The Journal of Engineering Geology, Vol.12, No.4, December, 2002. pp.471-484

금강 권역 충적층 지하수의 질산염 오염: 질산성 질소의 기원과 거동 고찰 및 안전한 용수 공급을 위한 제언

Nitrate Contamination of Alluvial Groundwaters in the Keum River Watershed Area: Source and Behaviors of Nitrate, and Suggestion to Secure Water Supply

김 경 호 (Kyoung-Ho Kim)	고려대학교 지구환경과학과
윤 성 택 (Seong-Taek Yun)*	고려대학교 지구환경과학과
채 기 탁 (Gi-Tak Chae)	고려대학교 지구환경과학과
최 병 영 (Byoung-Young Choi)	고려대학교 지구환경과학과
김 순 오 (Soon-Oh Kim)	고려대학교 지구환경과학과
김 강 주 (Kangjoo Kim)	군산대학교 환경공학과
김 형 수 (Hyoung-Soo Kim)	한국 수자원공사 수자원연구소
이 철 우 (Chul-Woo Lee)	충북대학교 지구환경과학과

요 약 / ABSTRACT

금강 유역의 충적층(면적 3,029 km^2)에는 총 81억톤에 이르는 지하수가 부존하는 것으로 알려져 있으나, 과도한 농업활동에 의해 질소계 비료의 사용량이 증가함(250 N kg/ha 이상)에 따라 질산염 오염이 증가하고 있다. 본 연구에서는 금강 권역의 대표적인 충적층 분포 지역의 충적층 지하수를 대상으로 질산염의 오염 현황 및 거동 특성을 파악하고자 광역적인 수리지구화학 연구를 수행하였다. 채취된 지하수 시료(총 186개)는 대체적으로 높은 질산염 농도(평균 42.2 mg/L, 최대 295 mg/L)를 보여주어 심하게 오염되어 있음을 나타내었다. 특히, 채취된 시료의 약 29%는 먹는물 수질 기준(44 mg/L NO_3)을 초과하고 있다.

연구지역 내 지하수 중의 질산염의 분포는 충적 대수층의 지구화학적 환경에 따라 크게 좌우되고 있다. 특히, 충적층 지하수의 산화-환원 전위(Eh)의 감소는 질산염의 농도 및 철과 망간의 농도 감소와 뚜렷한 상관성을 나타내었다. 따라서, 충적 대수층 지질매체 자체의 퇴적 환경의 차이를 반영하는 것으로 판단되는 산화-환원 상태(redox state)의 변화는 충적층 지하수 내의 질소계 오염물질의 거동을 지배함은 물론 탈질(denitrification)에 의한 자연저감을 조절하고 있는 것으로 판단된다. 특히, 탄소가 풍부한

* Corresponding author. E-mail: styun@korea.ac.kr

실트질 충적층의 존재는 혐기성 환경을 조성함으로써, 질산염 오염에 대하여 상당한 정도의 완충 능력을 지니게 하는 것으로 판단된다.

주요어 : 금강 권역, 충적층 지하수, 수리지구화학, 질산염 오염, 탈질과 자연저감, 농업활동, 비료

Alluviums in the Keum River watershed cover an areal extent of 3,029 km^2 and contain about 8.1 billion tons of groundwater. However, the waters are severely polluted by nitrate, possibly due to the application of nitrogen fertilizer (>250 N kg/ha) on agricultural land. This paper aims to elucidate the pollution status and behaviors of nitrate in alluvial groundwaters in the Keum River watershed area, based on regional hydrogeochemical study. Most of the collected samples (n = 186) are polluted by nitrate (average = 42.2 mg/L, maximum = 295 mg/L). About 29% of the samples have the nitrate concentrations exceeding Korean Drinking Water Standard (44 mg/L NO_3).

The distribution of nitrate concentrations in the study area is largely dependant on geochemical environments of alluvial aquifers. In particular, the decrease of redox potential of alluvial groundwaters showed a good correlation with the decreases of nitrate, iron, and manganese concentrations. Thus, the change of redox state in alluvial aquifers, likely reflecting their sedimentary environments, controls both the behavior and fate of nitrogen compounds and their natural attenuation (denitrification) in aquifers. A carbon-rich, silty layer within alluvium strata forms a reducing condition and possesses a buffering capacity on nitrate pollution.

Key Words : Keum River watershed, alluvial groundwaters, hydrogeochemistry, nitrate pollution, denitrification and natural attenuation, agricultural activities, fertilizer

서 론

질산성 질소는 생체 내(특히, 유아의 위)에서 환원균(denitrifers)에 의해 아질산염(NO_2^-)으로 환원되며 혈액 중의 헤모글로빈과 반응하여 산소 운반 기능이 없는 혈색소인 메트헤모글로빈을 생성함으로써 청색증을 유발한다(Benefield et al., 1982). 따라서, 국내 먹는물 수질기준에서는 질산성 질소를 건강상 유해 무기 물질로 규정하여 그 허용 농도를 <10 mg/L로 제한하고 있으며, WHO에서도 고농도의 질산성 질소(>22 mg/L)를 유아가 음용하는 것을 규제하고 있다. 질산성 질소(질산염)에 의한 지하수 오염은 이미 세계적인 문제로 부각되고 있으며, 지하수 활용을 제한하는 가장 중요한 요인으로 보고되고 있다(예: Gayel et al., 1989). 질산성 질소의 오염원으로는 지속적인 농업활동 및 주거지역의 생활오수 등과 같은 분산 오염원(diffusion source), 그리고 처리되지 않은 오폐수의 유출 등 점 오염원 등 다양하다. 특히, 오수의 유출과 더불어 농업지역에서의 질소계 비료의 시비량 증가는 질산성 질소의 오염을 더욱 심화시키고 있는 것으로 보고되고 있다. 국내에서도 질산성 질소 오염 문제가 중요하게 부각되고 있으나, 여전히 '폐공 처리 소홀 또는 관정 노후화로 인한 지표 오염원의 유입 때문'이라는 단편적인 인식으로 접근되고 있는 실정이다. 특히, 최근에는 충적층 지역에서의 강변 여과(bank infiltration) 또는 지하댐 건설이 추진 또는 수행되고 있으나, 비료에 의한 지하수의 오염 등 충적 대수층계 내에서 포괄적으로 발생하는 반응들에 대한 세심한 고려가 제대로 이루어지지 않고 있다.

자연계에 존재하는 질소는 산화상태(oxidation state)에 따라 복잡하게 변화한다. 특히, 물 환경에서 질소는 각각 -3, +3, +5의 전자가를 갖는 암모니아(NH_3), 아질산염(NO_2^-) 및 질산염(NO_3^-)의 다양한 형태로 존재하면서 수질을 결정하게 된다. 질소계 비료 등 질소 오염원의 대표적인 형태는

