Journal of Radiation Industry 4(2) : 185~194 (2010)

다중동위원소 분석기술을 이용한 제주북서부 지역 지하수의 질산성질소 오염원 조사

송 성 준* · 박 원 배[1] · 강 봉 래[2]

제주대학교 방사선응용과학연구소, [1]제주도발전연구원, [2]제주도 환경자원연구원

Identification of Sources of Nitrate Contamination to Groundwater in the North-Western Part of Jeju-do Using Multi-isotope Analysis

Sung Jun Song*, Won Bae Park[1] and Bong Rae Kang[2]

Applied Radiological Science Research Institute, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
[1]Jeju Development Insitute, Jeju 690-029, Korea
[2]Institute of Environmental Resources Research, Jeju Special Self-Governing Province, Jeju 690-700, Korea

Abstract - Chemical and isotopic ($^{15}N_{NO_3}$, $^{18}O_{NO_3}$, $^{34}S_{SO_4}$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$) analyses were done in order to identify the sources of nitrate contamination to groundwater and springwater in the north-western part (Aewol, Halrim and Hankyung) of Jeju-do. The NO_3 concentrations in the groundwater and springwater were 1.73 to 193 mg l^{-1}. The nearer wells were to the coastal area, the higher NO_3 concentrations got. The concentrations of NO_3 increased with the increase of the electrical conductivity, Na, K, Mg, Cl, Sr and SO_4. This indicated that the source of nitrate contamination was not multiple but single. The δ values of $^{15}N_{NO_3}$ and $^{18}O_{NO_3}$ in the water showed 0.60 to 9.75‰ and 4.86 to 15.31‰, respectively. Considering their relations, the values were the results of the enrichment followed by denitrification of nitrogen fertilizer applied in the arable field. While the values (0.705523～0.707958) of $^{87}Sr/^{86}Sr$ in the water samples did not show the effect of chemical fertilizer, the δ value of $^{34}S_{SO_4}$ provided the proper evidence to identify the water contaminated by fertilizers and intruded with seawater. In conclusion, it is considered that NO_3 contamination to the groundwater and springwater in the study area is from the chemical fertilizers and those in the near seashore are influenced by seawater intrusion at the same time.

Key words : Groundwater, Chemical fertilizer, Isotope, Contamination

서 론

제주도는 1970년대 초부터 지하수 관정이 개발되면서 용천수와 봉천수에 의존하였던 도민의 식수난이 해결되

* Corresponding authors: Sung Jun Song, Tel. +82-64-754-2313, Fax. +82-64-755-6186, E-mail. songjs@jejunu.ac.kr

는 큰 전환기를 맞이하게 되었다. 현재 5,000여개공 이상이 개발되어 생활 및 산업용수로 활용되고 있으며 이 중 농업 및 축산용으로 개발·사용되고 있는 관정이 3,000여공에 이르고 있는 실정이다. 이는 지하수가 제주지역의 주 소득원인 농축산업의 발달과 성장에 없어서는 안 될 중요 자원임을 의미하는 것이다. 이러한 1차 산업은 공해산업이 없는 제주지역에서는 지하수의 환경오염을 야기시키는 주된 요인으로 작용하고 있다. 지하의 환경은 직접 확인하기가 매우 어렵기 때문에 지하수의 오염기원 특성을 밝히기 위해서는 환경동위원소의 이용은 절대적으로 필요하다(Clark and Fritz 1997; Bohlke and Horan 2000; Vengosh *et al*. 2002; Widory *et al*. 2004). 특히, 제주도의 경우에도 동위원소를 이용한 지하수의 질산성질소의 오염연구가 몇몇 연구자에 의해 진행되어 왔으나(오와 현 1997; 송 등 1999; Spalding *et al*. 1999), 주로 단일 핵종인 ^{15}N 분석에 국한되기 때문에 오염기원에 대한 정확한 판단이 곤란한 편이다. 질산성질소는 환경 중에서 생물학적 작용에 의해 그 함량이 쉽게 변하고 이 과정에서 생긴 동위원소 분별작용 때문에 질소 동위원소(^{15}N)의 존재비가 변하게 되어 혼입당시 오염기원별 ^{15}N 존재비 분포특성을 그대로 반영하지 못하게 됨으로써 질산성질소의 오염기원 판별을 어렵게 한다(Xue *et al*. 2009). 질산성질소 중에 질소(^{15}N)와 산소동위원소(^{18}O)을 동시 분석하는 방법(Wassenaar 1995; Clark and Fritz 1997; Silva *et al*. 2000; Krapac *et al*. 2002)은 탈질작용이 일어날 때 질산성질소의 오염기원을 판별하는 정도를 높여 주고 있다. 또한, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비(Bohlke and Horan 2000; Vengosh *et al*. 2002)와 ^{34}S(Cravotta 1997; Aggarwal *et al*. 1998; Halas and Trembaczowski 1998)도 지하수 오염기원을 밝히는 중요한 지문으로 사용하고 있다.

제주 북서부지역은 밭작물 재배와 양돈농가가 밀집된 지역으로 이로 인한 지하수의 오염이 심각한 지역으로 지목받고 있어 그 기원을 구명하는 것은 지역 지하수의 오염관리를 위하여 매우 필요한 일이다. 따라서, 제주 애월, 한림 및 한경지역의 지하수의 이화학적 및 동위원소적인 수질 특성을 조사하여 그 오염기원을 알아보았다.

조사지역의 수문지질과 환경

1. 수문지질

제주도의 기반암은 화강암과 화성쇄설암류(윤 등 1994)로 이루어졌고, 기반암 상부에는 미고결 퇴적층인 U층

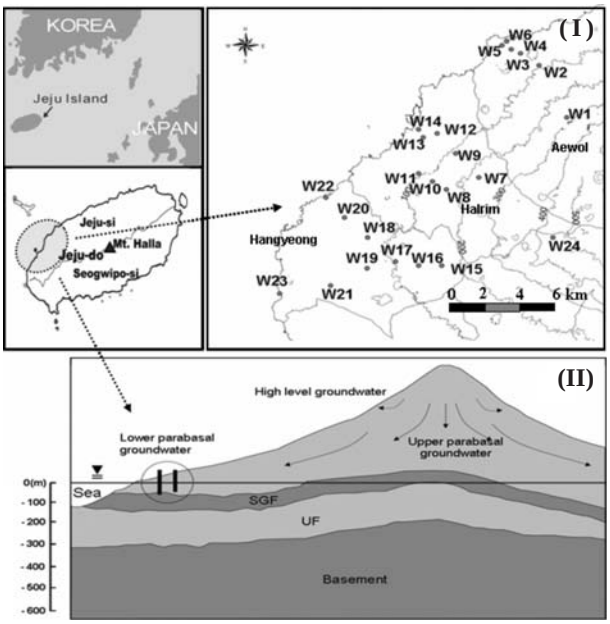

Fig. 1. (I) Sampling locations of study area in the western part of Jeju island. (II) A schematic geological cross section and occurrence of groundwater (after Koh 1997). SGF and UF stand for Seogwipo and U formations, respectively.

