석사학위논문

질산성질소로 오염된 지하수의 오염원에 관한 연구

제주대학교 대학원

해양환경공학과

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

현 익 현

1996년 12월

질산성질소로 오염된 지하수의 오염원에 관한 연구

지도교수 오 윤 근

현 익 현

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

1996년 12월

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

현익현의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 감 상 규 (인)
위 원 이 용 두 (인)
위 원 오 윤 근 (인)

제주대학교 대학원

1996년 12월

A Study on contamination sources of Groundwater contaminated with Nitrate-Nitrogen

Ik-Hyeon Hyun
(Supervised by professor Youn-Keun Oh)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF MARINE ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1996. 12.

목 차

Summary
Ⅰ. 서 론 ····· 3
Ⅱ. 이 론 적 고 찰 ····· 5
1. 지하수의 일반적 특성 ····· 5
1) 제주도지하수의 분포형태 및 특성 ····· 5
2) 지하수중의 질산성질소 ····· 7
2. 질소의 안정동위원소자연존재비 ····· 10
3. 질산성질소의 오염원별 기여율의 추정 ····· 12
Ⅲ. 조사 및 분석방법 ····· 13
1. 조사 방법 ····· 13
2. 분석 방법 ····· 16
Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 18
1. 질산성질소와 pH 및 이온과의 관계 ····· 18
1) 질산성질소의 월변화 ····· 18
2) 질산성질소와 pH와의 관계 ····· 21
3) 질산성질소와 음이온과의 관계 ····· 23
4) 질산성질소와 양이온과의 관계 ····· 28
2. 질소안정동위원소 자연존재비($\delta^{15}N$) ····· 33
3. $\delta^{15}N$ 및 NO_3-N을 이용한 질산성질소의 오염원별 기여율 ····· 36
Ⅴ. 결 론 ····· 39
Ⅵ. 참고문헌 ····· 41
감사의 글

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Figures

Fig. 1. Sampling sites and their regional characteristics. ---- 15
Fig. 2. Monthly variation of NO_3-N(㎎/L) and rainfall(mm). ---- 20
Fig. 3. Relationship between pH and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 22
Fig. 4. Relationship between Cl^- and NO_3-N concentration at each sampling site. ---- 24
Fig. 5. Ratio of Cl^-(㎎/L) to NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 25
Fig. 6. Relationship between HCO_3^-(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 26
Fig. 7. Relationship between SO_4^{2-}(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 27
Fig. 8. Relationship between K^+(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 29
Fig. 9. Relationship between Na^+(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 30
Fig. 10. Relationship between Mg^{2+}(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 31
Fig. 11. Relationship between Ca^{2+}(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. ---- 32
Fig. 12. Relationship between NO_3-N(㎎/L) and $\delta^{15}N$(‰) at each sampling site. ---- 35

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Tables

Table 1. The present data of well at each sampling site. 14

Table 2. Ion contents at each sampling site from February 1995 to July 1996. 19

Table 3. NO_3-N(㎎/L) and $\delta^{15}N$(‰) at each sampling site. 34

Table 4. Predicted contribution of each source to NO_3-N concentration using $\delta^{15}N$(‰) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site. 38

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Summary

This study was carried out to find out the source of nitrate-nitrogen(NO_3-N) contamination in the groundwater in Cheju Island. Based on the data reported to have exceeded more than once the criterion level(10mg/L) of NO_3-N in drinking water from 1993 to 1996, seven sampling sites including two reference sites were chosen. The former regions are mainly agricultural ones(A-1 to A-6) and residential (R). The latter regions are forest(F-1 and F-2). The main components were measured using Ion Chromatograph and Atomic Absorption Spectrophotometer and the relationship between ions were analysed. In order to analyse $\delta^{15}N$, ratio of stable nitrogen isotope, the samples were concentrated and measured using Mass Analyser for that.

1. NO_3-N concentration and pH showed a reverse relationship in the the agriculture regions.

2. NO_3-N and each of Cl^-, Ca^{2+}, and Mg^{2+} concentration in the agriculture regions showed a significant relationship, while NO_3-N and each of Cl^-, Na^+ concentration in residential region showed significant relationship.

3. Based on the measured value of $\delta^{15}N$ and the level of NO_3-N concentration, its contamination sources were classified into five groups. The first group is that NO_3-N is less than 1 mg/L, and $\delta^{15}N$ is 3‰ or less, which was considered to be derived from natural soil. The second is that NO_3-N exceeds 10mg/L, and $\delta^{15}N$ is 4‰ or so, which was

제주대학교 중앙도서관

considered to be influenced by chemical fertilizers sprayed on soil. The third is that NO_3-N is about 10 mg/L, and $\delta^{15}N$ is 5‰ or so, which was considered to be influenced by chemical fertilizers sprayed and nitrogen existing in natural soil. The fourth is that NO_3-N is close to 10mg/L and $\delta^{15}N$ is 7‰ or so, which was considered to be influenced by domestic sewage. The last is that NO_3-N is about 3mg/L, assumed as natural content in groundwater, and $\delta^{15}N$ is about 9‰, which was considered to be influenced by nature soil and manure derived of cattle, pig, foul etc..

4. The predicted major source and its contribution to NO_3-N concentration at each site, using $\delta^{15}N$ and NO_3-N concentration, were as follows; That at A-1, R and F-1 was 61.1% to manure or domestic sewage and 50% to manure and domestic sewage and 40% to natural soil , respectively, Those at A-2 to A-6 was 59.6%, 71.7%, 53.0%, 71.5% and 60.2% respectively.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅰ. 서 론

물은 인간의 생명을 유지하는데 있어 공기와 더불어 없어서는 안될 생명체의 근원으로서 지구가 형성되어 생명체가 존재할 수 있도록 하는 생명의 원천이다. 인구의 증가, 산업발달 및 생활수준의 향상으로 용수의 수요가 급증하고 있어 이를 대처하기 위한 수단으로 도내에서는 먹는물 및 농·공·생활용수의 대부분을 지하수에 의존하고 있어 지하수의 보전관리는 매우 중요하다.

도내에서는 국가관정과 민간사설관정을 포함하여 총 3,743개 지하수관정에서 1일 평균 1,579천톤을 생산하고 있다(제주도, 1996).

최근들어 원예농가의 증가 및 대형화, 가축사육두수의 증가, 골프장 개발 및 휴양시설의 급격한 증가 등이 지하수오염원으로 작용할 것으로 예상되며 일부지역의 지하수관정에서 질산성질소 오염이 나타나고 있어 이를 방치할 경우 지하수 오염의 심화, 확산될 우려가 있는 것으로 보고되고 있다(농어촌진흥공사, 1989; 한국수자원공사, 1993; 제주도, 1996).

1993년도 한국수자원공사에서 128개소로 구성된 광역 수질측정망 관측정에서 수질 실험결과 19.5%에 해당하는 25개관정에서 질산성질소 농도가 먹는물 수질기준을 초과하는 것으로 보고된 바 있다. 제주도보건환경연구원에서 '94년부터 '96년 2월까지 지하수에 대한 질산성질소 오염여부를 조사하기 위해 도내 관정 212개소중 수질이 좋지 않아 사용이 중지된 관정과 지역적으로 대표성이 있는 관정 98개소를 선정하여 조사한 결과 30개소에서 먹는물 수질기준(10㎎/L)을 1회 이상 초과한 것으로 보고되었다(제주도, 1996).

이와같이 제주지역의 지하수는 여러 가지 오염원에 의해 질산성질소가 점차적으로 증가되고 있는 추세이므로 오염원 규명을 위한 연구가 절실히 요

구되고 있다. 최근들어 선진국에서는 질산성질소에 의한 지하수 오염원의 규명을 위해 안정동위체의 자연존재비를 이용하여 측정함으로써 질소화합물로 인한 지하수 오염원을 추정 가능한 것으로 보고되고 있다(田瀨, 1996; Komor와 Anderson, 1993).

질소성질소에 의한 환경오염을 방지한다는 측면에서는 지하수중의 질산성질소의 농도를 먹는물 수질기준 이하로 억제시키는 것이 바람직하며 이미 질산성질소에 의해 오염된 곳에서는 그 원인을 규명하는 것이 지하수의 환경보전 대책을 수립하는데 대단히 중요하다. 이러한 질산성질소의 오염원으로는 화학비료나 유기질비료 등에 의한 농업계, 축산폐수의 지하침투, 축산폐기물의 토양살포와 용탈 등의 축산계, 생활하수 등의 의한 생활폐수계 등이 있으며, 기타 공장·사업소계, 대기오염계, 자연계(산림벌채)등 다양하다.

따라서 본 연구에서는 제주도의 지하수관정중 질산성질소농도가 먹는물 수질기준(10㎎/L)을 초과한 적이 있거나 오염원이 근접하여 장래의 오염이 우려가 있다고 판단되는 지역을 선정하여 질산성질소를 포함한 각종 이온농도 및 질소 안정동위원소의 자연존재비를 측정분석함으로써 지하수 오염원 및 오염원별 특성을 파악하여 오염원을 규명하고자 한다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

II. 이론적 고찰

1. 지하수의 일반적인 특성

1) 제주도 지하수의 부존형태 및 특성

제주도의 주 구성암인 화산암류는 현무암류, 조면암질 안산암류, 조면암류 등의 다양한 용암류가 분포하고 있으며, 화성기원 퇴적암류로는 서귀포층, 성산층, 신양리층 등으로 구성되어 있다. 이중 현무암질 용암류가 대부분으로 지표면적의 90%이상 분포하고 있는 것으로 알려져 있다(고 등, 1992).

또한 화산도가 지닌 특수한 지질 및 지형조건으로 인하여 특이한 부존양상을 갖고 있다. 수십회에 걸친 화산활동에 의하여 20여종에 달하는 용암류를 유출시켰으며 이들 용암류 사이에는 화산사나 화산회 등의 화산쇄설물이 협재되어 있다. 강수는 주 지하수원으로 지표면이나 하천을 따라 바다로 유출되거나 지표의 절리 및 열극을 따라 지하로 침투하게 된다. 또한 화산섬 특유의 지질조건에 따라 충적층의 발달이 아주 빈약하여 육지부에서와 같은 충적층을 대상으로 한 천층의 지하수부존은 기대하기 어렵다. 본도 지하수부존을 결정해 주는 주요 구성요건은 크게 두 가지로 대별되는데, 투수성요소와 불투수성요소가 그것이다. 전자는 절리와 균열을 들 수 있으며 후자는 치밀질암석과 고기토양 즉, Paleosols이라 할 수 있다. 고기화성쇄설물은 보통 점토분을 함유하고 있어 불투수성으로 간주되어 엄밀히 관찰해 보면 반투수성요인에 속한다(최, 1991).

이와같이 거대한 화산활동에 의하여 형성된 화산섬으로서 특유의 지형 및 지질조건 때문에 지금까지 알려진 지하수의 부존형태는 상위지하수(Perched groundwater)와 기저지하수(basal groundwater) 분류하고 있다(최,

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1991).

상위지하수(Perched groundwater)는 강수가 중력에 의해 투수성의 균열을 통해 지하로 침투하다가 하부에 발달한 불투수성암층인 치밀질 암석이나 점토층에 이르러 더 이상의 수직강하를 하지 못하고, 그 지층위의 부유체지하수(perched aquifer)형태로 부존하는 형으로써 해수의 영향을 받지 않는 지하수를 말하며, 지하수위 및 수질의 변동에도 갈수기와 강우기에 따라 매우 가변적이고 그 수량도 한정적이며 부존지역은 서귀지역, 남원서부지역 및 제주지역의 중산간 일부 지역에 국한되어 있다고 보고 되고 있다(최, 1991; 고 등, 1994). 이 지하수의 주된 분포는 영실, 구구계곡, 돈내코 등에서 볼 수 있으며 산악지역에서 용출되는 대표적인 것으로는 어승생계곡을 들 수 있으며 조면암질 안산암과 현무암의 부정합면을 따라 용출하여 조면암이 끝나는 지역에서 다시 지하로 스며든다.

