

농촌하천 유역의 주 오염원 추적을 위한 안정성 동위원소 질량비 분석

Stable Isotope Ratio Analysis
for Tracing the Major Pollution Source in Agricultural Watersheds

홍 영 진* · 김 철 성 · 권 순 국(서울대)

Hong, Young Jin · Kim, Chul Sung · Kwun, Soon Kuk

Abstract

It has been acknowledged that fertilizer and animal waste have different ratio of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ which is presented as a symbol of $\delta^{15}\text{N}$, and that the values of $\delta^{15}\text{N}$ for fertilizer and animal waste are placed less than +8 ‰ and higher than +10 ‰, respectively. By this reason, the demarcation range for the source nitrogen mass ratio is between +8 ‰ and +10 ‰.

In this study, we would suggest a possible method to trace the major pollution basis using 'the nitrogen isotope analysis method for management of water quality.

I. 서론

축산폐수의 무분별한 방류와 다량의 화학비료 사용은 하천 오염과 농업용 저수지, 호소 등의 부영양화에 영향을 미치는 주원인이 된다. 하천의 효율적이고 경제적인 수질관리와 대책의 수립은 오염의 발생기구와 이동과정의 해석을 위한 오염원의 특성을 파악하고 오염부하의 규모를 정량하는 것에서부터 시작된다고 볼 수 있으며, 유역에 산재한 오염원 중 수질에 가장 큰 영향을 미치는 오염원의 종류를 추적해내어 그에 대한 최적의 관리기법(BMP)을 선정하고, 집중 적용한다면 수질관리와 개선에 큰 도움이 될 것이다.

농촌유역의 오염원은 영양물을 다량 배출하는 축산폐수와 농경지로부터의 화학비료가 대부분을 차지하며, 이들 중 하천과 유역 특성에 따른 유역의 주 오염원을 선별해 내는 것은 쾌적한 농촌환경을 만들기 위한 첫 번째 단계일 것이다. 따라서, 본 연구의 목적은 대상하천의 표면수 내에 포함되어 있는 질소의 동위원소 질량비를 분석하여 대상 하천의 주 오염원을 추적하는 방법을 파악하는 데 있다.

II. 연구사

질소는 농촌하천유역에서 탐지되는 대표적 오염물질로서, 농경지 시비와 강우 시에 발생하는 유출에 의해 하천에 유입되며 축산폐수내의 질소도 비슷한 경로를 통하여 하천으로 유입되는 것으로 알려져 있다. 하천을 유하하는 질소는 하천의 생물/화학적 조건에 따라 질산화와 탈질화를 일으키며 다양한 형태로 하천 내에 존재하게 된다.

안정성 동위원소 질량비를 이용한 연구는 1970년대 지하수와 집수구역, 소하천을 대상으로 시작되었으며, 현재는 미시시피강과 같은 대 하천에 이 방법을 적용하기 위한 다방면의 시도가 진행되고 있다. Kohl 등(1971)은 시비에 의한 하천수내 Nitrate의 오염원을 파악하기 위하여 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값을 처음으로 도입하였으며, Hauck 등(1971)은 Kohl등의 결론에 실증적인 data와 복잡한 자연계내 질소순환 과정에 대한 이해의 결핍을 이유로 의문을 제기하였다.

Kreitler(1975)와 Kreitler & Jones(1975)는 축산폐수에서 발생하는 Nitrate와 농경지 시비로부터 발생한 지하수내의 Nitrate를 분별하는 연구에 질소 동위원소 질량비 분석이 이용될 수 있음을 시사했으며, 그 결과로서 농경지로부터의 Nitrate의 $\delta^{15}\text{N}$ 은 +2에서 +8%의 범위를 나타내고, 축산폐수는 +10에서 +22 %의 범위 값을 나타낸다고 발표했다. Kreitler(1978)는 또한, Suffolk County의 지하수는 농경지 Nitrate의 영향을 주로 받고 있고 Nassau와 Queens County는 축산시설 Septic Tank의 배수에 큰 영향을 받고 있음을 밝혔으며, 같은 논문에서 비료자체에 포함되어 있는 $\delta^{15}\text{N}$ 이 -7.4에서 +1.9 %의 범위를 갖는 반면 시비된 토양의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위는 +2에서 +14 ‰로 평균 +8.8 %의 값을 갖는다는 것을 밝혔다. 이로부터 Kreitler는 시비된 비료 중 암모늄 형태의 질소가 석회질 토양 내에서 휘발작용을 일으킬 때 ^{14}N 이 주로 암모니아, Gas형태로 대기 중으로 이탈하는 현상이 일어나 토양에 잔존한 암모늄 이온의 성분 중 ^{15}N 의 비율이 상대적으로 높아진다는 결론을 내렸다. Kreitler (1979)는 두 선상지에 존재하는 관개용 우물의 지하수 Nitrate의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위가 +3.3에서 +10.8‰이고 평균 +7.3%의 값을 갖고, 같은 선상지 내의 가정 우물 지하수는 +6.7에서 +18.2‰, 평균 +11.1‰로서 시비를 한 경작지에 위치한 우물에서의 값보다 크게 나와 가정우물이 가축오수의 영향을 크게 받고 있음을 밝혀 냈다. Gormly & Spalding(1979)는 Nebraska에 위치한 지하수 오염 연구에서 경작지와 가축오수로부터 발생한 Nitrate는 동위원소 분석법으로 구분이 가능하며 대상 지역에서의 지배적인 오염원은 경작지 시비에 의한 것이란 결론을 냈다.