(고 1997)이 해수면 아래 약 100~150 m 깊이에 평균 두께가 약 150 m 정도로 분포하고 있다. 또한, 그 상부에는 현무암질 화산활동을 수반한 서귀포층(Seoguipo formation, SGF)이 평균 약 100 m 정도(고 1997) 두께로 분포하고 있고 이 천해성 퇴적층에는 역질사암, 사암, 이암 및 쉘 등이 고결, 준고결 내지 미고결 상태로 존재한다. 서부지역의 지하수 대수층은 주로 서귀포 층내에 발달하고 있으며, 미고결상태의 모래 및 자갈층이 대수층의 역할을 한다고 알려져 있고(제주도 2001) 동부지역과는 달리 해안지역에 준기저지하수가 발달되어 있다. 지표지질은 조면암질 또는 현무암질 용암류와 용암의 유동에 의해 형성된 크링커, 스코리아, 화산쇄설층과 수성화산쇄설층 등으로 구성되어 투수성이 매우 양호하다고 볼 수 있다(제주도 2000)(Fig. 1).

2. 환 경

애월의 주거지면적은 3.31 km^2이며 한림(2.62 km^2) 또는 한경(1.97 km^2)보다 큰 편이다. 밭 경작지는 애월이 41.0 km^2(지역면적의 20.3%), 한림 29.5 km^2(지역면적의 32.4%), 한경 34.9 km^2(지역면적의 44.1%)이며 과수원은 애월 14.4 km^2(지역면적의 7.1%), 한림 6.1 km^2(지역면적의 6.7%), 한경 7.6 km^2(지역면적의 9.6%)이다(제주도 2007). 밭경작지가 과수원보다 많고 해안 변에는 밭 경작

Table 1. Chemical properties of water samples collected from the study area

Sample No.	Descr-iption	Elevat-ion (m)	Depth (m)	Water level (m)	Temp (°C)	pH	EC (μS cm^{-1})	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Sr (ppb)	Cl (ppm)	SO_4 (ppm)	NO_3 (ppm)	HCO_3 (ppm)
W1	GW	278	291	271	17.0	8.27	189.0	16.34	8.52	10.47	9.91	60.0	7.38	2.70	1.73	105.2
W2	GW		117	74	15.5	7.84	255.0	15.76	5.05	15.98	12.75	99.3	28.26	10.01	70.43	16.8
W3	GW	57	91	46	16.5	7.91	111.0	7.48	3.34	5.54	4.14	26.4	11.04	3.07	10.17	38.1
W4	GW	12	26	8	16.0	7.48	170.0	10.50	3.89	9.83	7.65	68.1	18.89	6.52	34.97	38.1
W5	GW	9	20		15.2	7.88	510.0	83.49	5.79	4.55	7.58	45.5	122.95	21.46	41.76	36.6
W6	SW	0	0		15.2	7.64	320.0	39.41	4.97	8.71	10.80	50.1	65.68	13.09	36.27	35.1
W7	GW	218	243	200	15.4	8.22	98.9	7.93	3.44	6.15	4.76	25.1	8.69	2.54	9.99	44.2
W8	GW	180	220	169	15.1	8.26	134.0	8.60	3.93	8.71	5.82	47.5	12.18	3.55	15.73	45.8
W9	GW	130	150	95	16.3	7.49	136.0	9.48	3.25	6.61	5.63	28.3	13.30	3.95	16.79	41.2
W10	GW	126	137	116	16.0	6.85	300.0	14.17	5.29	19.28	18.71	151.0	25.17	10.93	72.29	59.5
W11	GW	96	120	89	15.8	7.78	211.0	12.07	3.97	13.41	13.76	68.6	21.14	8.09	48.34	62.5
W12	GW	31	50	17	16.8	7.30	312.0	15.14	3.51	22.13	18.55	140.4	31.99	15.97	91.37	44.2
W13	SW	15	0		16.0	7.27	213.0	13.49	4.05	16.01	15.87	110.6	25.24	12.11	65.38	50.3
W14	SW	1	0		17.0	7.05	350.0	17.11	4.10	25.25	19.64	171.2	36.73	18.23	95.85	51.9
W15	GW	144	220	90	14.5	7.33	124.0	9.79	2.69	4.57	4.04	37.1	14.22	5.68	22.06	22.9
W16	GW	129	170	−	15.0	7.06	175.0	10.80	3.19	7.14	7.63	39.9	18.81	8.09	42.46	21.4
W17	GW	140	190	43	16.5	6.98	269.0	13.04	4.06	13.88	15.86	60.7	25.05	14.82	81.85	29.0
W18	GW	66	150	41	16.0	6.54	450.0	20.02	8.45	30.51	27.99	241.9	36.72	18.10	143.90	67.1
W19	GW	78	132	44	17.0	6.93	220.0	12.34	3.35	13.51	12.11	69.3	25.04	15.01	56.53	30.5
W20	GW	45	153	34	15.2	6.90	312.0	18.69	4.48	26.52	24.15	158.5	43.85	21.19	145.84	45.8
W21	GW	56	90	42	17.0	6.65	250.0	13.27	3.31	13.24	14.60	73.0	28.78	16.21	66.82	30.5
W22	SW	0	0		17.3	6.83	582.0	66.79	9.28	23.10	22.66	168.7	129.42	33.13	79.43	47.3
W23	SW	0	0		18.5	7.84	673.0	45.50	4.90	54.20	35.64	378.3	89.38	26.66	193.02	88.5
W24	GW	410	420	310	15.0	8.20	74.5	4.88	2.38	4.44	2.67	18.5	6.68	2.05	4.70	36.6

*GW: groundwater, SW: springwater, −: not known

지 그리고 내륙에는 과수원이 분포되어 있으며 밭경작지에는 양배추, 양파, 참외, 수박, 마늘, 감자, 보리 등이 주로 재배된다. 특히, 한림과 한경은 각각 지역면적의 40%, 56%가 농경지로 이용되고 있으므로 시비되는 화학비료는 지하수의 질산성질소의 가장 큰 비점오염원으로 작용할 수 있다. 조사지역은 양돈, 육우 및 유우 등의 축산업이 매우 발달되어 있고 주로 해발 100～400 m 사이에 분포되어 있다. 특히, 양돈 두수는 한림지역(165,076 두)이 제일 많고 한경(21,122 두)과 애월(33,285)은 이보다 훨씬 적은 수준이다(제주도 2007). 해안지대에는 암갈색 비화산회토양이 중산간 지대에는 농암갈색 화산회 토양이 분포되어 있고 암갈색 비화산회 토양은 NO_3 하향 이동성이 큰 특징이 있다(현과 오 1994).

재료 및 방법

1. 시료채수 및 전처리

제주 북서부 애월지역의 지하수(W1, W2, W3, W4, W5)와 용천수(W6), 한림지역의 지하수(W7, W8, W9, W10, W11, W12)와 용천수(W13, W14) 및 한경지역의 지하수(W15, W16, W17, W18, W19, W20, W21, W24)와 용천수(W22, W23)(Table 1, Fig. 1)를 연구 대상으로 하였다. 지하수는 관정에 설치된 양수펌프를 가동하고 우회 경로관으로 흐르는 물을 폴리카보네이트 재질의 채수병에 채수하였는 데, 수온이 일정한 뒤에 취하였고 용천수는 물이 흐르는 상류에 채수병을 직접 담가 채수하였다. 채취한 물 시료는 0.45 μm 막여과지로 여과한 후 4°C에 저장하였다가 화학 및 동위원소 분석에 사용하였다.