기저지하수(basal groundwater)는 지표로부터 유입된 지하수가 섬 하부까지 침투하강하여 해수와의 비중차(담수:1.00, 해수:1.025)때문에 담수체를 형성하여 해수상부에 렌즈상의 형태로 떠있는 유형의 지하수를 말하며, 도 전역에 광범위하게 분포하며 지하수위변동도 아주 미약하여 포장량도 풍부하며 해안지역에서 볼 수 있는 Ghyben-Herzberg원리로서 설명될 수 있다. Ghyben-Herzberg원리에 의하면 해수면에 떠 있는 빙하의 현상과 같이, 담수체의 두께는 평균 해수준면 상부두께의 40배 까지 부존되어 있는 것으로 계산된다. 이러한 해안변 지하수의 안정상태를 유지하기 위해서는 지하수면이 해수면 상부에 위치하여야 하고, 해안의 모든 암석은 균질한 투수성물질로 구성되며 지하수가 해안쪽으로 유동하고, 해수와 대수층이 접하고 있어야 한다는 지질조건이 필요하다. 제주도는 수십회에 걸친 화산활동으로 형성된 섬이기 때문에 지역적으로 지질분포에 차이가 있고 대수층이 균질하지 않는 관계로 이상적인 렌즈는 형성되고 있지 않지만 대체적으로 Ghyben-Herzberg지하수 부존원리의 지배를 받고 있는 것으로 간주되고 있다. 해수와 담수와의 접

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

촉면을 명확하게 구분하기 힘들지만 담수체의 수축과 팽창의 영향에 의해 해수와 담수가 혼합된 지역의 지하수라고 보고되고 있으며, 기저지하수에 기원을 둔 용출수의 대부분은 해안 및 해저 용출수로서 용출량이 풍부하고 규모도 크며 해안변을 따라 분포하고 있다(고 등, 1993; 최, 1991).

제주도 지하수의 유동형태 및 연대측정은 李(1996)에 의하면 제주도의 강수, 용출수, 지하수의 동위체비, 수온 및 수질 등을 사용한 지하수 유동해석 결과, 지하수 유동은 4가지 형태로 분류하였다. ① 산정부에서 함양되어 산정 주변부에 유달하는 짧은 유동거리의 지하수 ② 산정부에서 함양되어 유동중 표고가 낮은 사면에서 함양된 지하수를 병합해서 해안부에서 유출하는 긴 유동거리의 지하수 ③ 산복부에서 함양되어 해안부에서 유출하는 중간정도 유동거리의 지하수 ④ 국지적인 지질 및 지형특성에 강하게 규제된 지하수로 구분되며 Tritium농도로부터 추정된 지하수의 체류시간은 5년부터 40년이상까지 유동계에 따라 다양한 체류시간을 가지는 것으로 보고하였다.

2) 지하수중의 질산성질소

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

지하수의 수질은 지하매질의 지구화학적 특성에 영향을 받게 되는데 지표에서 지하로 침투하는 물은 유동과정에서 암석의 물리·화학적특성, 물의 화학적 조성 그리고 수량과 유속 등에 의해 고유의 수질 특성을 형성한다. 그리고 지하수계로 오염물질이 유입되어 지하수와 오염물질이 혼합되면 지하매질과 평형상태를 유지하기 위하여 여러 가지 화학반응이 일어나 지하수 수

제주대학교 중앙도서관

질의 화학조성은 변하게 된다. 그러므로 지하수의 화학적 특성은 지하매질의 물리·화학적 특성, 지하침투수의 수질, 오염물질의 조성 등이 복합적으로 작용하여 나타나게 된다.

제주도는 토양 생성학적으로 아직 풍화작용이 충분히 일어나지 않는 어린토양(Entisols) 또는 미숙토양(Inceptisols)에 속한다. 따라서 자갈함량이 많고 점토함량이 적어 투수계수가 커지므로 지하수 함양량은 많아지게 되지만 이에 따라 지표의 오염물질이 충분히 여과되지 않고 지하수로 이동하는 위험성도 있다(오, 1994).

박(1993)과 오(1994)의 보고에 의하면 제주도의 투수성지질(일명 숨골)은 강수를 지하수체로 유입시키는 통로와 같은 역할을 하고 있기 때문에 표면유출이 발생하는 50mm이상의 강수시에는 24시간 이내에 강수가 지하수체로 침투되어 지하수의 수위상승에 영향을 주고 있는 것으로 보고되고 있다. 이는 현무암질용암류가 지표면적의 90%이상 분포해 있는 제주도 특유의 오염물질 유입통로로 밝혀지고 있는데, 지하수의 충진작용의 기능과 오염물질 투입로의 기능까지 갖게되어 지하수를 오염시키는 주경로도 될 수 있는 것이다.

질산성질소는 음전하를 갖는 이온으로서 동일한 전하를 갖는 토양입자와의 사이에서 전기적인 반발력이 작용하므로 흡착이 잘 안되며, 비록 토양에 의하여 흡착이 된다 하더라도 결합력이 매우 약하기 때문에 토양내에서 이동성이 크고 쉽게 용탈이 될 수 있는 이온이다.

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

토양에 시용된 질소비료가 식물에 이용되는 양은 일반적으로 시용된 질소의 50%이하이고, 8-23%는 토양에 있는 유기물과 결합되어 복합체를 형성하거나 토양미생물에 의해 유기성질소로 존재한다. 이러한 질소는 시간이 경과함에 따라 토양에서 무기화된다. 또한 시용질소의 2-18%는 토양반응에 따

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

라 휘산 또는 질소에 의하여 대기중으로 이동하는데, 식물영양적 측면에서는 손실되는 것으로 착각할 수 있으나 강수시에 다시 토양으로 유입될 수 있는 질소이다. 그러나 시용질소의 2-8%는 질산성질소로 산화되어 토양수의 하향 이동시 심토층으로 이동되고 결국 지하수에 도달할 잠재성을 갖게 되어 질산성질소 오염원으로 작용하게 되는 것으로 보고되고 있다(윤과 류, 1993).

도내 농가들의 화학비료 사용량은 기준치를 크게 웃돌고 있는데 제주도 농촌진흥원에 따르면 도내 5만9천9백ha의 농지를 대상으로 화학비료 시용실태를 조사한 결과 모두 6천2백여톤이 사용된 것으로 조사되었다. 이는 시비기준량인 569kg/ha보다 35% 많은 1,005kg/ha이 시비된 것이며, 감귤원의 경우는 시비기준량인 955kg/ha을 17%나 초과하는 1,120kg/ha시비하고 있는 것으로 보고됐다. 제주도(1996)에 의하면 경지면적당 질소비료 사용량은 제주도내 농가는 503.4kg/ha로 미국의 10배, 일본의 3.7배, 전국평균보다도 2.5배나 많이 사용하는 것으로 보고되었다.

축산폐수는 높은 농도의 부패성 유기물과 질소 및 인을 포함하고 있으며, 가축분뇨의 경우 질소성분이 사람의 20~30배가 더 많이 포함되어 있다. 제주도내 축산폐수발생량은 4,776㎥/일로 이중 63%인 3,003㎥/일만이 처리되고 있어 소규모 축산농가 및 미처리되는 축산폐수에 의해 지하수의 질산성질소의 영향을 미칠 수 있다(제주도, 1996).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

쓰레기매립장은 총 12개소의 매립장이 조성되어 있으나 제주시를 제외한 매립장 대부분이 소규모이며 단순매립장도 5개소나 있어 토양 및 지하수오염을 야기시키고 있는 것으로 보고되고 있다(제주도, 1996).

윤(1994)과 최(1991)는 제주도의 동부지역에서 해수침투, 축산농가, 양돈장, 쓰레기매립장, 분뇨처리장 및 생활하수 유입등이 지하수 오염원으로 작용할 것으로 예상된다고 보고하였으나, 질산성질소의 오염원에 대해서 조사한 예는 국내에서는 거의 전무한 상태이다.

질산성질소가 인체에 미치는 영향으로는 nitrosamine이라는 발암물질을

형성하는 것과 3개월 미만의 영아에게 치명적인 methemoglobinemia 등을 들 수 있다. 후자는 1945년 처음으로 발견되었다. 이는 고농도의 질산염으로 오염된 물을 영아의 이유식 등을 먹였을 때 섭취 후 위에서 질산염은 아질산염으로 환원되며, 이 아질산염이 흡수되어 혈액과 반응하여 산소운반을 저해노하는 methemoglobin을 형성하여 호흡에 지장을 초래하므로 피부가 청색으로 변하는 blue babies를 유발하는 증상이다. 미국과 유럽 등에서 1945년 이래 약 2,000명의 환자가 발생하였으며 사망율은 7~8%였다. 그러나, 질병 진단이 매우 어렵고 질병 발생보고가 의무적이 아니기 때문에 실제 발생환자수는 이보다 몇 배 이상 높을 것으로 추정된다.

2. 질소의 안정동위원소 자연존재비

자연계에서는 원자번호가 동일하지만 질량수가 다른 안정동위원소가 존재하는데 그 중 질소에는 ^{14}N과 ^{15}N의 두종류가 존재한다. 대기중의 존재비는 ^{14}N가 99.635%로서 현저하며 ^{15}N이 0.365%로서 그 값은 거의 일정하다(Jule와 Srec, 1958).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

자연계에서의 순환과정에서 물리화학적 또는 생화학적 반응에 의해 동위체의 존재비는 변화하게 된다. 이 현상에 의해서 질소의 오염원을 규명하는 시험을 유럽, 미국 등에서 먼저 시작하여 동위원소의 존재비를 연구하였으며 동위원소 존재비를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\delta\,^{15}N(‰) = \frac{(^{15}N/^{14}N)_{SAMPLE} - (^{15}N/^{14}N)_{STANDARD}}{(^{15}N/^{14}N)_{STANDARD}} \times 1000$$

시료중의 질소 동위원소 원자수비와 표준으로 공기중의 질소 동위원소 원자수비에 의해 산출하는 수치로 통상 ‰단위로 표시한다. 시료중의 ^{15}N가 대기중의 표준 ^{15}N와 비교하여 동위체 함량이 많으면 $\delta^{15}N$값은 (+)이며, (-)이면 낮다는 것을 의미한다(朴, 1996; Kreitler와 Jones, 1975).

자연계에서 토지이용도에 따른 지하수중의 질산성질소 오염원의 구별은 자연질소 동위원소비($^{15}N/^{l}N$)로 규명할 수 있는 것으로 보고되었다(Kreitler와 Jones, 1975).

Spalding 등(1978)은 지하수중의 질산성질소의 고농도화는 비점오염원에 의해 균질하게 확산되는 것으로 보고하였으며, Flipse 등(1985)은 Long Island의 주거지역에서 오염원을 하수에 의한 것으로 추정하였고, Flipse and Bonner(1985)은 동지역의 농경지에서의 비료와 축산분뇨의 사용이 지하수중의 질산성질소 농도를 높이는데 직접적으로 영향을 미치는 것으로 보고하였다. 또한, 琢也 등(1991)은 지하수의 질산성질소농도와 농업생산과의 연관성에 대해, 山本 등(1993)은 지하수에서 상부의 토지이용형태에 따라 지하수수질에 반영되는 것으로 보고하였다.

Gormly와 Spalding(1979)은 지하수중의 질산성질소의 오염은 동물분변보다 화학비료에 의한 것이 높은 것으로 보고되어 일반적으로 토지에 시비되고 있는 화학비료가 질산성질소의 고농도화에 많은 영향을 미친다고 하였으며, 지하수중의 질산염농도는 토양에 시용되는 질소비료, 유기질비료, 토양특성 등에 의해 영향을 받는 것으로 보고되고 있다(Fishel와 Lietman 1986; Mooney 1984; Pionke와 Urban 1984, 1985; David, 1992).

