야 한다.

그러나, 상기의 연구 결과는 일시적인 기여율의 파악이므로 장기적인 관측과 분석을 통하여 보다 더 정확한 오염원 추정과 기여율의 파악이 요구되어진다.

VI. 참고 문헌

- Appelo, C. A. J. and D. Postma, 1993. Geochemistry Groundwater pollution, A.A. Balkema, Rptterdam. Netherlands, p.536.
- Choi, S. H., 1990. Hydrogeological and Hydrochemical Characteristics of Groundwater in Cheju Island. Thesis for the Degree of Doctor of Science, Kyungpook National University, p. 169.
- 최우정. 1998. 토지이용 방식에 따른 지하수의 이온 조성 및 질산태 질소 오염원 규명. 서울대학교 대학원 석사학위논문. p. 49.
- Freeze, R. A. and J. A. Cherry, 1979. Groundwater. Prentice Hall. Englewood Cliffs, NJ, USA
- 한광현. 2000. Assessment of Groundwater Vulnerability to Nitrate Contamination using soil survey information and nitrogen isotope analysis. 서울대학교 박사학위 논문. p. 255.
- 현해남, 고승학, 오상실. 1994. 제주도 지하수중 오염물질의 농도와 토양중 그의 행동에 관한 연구 - II. 서북부지역 양돈단지 주변 지하수중의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도와 다른 이온과의 관계. Korean J. Environ. Agric. 13(2). pp. 151~159.
- 현익현. 1996. 질산성질소로 오염된 지하수의 오염원에 관한 연구. 제주대학교 석사학위 논문.
- 현승규, 이용두, 김길성. 2001. 질소동위원소를 이용한 옹포천 유역의 질산성질소 오염원 추정. 한국환경과학회 가을 학술발표회지 10(2). pp. 71~73.
- 제주도. 1999, “제주도 환경백서(새천년을 맞는 제주의 환경)”. pp. 126~310.
- 제주도. 1993. 제주도 수자원 종합개발계획 수립 보고서. IV-3~IX33.
- 제주도. 2001. 제2차 제주도 종합발전계획 수립 보고서. pp. 642~648.
- 김중근, 1997. 제주도 지하수의 공개념적 관리방안. 지하수 보전 관계관 연찬회 자료집. p. 57.
- 고기원, 1997. 제주도의 지하수 부존특성과 서귀포층의 수문지질학적 관련성. 부산대

- 학교 대학원, 박사학위 논문. p. 325.
- 고기원, 박원배, 김호원, 채종일, 1992. 제주도의 지하지질구조와 지하수위 변동과의 관계(I) -강우에 의한 지하수위변동 (요약), 지질학회지, (28). p. 540.
- 고승학. 1994. 제주도지하수중 NO₃-N의 농도와 토양중 그의 이동성에 관한 연구. 제주대학교 석사학위논문. p. 34.
- Komor S. C. and H. W. Anderson Jr., 1993. Nitrogen Isotope as Indicators of Nitrate, Long Island, New York. GROUND WATER. 18(6). pp. 404~409
- Kreitler, C. W. 1975. Determining the source of nitrate in groundwater by nitrogen isotope studies. Report of Investigation No 83. Bureau of economic geology, Univ. Texas, Austin, TX.
- Kreitler, C. W. and L.A. Browning. 1983. Origin and history of nitrate in confined groundwater in the western Kalahari. J. Hydro. 62. pp 243~262.
- Levallois, P., M. Thériault, J. Rouffignat, S. Tessier, R. Landry, P. Ayotte, M. Giard, S. Gingras, D. Gauvin and C. Chiasson. 1998. Groundwater contamination by nitrate associated with intensive potato culture in Québec. the Science of the Total Environment 217, pp. 91~101.
- Magee, P. N., Barnes, J.M., 1956. The production of malignant hepatic tumor in the rat by feeding dimethylnitrosamine. Br. J. Cancer 10, pp. 114~122.
- 오상실. 1994. 제주도 지하수의 수질특성에 관한 연구.
- 오윤근, 현익현, 1997. δ¹⁵N을 이용한 제주도 지하수 중의 질산성 질소 오염원 추정 에 관한 연구. 대한지하수환경학회지, 4(1). pp. 1~4.
- 오홍식, 2000. 지하수 원수대금 부과제도 개선방안에 관한 연구. 제주대학교 석사학위 논문, p. 1.
- 朴光來, 山本洋司, 中西康博, 態澤喜久雄. 1994. 土壤よりのアソモニア揮散と δ¹⁵N値 (その1). 土壤要旨集. 40. 306~.
- 朴光來, 態澤喜久雄. 1995. 日本 宮古島の 地下水中の NO₃-N와 δ¹⁵N値. Korean J. Environ. Agric. 14(1), pp. 100~107.
- 박기화, 2001. “제주의 물 세계의 물 (제주도의 지질)”, pp. 13~47.
- Paul F. Hudak. 1999. Chloride and nitrate distributions in the hickory aquifer,