2. 화학분석

수온은 수은 온도계로, pH는 pH meter(Orion 250A, USA)로, 그리고 전기전도도는 전기전도도계(Orion 115, USA)로 현장에서 채수 즉시 측정하였다. 물시료 중의 Na와 K는 원자흡광분광광도계(Perkinelmer 2380, USA)로 분석하였고 Ca, Mg 및 Sr 함량은 유도결합플라스마 분광광도계(Jobin Yvon JY138 ultrace, France)로 측정하였다. Cl, SO_4 및 NO_3 함량은 이온크로마토그라프(Dionex DX-500, USA)로 분석하였고 HCO_3 함량은 0.05 N H_2SO_4로 중화적정을 실시하여 측정하였다.

3. 환경동위원소 측정

물시료 중의 $^{15}N_{NO_3}$, $^{18}O_{NO_3}$, $^{34}S_{SO_4}$는 파키스탄의 PINSTECH(Pakistan Institute of Nuclear Science and Technology)에 의뢰하여 분석하였다. $^{15}N_{NO_3}$와 $^{18}O_{NO_3}$ 분석을 하

기 위해서는 6.3 mg 이상의 NO_3를 확보되어야 하므로, 이를 위해 물 시료는 음이온교환수지 (AG1-X8, 200～400 mesh, Biorad)를 충진시킨 컬럼 (12×2 cm)에 8 ml min^{-1} 유량으로 흘려 보내 농축하였다. 음이온교환수지에 흡착된 NO_3는 3 M HCl로 용리시키고 silver oxide (II)을 가하여 pH 5.5～6 범위로 조절하였다. 이때 생긴 AgCl 침전과 silver oxide (II)은 0.2 μm nylon membrane 여과지로 여과하여 제거하였고 여액의 반은 $^{15}N_{NO_3}$ 시료로 사용하기 위하여 냉동 건조시켜 $AgNO_3$염으로 만들었다. $^{18}O_{NO_3}$ 분석에 사용하는 나머지 여액은 분석방해이온 (SO_4, PO_4 등)를 제거하기 위하여 1 M $BaCl_2$을 가하여 $BaSO_4$ 또는 $BaPO_4$ 침전물을 형성시킨 뒤 0.2 μm nylon membrane 여과지로 걸러냈다. 또한, 이 여액 중의 양이온은 4 ml의 양이온 교환수지 (AG50W X8 100～200 mesh, Biorad)을 통과시켜 제거하였고, silver oxide (II)를 가하여 pH 6으로 조정한 뒤 0.2 μm nylon membrane 여과지로 여과하였다. 최종 여액은 냉동 건조시켜 $AgNO_3$ 염을 얻은 뒤 $^{18}O_{NO_3}$ 분석시료로 하였다 (Silva *et al*. 2000). 이때, $^{15}N_{NO_3}$는 Bremner 방법으로 분석하였으며 $^{18}O_{NO_3}$는 $N^{18}O_3$를 $C^{18}O_2$로 변환시켜 질량분석을 행하였다. $^{15}N_{NO_3}$ 분석 reference는 표준공기를 그리고 $^{18}O_{NO_3}$는 V-SMOW를 사용했다. 또한, $^{34}S_{SO_4}$는 물 시료를 염산 (1 : 1)으로 산성화시킨 뒤 $BaCl_2$를 첨가하여 $BaSO_4$ 형태의 침전을 얻어 질량분석을 행하였다 (Aggarwal *et al*. 1998). 이때 reference 물질은 CDT와 V-SMOW를 각각 사용하였다. $^{15}N_{NO_3}$, $^{18}O_{NO_3}$, $^{34}S_{SO_4}$의 분석오차는 각각 ±0.1‰, ±0.1‰, ±0.15‰였다. $^{87}Sr/^{86}Sr$은 한국기초과학분석지원센터에서 Sr 분리용 양이온 교환수지로 Sr를 분리한 뒤 mass spectrometry 방법으로 측정하였다 (Vengosh *et al*. 2002). NBS987 표준물질에 대한 $^{87}Sr/^{86}Sr$분석오차는 0.710228±0.000015 (N=22, 2s standard error) 범위였다. 모든 안정 동위원소 (^{15}N, ^{18}O, ^{34}S)의 조성은 δ (델타)로 표현하였으며, 일반적인 계산식은 $\delta(‰) = (R_{시료}/R_{표준물질} - 1) \times 10^3$으로 나타냈다. $R_{시료}$는 시료 중의 해당 동위원소의 존재비이고 $R_{표준물질}$는 표준물질중의 해당 동위원소 존재비를 의미한다.

결과 및 고찰

1. 이화학적 분석결과

1) 수온, pH, EC 및 무기이온 함량

조사지역 지하수와 용천수의 pH, EC, Na, K, Ca, Mg, Sr, Cl, SO_4, NO_3, HCO_3 함량을 보면 Table 1과 같다. 수온은 15～18.5, pH는 6.54～8.27, EC는 74.5～673 μS cm^{-1}, Na는 4.88～83.49 mg l^{-1}, K는 2.38～9.28 mg l^{-1}, Ca은 4.44～54.20 mg l^{-1}, Mg은 2.67～35.64 mg l^{-1}, Sr은 18.5～378.3 mg l^{-1}, Cl은 6.68～122.95 mg l^{-1}, SO_4는 2.05～33.13 mg l^{-1}, NO_3는 4.70～193.02 mg l^{-1}, HCO_3은 16.8 ～105.2 mg l^{-1} 범위를 보였다. 이들 값 중 최고치를 제주지역의 배경수질에 해당하는 W24 관정의 수질 (Na 4.88 mg l^{-1}, K 2.38 mg l^{-1}, Ca 4.44 mg l^{-1}, Mg 2.67 mg l^{-1}, Cl 6.68 mg l^{-1}, SO_4 2.05 mg l^{-1}, NO_3 4.70 mg l^{-1}, HCO_3 36.6 mg l^{-1})과 비교하면 Na는 17배, K는 3.9배, Ca는 12.2배, Mg는 13.3배, Sr은 20.4배, Cl은 18.4배, SO_4는 16.2배, NO_3는 41배 정도 높았다. 지하수 중의 NO_3 함량이 기준치 (44.3 mg NO_3 L^{-1})를 초과하는 관정은 W2, W10, W11, W12, W17, W18, W19, W20, W21이며 용천수는 W13, W14, W22, W23 지점이다. 지역별로 보면 애월, 한림, 고산 순으로 많아지는 경향이다.