이러한 질산성질소의 오염원별 $\delta^{15}N$값은 동물분변으로 추정되는 값은 +10～+22‰, 자연토양유기물질로 추정되는 값은 +4～+9‰, 화학비료로 추정되는 값은 -4～+4‰(Heaton, 1986)였으며, Komor와 Anderson(1993)은 가축사육장에서 추정되는 $\delta^{15}N$값은 21.3‰, 주거지역에서는 6.0‰, 농경지에서는 3.4‰으로 추정하였는데 거의 일정한 경향을 나타내었다.

3. 질산성질소의 오염원별 기여율의 추정

中西 등(1994)에 의하면 지하수의 질산성질소의 기원을 총괄적이고 다원적으로 추정하는 방법으로 채수지역의 지하수수질로부터 오염원을 추정하기 위해 다음과 같은 식을 이용하여 질산성질소의 오염원별 기여율을 추정하는 방법이 제시되었다.

$W = X+Y+Z$

$aW=bX+cY+dZ$

W : 지하수의 질산성질소(㎎/L)

X : 화학비료 유래의 질산성질소(㎎/L)

Y : 축산분뇨 및 생활하수 유래의 질산성질소(㎎/L)

Z : 토양질소 유래의 질산성질소(㎎/L)

a : 지하수의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

b : 화학비료 유래의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

c : 축산분뇨 및 생활하수 유래의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

d : 토양질소 유래의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

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

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅲ. 조사 및 분석 방법

1. 조사 방법

지하수의 수질분석을 위한 시료채취는 제주도보건환경연구원보(1995)와 제주도환경백서(1996)에 보고가 되어 있는 결과를 토대로하여 질산성질소가 오염되였거나 오염원이 근접하여 장래에 오염 우려가 있다고 판단되는 지역을 대상으로 pH, 양이온(Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, NH_4-N) 및 음이온(Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3-N, NO_2-N)을 1995년 2월부터 1996년 7월까지 매월 1회 채수하여 분석하였으며, 질소 안정동위원소 자연존재비는 1995년 12월부터 1996년 7월 중 5회에 걸쳐 시료를 채수하여 분석하였다.

각 조사지역 지하수관정의 현황은 Table 1과 같고 조사지점과 주변 지역 특성은 Fig. 1과 같다.

각 지역의 특성을 살펴보면 A-1(월산)지역은 주위에 과수원이 분포되어 있고 상류쪽에는 이미 매립완료된 쓰레기매립장이 있으며, A-2(금능)지역의 주변은 밭작물 재배지역이며 2km상류쪽에는 돈사 등이 산재해 있는 지역이다. A-3(고산)지역과 A-4(사계)지역은 밭작물을 재배하는 지역이며, A-5(하효)지역은 주변에 과수원 지역이고 A-6(신촌)지역은 주변에 밭작물 지역이다. R(서귀)지역은 서귀포시 지역에서 인구밀도가 높은 생활거주지역이다.

대조지역으로서 F-1(상도)지역은 주위에는 마을이나 농사용 비료를 시용하는 농경지가 없는 지역이며 질산성질소와 pH와 이온간의 상관성비교시 오염이 안됐다고 사료되는 지점을 선정하였고, F-2(산천단)지역은 해발 350m 부근으로 오염위험성이 비교적 적은 산림지역의 용출수로서 $\delta^{15}N$에 의한 오

염원별 기여율을 추정하기 위해 자연토양유래지역으로 선정하였다.

Table 1. The present data of well at each sampling site.

Sampling sites		Altitude	Depth	Natural Water Level	Dynamic Water Level
		m			
*A-1	Wolsan	110.00	130.00	71.80	76.00
A-2	Kumnung	35.00	34.50	14.20	14.30
A-3	Kosan	16.19	80.00	12.50	25.00
A-4	Sagye	53.00	100.00	25.70	63.00
A-5	Hahyo	70.26	92.00	55.50	56.50
A-6	Shinchon	20.38	42.00	18.50	18.64
*R	Sogwi	70.0	90.0	30.0	58.0
*F-1	Sangdo	87.37	120.00	-	96.00
F-2	Sanchondan	350.0	Spring water		

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A : short for agriculture

F : short for field

R : short for residential

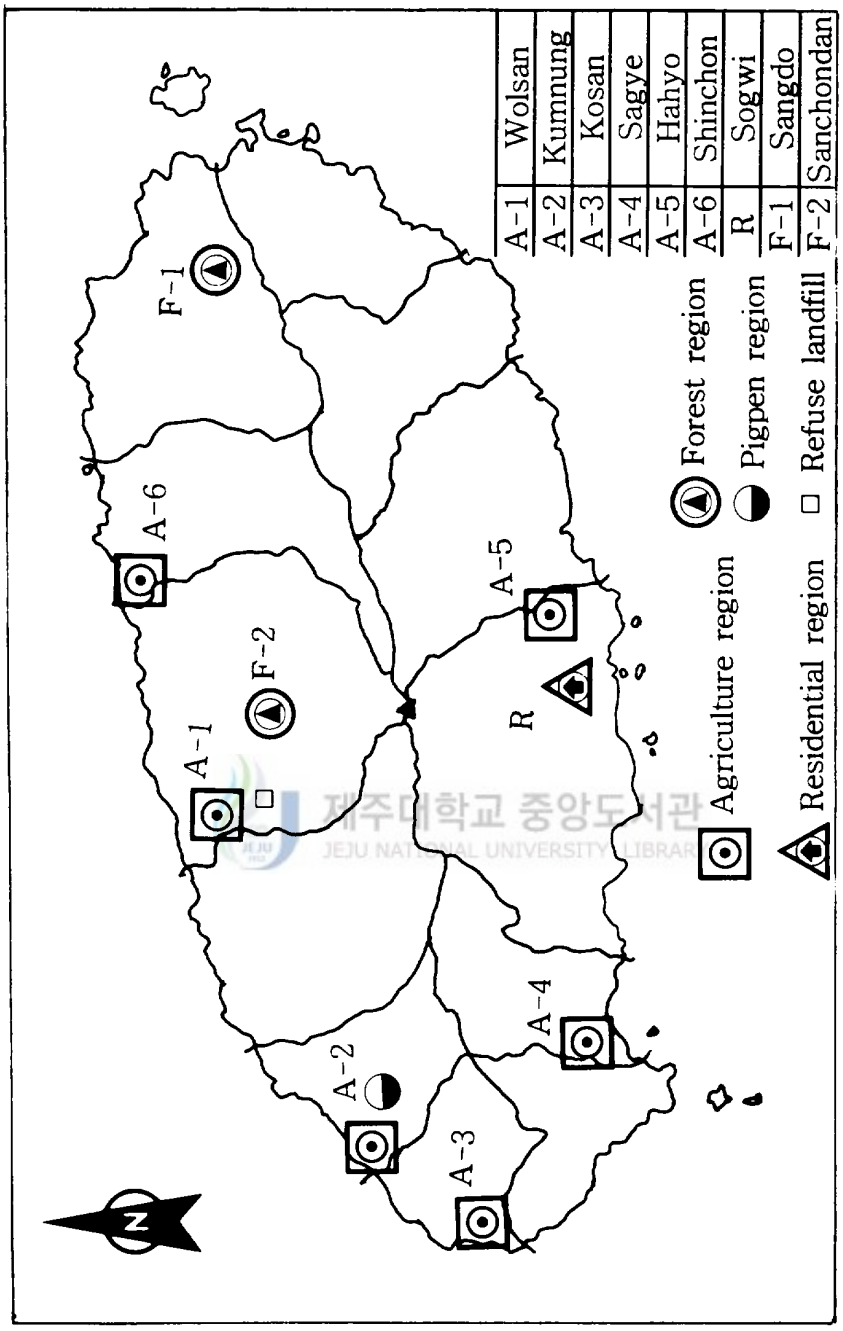


Fig. 1. Sampling sites and their regional characteristics.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 분석 방법

지하수를 채수하여 운반중의 수질 변화를 방지하기 위해 4℃이하 상태로 운반하여 즉시 분석하였다.

시료수는 standard method(1989)에 준하여 pH는 pH meter(Orion 290A)로 측정하고, 음이온 성분중 Cl^-, NO_3-N, NO_2-N, SO_4^{2-}에 대해서는 Ion chromatography(DIONEX 500)을 이용하였고, HCO_3^-은 지시약 bromocresol green을 사용하여 0.02N HCl으로 적정하여 정량하였다. NH_4-N은 수질오염공정시험법의 인도페놀법을 이용했으며 양이온 Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+에 대해서는 원자흡광광도계(GBC 908AA)를 이용하여 분석하였다.

질소 안정동위원소자연존재비($\delta^{15}N$)의 측정은 일본동경농업대학교 종합연구소에서 정밀동위원소비 측정용 질량분석계(Finnigan MAT 252)를 이용하여 분석하였으며 분석과정은 다음과 같다.

$\delta^{15}N$(‰)치의 분석에 앞서 질산성질소를 암모니아성질소로의 환원과 농축이 이루어져야 하는데, 지하수의 이온분석결과 암모니아성 질소와 아질산성 질소가 존재하지 않았기 때문에 수증기증류법에 의하여 증류플라스크(Bremner flask 500㎖)에 100㎖의 시료수를 취한 후, 데발다합금분말 3g 및 40% NaOH 10㎖를 가하고 수기는 300㎖의 삼각플라스크에 1N-H_2SO_4 10㎖를 넣은 후 증류를 행하여 약 90분동안 증류하여 액량이 약 300㎖로 될 때까지 증류시켰다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

데발다합금에 의해 NO^-_3로부터 NH_3로의 환원반응은 다음 식과 같다.

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \rightarrow 8AlO_2^- + 3NH_3$$

증류액은 $(NH_4)_2SO_4$형태로 가열판위에서 2-3㎖로 될 때까지 천천히 농축

시켰다. 농축된 시료수를 일본동경농업대학 종합연구소에 의뢰하여 N_2가스발생 고진공장치를 이용하여 Rittenberg법에 의해 KOBr에 의해 질소가스를 얻었으며 반응식은 다음과 같다.

$$2NH_3 + 3KOBr \rightarrow 3KBr + 3H_2O + N_2 \uparrow$$

질소가스는 고온의 Cu-CuO로에서 진공 환경에서 정제조작을 거친후 시료 분석관에 포집하여 질량분석계로 질소질량의 29와 28($N^{15}N^1$ /^{1} N^1 N)를 비교하여 분석하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. 질산성질소와 pH 및 이온과의 관계

1995년 2월부터 1996년 7월까지 조사지역의 지하수중 pH 및 각종 이온성분의 농도를 측정하여 평균치와 측정치의 최대·최소값을 Table 2에 나타냈으며 조사기간중 NH_3-N, NO_2-N은 검출되지 않았다.

각 이온별로 질산성질소와의 관계를 살펴보면 토양에서의 질산화작용에 의해 NH_3-N가 NO_3-N로 변하는 과정에서 1 mole의 암모니아성질소당 2 mole의 H^+이온이 생성되므로 토양에 NO_3-N의 농도가 높을수록 H^+이온의 증가로 토양의 pH는 낮아지고 H^+의 일부분은 토양입자중의 양이온과 치환되고 식물의 양분으로 이용되어진다.

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

1) 질산성질소의 월변화

F-2을 제외한 조사지역의 질산성질소의 월변화와 강수량를 Fig. 2에 나타냈으며 질산성질소의 변화는 일반적으로 과수원과 농경지 지역에서 강수량의 변화와 유사한 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있고, F-1지역은 매월 1 mg/L정도의 농도로 변화가 거의 없이 일정하게 나타났다.