요소(urea) 혹은 유기질소인데, 이러한 물질은 요소분해효소(urease)와 같은 박테리아의 작용으로 인하여 무기 성분의 암모니아(ammonia)로 방출되게 된다. 식물은 암모니아를 이용하여 식물성 단백질을 직접 생산할 수 있는데, 이때 암모니아가 식물이 필요한 양보다 과잉으로 발생하면 그 여분은 독립영양성 질산화 세균에 의하여 산화된다. 아질산균으로 알려진 질산화 세균인 나이트로소모나스(nitrosomonas)는 호기성 조건에서 암모니아를 아질산 이온으로 전환시키며, 이 산화반응으로부터 에너지를 얻는다. 결국, 이때 발생된 아질산 이온은 질산균인 나이트로박터(nitrobacter)에 의하여 산화되어 최종 산화물인 질산염(NO_3^-)이 된다. 이와 같이 미생물이 관여해 질산염을 생성하는 일련의 반응을 질산화 작용(nitrification)이라 한다. 이때 생성된 질산염 이온은 다시 식물의 생장에 이용되며, 과잉으로 생성된 질산염은 토양이 그것을 보유할 능력을 잃게 될 때 용탈되어 지하수 내에 존재하게 되는 것이다. 이에 비하여, 혐기성 조건에서는 질산 이온과 아질산 이온 모두는 탈질(denitrification) 혹은 질산염 환원(nitrate reduction) 반응에 의하여 최종적으로 질소 기체로 전환되는 일련의 산화-환원 반응을 겪게된다. 지하수 내에서 질산염의 탈질 반응이 일어나기 위해서는 질산염에게 전자를 제공할 수 있는 전자 공여자(electron donor)가 필요한데, 이는 대부분 대수층의 유기물질이다. 따라서, 탈질 반응이 효과적으로 일어나기 위해서는 대수층의 유기물이 풍부하고, 지하수의 유동이 가급적 충분히 느리게 일어나야 한다. 중요한 것은 대수층의 지구화학적 환경이 위의 반응들을 조절한다는 사실이다. 즉, 충적층 내에 투수성이 낮고 유기물이 많은 퇴적층이 존재하는 경우에 강한 환원 환경을 조성함으로써, 질산염의 탈질 반응, 즉 자연저감 반응이 효과적으로 일어날 수 있다(예: Min et al., 2002a, b).

최근 우리나라의 충적층 분포 지역에서는 충적층 지하수 자원을 효과적으로 활용하고, 나아가 강변 여과 및 지하댐 건설 등의 수자원 확보 기술을 적용코자 하는 논의가 활발하다. 그러나 안타깝게도 수자원의 양적 측면이 지나치게 강조되고 있을 뿐, 안정적인 수질을 확보하기 위한 논의와 연구는 극히 미미한 실정이다. 세계적으로 충적층 지하수의 수질 문제에서 가장 중요한 항목은 질산염의 문제이며, 그 다음으로는 철과 망간의 문제이다. 이들 항목은 산화-환원이라는 지구화학적 측면에서 서로 연계성이 크며, 그들의 농도 분포는 충적층 지질매체의 특성에 지배되는 지화학적 환경에 의해 일차적으로 결정된다. 따라서, 충적층 지질매체의 지질 및 지구화학적 특성을 면밀히 파악하는 것은 충적층 지하수의 활용에 있어 가장 중요한 사항이다(Min et al., 2002a, b). 우리나라의 충적층은 국토 면적의 약 28%(약 2,737,000 ha)를 점하고 있으며, 그 두께는 6 내지 40 m(평균 7 m)에 이른다. 대체적으로 사질층, 역층 또는 사력층 등의 대수층과 점토층, 실트층 등의 난대수층으로 구성되어 있으며, 점토 및 실트와 미세한 모래 등이 렌즈상 또는 층상으로 협재되는 경우가 흔하다. 이들 각 퇴적층의 구성 성분 역시 다양하여 지하수의 수질을 조절하는 것으로 판단된다.

본 연구는 금강 권역에 부존하는 충적층 지하수를 대상으로 질산성 질소의 오염 현황을 파악하고, 그 농도 분포를 지배하는 충적 대수층 내 지구화학 반응을 고찰하기 위하여 수행되었다. 금강 권역의 충적층 역시 과도한 농업활동에 수반된 질소계 비료의 남용에 따라 질산염 오염이 상당히 진행된 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구 결과는 궁극적으로 국내 충적층 지하수를 청정 수자원으로 활용하고 지하수 환경을 안전하게 보존·복원하기 위한 방안의 제시에 기여케 될 것이다. 아울러, 향후 강변 여과 및 지하댐 건설 등 새로운 수자원 확보기술의 시행에 있어 반드시 고려되어야 할 몇 가지 사항들에 대하여 제안코자 한다.

연구 지역 개관

연구 지역의 연평균 온도 및 강우량은 각각 12℃ 및 1,300 mm이다. 금강 유역의 충적층은 지류의 합류 지점이나 사행하는 하도 지역을 따라 국지적으로 분포 발달하고 있으며(Fig. 1), 총 분포 면적은 302,900 ha에 이른다. 금강 유역 충적층 지하수의 부존량은 81억 m^3, 채수가능량은

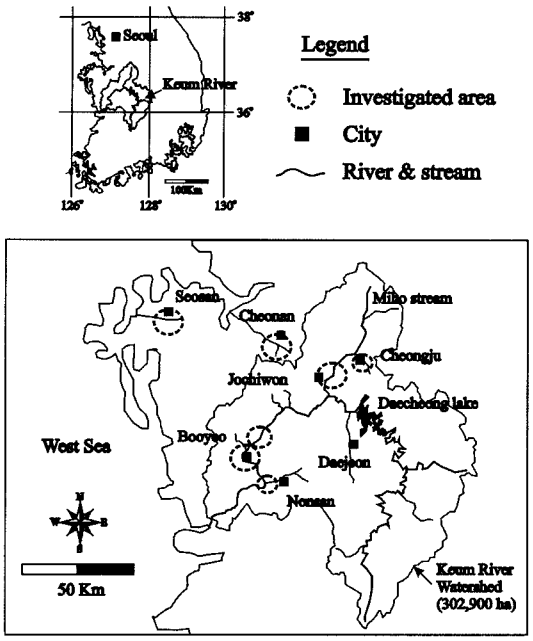

Fig. 1. Location of the study areas in Keum River watershed.

29.7억 m^3으로 보고된 바 있다(한국수자원공사, 1995). 금강 유역의 수문지질 단위로는 변성암류가 가장 넓은 지역을 차지하며, 그 밖에 관입 화성암, 비다공질 화산암, 고기 퇴적암이 지역적으로 분포한다. 특히, 화강암류와 화강편마암류는 풍화에 의해 대수층 형성에 양호한 모래와 자갈 등을 생성하여 충적층을 발달시키고 있어 비교적 조립질인 모래층이 발달되어 있다.

이들 충적층 지역은 연중 대단위 경작지로 활용되고 있다. 실제 연구 지역 충적층들의 토지 이용을 살펴보면 대부분이 농업용으로 이용되고 있다(부여 지역 충적층의 경우, 총 면적 5.79 km^2 중 96%가 농업 활동에 이용). 농업 형태는 하우스 및 과수 농업을 포함한 밭농사와 일부 논농사로 대분되는데, 대부분 지역의 농업활동은 계절에 따라 작물을 교체하면서 연중 지속되고 있다. 일반적으로 활발한 농업활동은 지하수계의 질산염 오염을 야기하는 가장 중요한 원인으로 여겨진다(Follet et al., 1991).