한림과 고산지역의 질산성질소의 함량은 해발이 높은 지역에서 낮은 해안가로 올수록 점차 높아지는 현상을 보이고 있다. 이는 질산성질소가 높은 지하수 관정이 대부분 해발 200 m 미만의 농경지에 위치되어 있고, 투수성이 양호한 지질 특성을 가지고 있음을 (제주도 2000) 감안할 때 원거리에서 오는 질산성질소가 주변 농경지에서 혼입된 것과 혼합될 가능성이 크기 때문일 것으로 사료된다. 특히, 관정을 기준으로 원거리와 근거리에 양돈장에서 배출될 가능성이 있는 질산성질소도 이 지역의 질산성질소의 오염을 배가시킬 가능성을 배제할 수 없으나 정확한 그 기원을 화학분석 자료로만으로는 판단하기 곤란하다.

2) Trilinear diagram

음이온과 양이온 구성 삼상도를 나타내는 trilinear diagram은 물의 유형뿐만 아니라 진화과정을 설명하는 데 도움을 준다. Fig. 2는 조사지역의 지하수와 용천수에 대한 trilinear diagram이다. 해발이 높은 지역 (300～500 m)에 위치하고 있어 주변 농업 환경에 영향을 받지 않는 배경수질을 갖는 지하수는 Ca 또는 Mg · HCO_3 형태를 지니고 있다. 이러한 배경 수질은 대수층을 이루고 있는 미고결 사암 또는 쉘을 이루는 서귀포 층 (고 1997)의 영향을 받은 것으로 생각된다. 그러나, 해발 200 m 이하에서 NO_3, Cl, SO_4, Ca과 Mg 함량이 증가하는 지하수로 변화되는 것은 지역 농업 및 축산업환경의 특성을 감안한다면 (제주도 2007) 주변 밭농사에 따른 화학비료 또는 양돈장 분뇨의 무분별한 배출의 영향과 관련지어 생각할 수 있는 사안이다. 한편, 해안에 인접한 지하수와 용천수의 경우에는 이러한 오염이외에 해수침투 등의 다른 요인에 의해 Na와 Cl 등이 더 많이 부가되어 그 물의 조성

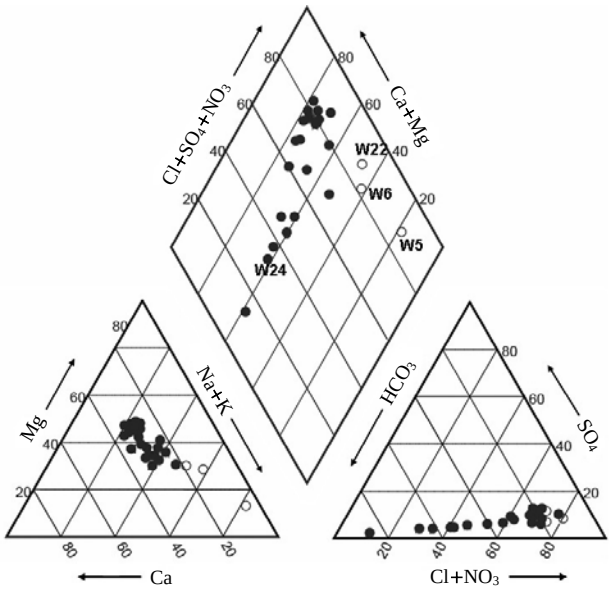

Fig. 2. Trilinear diagram. W5, W6, W22 and W24 indicate sample number (see Table 1).

은 Ca와 Mg에서 Na이 지배적인 경향으로 변화되었다.

3) 무기이온 간의 관계

Fig. 3은 NO_3와 EC, Na, K, Mg, Cl, Sr, Cl 또는 SO_4과의 관계를 나타낸 것이다. 일반적으로 인위적인 오염 지표인 NO_3 농도가 증가함에 따라 EC, Na, K, Mg, Cl, Sr, Cl 또는 SO_4가 함께 증가하는 경향이다. 이는 주변환경의 영향 즉, 농업활동에 따른 화학비료의 사용, 양돈산업 등에서 나온 분뇨, 주거지 오수 등의 다양한 오염원의 영향을 받아 수질이 변하는 보다도 주된 단일 오염원에 의해 지배받을 가능성이 있음을 시사하고 있다. 또한, 해안 근처에 있는 지하수(W5)와 용천수(W6, W22)의 경우에 만조시에는 해수의 침입권내에 있기 때문에, 이들 관계에서 독립된 그룹을 형성하여 해수의 혼합에 의한 영향이 부가될 가능성이 있음을 보였고 이를 인해 인위적인 오염지표인 질산성질소의 함량은 실제 농도보다 희석될 가능성도 있다. 또한, Fig. 4에서 Cl과 SO_4 사이의 관계를 보면 앞서 해안에 인접한 지하수와 용천수를 제