Kreitler(1983)는 Edwards 대수층에서의 73개 Sample을 분석한 결과 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위가 +1.9에서 +10%를 나타냈음을 보였는데, 이는 Edwards 대수층으로 충전되는 하천의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위 내($\delta^{15}\text{N}$ Range = +1에서 +8.3‰)에 들고, 텍사스 Colorado 강의 표면수 Nitrate의 범위($\delta^{15}\text{N}$ Range = +1에서 +11‰) 이내이며, 가축오수로부터 존재하는 Nitrate내의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값($\delta^{15}\text{N}$ Range = +10에서 +22‰)과 같은 Sample은 존재하지 않았음을 보였다. (표 1참조)

표 2 Kreitler 연구에서의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위

Nitrate 오염원	Nitrate의 $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	Reference
농경지	+ 2 ~ + 8	Kreitler(1975), Kreitler & Jones(1975)
축산폐수	+10 ~ +22	
비료자체	-7.4 ~ +1.9	Kreitler(1978)
시비된 토양	+ 2 ~ +14	
관개용 우물의 지하수	+3.3 ~ +10.8	Kreitler(1979)
가정 우물의 지하수 (가축오수의 영향)	+ 6.7 ~ +18.2	
Edwards 대수층	+1.9 ~ +10	
대수층을 충전하는 하천	+ 1 ~ +8.3	Kreitler(1983)
텍사스 Colorado 강의 표면수	+ 1 ~ +11	
가축오수	+10 ~ +22	

Showers 등(1990)은 Neuse강의 Nitrate내 $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용하여 계절과 배출에 의해 변동하는 점오염원과 비 점오염원의 기여율을 밝혔다. Cravotta(1995)는 Susquehanna 강의 질소 오염원을 규명하기 위해 C, N 그리고 S의 안정성 동위원소를 이용하였으며, 질소순환이 하천 내 복잡하게 얽혀있는 오염원들의 정확한 기여율 추정을 방해한다는 것을 발견했다. Kendall 등(1995)은 미국 내 3개의 유역에서 $\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용하여 용설로 인한 유출 내 Nitrate의 오염원을 인식했으며, 초기 유출에 포함된 Nitrate는 대부분 토양으로부터 획득된 것이라는 결론을 내렸다.

또한, 여러 연구자들은 Nitrate의 오염원 각각에 대한 동위원소 요소의 범위를 증명한 바 있으며 결과는 표2와 같다.(Aravena 등, 1993; Brandes 등, 1996; Heaton, 1986; Hubner, 1986; Kendall 등 1995; Letolle, 1980)

표 3 Nitrate 오염원별 동위원소 질량비

Nitrate 오염원	Nitrate 내 $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$
대기 NO_3	-10 ~ + 9
Nitrate 시비	- 5 ~ + 5
암모늄 시비	- 5 ~ 0
가 축 오 수	+10 ~ +20
퇴 비	+7.9 ~ +8.6
질소고정 식물	0 ~ + 2
오염되지 않은 토양	+ 2 ~ + 5

Amberger & Schidt(1987), Aravens 등(1993), Heaton(1986), Kendall 등(1995), Wassenaar(1995)

III. 기본개념 및 방법

3.1 기본개념

하천수질에 영향을 미치는 각 오염원의 기여율은 원단위를 이용한 오염원의 배출부하량을 통해 산정되어 왔다. 이때, 기여율은 하천으로 배출되는 각 오염원의 수와 오염부하에 직접적인 영향을 받게 된다. 그러나 이는 단순히 각각의 오염원 배출지점에 대한 기여율로 고려되어지며, 하류 목표지점에서의 오염원 기여율은 수계내의 생물, 화학적인 반응과 수질에 관련된 하천의 특성에 의해 배출지점에서의 기여율과는 다른 값으로 변동될 가능성이 충분히 있다.