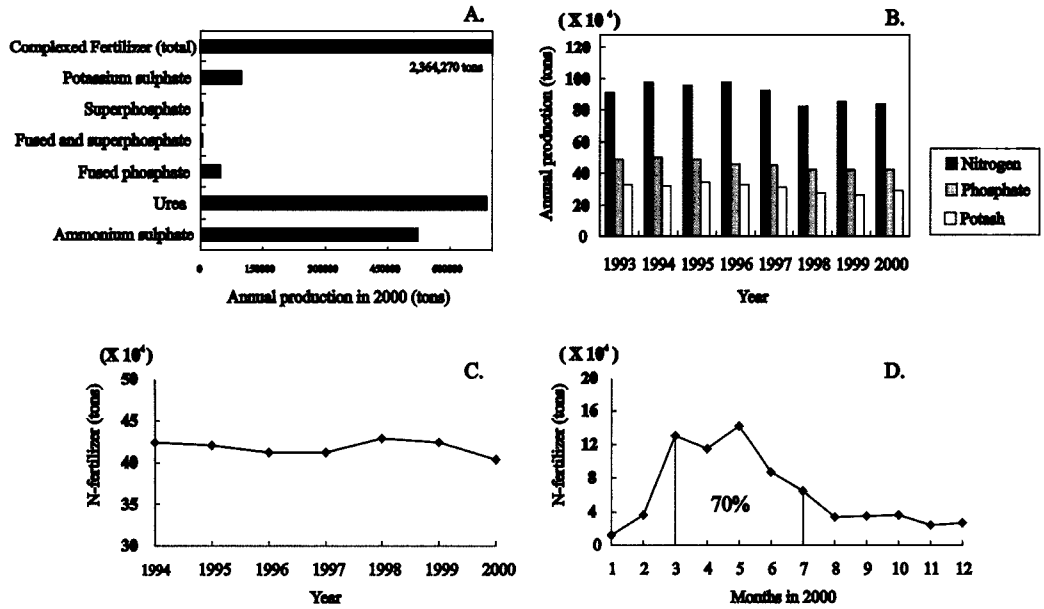

Fig. 2. Diagrams showing the status of the production and use of fertilizers in Korea (Source: MOAF, 2001). (A) Annual production of various fertilizers in 2000; (B) Calculated annual production rate of nitrogen, phosphate, and potash as the forms of various fertilizers; and (C) Annual application rates of N-fertilizers in 1994 to 2000; (D) Calculated amount of the use of N-fertilizers in 2000.

Table 1. Summary of the characteristics of study areas in the Keum River watershed

No.	Study area	Sampling time	Well depth (m)	Groundwater level (m)	Crop pattern*	Aquifer material*	Number of samples	Average NO_3 contents (mg/L)	Range of NO_3 contents (mg/L)
1	Booyeo[a]	9/2001	12.3-16.0	1.0-9.1	vegetable, fruit, rice	sand, silt, gravel	8	12	0.2-58
2	Booyeo[b]	9/2001	7.4-28.4	3.1-7.2	vegetable, fruit, rice	sand, silt, gravel	31	68	0.1-294
3	Booyeo	6/2002			vegetable, fruit, rice		31	74	1.2-269
4	Cheonan[c]	10/2001			rice, vegetable	gravel, sand, silt	19	20	1.0-77
5	Cheonan	4/2002			rice, vegetable		21	6	0.5-30
6	Cheongwon[d]	9/2001	4.7-41.5	1.2-12.6	vegetable, rice, fruit		11	20	0.1-63
7	Cheongwon	10/2001			vegetable, rice, fruit	sand, silt, gravel	18	32	3.0-123
8	Cheongwon	7/2002			vegetable, rice, fruit		25	42	1.2-127
9	Susan[e]	10/2001	2.5-32.1	1.0-4.7	rice, vegetable	gravel, sand	16	49	0.7-295
11	Nonsan[f]	9/2001			rice		2	144	36-252
12	Cheong-Ju[g]	9/2001			rice		4	8	0.2-19

[a] Jeongdong & Jawang-Ri, Booyeo-Eup, [b] Kunsoo-Ri, Booyeo-Eup,
[c] Pungse-Ri, Pungse-Myeon, [d] Osong-Ri, Kangwoi-Myeon
[e] Eungpyeong-Ri, Haemi-Eup, [f] Gaecheok-Ri, Seongdong-Myeon, [g] Jibuk-dong, Sangdang-Ku
* In the order of decreasing proportion

국내에서 연간 생산되는 비료는 약 350만 톤 이상인데, 이 중 총 150만 톤 이상이 농업협동조합을 통하여 농업활동에 소비되고 있다. 생산되는 비료는 질소, 인산, 가리 성분이 혼합된 복합비료(complexed fertilizer)와 요소(urea), 유안(ammonium sulphate), 황산가리(potassium sulphate), 용성인비(fused phosphate) 등의 화학비료인데, 총 생산량의 50% 이상이 질소 성분으로 이루어져 있다(Fig. 2 A and B). 한편, 국내 질소계 비료의 살포량은 평균 165 N kg/ha으로 계산되며(MOAF, 2001), 이는 지하수의 질산성 오염이 문제시되고 있는 서유럽 국가의 살포량에 맞먹는 양이다(Sunkel, 1979; Hippe, 1984; Ringe et al., 1992; Wein-garten et al., 1995). '90년대 이후 국내 질소계 비료의 살포량은 40만 톤 이상에 이르는데(Fig. 2C), 이는 매년 농업 생산에 소비되는 총 비료량(150만 톤) 중 주요 비료 성분(N, P, K)의 양(80만 톤) 만을 고려하면 약 50% 이상에 해당하는 양이다. 특히, 금강 권역이 포함된 충남북 지역의 경우 작물을 재배하는 데 쓰이는 질소계 비료 살포량은 연평균 250 N kg/ha로 높게 예측되고 있다(MOAF, 2001). 한편, 국내에서 연간 살포되는 질소계 비료의 계절별 투여량을 보면, 역시 농업활동이 활발한 3월과 7월 사이에 총량의 70%가 투여되고 있다(Fig. 2D). 따라서, 농업활동이 활발한 충적층 분포 지역의 지하수의 질산염 오염은 앞으로도 심각할 것으로 예상된다.

시료 채취 및 분석 방법

본 연구를 위하여 2001년 9월과 2002년 6월에 각각 금강 권역 충적층 지하수의 수리지구화학 조사를 수행하였다. 연구 대상으로 선정된 지역은 충적층 지하수의 개발 가능성이 크면서 금강 권역 내의 충적 대수층의 특성을 대표할 수 있을 것으로 판단된 총 6개 지역(부여, 천안, 청원, 청주, 논산, 서산 지역; Fig. 1)이다. 각 연구지역에서는 총 186개의 충적층 지하수 시료를 채취하였다. 연구지역별 충적층 특성, 농업활동 특성, 관정 현황 및 채수 시료의 규모 등은 Table 1에 정리되어 있다. 채취 대상 관정은 지표로부터의 심도가 최

대 20-30 m 미만인 농업용 관정이다. 한편, 수질 특성의 계절적(시간적) 변화를 고찰하기 위하여 35개 지점에서는 시기를 달리하여 중복 시료를 채수하였는데, 2001년 9월은 극심한 건기를, 2002년 6월은 우기를 대표한다고 볼 수 있다.

현장 조사 및 시료 채취는 양수 펌프를 이용한 우물 퍼징(우물 부피의 2-3배), 현장 측정 및 시료 채취, 시료 전처리, 시료 보관 및 운송의 절차로 진행되었다. 현장 측정 및 시료 채취 시에는 대기 산소의 유입을 억제하기 위하여 특수 제작된 용기(flow cell)를 사용하였다. 전극을 이용하여 현장에서 측정된 항목들은 온도, pH, Eh, 전기전도도(EC), 용존산소량(DO)이며, 알칼리도(alkalinity)는 0.05*N* HNO_3을 이용한 산-염기 적정법으로 구하였다. 양이온 및 음이온 분석용 시료는 flow cell과 직접 연결된 주사기(syringe)를 이용하여 0.45 ㎛ 셀룰로즈 막필터로 여과하였고, 특히 양이온 분석 시료는 곧바로 농질산을 이용하여 산처리하였다. 시료의 보관 및 운송에서는 산으로 세척한 HDPE 재질의 Nalgene 용기를 이용하였으며, 그 온도는 아이스박스를 이용하여 4℃ 정도로 유지하였다.