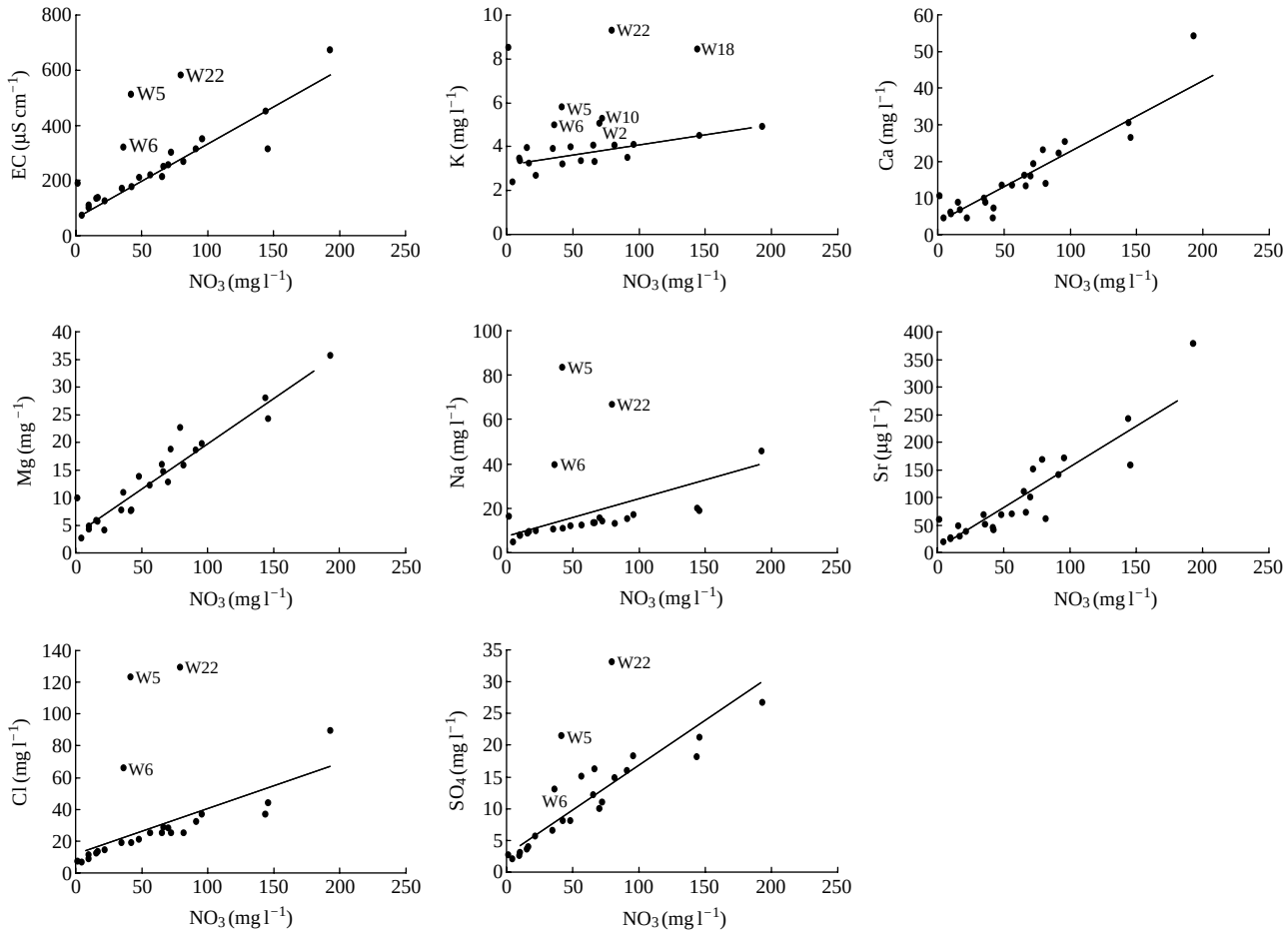

Fig. 3. Plots of NO_3-EC, NO_3-K, NO_3-Ca, NO_3-Mg, NO_3-Na, NO_3-Sr, NO_3-Cl and NO_3-SO_4. W5, W6 and W22 indicate sample number (see Table 1).

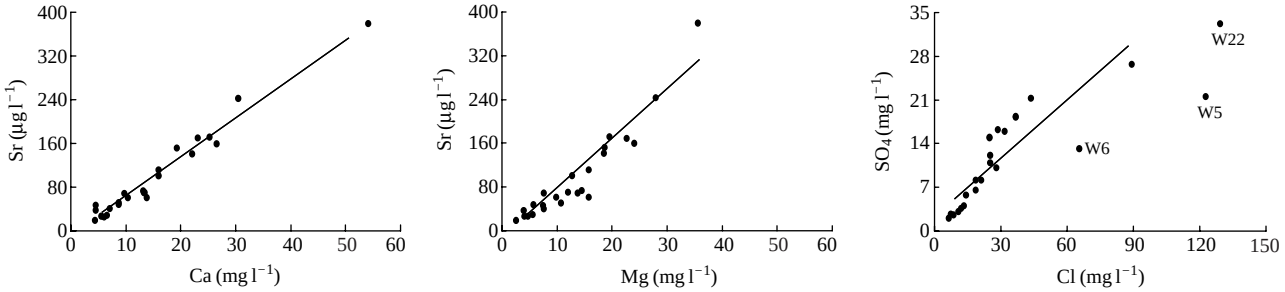

Fig. 4. Plots of Ca-Sr, Ca-Mg, Cl-SO_4. W5, W6 and W22 indicate sample number (see Table 1).

외하면 Cl이 증가함에 따라 SO_4가 함께 증가하는 경향을 보이고 있어 단일오염원에 의한 증가를 시사하고 있다.

4. 동위원소 분석 결과

1) ^{15}N 동위원소

^{15}N 동위원소는 NO_3의 오염기원을 밝히는 수단으로 많이 사용되어 왔으며 제주도에서 제일 많이 사용되는 질소원중 화학비료의 $\delta^{15}N$값은 −0.15～+1.33‰, 유채박 4.06‰, 돈분 +14.7‰, 계분 12.8‰로 알려져 있다(송 등 1999). NO_3 중의 $\delta^{15}N$값은 항상 일정하지 않고 미생물학적인 작용에 의해 그 값이 변하게 되는데 산소공급이 제한을 받는 혐기적인 조건에서는 탈질작용이 일어나 $\delta^{15}N$값이 크게 변화되기도 한다(Xue 2009). 따라서, 생물학적인 변화가 무시되는 곳이라면 $\delta^{15}N$값이 2～3‰ 미만을 보일 경우에는 화학비료, 그리고 10‰ 이상 나타낼 경우에는 가축폐수 또는 도시하수 등의 오염으로 판정을 할 수 있고 그리고 단순혼합이라면 산술적인 계산으로 오염원별 혼합기여율을 산정할 수 있다. 그러나, 생물학적 작용을 크게 받는 원소이므로 $\delta^{15}N$값은 부하되어 실제 오염원의 그 값보다 더 커짐으로써 오염기원에 대한 판별을 종종 곤란하게 하므로 NO_3 중의 $\delta^{18}O$값을 추가지문으로 사용하고 있다(Wassenaar 1995; Clark and Fritz 1997; Silva *et al*. 2000). 한편, NH_4에서 전환된 NO_3 중의 O는 대기에서 오는 분율(1/3)과 물에서 오는 분율(2/3)로 구성되므로(Clark and Fritz 1997) 지역의 물 조성에 따라 그 값이 달라질 수 있고, 탈질작용은 물에 잔류하는 NO_3 중의 $\delta^{15}N$과 $\delta^{18}O$값의 증가 폭을 크게 하는 요인으로 작용하며, $\delta^{15}N$과 $\delta^{18}O$의 부하비율은 2 : 1 정도이다(Bottercher *et al*. 1990). 또한, NO_3 중의 $\delta^{15}N$과 $\delta^{18}O$값은 질소 부동화(Hogberg 1997)와 무기화작용에 의해서(Mayer *et al*. 2001) 다소 변화되기도 한다.

지하수와 용천수의 질산성질소 중의 $\delta^{15}N$과 $\delta^{18}O$값을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 주변 축산시설이 없는 애월지역 지하수(W2, W3, W4)의 $\delta^{15}N$ 값은 0.60～2.09‰

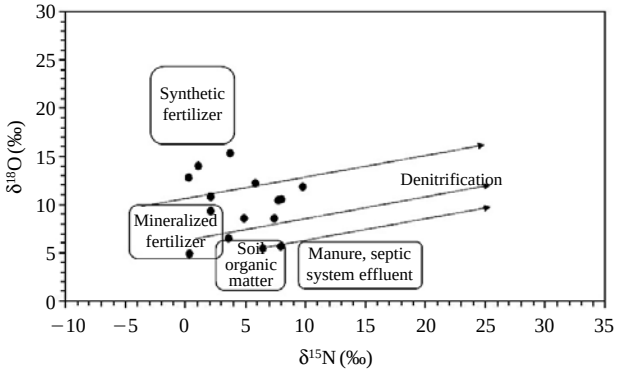

Fig. 5. Isotopic composition ($\delta^{15}N$-NO_3, Air and $\delta^{18}O$-NO_3, SMOW) of nitrate from water sample. Three lines encompass the denitrification trend in 2 : 1 isotopic enrichment ratio as reported by Bottscher *et al*. (1990). Ranges for nitrate from different sources was redrawn after Clark and Fritz (1997).