Table 2. Ion contents at each sampling site from February 1995 to July 1996.

Sampling site		pH	NO_3-N	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}
			mg/L							
	Ave.	7.4	3.8	13.3	2.3	42.7	5.6	3.3	9.9	5.0
A-1	Max.	7.8	9.4	22.0	4.0	55.0	9.3	4.1	12.5	8.6
	Min.	6.9	1.8	9.7	1.0	31.1	3.6	2.7	8.1	1.6
	Ave.	7.6	15.3	27.4	11.2	39.9	13.6	4.8	17.7	11.9
A-2	Max.	8.1	17.8	32.3	14.0	51.2	15.3	5.5	19.3	13.2
	Min.	7.2	9.9	23.0	9.6	27.3	11.4	4.3	15.5	9.8
	Ave.	7.4	12.1	31.1	10.5	48.2	12.7	4.9	20.5	10.9
A-3	Max.	7.7	13.9	38.0	12.6	64.0	16.3	5.3	23.2	13.0
	Min.	7.0	10.3	28.0	8.9	35.3	8.4	3.7	18.5	9.2
	Ave.	7.3	14.8	26.7	10.1	33.1	13.0	7.2	16.4	15.2
A-4	Max.	8.2	38.0	46.0	18.0	43.9	26.2	12.8	23.2	43.3
	Min.	6.3	5.6	16.4	6.0	23.0	6.8	4.3	9.3	3.2
	Ave.	7.7	18.3	19.3	1.5	29.1	9.7	4.4	11.8	15.9
A-5	Max.	8.5	30.7	25.0	3.4	65.0	14.6	6.2	15.2	25.2
	Min.	7.0	8.5	13.0	0.8	14.7	3.9	2.3	8.3	4.7
	Ave.	7.5	11.0	20.0	5.1	38.3	10.5	3.8	12.6	7.8
A-6	Max.	8.1	18.2	29.0	7.4	53.7	15.1	4.3	16.6	15.5
	Min.	6.9	7.9	16.1	3.9	28.0	8.0	3.4	10.3	2.4
	Ave.	8.1	9.2	24.2	5.6	56.2	6.6	6.1	20.1	10.2
R	Max.	8.4	10.5	27.0	6.3	59.0	7.8	6.4	21.2	11.0
	Min.	7.8	8.5	21.2	4.6	52.9	3.3	5.8	19.2	9.2
	Ave.	7.9	0.9	32.3	5.6	42.4	7.1	4.2	17.3	7.0
F-1	Max.	8.2	1.2	46.2	9.9	67.8	8.8	4.5	22.6	13.6
	Min.	7.6	0.7	20.0	3.0	30.7	5.1	3.6	14.5	2.7

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

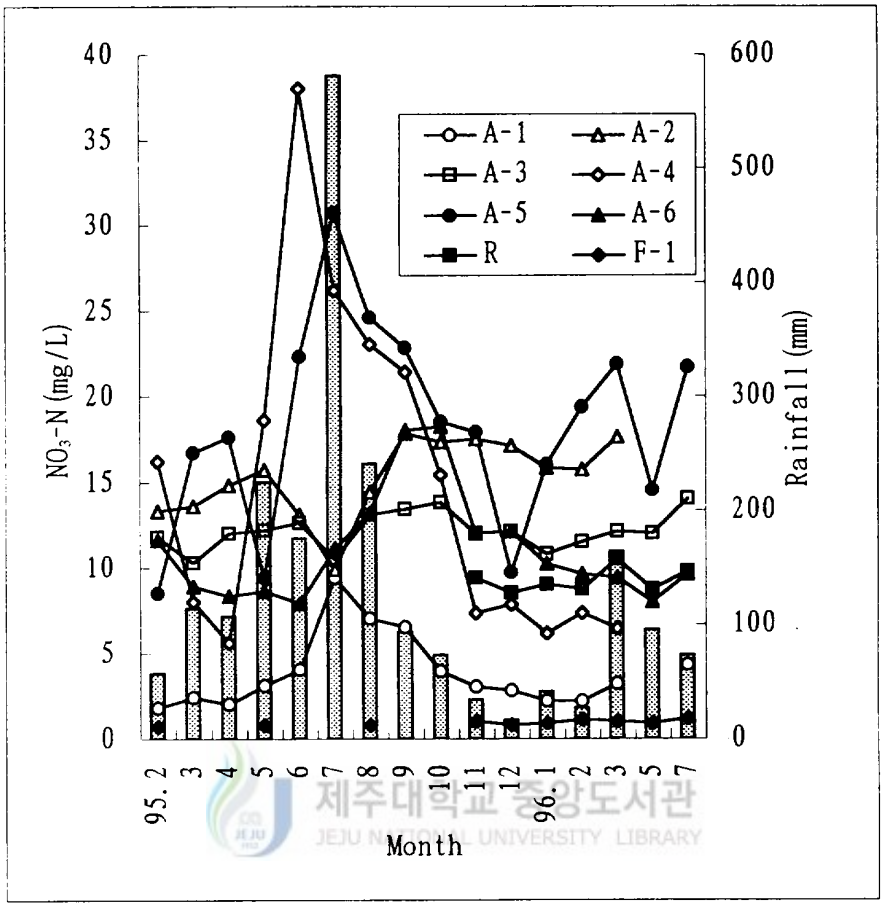


Fig. 2. Monthly variation of NO_3-N(㎎/L) at each sampling site and histogram of rainfall(mm).

2) 질산성질소와 pH와의 관계

Fig. 3은 질산성질소와 pH와의 관계를 나타낸 것으로 초지지역인 F-1지역을 제외한 지역에서 질산성질소와 역의 상관성을 보이고 있는데, 이는 토양중에 질소비료를 과다하게 시비했을 때 질산화과정에서 질산성질소농도가 높아지며 이 과정중에 생성되는 H^+에 의해 pH는 낮은 것으로 사료되며(윤과 류. 1991) 그 방정식은 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 = NO_2^- + 2H^+ + H_2O, \qquad NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^-$$

질산성질소와 pH와의 상관성분석에서 요소시용의 경우는 $r=-0.74^{***}$, 돈분시용의 경우는 $r=-0.31^{*}$로서 상관성이 다른데 이는 돈분과 화학비료의 질산화 속도가 다르기 때문에 상관값을 달리하는 것으로 보고하였다(윤, 1994).

본 조사지역의 상관값을 조사한 결과 A-1 ; $r=-0.79^{***}$, A-2 ; $r=-0.76^{**}$, A-3 ; $r=-0.72^{**}$, A-4 ; $r=-0.76^{**}$, A-5 ; $r=-0.69^{**}$, A-6 ; $r=-0.71^{**}$를 보여 상기의 화학비료($r=-0.74^{**}$)와 유사한 상관성를 보였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

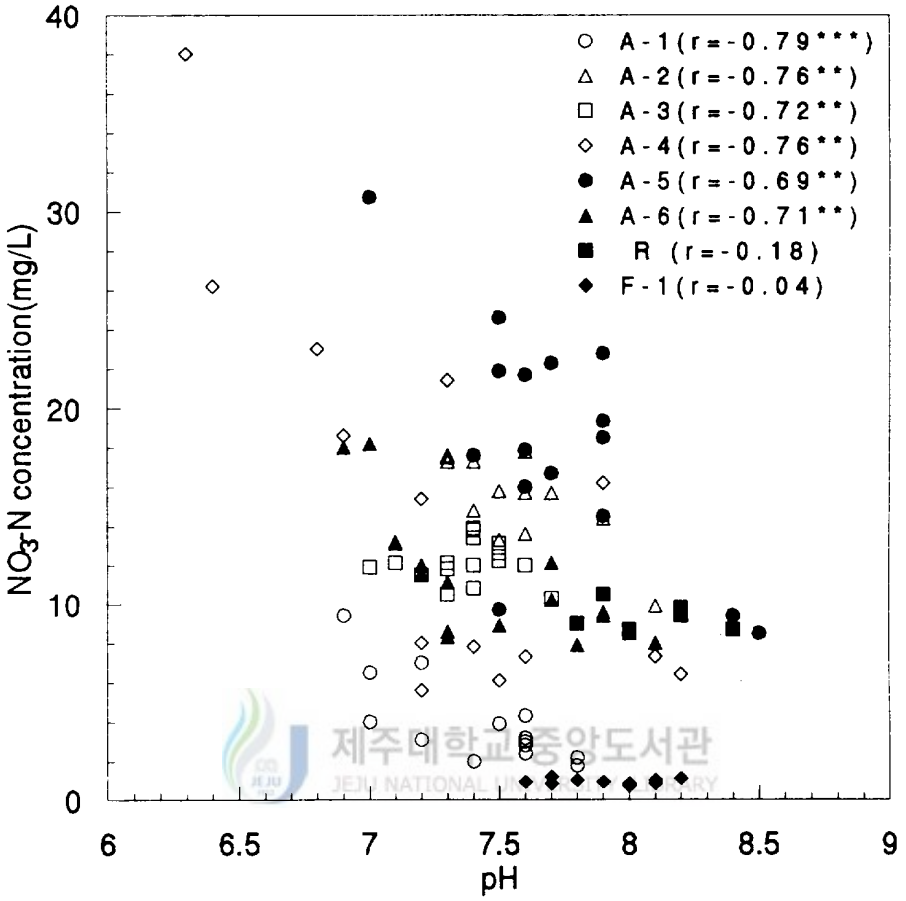


Fig. 3. Relationship between pH and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