- central Texas, USA. *Environment International*, 25(4), 397~401.
- Paul F. Hudak and Sandy Blanchard. 1997. Land use and groundwater quality in the trinity group outcrop of north-central Texas, USA. *Environment International*, 23(4), pp. 507~517.
- Pierre, G. and C. Hillaire-Marcel. 1997. Determining the source of nitrate pollution in the Niger discontinuous aquifers using the natural $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. *J. Hydrology*, 199, pp. 239~251.
- 송영철, 고용구, 유장걸. 1999. $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용한 제주도 지하수 중의 질산염 오염원 조사. *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, 6(3), 108~110
- Spalding, R. F. and M. E. Exner, 1993. Occurrence of nitrate in groundwater: A review. *J. Environ. Quality* 22: 392~402.
- Vowinkel, E. F. and R. Tapper, 1995. Indicators of the Source and distribution of nitrate in water from shallow domestic wells in agricultural areas of the New Jersey coastal plain. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 93-4178. Denver, CO: Earth Science Information Center.
- Yun, Sun-Gang and Sun-Ho Yoo, 1993. Behaviour of $\text{NO}_3\text{-N}$ in Soil and Groundwater Quality. *Korean J. Environ. Agric.*, 12(3). 282-283.
- 尹淳康. 1994. 尿素와 家畜糞에서 由來한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 및 同伴 양이온의 土壤 中 行動, 서울대학 박사학위 논문.
- 中西康博, 山本洋司, 朴光來, 加藤 茂, 態澤喜久雄. 1995. $\delta^{15}\text{N}$ 値利用による 地下水窒酸起源推定法の 考察と檢定. *日本土壤肥料科學雜誌*. 66(5). 544-551.
- 山本洋司, 朴光來, 中西康博, 加藤 茂, 態澤喜久雄. 1994. 宮古島の地下水の窒酸態窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値. *日本土壤肥料科學雜誌*. 66(1). 18-26
- 田瀬 則雄. 1996. 地下水中の窒酸性窒素濃度と窒素安定同位體存在比-汚染源の同定は可能か-, *水*. 38(8). 70-78.
- 농어촌진흥공사, 1973. 제주도와 OAHU도의 지하수. pp.43~162.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 바쁘신 와중에도 미흡한 저를 위하여 아낌없이 도와주신 이용두 교수님께 진심으로 감사드립니다. 논문이 완성될 수 있도록 심사하여 주시고, 지도와 편달을 주셨던 오윤근 교수님, 감상규 교수님께도 감사드리며, 학위과정동안 많은 가르침을 주신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 마음깊이 감사드립니다.

바쁜 일상에서도 미흡한 후배를 위해 조언을 아끼지 않으신 김길성, 류성필, 현성수, 고병철 선배님과 여러 선배님들을 비롯하여 후배님들에게 감사드리며, 힘든 상황에서도 불구하고 도와준 상하수도공학실험실의 후배님들에게도 고마움을 표합니다.

마지막까지 부족한 부분을 채워 주시고 도와주셨던 박원배박사님께도 깊이 감사드립니다.

힘든 역경에서도 4남매를 기르시며 자식들의 삶을 위해 헌신하신 아버지, 어머니에게 마음 깊이 감사드립니다.

항상 새로운 시작을 하는 마음으로 이해를 보내며, 내가 알고 있는 모든 사람들이 행복하기를 바라면서...