범위를 보여 NO_3는 전형적인 화학 비료기원의 오염임을 나타냈다. 거주지역내의 관정(W5)의 경우에 토양 유기물 범위의 4.87‰ 값을 보이고 있으며 주변환경이 거주밀집 지역임을 감안한다면, 화학비료와 도시하수의 영향을 동시 받을 가능성을 배제할 수 없다. $\delta^{15}N$값이 0.35을 보이는 W6 용천수 중의 NO_3 기원 역시 화학비료임을 시사했다. 한림지역(W7～15)의 경우에는 $\delta^{15}N$값이 1.06～9.75‰ 범위를 보이고 있어 $\delta^{15}N$값을 중심으로 하는 단순 혼합인 경우라면 지역 특성상 화학비료와 축산폐수에 의한 NO_3 오염이 상존하고 있음을 나타냈으며 한경지역(W15～23)도 0.23～7.71‰을 보여 한림과 비슷한 경향을 나타냈다. 한편, 질산성질소 중의 $\delta^{18}O$값은 4.86～15.31‰ 범위에 있으며 이는 $\delta^{15}N$값을 고려할 때 질소오염원의 혼합보다는 생물학적인 부하작용이 더 클 것으로 사료된다. Fig. 5는 $\delta^{15}N$과 $\delta^{18}O$간에 관계를 나타낸 것이다. 제주도와 같은 호기조건의 토양에서는 탈질작용에 의한 $\delta^{15}N$과 $\delta^{18}O$값이 부화되는 과정은 매우 미미할 것으로 예상되나 지역의 농업 특성상 하절기에 비료를 많이 사용하며 집중 폭우후 고온과 함께 습윤 토양의 미

Table 2. Isotopic compositions of water samples from the study area

Sample No.	$\delta^{18}O$‰ (V-SMOW)	δD‰ (V-SMOW)	$\delta^{15}N_{NO_3}$‰	$\delta^{18}O_{NO_3}$‰ (V-SMOW)	$\delta^{34}S_{SO_4}$ (CDT)	$^{87}Sr/^{86}Sr$
W1	−7.96	−46.76	*	*	*	0.705643
W2	−7.28	−47.77	2.09	9.34	10.6	0.705812
W3	−7.51	−48.37	0.60	*	*	*
W4	−7.12	−47.75	1.68	*	*	0.706030
W5	−7.33	−45.63	4.87	8.59	18.2	0.708016
W6	−7.33	−47.02	0.35	4.86	17.1	*
W7	−7.28	−47.79	2.07	*	*	0.705843
W8	−7.17	−44.16	1.06	13.99	*	0.705461
W9	−7.08	−46.06	6.47	5.43	*	*
W10	−6.97	−46.21	9.75	11.86	*	0.706154
W11	−7.50	−47.19	3.57	6.48	10.9	0.706197
W12	−7.07	−47.13	7.98	10.56	8.7	0.706168
W13	−7.18	−45.28	7.45	*	9.4	0.706249
W14	−7.01	−46.80	7.96	5.65	8.8	0.706684
W15	−7.17	−45.79	*	*	*	0.706553
W16	−6.86	−46.98	0.23	*	9.3	*
W17	−6.87	−45.51	5.55	*	*	0.706966
W18	−6.89	−44.24	7.71	10.43	9.0	0.705993
W19	−7.02	−44.11	3.71	15.31	9.2	0.706846
W20	−6.68	−43.69	7.40	8.58	8.0	0.706193
W21	−6.85	−46.42	2.09	10.83	9.2	0.707780
W22	−6.62	−45.38	5.87	12.23	14.2	0.707958
W23	−6.21	−42.00	0.28	12.81	10.2	0.705523
W24	−7.31	−47.44	*	*	*	0.705414

*: not determined

기 환경이 혐기적 상태가 되면서 탈질작용이 발생할 것으로 생각되며 $\delta^{15}N$과 $\delta^{18}O$간의 관계가 이를 뒷바침하고 있다. 이러한 탈질 작용을 고려하여 지하수에 혼입된 NO_3의 오염기원을 추정한다면 주로 화학비료가 대부분을 이루고 있다고 생각된다.

2) 스트론튬 동위원소 ($^{87}Sr/^{86}Sr$)

자연계에 존재하는 Sr 동위원소에는 ^{84}Sr (0.56%) ^{86}Sr (9.87%) ^{87}Sr (7.04%), ^{88}Sr (82.53%)이 있다, 이 중에 ^{87}Sr은 ^{87}Rb의 β붕괴 (반감기: 48.8 Ga)에 의해서 생성되므로 광물의 기원에 따라 ^{86}Sr에 대한 ^{87}Sr의 존재비 즉 $^{87}Sr/^{86}Sr$가 다르다 (Capo *et al*. 1998). 또한, 그 질량이 무거워 자연계에서 동위원소 분별작용이 일어나지 않아 물질 기원별 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비가 잘 보존되므로 그 비는 지하수의 혼합, 암석과의 상호작용 그리고 물의 기원에 대한 추적 등에 사용된다. 현무암중의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비는 0.704～0.705 (박 등 1996), 서귀포층은 0.70863～0.70919 (Khim *et al*. 2001), 해수는 0.70916 (Dia *et al*. 1992), 조사지역에 사용하는 3종류의 복합비료를 분석한 결과 그 값은 0.712～0.722 범위였다 (Data not shown).

조사지역의 지하수와 용천수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$를 분석한 결과는 Table 2와 같다. 지하수와 용천수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$값은 0.705523～0.707958 범위를 나타내고 있으며, 이는 지하수 중의 Sr은 비료로부터 오는 것보다 현무암 모재 기원, 현무암 모재 기원이 패류를 함유한 서귀포층 또는 해수의 조성과 혼합되어 Table 2의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비의 값을 갖는 것으로 생각된다. 또한, Fig. 6에서 보는 바와 같이 화학비료의 영향과 밀접한 NO_3와의 관계에서도 NO_3가 높은 경우도 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비료의 범위를 보이고 있지 않았다. 특히, W23 용천수는 응회암사이로 용출되며 상부에 광할한 경작지가 위치하고 있어 가장 높은 NO_3 함량과 화학비료기원의 $\delta^{15}N$값을 보인 것처럼 주변여건상 농업활동의 영향을 많이 받을 것으로 예상되는 곳이나, 현무암 모재의 $^{87}Sr/^{86}Sr$값을 반영하면서 Ca, Sr, Cl 함량이 높은 특징을 갖고 있다. 이는 현무암모재로 이루어진 대수층내에서의 Ca 등의 양이온에 의한 Sr 치환량이 혼입된 비료기원의 Sr량을 압도하기 때문인 것으로 사료되며, 서귀포 층의 $^{87}Sr/^{86}Sr$값을 반영하는 것도 같은 이유로 설명될 수 있다고 생각된다. 그러므로, 서귀포층이 대수층인 경우와 해수의 혼입량이 클 경우에는 $^{87}Sr/^{86}Sr$값을 가지고 비료의 기원을 판단하기는 곤란할 것으로 사료된다. 또한, 해안에 인접한 W5 지하수와 W22 용천수는 Cl 함량이 예외적으로 높은 것을 감안할 때 해수의 직접 영향권에 있음을 나타내는 것이어서 서귀포층의 영향보다 해수의 침투로 $^{87}Sr/^{86}Sr$값이 높아 진 것으로 사료된다.