한편, 모든 시료채취 및 분석 절차에서는 APHA et al.(1995)에 의한 '표준방법'을 충실히 따랐다. 양이온 분석은 고려대학교 '천부지권환경연구실'의 ICP-AES(Perkin Elmer ELAN 3000)를, 질산염을 위시한 음이온 분석은 IC(Dionex 120)를 이용하여 수행되었으며, 분석 자료의 전하균형은 대부분 ±5% 이내였다. 특히, 공시료, 중복시료, 표준시료를 활용한 QA/QC를 통하여 분석 자료의 정밀도 및 정확도를 높이고자 노력하였다.

연구 결과 및 토의

질산성 질소(질산염)의 농도 분포

Table 2 및 Figure 3에는 총 180개 충적층 지하수 시료에서 취득된 질산염 농도가 정리되어 있다. 우기인 2002년 6월에 채취된 부여 지역 충적층 지하수의 질산염 농도는 평균 68 mg/L로서 연구 지역 중 가장 높았으며, 특히 295 mg/L의매우 높은 농도가 검출되기도 하였다. 채취 시료수가 적은 논산 및 청주 지역을 제외하면, 대부분의 연구 지역에서는 동일 충적층 지역 내에서 고농도 및 저농도(1 mg/L 이하)의 질산염 농도가 함께 산출되고 있다.

모든 시료(n = 180) 중 질산염 농도가 음용수 수질 기준을 초과하는 것은 전체의 약 1/3에 해당하는 29%로서 대체적으로 오염도가 매우 높음을 알 수 있으며, 농업용수의 수질기준과 비교해도

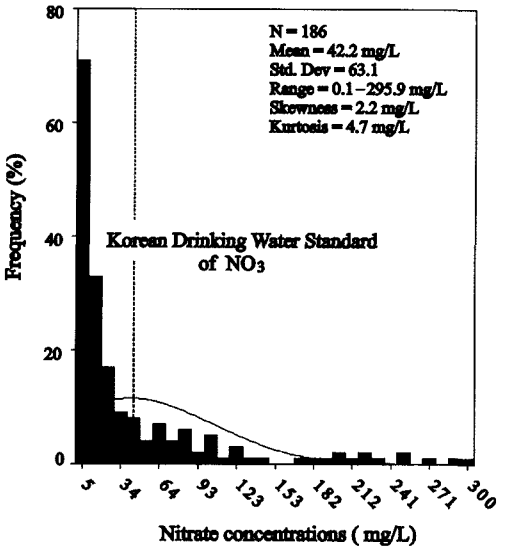

Fig. 3. Distribution of nitrate concentrations in alluvial groundwaters from the Keum River watershed area.

약 15%가 기준을 초과되었다(Table 2). 분석된 질산염 농도 자료를 단순한 통계 분석을 통하여 분석해 보면, 평균 농도는 42.2 mg/L이며 넓은 농도 범위(296 mg/L) 및 높은 표준편차(63.1 mg/L)를 보여준다(Fig. 3). 왜도 값(skewness)은 양(+)으로서 실제 농도 분포가 표준분포곡선으로부터 좌측으로 치우쳐 있음을 나타내며, 아울러 정규분포 보다 더 큰 첨도값(kurtosis)를 나타내었다(Fig. 3). 따라서, 연구된 금강 권역 충적층 지하수 시료의 질산염 농도는 일부 고농도 시료들에 의하여 정규분포를 이루지 못함을 알 수 있다. 일반적인 지하수 중 자연(natural or background) 기원을 갖는 질산염 농도가 <2 mg/L임을 고려하면, 연구 지역의 지하수는 대부분 농업활동에 의해 최고 200배 이상의 질산염이 농축되어 있음을 알 수 있다.

Table 2. Summary of nitrate concentrations as (NO_3-N) in alluvial groundwaters from the Keum River watershed area.

Area	Proportions exceeding Korean water quality standards	
	Drinking water (10 ppm)	Irrigation groundwater (20 ppm)
Booyeo	28/68 (45%)	19/62 (31%)
Cheonan	2/40 (5%)	-
Cheongwon	15/54 (28%)	5/54 (9%)
Seosan	5/18 (28%)	5/18 (17%)
Total (N=180)	52/180 (29%)	27/180 (15%)

수리지구화학 유형

금강 권역 충적층 지하수의 수질 유형을 파악하기 위하여 파이퍼 다이어그램을 도시하였다(Fig. 4). 지하수의 수질 유형은 Ca-HCO_3 유형으로부터 Ca-SO_4-Cl(NO_3) 유형에 이르기까지 매우 다양하게 변화한다. 특히, 주요 양이온들의 조성은 Ca-Mg의 농도가 높은 상태에서 큰 변화가 없지

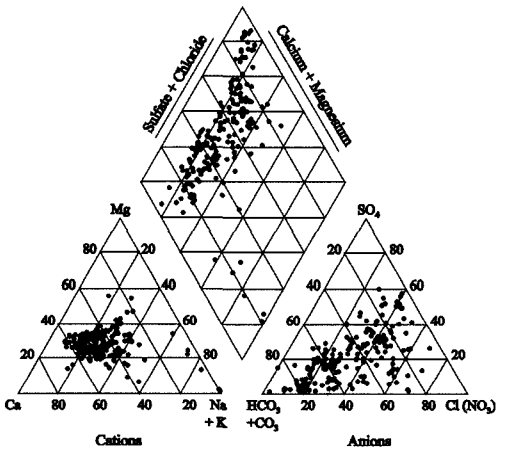

Fig. 4. Pipers diagram showing the general hydrochemistry of alluvial groundwaters from the Keum River watershed area.

만, 음이온의 조성은 Cl(NO_3)-SO_4 쪽으로 점차 변화하는 경향을 나타낸다. Ca-SO_4-Cl(NO_3) 유형의 지하수는 대체적으로 TDS 함량이 높아, 용존 이온의 절대 함량을 증가시키는 작용들(특히, 음이온 중 Cl, NO_3, SO_4의 농도를 증가시키는 오염 과정)이 중요하게 작용함을 지시한다. 무엇보다도, 질산염의 농도가 높은 시료들은 농업활동 중 뿌려진 질소계 비료의 영향을, 또한 황산염의 농도가 높은 것들은 유안(ammonium sulphate)이나 황산가리(potassium sulphate) 비료의 영향을 반영하는 것으로 판단된다.

질산염 농도의 시간적 변화 경향

동일한 관정에서 2001년 건기와 2002년 우기에 중복 채수된 총 38개 시료에 대하여 질산염 농도의 시간적 변화 경향을 고찰하였다(Fig. 5). 38개 시료 중 5개 시료를 제외하고는 측정된 질산염 농도는 2002년 채취시기 중에 증가한 경향을 나타내었다. 2001-2002년 연구지역의 강우 자료를 살펴보면, 2001년 9월과 10월에는 강우 현상이 거의 발생하지 않았지만, 2002년 6월과 7월에는 우기로서 지속적인 강우 현상이 있었음을 알 수 있다(Fig. 5A). 특징적으로, 2001년 9월과 10월에는 예년(1997-2000년)에 비하여 각각 35%와 7% 뿐인 적은 강우가 내렸을 뿐이며, 2001년의 연간 강수량도 예년 평균의 56%에 지나지 않았다. 2002년에는 2001년에 비해 강수량이 다시 증가하였다. 따라서, 2002년 우기 중의 질산염의 농도 증가는 강우 현상과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 즉, 강우가 증가하면 지표(토양)에 축적된 오염물질(주로 비료)로부터의 질산염의 용탈이 증가하기 때문으로 생각된다. 이와 같이, 불포화대에서의 질산염의 용탈은 강우 현상, 즉 기후인자와 밀접한 관련이 있다. 실제로, 농작물 추수가 끝난 후 혹은 식생이 감소하는 시기인 가을-겨울에 토양 질산염의 용탈이 증가한다거나(Moreno et al., 1996; Costa et al., 2002) 또는 수리적으로 지표수로부터의 유동이 빨라지는 시기에 대략 75%까지의 질

소 용탈이 발생한다는(Petry et al., 2002) 보고는 쉽게 찾아 볼 수 있다.