3) 질산성질소와 음이온과의 관계

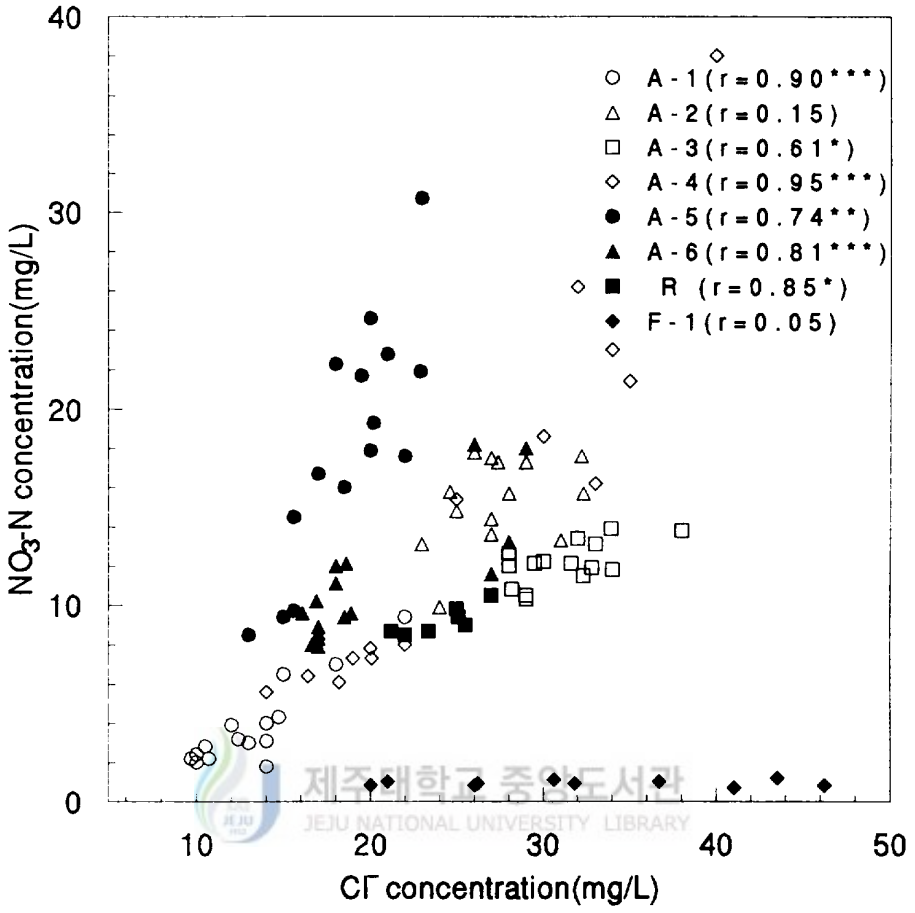
Fig. 4는 NO_3-N와 Cl^-와의 관계를 나타낸 것으로 비반응성인 Cl^-을 질산성질소와 이동성이 비슷(임, 1991)하기 때문에 같은 매질을 통해서 이동한다면 지하수체에서는 어떤 상관성을 나타낼 것이란 가정하에서 비교해 보았다. Fig. 4에서 보여지는 바와같이 대부분의 오염지역에서 NO_3-N와 Cl^-농도는 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 5는 NO_3-N와 Cl 농도비를 나타낸 것으로, Saffigna와 Keeney(1977)에 의하면 농경지의 관개지하수에서는 Cl^-/NO_3-N농도비는 계절적인 변화가 없고 대부분 0.87~3.2범위(평균 1.4)에 있으며 하수에 영향을 받는 곳에서는 2.8정도로서 토지이용형태에 따라 다른 값을 나타내는 것으로 보고하였고, Weil 등(1990)과 Pionke와 Urban(1984)은 삼림지역에서는 약 5정도라고 보고하였다. A-1, A-3, R지역이 Cl^-/NO_3-N비는 4.0, 2.6, 2.7으로 하수에 의한 영향 또는 염소이온함량이 많은 유기질비료에 의한 영향으로 사료되며, A-2 : 1.8, A-4 : 2.2, A-5 : 1.1, A-6 : 1.9로 이들 지역은 일반농경지에서 나타나는 범위내에 있었다. F-1지역은 Cl^-/NO_3-N의 비가 36.5로서 다른 지역에 비해 월등하게 높았는데, 이는 다른지역에 비해 질산성질소의 농도가 낮기 때문으로 사료된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 6은 NO_3-N와 HCO_3^-와의 관계를 나타낸 것으로 HCO_3^-은 지하수의 순환과정에서 시간이 경과함에 따라 증가하는 것이 일반적인 지하수에서 볼 수 있는 상태로서 R지역이 56.4㎎/L로 가장 높은 농도를 나타내고 있었으며 A-5지역은 29.1㎎/L로 가장 낮은 농도를 나타내어 지하수의 연대차이를 추정해 볼 수 있는 것으로 사료되며 질산성질소와는 뚜렷한 상관성을 보이지 않았다.

Fig. 7은 NO_3-N와 SO_4^{2-}와의 관계를 나타낸 것으로 SO_4^{2-}은 황산염형태로 존재하고 있으며 A-2지역에서 11.2㎎/L으로 가장 높았으며 A-1과 A-4를 제외한 대부분의 지역에서 상관성이 없음을 알 수 있었다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 4. Relationship between Cl^-(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

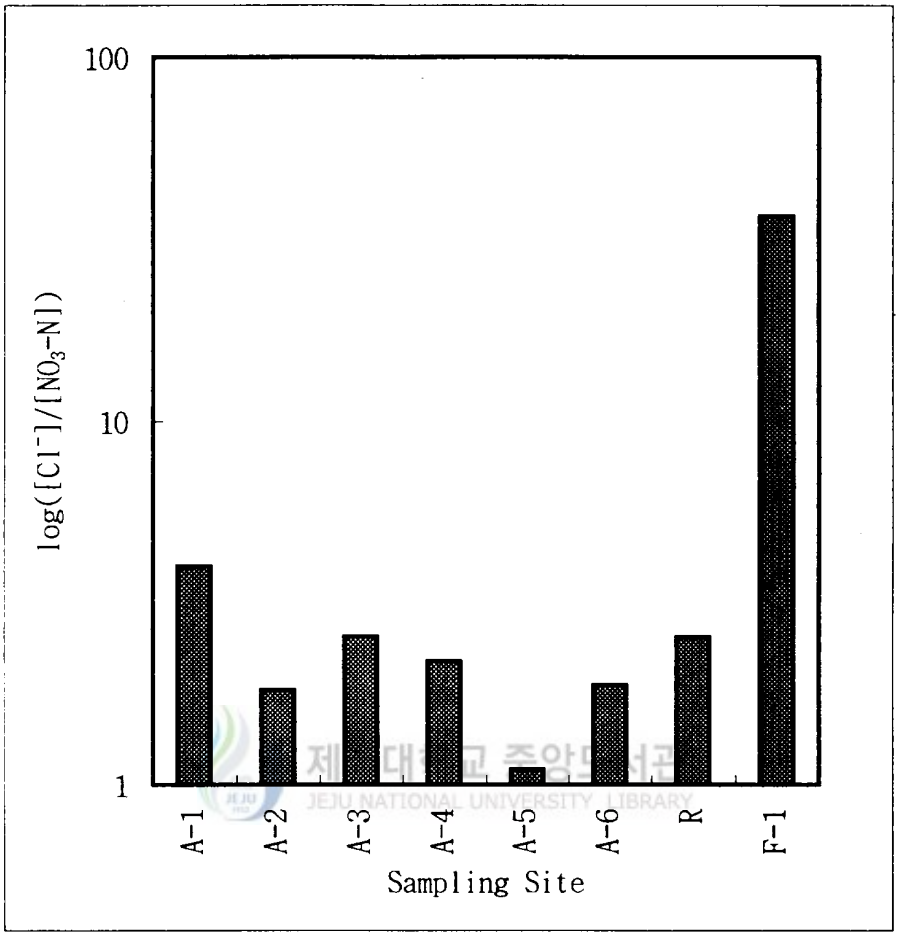


Fig. 5. Ratio of Cl^- (㎎/L) to NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

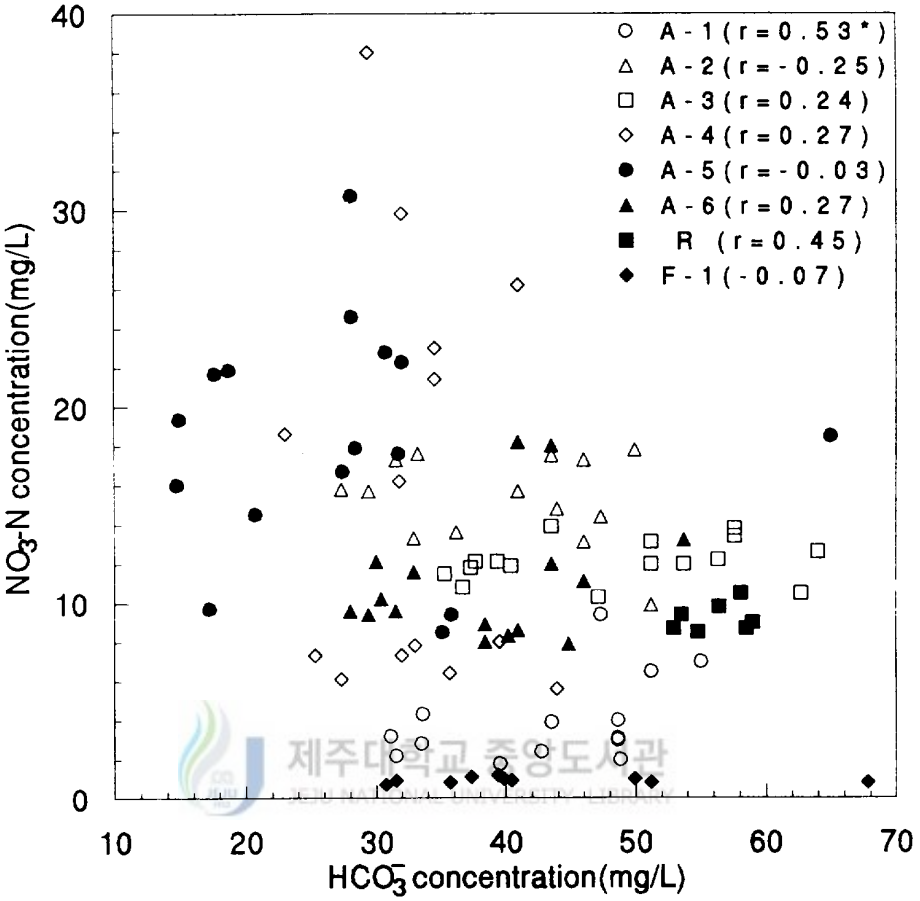
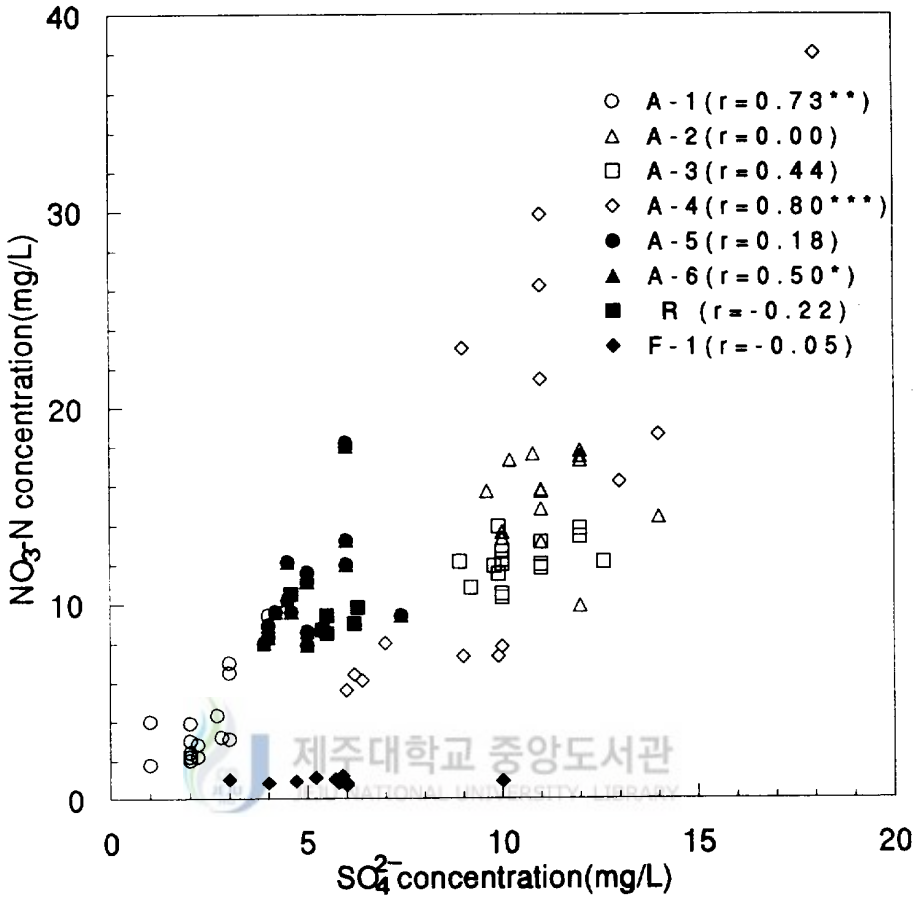


Fig. 6. Relationship between HCO_3^- (㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each of sampling sites.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 7. Relationship between SO_4^{2-}(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

4) 질산성질소와 양이온과의 관계

Fig. 8는 NO_3-N와 K^+과의 관계를 나타낸 것으로, 고(1994)에 의하면 비료 및 축산분뇨를 시용한 농경지에서 NO_3-N와 K^+과의 관계는 단지 식물에 의한 흡수여부에 의해 영향을 받기 때문에 상관성을 보이지 않는 것으로 보고하였는데, 본 조사지역에서도 대부분의 농경지지역에서 상관성을 보이지 않았다. 또한 인구밀집지역인 R과 대조지역인 F-1에서는 상관성을 나타내지 않았다.