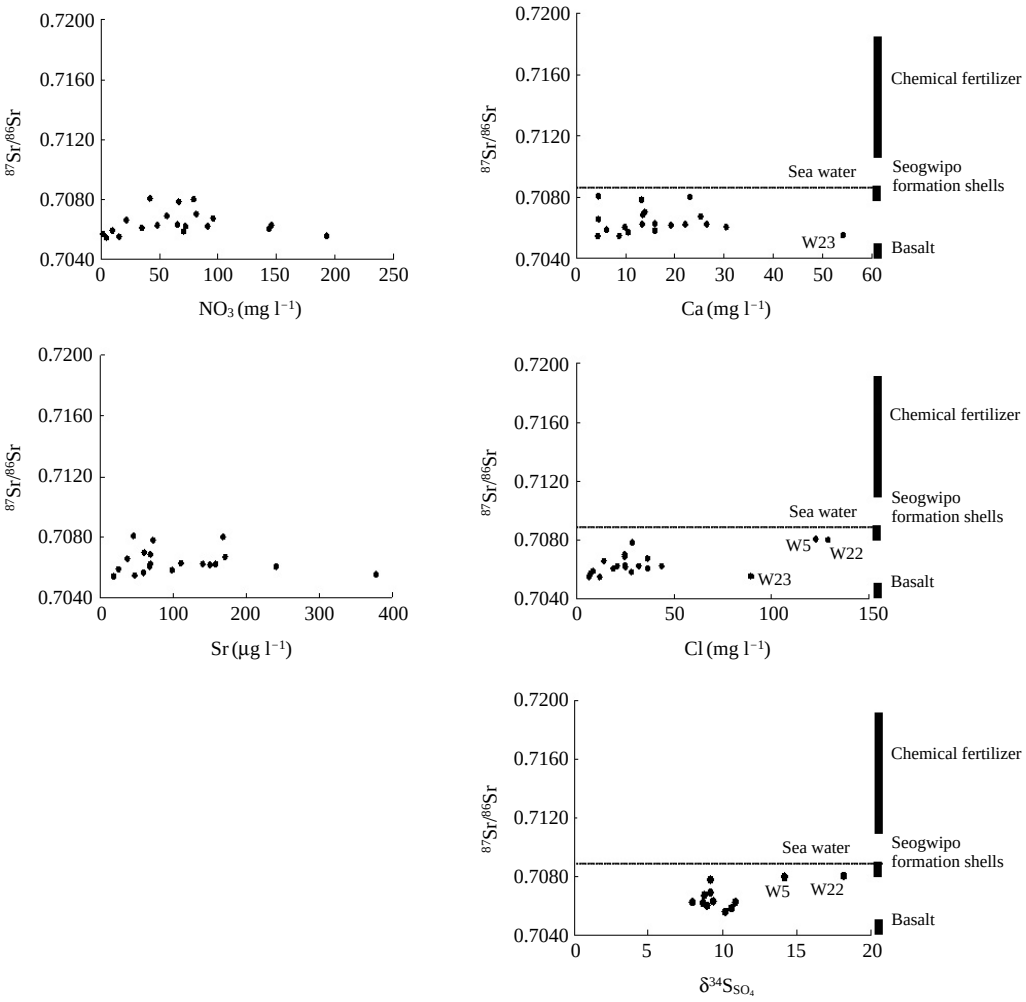

Fig. 6. Plots of $^{87}Sr/^{86}Sr$-NO_3, $^{87}Sr/^{86}Sr$-Ca, $^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr, $^{87}Sr/^{86}Sr$-Cl and $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{34}S_{SO_4}$, W5, W22 and W23 indicate sample number (see Table 1).

3) 황 동위원소 (^{34}S)

토양생태계의 SO_4는 해수 에어로졸, 대기가스, 생물무기화작용, 화학비료에서 그 기원을 두고 있고 NO_3 만큼 생물 또는 미생물에 의한 요구도가 크지 않아 호기조건의 생물학적 황대사 과정에서 ^{34}S 동위원소 부하 효과가 크지 않다고 (Thorde 1991) 알려져 있다. 제주와 같이 화산회 토양과 현무암 지층으로 이루어져 투수성이 양호하고 (2000 제주도), 호기적 조건이 형성되는 지역에서는 토양에 존재하는 SO_4는 강우에 녹아 원활하게 대수층에 이르게 되고 대수층 또한 산화상태를 유지하므로 SO_4 농도는 잘 보존될 수 있다. 제주도와 수문지질학적으로 유사한 화산도인 하와이의 자연토양에서의 $\delta^{34}S_{SO_4}$값은 10.0～11.7‰ 그리고 경작지에서는 6.3～15.4‰로 그 범위가 넓어지는 경향인데 (Mizota and Sakaki 1996), 이는 다양한 ^{34}S 존재비 조성을 가진 화학비료의 사용 또는 해안에 인접한 경작지의 해수 (20‰; Bottrell and Newton 2006)의 영향에 기인한다. 제주지역인 경우에 토양 중에 $\delta^{34}S_{SO_4}$값을 조사한 결과는 찾아 볼 수 없지만 오염영향이 거의 없는 배경지하수의 $\delta^{34}S_{SO_4}$값은 11～12‰ 범위 (송 등 2007)를 갖는다고 알려져 있다. 이 값은 하와이의 자연 토양의 것과 유사한 경향을 나타내고 있는 것으로 보아 생물학적 변화과정이 미미할 것으로 가정한다면 지하수의 $^{34}S_{SO_4}$값은 자연생태계 비포화대의 조성을 근사하게 반영할 것으로 생각된다. 또한, 해수의 영향을 받은 경우에는 20‰에 접근하는 수치를 보인다 (송 등 2007). 조사지역의 지하수와 용천수의 $^{34}S_{SO_4}$값은 8.0～18.2‰을 보였다 (Table 2). $^{34}S_{SO_4}$값을 고려하면 W5 지하수 (18.2‰), W6 용천수 (17.1‰)와 W22 용천수 (14.2‰)는 질소 동위원소 분석결과와 $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{34}S_{SO_4}$ 간의 관계를 볼 때 (Fig. 6) 화학비료와 함께 해수의 영향을 함께 받는 것으로 생각된다. 또한, 8.0～10.6‰ 범위를 보이는 지하수들은 ^{34}S 존재비가 낮은 화학비료에 의한 영향을

받아, 그 값이 낮아진 것으로 보인다.