반면, 강우 발생 후에 하천수의 질산염 농도는 일반적으로 감소하게 되는데, 이는 일반적으로 지표 유출량의 증가에 의한 희석효과로 해석되고 있다(Pauwels, 2001). 청원 지역 충적층 지하수의 경우, 두 시료(시료 번호 0-8과 0-18)에서는 강우 현상에 의한 질산염의 농도 감소가 나타났다(Fig. 5C). 이러한 현상이 발생하기 위해서는, 1) 강수 후 희석된 하천수의 유입에 따른 질산염의 희석, 또는 2) 지표수의 침투율(infiltration rate)이 매우 커져서 토양 질산염의 용탈에 비해 질산염의 희석이 보다 우세하게 발생한 경우로 설명될 수 있다.

한편, 충적층 지하수의 질산염 농도 변화를 장기 관측하여 보면, 일반적으로 계절적 변화가 뚜렷이 나타나며 그 변화 경향은 곧이어 하천수의 질산염 농도 변화로 나타나는 것으로 보고되고 있다. 이러한 경향은 '하천수량의 주요 성분이 지하수의 기저유출에 의존함'을 증명하는 것으로 해석되고 있다(Duran and Juan Toress, 1996). 본 연구진은 연구 지역에 대하여 유사한 연구를 진행하고 있다.

질산성 질소의 거동과 농도 변화 요인 고찰

앞서 언급한 바와 같이, 질소 비료 등 지표 오염물질이 천부 지하수계로 유입되면 질산화(nitrification) 혹은 탈질(denitrification) 등 다양한 산화-환원 과정을 경험하게 된다. 이들 상반된 반응의 상대적 기여도는 지하수 내의 질산염 농도 차이로 반영된다. 연구 대상 지역 각 충적층의 경우, 동일한 기후조건 하에서 농업 활동의 형태, 규모, 작물 종류와 생산량 등이 유사함에도 불구하고, 채취된 지하수 시료들의 질산염 농도는 매우 큰 범위(0.1~295.8 mg/L)를 나타내고 있음을 주목할 필요가 있다. 이러한 경향은 충적 대수층 자체의 특성이 지역적으로 변화되면서(이는 퇴적환경의 차이를 반영) 탈질(denitrification)과 같은 산화-환원 반응의 변화를 유도하고 결국 시료로부

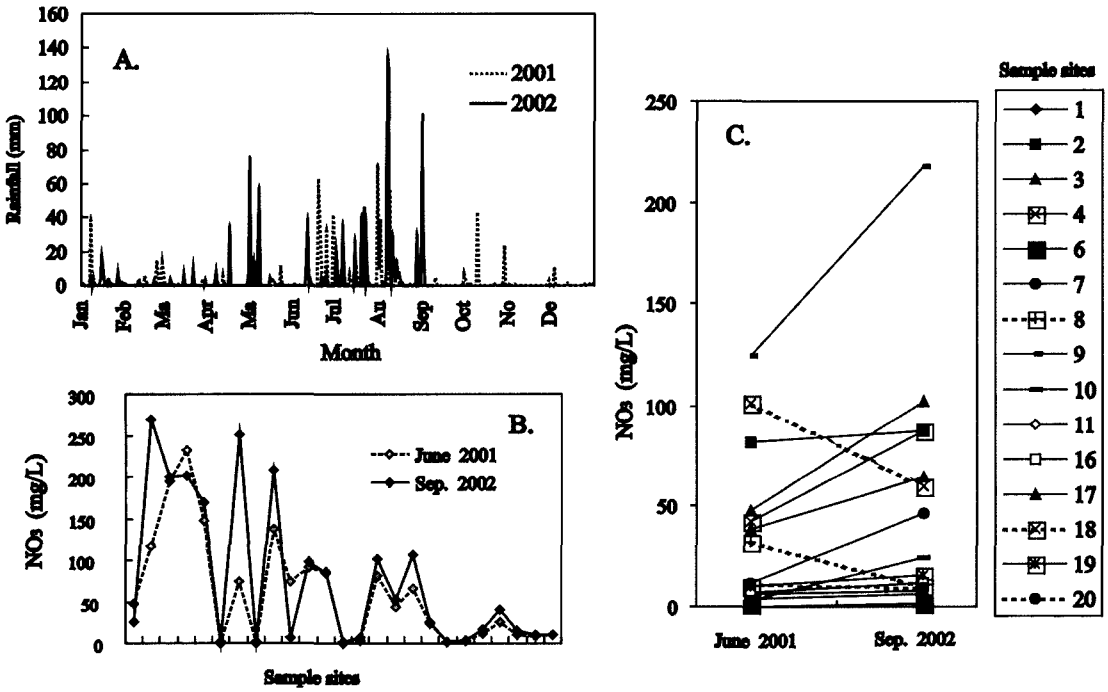

Fig. 5. (A). Monthly precipitation(mm) in the Cheongju area; (B and C). Temporal variations of nitrate concentrations in alluvial groundwater samples from the Booyeo area(in B) and Cheongwon area(in C).

터 부하된 질산염을 다양한 정도로 완충할 수 있기 때문이다. 즉, 대수층 자체가 질산염 환원을 유도할 수 있는 환원 물질(흔히, 유기탄소 및/또는 황철석)을 다양한 정도로 제공함으로써 탈질 반응

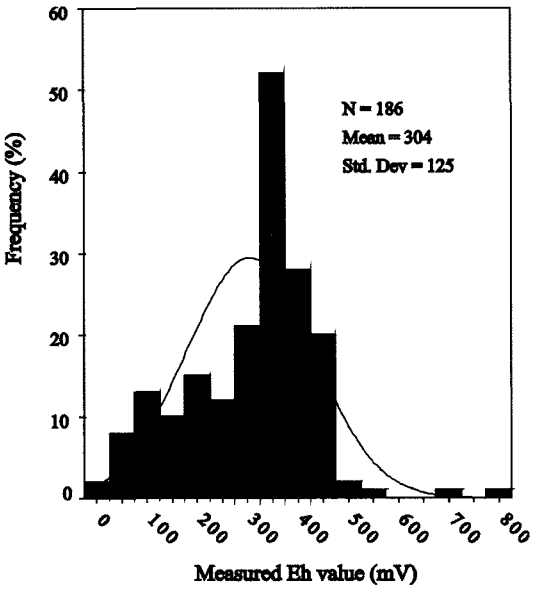

Fig. 6. Distribution of measured Eh values(mV) of alluvial groundwaters from the Keum River watershed area. An Ag/AgCl electrode was used for measurements.

을 일으키는 물리-화학적 환경을 다양하게 조성할 수 있기 때문으로 판단된다. 중요한 자연저감 기작인 탈질 반응의 발생 유무 및 정도는 지하수 중 산화-환원에 민감한 일부 화학종의 농도 변화 경향으로부터 간접적으로 예측 및 이해될 수 있다.