Fig. 9은 NO_3-N와 Na^+과의 관계을 나타낸 것으로 윤(1994)에 의하면 돈분시용시 질산성질소가 증가함에 따라 Na^+농도는 통계적으로 $r=0.52^{**}$로 증가하는 正의 상관관계를 보이고 비료시용시에는 상관성이 나타나지 않는 것으로 이는 양이온의 이동성정도에 따른 차이 때문으로 보고하였는데 본 조사지역에서는 A-1, A-5, R지역에서 $r=0.58^{*}$, $r=0.69^{**}$, $r=0.90^{*}$로 유의성있는 상관성을 보였으며 그 외의 지역에서는 상관성을 보이지 않았다. 이는 퇴비시용 및 하수 등에 의해 유입되어 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 10과 Fig. 11는 NO_3-N와 Mg^{2+} 및 NO_3-N와 Ca^{2+}과의 관계를 나타낸 것으로 윤(1994)에 의하면 돈분시용 및 비료시용시에 질산성질소농도가 증가함에 따라 Mg^{2+} 및 Ca^{2+}농도는 증가하는 正의 상관관계를 보이는 것으로 보고하였는데, 이는 토양에서 질산성질소가 이동시에 유리 양이온 또는 질산화작용의 결과로 생성된 H^+과 치환된 Mg^{2+} 및 Ca^{2+}이 질산성질소와 동반용탈되기 때문으로 보고하였다. 본 조사지역중 농경지에서 NO_3-N와 Mg^{2+} 및 Ca^{2+}의 상관성을 살펴보면 A-1($r=0.75^{**}$, $r=0.68^{**}$), A-2 ($r=0.72^{**}$, $r=0.64^{*}$), A-3 ($r=0.58^{*}$, $r=0.72^{**}$), A-4 ($r=0.74^{**}$, $r=0.87^{***}$), A-5 ($r=0.80^{***}$, $r=0.60^{*}$), A-6 ($r=0.94^{***}$, $r=0.76^{***}$)로 유의성 있는 상관성을 나타냄을 알 수 있었고 상가밀집지역인 R지역과 대조지역인 F-1지점은 상관성을 보이지 않았다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

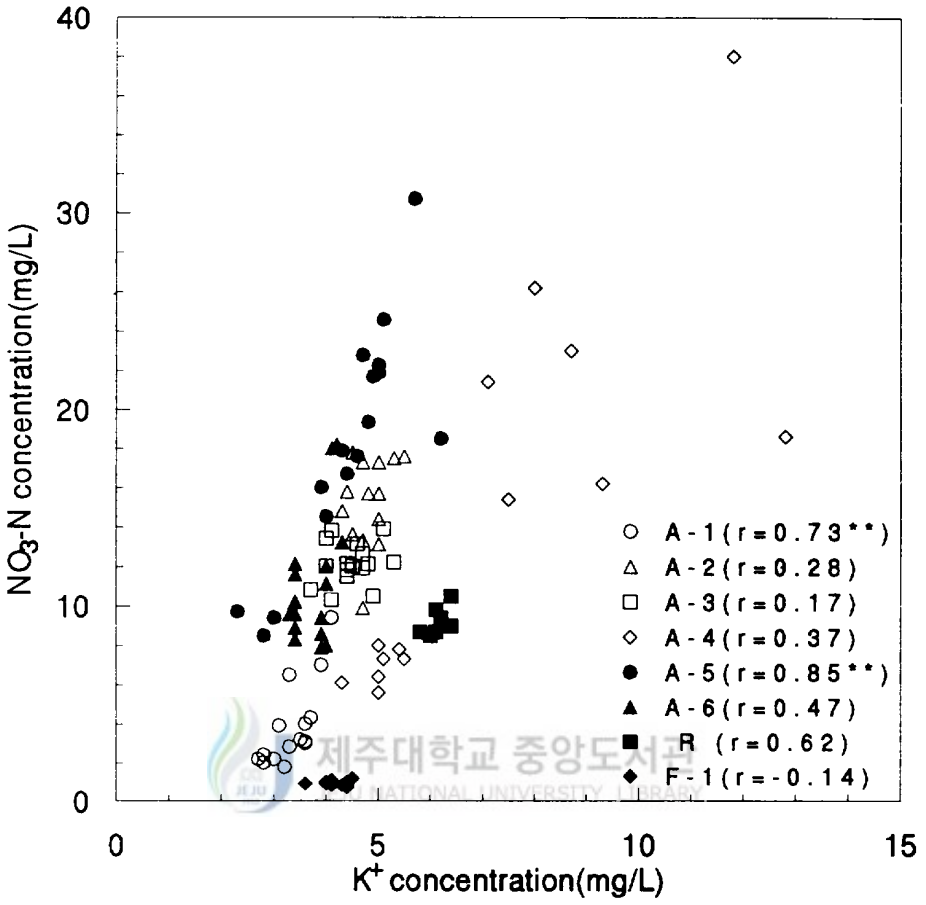


Fig. 8. Relationship between K^+(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

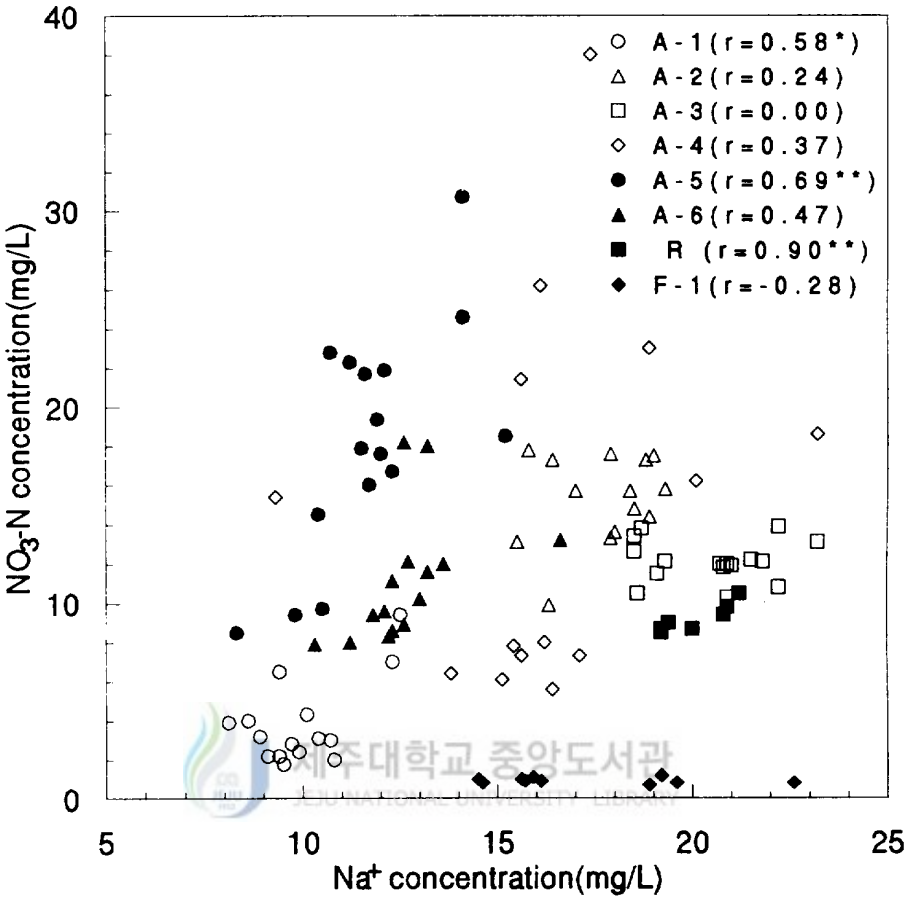


Fig. 9. Relationship between Na^{+}(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

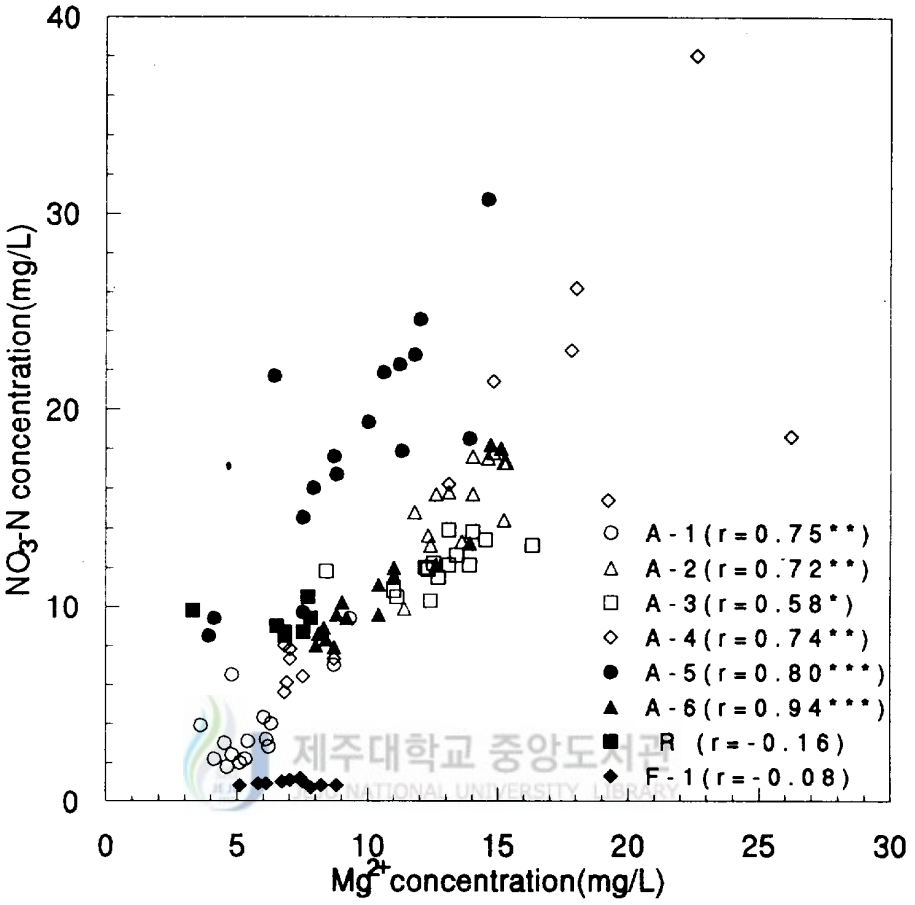


Fig. 10. Relationship between Mg^{2+}(㎎/L) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

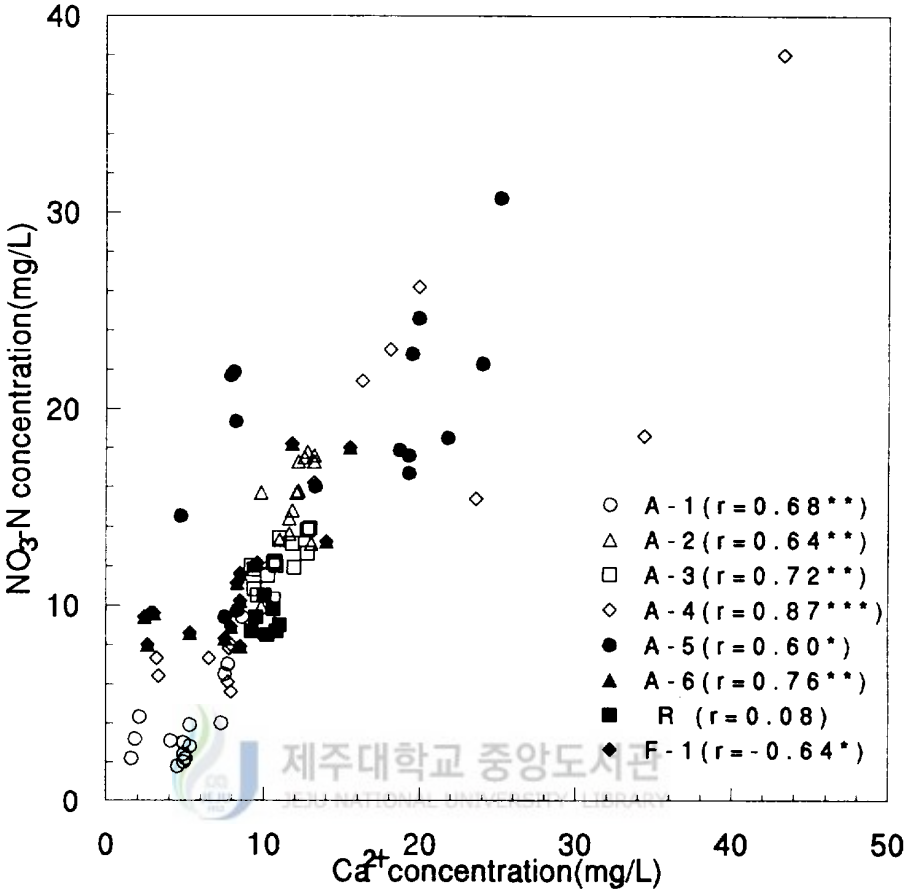


Fig. 11. Relationship between Ca^{2+}(㎎/L) and NO_3-N (㎎/L) at each sampling site.