결 론

제주 서부 애월, 한림, 한경지역의 지하수와 용천수의 질산성질소의 오염기원을 밝히기 위하여 화학분석과 환경동위원소($^{15}N_{NO_3}$, $^{18}O_{NO_3}$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{34}S_{SO_4}$)를 분석하였다. 이 지역은 농업뿐만 아니라 축산업이 활발히 이루어진 곳으로 질산성질소의 오염기원에 대한 정확한 판정은 지하수의 체계적인 관리를 위한 필요한 것으로 받아들여지고 있다. 지하수 또는 용천수의 NO_3의 함량의 최고치는 193 mg l^{-1}이었으며, 이는 배경 수질보다 41배 높은 값에 해당하는 것이다. 또한, NO_3는 전기전도도, Na, K, Mg, Cl, Sr, Cl 및 SO_4와 서로 밀접한 증가의 관계를 보여, NO_3 오염은 복합보다 단일오염원에 의해 지배받고 있음을 나타냈다. $^{15}N_{NO_3}$와 $^{18}O_{NO_3}$의 δ값은 각각 0.60～9.75‰과 4.86～15.31‰ 범위를 보였으며, ^{15}N과 ^{18}O의 관계에서 탈질작용으로 인하여 화학비료의 동위원소 조성이 넓은 범위로 부하되고 있음을 고려할 때, NO_3 오염을 지배하는 요인이 화학비료임을 시사하였다. 또한, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 값은 0.705523～0.707958 범위를 보였다. 이는 현무암 모재가 반영된 지하수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$값이 대수층내에서 Ca 등이 서귀포층의 주성분인 패류중에 함유한 Sr를 치환함으로써 유리된 Sr과의 혼합 또는 해수의 혼입 정도에 좌우되었기 때문인 것으로 보이며, $^{87}Sr/^{86}Sr$값으로 화학비료의 기원을 판단하기는 곤란하였다. 또한, $^{34}S_{SO_4}$값은 화학비료에 의한 오염과 해수의 혼입을 입증하는 지문을 역할하였다. 결론적으로 제주 서부지역의 질산성질소의 주오염원은 화학비료로 판단되며, 해안에 인접한 지하수와 용천수는 화학비료에 의한 오염과 함께 해수의 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 제주지역환경기술개발센터 연구비 지원에 의해서 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

고기원. 1997. 제주도 지하수 부존특성과 서귀포층의 수문지질학적 관련성. 부산대학교 대학원 박사학위 논문. 325pp.

박준범, 박계헌, 정창식. 1996. 제주도 화산암류의 Sr-Nb-Pb 동위원소 연구. 한국암석학회지. **5**(1):89-107.

오윤근, 현익현. 1997. $\delta^{15}N$값을 이용한 제주도 지하수중의 질산성 질소 오염원 추정에 관한 연구, 한국지하수환경학회지. **4**(1):1-4

윤 선, 고기원, 김인덕. 1994. 제주도 형성사. 제주도지. **98**: 148-164.

송영철, 고용구, 유장걸. 1999. $\delta^{15}N$을 이용한 제주도 지하수중의 질산염 오염원 조사. 한국지하수환경학회지. **6**(3): 107-110.

송성준, 박재우, 홍경애, 현해남, 고기원, 박원배, 김천수. 2007. 제주동북부 구좌수역 염지하수의 지화학적 및 동위원소적인 특성. 한국방사선산업학회지. **1**(1):25-34.

제주도. 2000. 제주도 지하수 보전・관리보고서.

제주도. 2001. 제주도 수문지질 및 지하수자원 종합조사(I).

제주도. 2007. 지역특성을 고려한 환경관리정책 방안 연구 용역 보고서.

현해남, 오상실. 1994. 제주도 토양의 오염물질 흡착능과 지하수 오염, 제주도 지하수자원의 환경학적 보전과 개발 이용에 관한 심포지움. 대한지하수환경학회와 전략광물자원연구센터 공동개최 pp. 26-53.

Aggarwal J, Sheppard DS and Robinson BW. 1998. Analytical developments in the measurements of boron, nitrate, phosphate and sulphate isotopes and case examples of discrimination of nitrogen and sulfur sources in pollution studies. pp. 17-37. *In*: Application of Isotope Techniques to Investigate Groundwater Pollution (IAEA ed.), IAEA-TECDOC-1046.

Böttscher J, Strebel O, Voerkelius S and Schmidt H-L. 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *J. Hydrol*. **114**:413-424.

Bohlke JK and Horan M. 2000. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Appl. Geochem*. **15**:599-609.

Bottrell SH and Newton RJ. 2006. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Ear. Sci. Rev*. **75**:59-83.

Capo RC, Stewart BW and Chadwick OA. 1998. Strontium isotopes as tracers ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* **82**:197-225.

Clark ID and Fritz P. 1997. Environmental isotopes in hydrol-ogeology. Lewis Publishers. New York. pp. 148-154.

Cravotta CA. 1997. Use of stable isotope of carbon, nitrogen and sulfur to identify sources of nitrogen in surface waters in the lower susquehanna river basin, Pensylvania. *U.S. Geological Survey water-supply paper*:2497. USA.

Dia AN, Cohen AS, O'Nions RK and Shackleton NJ. 1992. Seawater Sr isotope variation over the past 300 kyr and influence of global climate cycles. *Nature*. **356**:786-788.

Högberg P. 1997. ^{15}N natural abundance in soil-plant systems.

New Phytol. **137**:179-203.

Halas S and Trembaczowski A. 1998. The influence of brown coal exploitation in poland on the groundwater pollution as determined by isotopic analysis of sulfate. pp. 81-93. *In*: Application of Isotope Techniques to Investigate Groundwater Pollution (IAEA ed.) IAEA-TECDOC-1046.

Khim BK, Woo KS and Sohn YK. 2001. Sr isotopes o the Seoguipo Formation (Korea) and their application to geologic age. *J. Asian Earth Sci*. **19**:701-711.

Krapac IG, Dey WS, Roy WR, Smyth CA, Storment E, Sargent SL and Steele JD. 2002. Impact of swine manure pits on groundwater quality. *Environ. Poll*. **120**:475-492.

Mayer B, Bollwerk SM, Mansfeldt T, Hutter B and Veizer J. 2001. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**:2743-2756.

Mizota C and Sasaki A. 1996. Sufur isotope composition of soils and fertilizers: Differeneces between Northern and Southern Hemispheres. *Geoderma* **71**:77-93.

Silva SR, Kendall C, Wilkison DH, Ziegler AC, Chang CCY and Avanzino RJ. 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *J. Hydrol*. **228**:22-36.

Spalding RF, U ZK, Hyun SW, Martin GE, Burbach ME, Yang SH, Kim M, Exner ME and Song SJ. 2001. Source identification of nitrate on Cheju Island, South Korea, *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **61**:237-246.

Thode HG. 1991. Sulfate isotopes in nature and the environment: an overview. pp. 1-26. *In*: Stable Isotopes, Natural and Anthropogenic Sulfur in the Evironment (Krouse HR and Grinenko VA eds.), Scope 43.

Vengosh A, Gill J, Davission ML and Hudson GB. 2002. A muti-isotope (B, Sr, O, H, and C) and age dating (^{3}H-^{3}He and ^{14}C) study of groundwater from Salinas Valley, California: hydrochemistry, dynamics, and contamination processes, *Water Resour. Res*. **38**(1):9-1-17.

Wassenaar LI. 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^-. *Appl. Geochem*. **10**:391-405.

Widory D, Kloppmann W, Chery L, Bonnin J, Rochdi H, Guinamant J-L. 2004. Nitrate in groundwater:an isotopic multitracer approach. *J. Contam. Hydrol*. **72**:165-188.

Xue D, Botte J, Baet BD, Accoe F, Nestler A, Taylor P, Cleemput OV, Berglund M and Boeckx P. 2009. Present limitations and future propspects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Res*. **43**:1159-1170.

Manuscript Received: June 9, 2010
Revision Accepted: June 14, 2010