지구화학계의 산화-환원 상태(redox state), 즉 탈질 등의 환원과정을 야기하는 자연환경의 능력을 나타내는 산화-환원전위(redox potential; Eh)를 살펴보면, 연구 지역 충적층 지하수의 경우 +860 mV에서 -6 mV에 이르는 매우 넓은 범위(산술평균 = 304 mV; 표준편차 = ±126 mV)를 나타내었다. 즉, 대수층의 산화-환원 상태가 지역적으로 매우 불규칙하고 다양하게 조성되고 있음을 지시해준다. 참고적으로, 본 연구에서는 Eh 값은 현장에서 Ag/AgCl 전극을 이용하여 측정하였는데, 이때 flow cell을 이용하여 대기 산소의 영향을 최소화하고자 노력하였다. 측정된 Eh 값(186개)의 분포를 살펴보면, 정규분포를 보이지 않으며 일부 시료의 값이 매우 높은 쪽으로 편이되는 경향을 나타내었다(Fig. 6). 현장에서 측정된 Eh 값은 측정상에 내재된 기본적인 문제점들로 말미암아 지하수의 산화-환원 상태를 절대적으로 지시할 수는 없지만(Lindberg and Runnels, 1984; Stumm, 1984; Peiffer et al., 1992), 본 연구 지역 지하수의 매우 넓은 범위의 값은 지하 충적 대수층의 산화-환원 능력의 다양성을 매우 효과적으로 지시하는 것으로 판단된다.

충적층 지하수 내 질산염의 농도 변화가 대수층의 지구화학적 환경에 의존됨을 확인하기 위하여 Eh 값은 물론 산화-환원반응에 민감한 다른 이온종들의 농도와 질산염 농도 사이의 상관성을 고찰하여 보았다(Fig. 7). 질산염 농도와 Eh 값 사이에는 뚜렷하지는 않지만 미약한 정의 상관 관계가 나타나며(Fig. 7A), 질산염 농도는 용존 철 또는 망간과는 미약한 음의 상관성을 보여주었다(Fig. 7 B and C). 즉, 대수층의 환경이 환원 상태로 접근함에 따라 질산염의 농도는 감소하는 반면, 철과 망간의 농도는 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다. Figure 7B를 보면, 질산염의 농도가 뚜렷이 감소하는 경향을 보이는 지하수들의 Eh 값은 대체적으로 300~400 mV 이하이다. 지하수 내에서 여러 산화 상태로 존재하게 되는 원소들은 산화-환원 환경의 변화에 따라 보다 안정한 화학종으로 바뀌게 된다. 특히, 질산염과 더불어 철, 망간, 황산염 등은 산화-환원 반응에 매우 민감하며, 혐기성 환경에서 빠르게 환원하여 낮은 산화 상태를 유지한다. 이때, 이들의 산화/환원쌍(NO_3/N_2, MnO_2/Mn^{2+}, $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$, SO_4^{2-}/HS^-, CO_2/CH_4)들은 반응에 참여하는 열역학적 자발성에 따라 순차적으로 환원되는데, 이를 '산화-환원 순서(redox sequence)'라 한다(Back and Barnes, 1965; Baedecker and Back 1979; Champ et al., 1979; Chappelle, 1993). 따라서, 단계적으로 인지되는 일부 이온종들의 농도비의 변화는 실제 계의 산화-환원 상태를 의미해주며, 그것은 대수층의 지구화학적 환경을 지시한다. 지하수 내 용존 철과 망간의 농도 증가는 대수층 내 산화 상태의

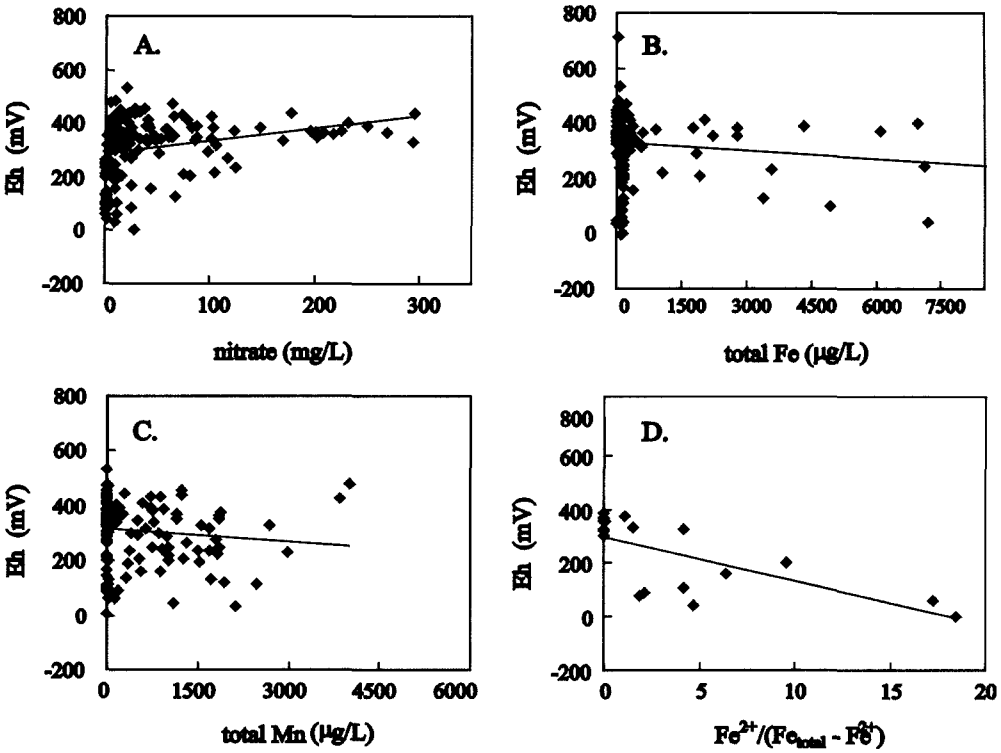

Fig. 7. Diagrams showing the variations of redox-sensitive chemical species in alluvial groundwaters from the Keum River watershed area.

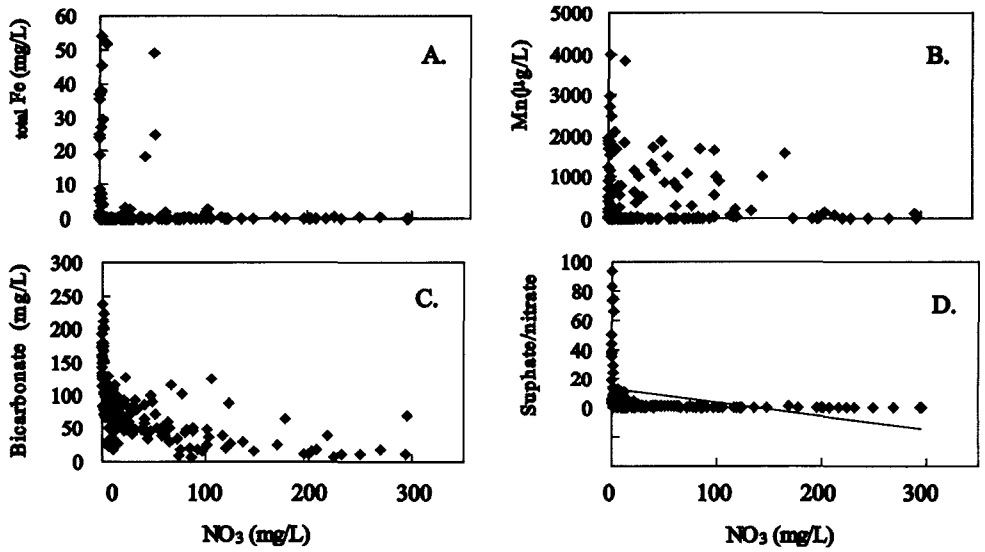

Fig. 8. Diagrams showing the concentration variations of some chemical species in relation to nitrification/denitrification reactions.