2. 질소안정동위원소의 자연존재비($\delta^{15}N$)

질소안정동위원소의 자연존재비를 이용한 지하수중의 질소오염원을 분류하면 화학비료유래의 $\delta^{15}N$치는 -4 ~ +4‰, 자연토양유기물에서 유래되는 $\delta^{15}N$치는 +4 ~ +8‰, 생활하수유래의 $\delta^{15}N$치는 +6 ~ +10‰, 동물분변 유래의 $\delta^{15}N$치는 +10 ~ +22‰ 이라고 밝혀져 있다(Heaton, 1986; Komor 와 Anderson, 1993; 朴, 1996).

Table 3은 각 조사지역의 질산성질소농도와 $\delta^{15}N$의 5회 측정 의 평균을 나타낸 것으로 질산성질소와 $\delta^{15}N$의 관계는 Fig. 12과 같이 5개의 그룹으로 구분할 수 있었다.

첫째 그룹(Ⅰ)은 질산성질소의 농도가 1㎎/L미만이고, $\delta^{15}N$치가 3‰이하로서 자연토양 유래로 추정되는 F-1지역과 F-2지역이 해당되며 단지 강우에 의한 토양중의 이온이 용탈로 유래되는 것으로 추정되는 지역.

둘째 그룹(Ⅱ)은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준(10㎎/L)을 초과하고 $\delta^{15}N$치는 +4‰정도로서 A-3, A-5지역이 해당되며 이는 토양에 시용된 화학비료 유래의 질산성질소로 추정되는 지역.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

셋째 그룹(Ⅲ)은 질산성질소 농도는 먹는물의 수질기준내외이고 $\delta^{15}N$치는 5‰정도로서 A-2, A-4, A-6지역이 해당되며 시용된 비료에 의한 영향과 자연토양 유래의 질소가 공급되는 형태로 추정되는 지역.

넷째 그룹(Ⅳ)은 질산성질소농도는 먹는물의 수질기준에 근접하고 $\delta^{15}N$치는 +7.0‰정도로서 인구밀집지역인 R지역이 해당되며 생활하수 유래의 질산성질소로 추정되는 지역.

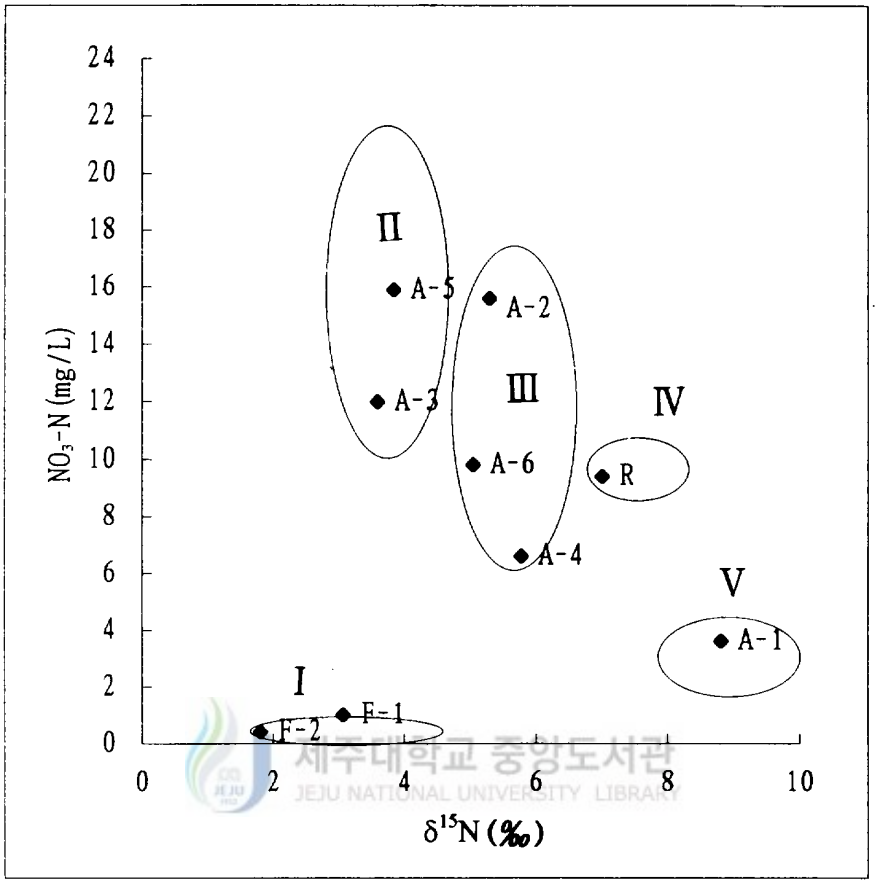
다섯째 그룹(Ⅴ)은 질산성질소 농도는 인위적 오염수준으로 보는 3㎎/ℓ 정도이나 $\delta^{15}N$치는 약 9.0‰정도로서 A-1지역이 해당되며 이는 자연토양과 생활하수 및 가축분뇨(퇴비)등의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역이다.

Table 3. NO_3-N(㎎/L) and $\delta^{15}N$(‰) at each sampling site.

Sampling site	NO_3-N(㎎/L)*		$\delta^{15}N$(‰)*	
	Average	Range	Average	Range
G-1	3.6	2.1-4.3	8.82	7.75-9.60
G-2	15.6	15.7-17.6	5.30	4.15-5.86
G-3	12.0	10.8-13.9	3.59	3.17-4.01
G-4	6.6	6.1-7.8	5.78	5.49-6.75
G-5	15.9	9.7-21.9	3.94	2.46-4.82
G-6	9.8	8.0-10.2	5.05	4.67-5.67
G-7	9.4	8.7-10.5	7.02	6.5-8.1
G-8	1.0	1.0-1.2	3.07	2.00-4.76
G-9	0.4	-	1.80	-

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

* Sampling was 5 times taken.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 12. Relationship between NO_3-N(㎎/L) and $\delta^{15}N$(‰)at each sampling site.

3. δ^{15}N치를 이용한 질산성질소의 오염원별 기여율

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

$W = X+Y+Z$

$aW=bX+cY+dZ$

W : 지하수의 질산성질소농도(㎎/L)

X : 화학비료 유래의 질산성질소농도(㎎/L)

Y : 축산분뇨 및 생활하수유래의 질산성질소농도(㎎/L)

Z : 자연토양질소유래의 질산성질소농도(㎎/L)

a : 지하수의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

b : 화학비료유래의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

c : 축산분뇨 및 생활하수유래의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

d : 자연토양질소유래의 질산성질소의 δ^{15}N치(‰)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

비료에 의한 δ^{15}N치는 일본 宮古島에서의 시용되는 비료(山本 등, 1994)의 경우 -3.9 ~ -1.4‰였으며 평균값이 약 -2‰의 값을 화학비료의 δ^{15}N치로 추정하였고 시비직후 전량중 15%정도가 암모니아 휘산에 의해 약 2‰가 높아지는 것으로 예상(朴, 1994)하여 화학비료유래의 질산성질소의 δ^{15}N치 b는 0으로 가정하였다.

축산분뇨와 생활하수에 의해 유래되는 δ^{15}N치는 Komor와 Anderson(

1993)과 田瀨(1996)의 보고를 참고하여 일반적으로 생활하수에서 유래되는 $\delta^{15}N$치는 +6 ~+10 ‰, 축산분뇨에 의해 유래하는 $\delta^{15}N$치의 범위는 +10 ~ +22‰로 이들 범위가 +6 ~ +22‰로서 그 중간값인 14‰를 선택하여 c의 값으로 가정하였다.

자연토양 유래의 지하수중 질산성질소농도는 Remy(1985), Willems(1987) 등에 의하면 0.45~0.90㎎/L의 범위로 보고되어 용천수로써 질산성질소 농도가 1㎎/L미만인 지역인 F-2지역을 대조구역으로 선정하여 질산성질소를 전부 자연토양에서 유래하는 것으로 가정해서 d는 1.8‰, 질산성질소농도 Z는 0.4㎎/L을 취하였다.

이러한 방법에 따라 각 오염원별 기여율를 구한 결과 Table 4와 같이 A-1지역은 화학비료, 축산분뇨·생활하수 및 자연토양기여율이 각각 27.8%, 61.1% 및 11.1%의 비율를 보이고 있어 축산·생활하수유래의 기여율이 다른 분포비에 비해 높아 축산·생활하수에서 유래하는 것으로 사료된다.

A-2, A-3, A-4, A-5 및 A-6지역은 화학비료에 의한 기여율이 각각 59.6%, 71.7%, 53.0%, 71.5% 및 60.2%이고 축산분뇨·생활하수에 의한 기여율이 각각 37.8%, 25.0%, 40.9%, 26.2% 및 35.7%로써 다른 기원물질보다 화학비료 기여율이 높은 비율을 나타내여 화학비료에서 유래하는 질산성질소로 추정된다.

R지역의 경우에는 화학비료, 축산분뇨·생활하수 및 자연토양 기여율이 각각 45.7%, 50.0% 및 4.3%로서 화학비료와 축산·생활하수의 영향을 받는 것으로 나타났으나 토지이용이나 지역적인 위치를 고려할 때 축산분뇨·생활하수에서 유래하는 것으로 사료된다.

F-1지역은 질산성질소농도는 평균 1.0㎎/L이고 자연토양과 화학비료의 영향이 각각 40%로 나타났으나 자연토양에서의 질산성질소 농도범위인 0.45 ~ 0.9㎎/L 에 거의 같은 농도를 보이고 있어 질산성질소는 자연토양에서 유래한다고 사료된다.

Table 4. Predicted contribution of each source to NO_3-N concentration using $\delta^{15}N$(‰) and NO_3-N(㎎/L) at each sampling site.