농촌하천유역에서 하천의 수질에 영향을 주는 오염원이라 함은 자연계, 축산계, 생활계, 산업계로 크게 나누어 볼 수 있으며, 이들 중 다수의 비중을 차지하는 오염원은 논, 밭, 산림 등을 포함하고 있는 자연계 오염원과 축산계 오염원으로 볼 수 있다. 논, 밭을 비롯한 농경지는 비료사용으로 인한 영양물질의 유출이 하천의 수질에 미치는 영향이 막대한 것으로 조사되고 있으며, 관리가 불리한 소규모 축산농가의 시설로부터 발생하는 축산폐수는 비 점원의 형태로 하천의 수질을 악화시키는 또 하나의 주원인으로 파악되고 있다. (표 3참조)

표 4 오염원별 배출부하량 (g/day, 1999)

질소원 (T-N)	이천 북하천	이천 관리천	대호지구	화용지구
생활계	40,714	6,749	28,350	221,699
자연계	451,549 (월평균)	67,828	231,823	1,131,024
축산계	403,607	72,839	13,161	4,747,817
산업계	118,278	5,196	71	128,820

따라서, 본 연구에서는 농촌하천유역의 오염부하에 가장 큰 영향을 미치는 자연계와 축산계의 오염원 중 대상유역에서의 주 오염원을 배출지점 기여율 개념이 아닌 목표지점에 가장 큰 오염부하를 전달시키는 오염원을 찾아내고자 농촌하천유역에서 배출되는 대표적 오염물질인 질소를 이용하여 그 동위원소 질량비를 분석하고자 한다.

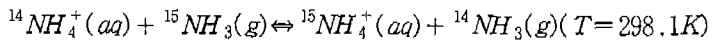
자연적인 상태에 존재하는 대부분의 질소는 14라는 원자 질량을 가지고 있으나 중성자의 추가에 의한 원자 질량이 15인 질소가 동시에 존재하는 것으로 밝혀졌다. 또한 원자 질량이 13과 16인 질소도 존재하는 것으로 추정되어지나 자체적인 불안정성에 의하여 반감기가 몇분에서 몇시간으로 현재의 기기조건으로는 분석이 매우 어려운 실정이다.

안정성 동위원소의 질량비는 샘플의 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 과 Standard의 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 의 차이로 나타낼 수 있으며 이는 아래 식으로 나타낼 수 있다.

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \frac{(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}})_{\text{sample}} - (\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}})_{\text{standard}}}{(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}})_{\text{standard}}} \times 1000$$

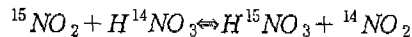
안정성 동위원소 질량비의 단위는 천분율(per thousand, ‰)이며, Standard의 동위원소 질량비는 대기중 질소의 질량비를 말한다.

오염원에서 배출된 질소가 토양을 통과하고 하천을 유하하게 되면서 질소의 화학적 변화에 의해 안정성 동위원소 질량비가 변동되는 경우가 있는데, 이는 pH가 높은 석회질 토양 내에서 발생하게 된다. 반응식은



으로 표현되며, 평형상수는 1.034로 밝혀져 식 우측의 농도가 좌측에 비하여 미세하게 높은 것으로 나타났다. 자연계 내에서 NH_4^+ 와 NH_3 는 pH 9.3에서 1 : 1의 비율로 존재하며 pH가 상승하면 NH_4^+ 는 NH_3 Gas의 형태로 변환되어 대기 중으로 휘발된다. NH_3 의 휘발은 위 반응식에 의하여 ^{14}N 의 휘발이 더 많고 잔존하고 있는 NH_4^+ 는 ^{15}N 을 가진 NH_4^+ 의 농도가 더 많게 된다. 따라서, NH_4^+ 가 산화되어 NO_3^- 가 되었을 때 이 NO_3^- 의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위는 상승하게 되는 것이다. 그러나 우리나라 토양은 pH 9.3이상의 석회질 토양이 많지 않으며 실제 농촌지역 하천수의 pH는 7에서 8정도의 수준이다. pH 8에서 수용액내의 대부분의 암모니아는 NH_4^+ 로 존재하며 NH_3 Gas는 단지 5%만을 차지하게 되므로 그이하의 pH를 나타내고 있는 일반 하천에서는 5%이하로 NH_3 Gas 휘발은 동위원소 질량비에 큰 영향은 미치지 않는 것으로 고려되어진다.

또한, 일반적으로 동일한 Sample내에서 NH_4^+ 의 산화로 생성된 NO_3^- 의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값은 NH_4^+ 의 값보다 높게 나타나는 것으로 밝혀졌다. Freyer & Aly (1974)는 NO_3^- 의 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 질소의 치환현상에 의한 것으로 추정하였으며 반응식은 아래와 같다



위 반응에 의하여 동일 Sample내 NH_4^+ 의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값보다 NO_3^- 의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값이 높은 것으로 추정되며 이 반응은 온도, 농도, 압력에 영향을 받는 것으로 판단되어진다. 즉 하천의 특성과 계절적인 영향 및 오염원의 농도가 위 반응의 주요 인자로 판단된다. 그러므로 하천특성이 서로 다른 지점과의 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값 비교는 오염원의 종류가 같다 할지라도 하천의 특성이 서로 다를 경우 값이 조금 달라질 수도 있다. 즉, $\delta^{15}\text{N}$ 의 값은 절대적인 상수로서 존재할 수 없게 된다.

질소의 동위원소 질량비를 구하기 위하여 NO_3^- 내의 질소를 이용할 경우 위 두 반응에 의하여 NO_3^- 내 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값은 증가하게 되지만, 시비와 축산폐수에 의한 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 범위가 모두 증가가 예상되므로 범위가 서로 중복되어 오염원 파악에 영향을 미치지 않을 것으로 고려되어진다.

3.2 분석방법

시료는 1ℓ 플라스틱 병에 채수하여 8시간 이내에 -15℃로 얼려 분석 전까지 냉동 보관하여 질소의 유출을 방지하여야 한다. 질소의 동위원소를 측정하기 위하여 다음의 장비를 사용할 수 있다.

- a) Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer(VG Optima Stable) - Trap
- b) Gas Chromatograph - Mass Spectrometer - Purge & Trap

IV. 요약 및 결론

질소의 안정성 동위원소 질량비 분석에 의한 농촌유역의 오염원 추적은 영양물질을 다수 배출하고 하천의 규모가 비교적 작은 농촌 하천 유역의 오염원 해석에 매우 적합한 방법이라고 고려되어지며, 유역 특성에 적합하고 효율적인 수질관리를 위한 최적의 관리 기법(BMP)을 선정하는데 기여할 것으로 판단되어진다.

농경지 시비에 의한 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위는 대략 0에서 +8‰ 정도로 예상되며, 축산폐수에 의한 $\delta^{15}\text{N}$ 의 범위는 +10에서 +20‰사이로 파악될 수 있고, +9‰정도가 이 둘을 구분 짓는 경계가 되는 것으로 생각된다. NO_3^- 내의 질소를 이용하여 질량비를 산정할 경우 NO_3^- 내 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값은 화학반응에 의하여 결과적으로 약간 증가하게 되지만, 시비에 의한 질소와 축산폐수에 의한 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 범위가 모두 증가하게 되므로 범위가 서로 중복되는 문제는 발생하지 않을 것이다. 질소 동위원소 분석은 안정성 동위원소비 질량분석기와 GC-MS를 이용하여 총 질소 또는, NO_3^- 내 $\delta^{15}\text{N}$ 의 값을 비교적 정도 높게 정량할 수 있을 것이다.

V. 참고문헌

1. 권순국, 등 1998, 지역환경공학, 향문사, pp. 34, pp. 109
2. Battaglin, W. A., Kendall, C., Goolsby, D. A., and Boyer, L. L., 1997, Plan of Study to Determine if the Isotopic Ratios d^{15}N and d^{18}O Can Reveal the Sources of Nitrate Discharged by the Mississippi River into the Gulf of Mexico, U. S. Geological Survey Open-File Report 97-230.
3. Edwards, A. P., 1973, Isotopic Tracer Techniques for Identification of Sources of Nitrate Pollution, J. Environ. Quality, Vol. 2, no. 3, pp382-387
4. Freyer, H. D. and Aly, A. I. M., 1974, Nitrogen-15 Variations in Fertilizer Nitrogen, J. Environ. Quality, Vol. 3, no. 4, pp405-406
5. Hauck, R. D., 1972, Use of variations in natural nitrogen isotope abundance for environmental studies : A questionable approach, Science, Vol. 177, pp453-454
6. Kreitler, C. W., 1975, Determining The Source of Nitrate in Groud Water by Nitrogen Isotope Studies, Austin, Univ. of Texas, Bureau of Economic Geology, Report of Investigations No:83 pp:55-
7. Kreitler, C. W. and Browning, L. A., 1983, Nitrogen-Isotope Analysis of Groudwater Nitrate in Carbonate Aquifers : Natural Sources Vs. Human Pollution, J. Hydrol., 61 : 285-301