함 철-망간 광물이 환원되어 Fe^{2+}, Mn^{2+} 등으로 용해되기 때문이다. 또한, 채취된 지하수 시료 중에서 Fe^{2+}이 분석된 시료들에 대하여 Fe^{2+}/Fe^{3+}비와 Eh 값의 상관성을 검토하여 보면, 산화-환원 전위가 낮아질 때 Fe^{2+}/Fe^{3+}비는 점차 증가하는 경향, 즉 대수층이 환원 상태를 나타낼 때 Fe^{2+}의 농도가 증가함을 나타내고 있다(Fig. 7D). 결국, 연구 지역 충적층 지하수의 산화-환원 전위는 산화-환원에 민감한 화학종들의 거동과 농도 변화에 중요한 역할을 하고 있으며, 또한 연구 대상 충적 대수층들은 지역적으로는 적어도 질산염 뿐 아니라 철과 망간을 환원시킬 수 있는 정도의 강한 환원 환경에 놓여 있음을 알 수 있다. 이에 따라, 특정 지역의 지하수 내의 질산염은 대수층 물질로부터 전자를 받아 환원(탈질)되면서 매우 낮은 농도(1 mg/L 이하)까지 감소되고 있으며(Fig. 8 A and B), 질산염의 자연 저감이 뚜렷이 인지되는 지역에서는 오히려 용존 철과 망간의 오염 현상이 나타나고 있다.

한편 Figure 8C를 보면, 질산염과 중탄산염(*bicarbonate*)의 농도는 대체적으로 반비례 관계를 보여줌을 알 수 있다. 이와 같은 질산염의 농도 감소에 따른 중탄산염의 농도 증가는 유기물에 의한 탈질 반응을 지시할 수 있다. 여러 형태로 발생하는 지하수 내의 탈질 반응에서는 일반적으로 유기탄소(organic carbon)를 전자 공여자로 사용하는데(Pedersen et al., 1991), 이때 유기물이 산화되면서 특히 pH가 중성 환경일 때는 중탄산염(즉 무기탄소)의 농도(DIC)는 증가하게 되기 때문이다. Figure 8D에는 질산염 농도에 따른 질산

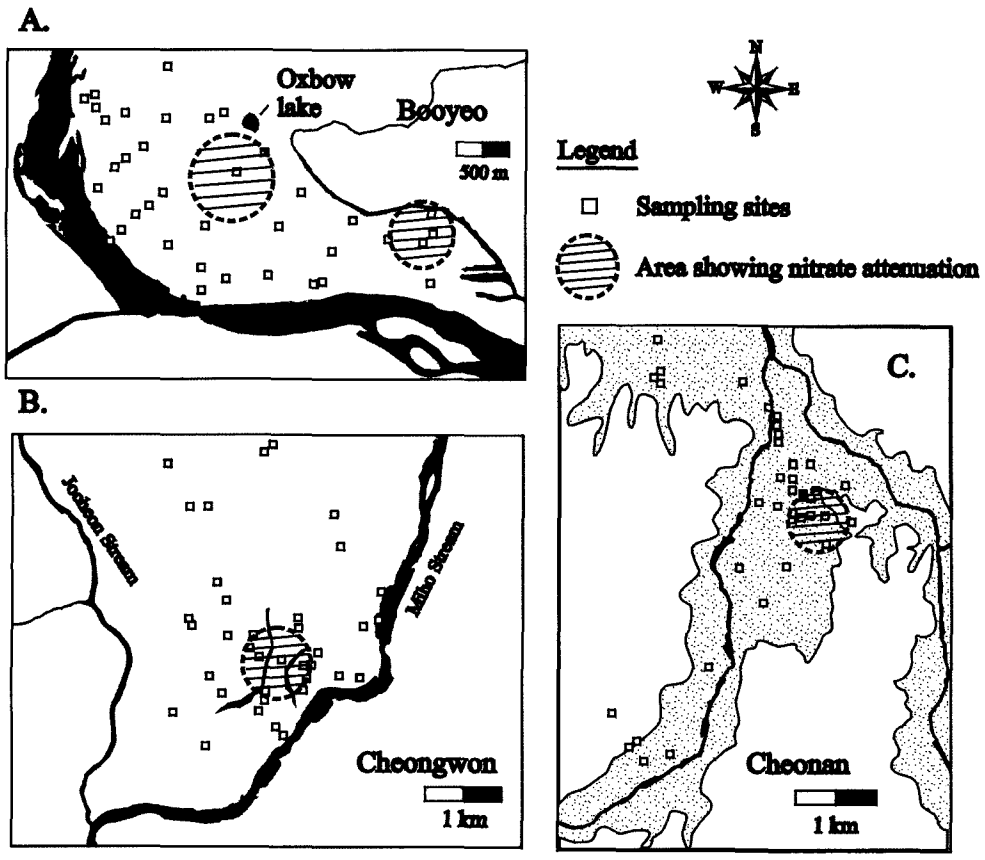

Fig. 9. Maps showing the locations showing natural attenuation of nitrate in alluvial groundwaters.

염/황산염 농도비를 도시하였다. 황산염은 유안(ammonium sulphate) 등 질소계 화학 비료로부터 질산염과 함께 기원할 수 있다. 지하수 내에 질산염이 어느 정도 부화(>2~10 mg/L)될 때까지는 질산염/황산염 농도비는 비교적 일정한 비율(0.5~1)을 유지하고 있으나, 질산염 농도가 매우 낮은 물에서는 그 비는 최고 150배까지 증가하고 있다. 이러한 경향은 황산염의 농도가 지속적으로 유지되면서 질산염의 농도는 지역적으로 급격히 감소하기 때문으로 해석된다. 즉, 본 지역의 충적 대수층 내에서의 지화학적 환경은 질산염은 환원(탈질)되지만 황산염은 환원될 수 없는 조건, 즉 매우 높지는 못한 혐기성 환경을 이루고 있음을 지시한다. 황산염 환원(sulphate reduction)을 배제할 수 있는 이러한 조건에서는 황산염은 보존성(conservative) 원소로 고려될 수 있다. 이러한 경우, 이들 두 이온종의 농도가 동시에 감소하는 것은 대수층 지하수의 수질 지배 요인으로서 희석 작용이 우세함을, 반면 질산염만의 선택적인 농도 감소가 보이는 경우는 탈질이 우세함을 지시하게 된다.

요약하면, 본 연구 지역 충적 대수층 지하수에서는 비록 질산염(대부분 비료 기원)의 이동에 수반된 산화-환원전위대(redox front)의 단계적 변화를 뚜렷이 보여주지는 않았지만, 탈질에 의해 질산염의 농도가 자연적으로 저감된 시료들의 공간적 분포를 살펴보면 동일 충적층 내에서도 국지적인 규모에 집중되어 나타나는 양상을 뚜렷이 나타내었다(Fig. 9). 앞서 기술한 바와 같이, 충적 대수층 내에서 이러한 지구화학적 국지 환경이 조성되는 것은, 지역적으로 대수층 중에 세립의 실트층이 연속적으로 협재되거나, 또는 국지적으로 유기물이 다량 축적되는 지역(예: 범람원 환경)이 형성되기 때문이다. 물론, 이러한 작용은 하천의 운반 및 퇴적과 관련된 충적층 형성의 복잡한 지질학적 과정의 결과이다.

결론 및 제언

2001년 우기와 2002년 건기에 걸쳐 금강 권역에 부존하는 총 186개 충적층 지하수 시료의 질산염 오염 실태를 조사 연구하였다. 질산염의 평균 농도는 42 mg/L로서 상당히 오염되어 있음을 알 수 있으며, 특히 음용수 수질기준 및 농업용수 수질기준을 초과하는 시료는 각각 전체의 약 29% 및 15%를 차지하였다. 연구 지역의 농업활동에 의한 질소계 비료 살포량은 연평균 약 250 N kg/ha 정도인 것으로 예상되며, 이는 충적층 지하수 수질 오염의 주원인으로 작용하고 있는 것으로 판단된다. 지하수 중의 질산염 농도는 특히 강우 현상에 의해 강우의 함양률이 높아질 때 증가하는 경향을 보이는데, 이는 우기 중에 토양 내 잔류하는 질소 비료 성분의 용탈이 증가하기 때문으로 보여진다. 한편, 충적층 지하수의 질산염 농도는 대수층의 산화-환원 상태에 따라 비교적 체계적인 변화 경향을 나타내었다. 특히, 충적 대수층 내에서 국부적으로 조성된 혐기성 환경은 질소의 환원과 자연저감, 즉 탈질(denitrification)을 일으키는 것으로 해석된다. 즉, 충적층 지하수계 자체는 국부적으로 질산염 오염을 완충할 수 있는 능력을 지니고 있음을 보여주었다.

국내 지하수의 질산염 오염에 관한 환경적 인식은 여전히 부족한 것으로 생각된다. 특히, 국내 충적층 지하수는 상당 부분 질산염에 의한 오염 가능성을 내포하고 있는 것으로 판단되며, 이는 주변 지역의 농업활동과 과도한 비료 사용에 밀접하게 관련되는 것으로 사료된다. 따라서, 충적층 지하수를 수자원으로 개발 이용할 때는 질산염 오염 현황 및 특성을 필수적으로 파악하여야 할 것이며, 아울러 충적 대수층계에 지속적으로 작용하고 있는 분산 오염원, 특히 비료 사용에 대한 제어 대책 수립이 절대적으로 필요할 것이다. 즉, 농작물의 생산량이 감소하지 않는 범위 내에서의 적정 시비량을 결정하기 위한 체계적인 연구가 시급하다. 이를 위해서는 질소계 비료의 투여량, 작물의 흡수 가능량, 지하수계 내에서의 희석 가능량, 대수층 내에서의 지화학적 자연저감(주로 탈질에 기인) 가능량 등의 정량적 상관 관계를 체계적으로 파악하기 위한 연구가 요구된다. 또한, 충적층 지하수의 질산염 농도 분포는 일차적으로 대수층의 퇴적환경에 따른 지화학적 환경의 차이에 기인함을 확인하였는바, 국내 충적층의 지질 특성을 보다 세분하여 보여주는 '충적층 지질도' 작성 사업이 국가적으로 시급히 시행되어야 할 것이다.

사 사

본 논문은 한국과학재단 지원 고려대학교 "천부지권환경연구실"의 연구 사업의 일환으로 수행되었으며, 연구에 사용된 기초 자료들은 한국수자원공사에 의한 "금강권역 광역지하수 조사"에 의해 수집되었다. 야외조사 중 연구지역 주민들의 적극적인 협조는 본 연구의 성공적인 수행에 큰 도움이 되었으며, 아울러 고려대학교 지구화학연구실의 대학원생들은 자료 획득 및 처리 과정에서 많은 도움을 주었다.

참 고 문 헌

한국수자원공사, 1995, 충적층 지하수 산출 특성과 활용 방안 연구 보고서.

APHA, AWWA, and WEF., 1995, Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. APHA Publication, p. 1-46.

Back, W. and Barnes, I., 1965, Relation of electrochemical potentials and iron content to groundwater flow patterns, US Geological Survey Professional Paper 498-A.

Benefield, L.D., Judikins, J.F., and Weand, B.L., 1982, Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice Hall Inc, Englewood Cliff, New Jersey, 449p.

Champ, D.R., Gulens, J., and Jackson, R.E., 1979, Oxidation-reduction sequences in groundwater flow systems, Canadian Jour. Earth Science, v. 16, n. 1, 12-23.

Chapelle, F.H., 1993, Ground Water Microbiology and Geochemistry, Wiley, New York, NY, 424p.

Durand, P. and Juan Torres, J.L., 1996, Solute transfer in agricultural catchments: the interest and limits of mixing model. Jour. Hydrology, v. 184, 1-22.

Gayle, B.P., Boordman, G.D., Serrard, J.H., and Benait, R.E., 1989, Biological denitrification of water, J. Env. Engrg. Div, ASCE, v. 115, 930-935.

Lindberg, R.D. and Runnells, D.D., 1984, Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling, Science, v. 225, 925-927.

Min, J.H., Yun, S.T., Kim, K.J., Kim, H.S., Hahn, J.S., and Lee, K.S., 2002a, Nitrate contamination of alluvial groundwaters in the Nakdong River basin, Korea, Geosciences Jour., v. 6, n. 1, 35-46.

Min, J.H., Yun, S.T., Kim, K.J., Kim, H.S., and Kim, D.J., 2002b, Geologic controls on the chemical behavior of nitrate in riverside alluvial aquifers, Korea, Hydrological Processes, in press.

MOAF (Ministry of Agriculture and Forestry, Republic of Korea), 2001, Agricultural and Forestry Statistical Year Book, 31000-51023-26-01.

Moreno, F., Cayela, J.A., Fernández, J.E., Fernández-Boy, E., Murillo, J.M., and Cabrera, F., 1996, Water balance and nitrate leaching in an irrigated maize crop in SW Spain, Agricultural Water Management, v. 32, 71-83.

Pauwels, H., Lachassagne, P., Bordenave, P., Foucher, J.C., and Martelat, A., 2001, Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters, Applied Geochemistry, v. 16, 583-596.

Pedersen, J.K., Bjerg, P.L., and Christensen, T.H., 1991, Nitrate reduction in an unconfined sandy and sediment characteristics in a shallow aquifer, Jour. Hydrology, v. 124, 263-277.

Peiffer, S., Klemm, O., and Hollerung, R., 1992, Redox measurement in aqueous solution: a theoretical approach to data

interpretation, based on electrode kinetics, J. *Contaminant Hydrology*, v. 10, 1-18.

Petry, J., Soulsby, C., Malcolm, I.A., and Youngson, A.F., 2002, Hydrological controls on nuetrient concentrations and fluxes in agricultural catchments, The Science of the Total Environment, v. 294, 95-110.

Ringe, H., Springob, G., Mohnke, M., and Raue, W., 1992, N-Auswaschun aus landwirtschaftlich genutzten Flächen im Wassereinzugsgebiet Fuhrberger Feld mit und ohne Berücksichtigung der Sgickstoffmineralisantion über winter, Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges., v. 68, 119-122.

Stumm, W., 1984, Interpretation and measurement of redox intensive in natural water, Schweiz. Z. Hydrol., v. 46, 291-296.

Sunkel, R., 1979, Nitratauswaschung im landwirtschaftlich genutzten Wassers-chutzgebiet Mussum, Z. Pflanzennernähr. Bodenkd., v. 142, 207-214.

Weingarten, P., Henrichsmeyer, W., and Meyer, R., 1995, Abschätzung der Auswirkungen von Vorsorgesstategien zun Grundwasserschuz im Bereich Landwirtschaft, Agrarwirtschaft, v. 44, 191-204.

투 고 일 2002년 11월 21일
심 사 일 2002년 11월 22일
심사완료일 2002년 12월 4일

김경호
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3564

윤성택 (교신저자)
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3176
E-mail: styun@korea.ac.kr

채기탁
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3564

최병영
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3564

김순오
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3564

김강주
군산대학교 공과대학 환경공학과
573-701, 전북 군산시 미룡동 산 68
Tel: 063-469-4766
E-mail: kangjoo@kunsan.ac.kr

김형수
한국수자원공사 수자원연구소
305-730, 대전광역시 유성구 전민동 462 1
Tel: 042-860-0357
E-mail: hskim@kowaco.or.kr

이철우
충북대학교 자연과학대학 지구환경과학과
361-763, 충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48
Tel: 043-261-3208
E-mail: gloryees@chungbuk.ac.kr