Sample sites	NO_3-N	$\delta^{15}N$	Contribution of each source*		
			Chemical fertilizers	Livestock wastes and domestic sewages	Natural soil
	㎎/L	(‰)	(%)		
A-1	3.6	8.82	27.8	61.1	11.1
A-2	15.6	5.3	59.6	37.8	2.6
A-3	12.0	3.59	71.7	25.0	3.3
A-4	6.6	5.78	53.0	40.9	6.1
A-5	17.2	3.73	71.5	26.2	2.3
A-6	9.8	5.05	60.2	35.7	4.1
R	9.4	7.02	45.7	50.0	4.3
F-1	1.0	3.07	40.0	20.0	40.0
F-2	0.4	1.80	-	-	100

* : Calculated using the equation(aW=bX+cY+dZ) by Nakanishi(1995)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

V. 결 론

제주도 환경백서(1996)의 보고에 의하면 1993년도에 128개공중 25개공이 '94년부터 '96년 2월까지는 98개공중 30개소에서 1회이상 질산성질소가 먹는물의 수질기준(10㎎/L)를 1회이상 초과한 것으로 보고되여 제주도 지하수중의 질산성질소 오염원을 규명하기 위해서 질산성 질소가 먹는물의 수질기준를 초과하거나 초과할 우려가 있는 지역을 대상으로 6개의 농경지지역(A-1 - A-6)과 1개의 인구밀집지역(R)등 7개 지역을 선정하였으며, 대조지역으로 질산성질소농도가 자연토양유래농도인 1㎎/L미만인 지역으로 F-1지역은 pH 및 이온과의 상관관계를 비교하기위해 F-2지역은 질산성질소 오염원별 기여율을 추정하기 위해 선정하여 질산성질소와 pH, 각종 이온과의 상관관계 및 질소안정동위원소의 자연존재비를 측정하여 지하수 오염원을 추정하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 농경지지역에서 질산성질소와 pH의 관계에서는 역의상관관계를 보였다.
2. 질산성질소와 이온과의 관계에서는 농경지지역에서는 Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}과는 대체적으로 상관성을 보였으며, Na^+, K^+, SO_4^{2-}, HCO_3^-과는 상관성을 보이지 않았다. 인구밀집지역에서는 질산성질소와 Na^+, Cl^-과는 상관성을 보였으나, Ca^{2+}, Mg^{2+}과는 상관성을 보이지 않았으며, 대조지역에서는 상관성을 보이지 않았다.
3. 질산성질소와 질소동위원소 자연존재비의 관계를 비교하면 5개의 그룹으로 구분할 수 있었다. 첫째 그룹은 질산성질소농도가 1㎎/L미만이고 $\delta^{15}N$치가 3‰이하로 자연토양 유래로 추정되는 지역. 둘째그룹은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준(10㎎/L)을 초과하고 $\delta^{15}N$치가 4

제주대학교 중앙도서관

‰정도로서 토양에 시용되는 화학비료의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역. 셋째 그룹은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준내외이고 $\delta^{15}N$치가 5‰정도로서 시용된 화학비료와 토양질소로부터 유래되는 것으로 추정되는 지역. 네째 그룹은 질산성질소농도가 먹는물의 수질기준에 근접하는 농도이고 $\delta^{15}N$치가 +7.0‰정도로 생활하수의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역. 다섯째 그룹은 질산성질소의 농도는 인위적 오염수준이 3.0㎎/ℓ정도이나 $\delta^{15}N$치는 약 9.0‰로 자연토양이나 가축분뇨(퇴비) 등의 영향을 받는 것으로 추정되는 지역.

4. $\delta^{15}N$(‰) 및 NO_3-N(㎎/L)에 의한 오염원별 기여율에서는 F-2지역을 자연토양 유래로하여 구한결과 A-1지역은 화학비료, 축산분뇨·생활하수 및 자연토양 기여율이 각각 27.8%, 61.1% 및 11.1%의 비율을 보였고 A-2, A-3, A-4, A-5 및 A-6지역은 화학비료에 의한 기여율이 각각 59.6%, 71.7%, 53.0%, 71.5% 및 60.2%이고 축산분뇨·생활하수에 의한 기여율이 각각 37.8%, 25.0%, 40.9%, 26.2% 및 35.7%를 나타냈다. R지역은 화학비료, 축산분뇨·생활하수 및 자연토양 기여율이 45.7%, 50.0% 및 4.3%로 나타났고, F-1지역은 화학비료, 축산분뇨·생활하수 및 자연토양의 기여율이 각각 40%, 20% 및 40%로 나타났다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅵ. 참 고 문 헌

Choi S. H. 1990. Hydrogeological and hydrochemical characteristics of groundwater in Cheju Island. Kyoungpook National University. KOREA.

Clescert L. S., A. E. Greenberg and R. R. Trussell. 1989. STANDARD METHODS for the examination of Water and Waste water. APHA-AWWA-WPCF.

Daved W. H. 1992. Effects of Nutrient Management on Nitrate Levels in Ground Water Near Ephrata, Pennsylvania. GROUND WATER. 30(5). 720-730.

Exner M. E. and R. F. Spalding. 1985. Ground-Water Contamination and Well Construcuion in Southeast Nebraska. GROUND WATER. 23(1). 26-34.

Flipse W. J., B. G. Katz, J. B. Lindner, and Richard Markel. 1984. Sources of Nitrate in Ground Water In a Sewered Housing Development,Central Long Island, New York. GROUND WATER. 22(4). 418-425.

Flipse W. J. Jr., and F. T. Bonner. 1985. Nitrogen-Isotope Ratios of Nitrate in Ground Water Under Fertilized Fields, Long Island, New York. GROUND WATER. 23(1). 59-67.

Gormly J.R. and R. F. Spalding. 1979. Sources and Concentrations of Nitrate-Nitrogen in Ground Water of the Central Platte Region, Nebraska. GROUND WATER. 17(3). 291-301.

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Herbel M. J. and R. F. Spalding. 1993. Vadose Zone Fertilizer - Derived Nitrate and $\delta^{15}N$ Extracts. GROUND WATER. 31(3). 376-382.

Howard, K. W. F. 1983. Major Ion Characterization of Coastal Saline Ground Waters. 21(4). 429-437.

Komor S. C. and H. W. Anderson Jr., 1993. Nitrogen Isotope as Indicators of Nitrate Sources in Minnesota Sand-Plain Aquifers. GROUND WATER. 31(2). 260-270.

Kreitler C. W., S. E. Ragone and B. G. Katz. 1978. N^{15}/N^{1} Ratios of Ground-Water Nitrate, Long Island, New York. GROUND WATER. 18(6). 404-409.

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.

Lindemann W. C. and M. Cardenas. 1984. Nitrogen Mineralization Potenti al and Nitrogen Transformations of Sludge-Amended Soil. SOIL SCI.SOC.AM.J. 48. 1072-1077.

Saffigna P. G. and D. R. Keeney. 1977. Nitrate and Chloride in Ground Water Under Irigated Agriculture in Central Wisconsin. GROUND WATER. 15(2). 170-177.

Spalding R. F., J. R. Gormly, B.H.Curtiss and M.E.Exner. 1978. Nonpoint Nitrate Contamination of Ground Water in Merrick County, Nebraska. GROUND WATER. 16(2). 86-95.

Weil R. R., R. A. Weismiller and R. S. Turner. 1990. Nitrate Contaminati on of Groundwater under Irrigated Coastal Plain Soils. J.Environ.Qual. 19. 441-448.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

고기원, 고용구, 김성홍, 오상실, 박원배, 윤선. 1992. 제주도 동부지역의 지하지질구조와 지하수위 변동 및 수질특성에 관한 연구. 제주도 보건환경연구원보. 3. 15-43.

고기원, 박원배, 윤정수, 1993. 제주도 동·서부지역의 지하수 부존형태와 수질특성에 관한연구. 제주도보건환경연구원보. 4. 191-222.

고승학. 1994. 제주도 지하수중 NO_3-N의 농도와 토양중 그의 이동성에 관한 연구. 석사논문

김성홍, 송영철, 오순미, 김길성, 김태헌, 김세라, 고용구. 1994. 제주도내 상수원의 수질에 관한 조사연구. 제주도보건환경연구원보. 5. 141-174.

농어촌진흥공사. 1989. 제주도 지하수 장기개발계획 조사보고서.

米山忠克. 1987. 土壤-植物系における炭酸,窒素,酸素,水素,イオウの安定同位體自然存在比:變異,意味,利用. 日本土壤肥料科學雜誌. 58. 252-268.

朴光來, 山本洋司, 中西康博, 態澤喜久雄. 1994. 土壤よりのアンモニア揮散と δ^{15}N値(その1). 土壤要旨集. 40. 306.

山本洋司, 朴光來, 中西康博, 加藤 茂, 態澤喜久雄. 1994. 宮古島の地下水中の窒酸態窒素濃度と δ^{15}N値. 日 本土壤肥料科學會誌. 66(1). 18-26.

오상실. 1994. 제주도 지하수의 수질특성에 관한 연구.

윤선, 고기원, 박원배. 1994. 제주도 서귀포층의 지하분포 상태와 지하수 부존특성과의 관계. 제주도 수자원연구연구회 학술심포지움. 98-132.

尹淳康, 柳順昊. 1993. 土壤 중 窒酸態窒素의 行動과 地下水質. 한국환경농화학회지. 12(3). 281-297.

尹淳康. 1994. 尿素와 家畜糞에서 由來한 NO_3-N 및 同伴 陽이온의 土壤

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

중 行動. 서울대학 박사학위 논문

李舜鐸. 1996. 제주 화산섬에서의 지하수 유동. 제주도지하수심포지엄발표 논문요약집.

임선욱. 1991. 土壤學通論.

田瀨 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.

제주도. 1996. 환경백서.

中西康博, 山本洋司, 朴光來, 加藤 茂, 態澤喜久雄. 1995. δ^{15}N値利用による地下水窒酸起源推定法の考案と檢定. 日本土壤肥料科學雜誌. 66(5). 544-551.

地下水問題研究會編. 1992. 地下水汚染論-その基礎と應用.

川西 琢也, 川島 博之, 尾崎 保夫. 1991. 地下水の窒酸態窒素濃度の上昇と産業生産. 用水と廢水. 33(9). 725-736.

崔淳學, 金永琪. 1989. 濟州道 地下水의 水質特性. Jour. Geol. Soc. Korea. 25(3). 230-238.

崔淳學, 宋寬哲. 1984. 濟州道 土壤의 化學的 特性 調査研究. KOREAN SO C. SOIL SCI.FERT. 17(1). 1-6.

崔淳學. 1988. 濟州道의 形成과 地下水 特性, 濟州道研究. 5. 59-77.

崔淳學. 1991. 濟州道와 OAHU島의 地質構造 및 水資源의 特性. 濟州道研究. 8. 7-39.

學卷道二. 1992. 淺層地下水의 窒酸態窒素. 지하수학회지. 34(3). 153 - 162.

한국수자원공사. 1993. 제주도 수자원 종합개발 보고서. Ⅳ-3～Ⅴ-78.

현해남, 오상실, 고승학. 1994. 제주도 지하수중 오염물질의 농도와 토양중 그의 행동에 관한 연구. 한국환경농화학회지. 13(1).19-30.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

감사의 글

본 논문이 완성되기 까지 계속적인 지도와 편달을 해주신 오윤근 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 바쁘신 와중에도 미흡한 논문을 세심하고 자상하게 다듬어 주신 감상규 교수님과 이용두 교수님께 진심으로 감사를 드리며, 항상 깊은 관심과 따뜻한 조언을 아끼지 않으셨던 허 목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

업무에 바쁜와중에도 저의 학업에 시간적 배려와 격려를 아끼지 않으신 제주도보건환경연구원의 고용구 원장님, 김병모 과장님, 조인숙, 송상택, 오상실선생님을 비롯한 전직원 여러분에게 진심으로 감사를 드립니다.

실험에 도와주신 동경농대의 박광래 박사께도 감사를 드리며, 학업의 어려움을 느끼는 가운데 서로 도와주고 밀어준 박용이 조교를 비롯한 송문호, 임진숙, 송영철, 고인범 학형, 환경화학실험실의 후배님들에게도 고마움을 표합니다.

끝으로 힘든 여건속에서도 성심으로 뒷바라지를 해준 부모님과 순미에게 이 작으마한 보람을 드리고자 합니다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY