

옥천지역 천부지하수의 지구화학적 특성 및 질산염 오염 특성

이인경 · 최상훈*

충북대학교 지구환경과학과

Geochemical Characteristics and Nitrates Contamination of Shallow Groundwater in the Ogcheon Area

In Gyeong Lee and Sang Hoon Choi*

Department of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Chungbuk, 361-763, Korea

The geochemical and nitrogen isotopic analyses for shallow groundwater of Ogcheon area were carried out to characterize the geochemical characteristics of the groundwater and to identify the source of nitrate. Groundwater shows a neutral pH to weakly alkalic condition with pH values ranging from 6.9 to 8.4. The average of EC, Eh and DO is 344.2 μ S/cm, 195 mV, 4 mg/L, respectively. According to piper diagram, chemical composition of groundwater is dominantly characterized by Ca-HCO₃ type. On the other hand, groundwater type in the study area include Ca-Cl+NO₃ type that were highly influenced by agricultural activities. NO₃-N concentration of the collected samples (n=45) range from 12.4 to 34.2 mg/l. These data show that the NO₃-N concentration exceeds Korea Drinking Water Standard (10 mg/l). The $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ values range from 2.7‰ to 18.8‰. The enrichments of heavy isotope in the groundwater indicate that major origin of nitrate pollution were associated with animal and human waste. Also the denitrification may have partly contributed as one of the sources of nitrogen.

Key words : groundwater, geochemical characteristics, nitrate, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$

충북 옥천 지역 천부지하수의 지구화학적 특성과 질산염의 기원을 규명하기 위하여 지화학 및 질소동위원소 연구가 수행되었다. 지하수의 pH는 6.9~8.4로 중성 내지 약알칼리성으로 나타났다. 지하수의 전기전도도, 산화환원전위 및 용존산소량은 각각 344.2 μ S/cm, 195 mV, 4 mg/L이다. 채취된 45개의 시료에서 검출되어진 질산성 질소의 농도는 12.4 mg/l~34.2 mg/l 범위를 보이며, 모두 먹는물 수질기준의 10 mg/l를 초과하는 것으로 나타났다. 질산성 질소의 동위원소 분석 결과, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 는 2.7‰~18.8‰이다. 이와 같이 지하수내 ^{15}N 의 부화는 질산성질소의 오염기원이 동물 분뇨임을 지시한다. 또한 일부는 탈질화작용이 기여한 것으로 보여진다.

주요어 : 지하수, 지구화학적 특성, 질산염, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$

1. 서 론

우리나라의 면단위 농촌지역은 도시지역을 포함하는 그 외 지역에 비하여 상수도 보급률이 현저히 떨어져 농업용수 뿐 아니라 생활용수에 대한 지하수의 의존도가 높으며 (MOE, 2006), 비용부담이 비교적 적은 층층정과 암반풍화대 지하수를 개발하는 천부관정이 대부분이다. 이러한 관정은 지표수 함양 등에 의해 지하

수가 잘 보충되지만, 오염에는 취약한 특징을 갖게 되어 오염 확산이 심부 대수층에 비해 민감하다 (Korea water resources corporation, 1996; Boulding, 1995). 또한, 농촌지역의 경우 하수도 시설이 미비하고, 축사에서 배출되는 가축의 분뇨 및 경작지에서 사용되는 살충제 및 비료 등의 잠재적인 오염물이 불규칙적이며 광역적인 공간에서 지하수 및 지표수로 유입되고 있다. 이러한 요인으로 농촌지역 지하수와 지표수의 가장

*Corresponding author: cshoon@chungbuk.ac.kr

우려되는 오염물질로 질산염을 들 수 있다. 질산염으로 오염된 지표수가 빠르게 강이나 하천으로 유입되거나, 지하수로 침투될 수 있는 지역에서는 심각한 문제를 초래할 수 있다 (Spalding and Exner, 1993). 최근 농촌지역 지하수 자원의 오염에 대한 관심이 증가하고 있다. 1993년과 1994년 농어촌공사에서 발표한 자료에 따르면 농촌지역 관정의 65% 이상이 먹는물 수질기준에 적합하지 않았으며, 특히 20%이상의 지하수는 질산성질소의 먹는물 수질기준 10 mg/l을 초과한 것으로 밝혀졌다 (KLaw, 2008). 특히 질산염은 지하로 침투되는 동안 지질물질에 흡착되거나 침전되는 반응을 하지 않는다 (Wild, 1981). 또한 질산염의 주요한 이동은 느리고 일정한 함양보다는 홍수가 있는 후 바로 통기대를 통하여 발생 한다 (Iqbal and Krothe, 1995). 따라서 오염원으로부터 지하수 내로 질산염 오염물이 유입되는 것을 방지하는 것은 사실상 불가능하다.

농촌 지역 지하수에 대한 질산염의 오염원은 화학비료, 토양 유기물, 동물분뇨 및 생활하수 등을 포함 한다 (Heaton, 1986). 질산염에 대한 지하수의 오염으로 막기 위해서는 질산염 오염원의 관리가 중요하다. 그러기 위해 우선 질산염의 기원을 규명하는 것이 선행되어야 할 것이다. 최근 국내외에서 질산성 질소에 의한 지하수의 오염이 부각되고 있으며, 지하수 활용에 제한을 받고 있다. 이에 질소동위원소를 활용하여 질산염의 오염원을 규명하기 위한 연구가 보고되고 있다 (Chae *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2008; Kim and Woo, 2003; Kellman and Hillarire-Marcel, 2003; Lee *et al.*, 2003; Kim

et al., 2002; Yoo *et al.*, 1999). 질소동위원소 분석을 통하여 질산염의 오염 기원은 토양유기물, 동물 분뇨 및 생활하수, 그리고 화학비료 등으로 구분할 수 있다 (Kreitler and Jones, 1975). 이번 연구는 충북 옥천군 일부 농촌 지역에 분포하는 천부 지하수에 대한 수리 지화학적 특성을 파악하고, 농업활동으로 인한 지하수 오염 특성을 평가하고자 한다. 이를 위하여 지하수의 용존 성분에 대한 수질 유형을 파악하고, 질소 동위원소를 활용한 농촌지역 지하수의 질산염의 기원을 오염원 규명하고자 한다.

2. 연구지역

연구 지역은 127°40'~127°53'E, 36°15'~36°23'N에 해당하며, 충청북도 옥천군 청산면, 청성면 일대를 포함하고, 총 면적이 155.33 km² 이다 (Fig. 1). 연구 지역의 동부는 소백산맥 지맥의 봉우리가 중첩되어있고, 금강 상류가 감입곡류를 하며 북서류하고 있다. 하천은 지방 1급 하천인 보청천 외에 이원천, 건진천 등 10개의 지방 2급 하천으로 구성되어 있다. 연구 지역의 전체 면적 중 농경지(논, 밭, 과수원)는 21.9%에 해당되며, 이 중 밭이 차지하는 비율은 55.3%이다. 지하수 이용량은 연간 229만톤이다. 용도별 지하수 이용 현황을 보면 생활용이 100만톤으로 가장 많으며, 농업용과 공업용으로 사용되는 지하수는 각각 81.5만톤, 8.6만톤에 해당되어 생활용의 비중이 가장 큰 것으로 알려졌다 (Ministry of Agriculture and Korea Rural Corporation, 2009). 연구지역 지하수의 잠재오염원은

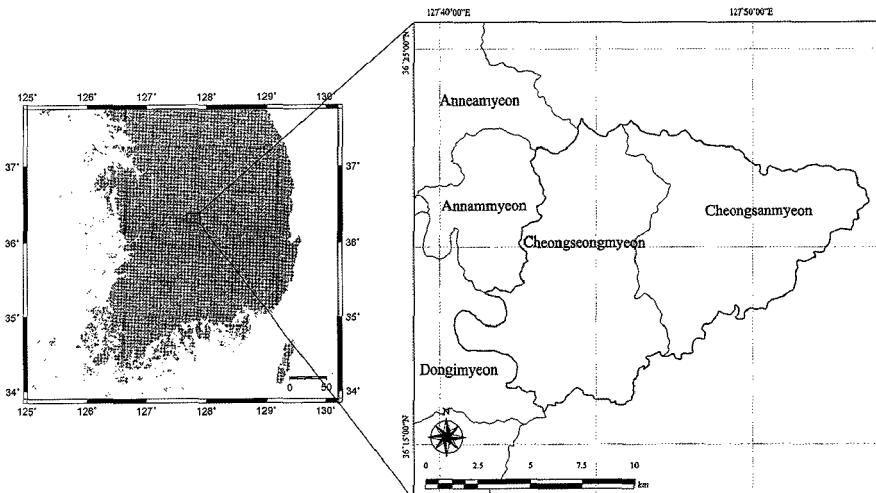


Fig. 1. Location of the study area.

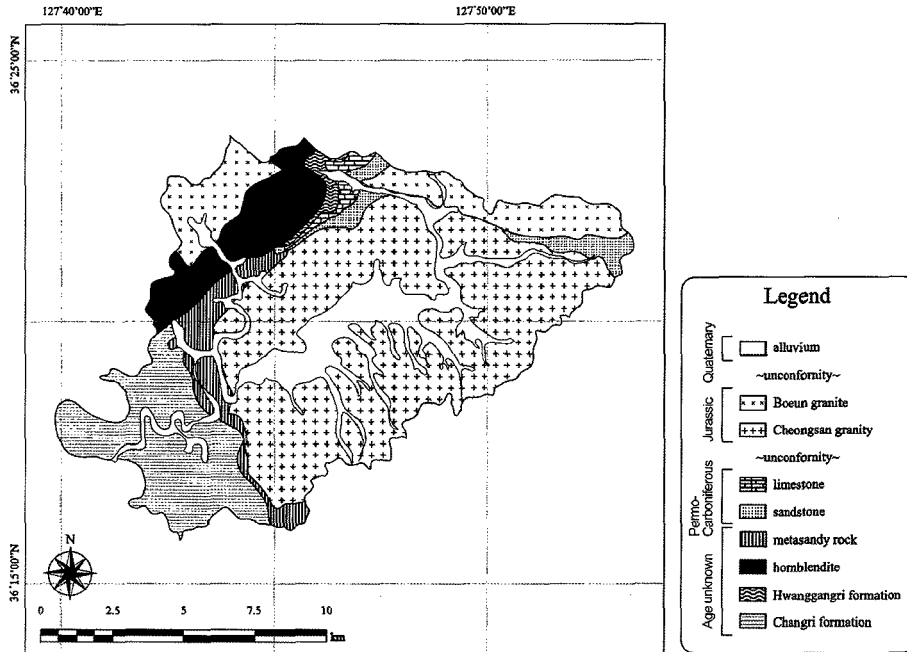


Fig. 2. Geologic map of the study area (Kim and Lee, 1986; Kim and Hwang, 1986; Kim *et al.*, 1978; Kim *et al.*, 1968).

폐수 및 오수배출시설, 유류저장시설 및 판매소, 축산 시설 등의 점오염원과 넓은 지역에서 오염물질이 광범위하게 확산되는 비점오염원인 농경지에서의 농약 및 비료살포 등의 농업오염원 등을 들 수 있다.

연구지역의 지질은 옥천누층군의 변성퇴적암류와 이를 관입한 중생대 화성암류로 주로 구성된다 (Fig. 2). 연구지역 남서 방향으로 길게 분포하는 변성퇴적암류는 창리층과 황강리층이 주를 이루고 있으며, 이를 관입한 후 변성된 각섬석이 분포한다. 창리층은 흑색 내지 회색의 점판암이 주를 이루며, 황강리층은 자갈을 포함하는 점판암, 석회질암, 사질암으로 구성된다. 가장 넓게 분포하는 청산화강암, 북부에 분포하는 보은 화강암 등은 중생대에 관입하였다. 또한, 북부에는 평안계의 적색 사암층과 석회암층이 협재한다 (Kim and Lee, 1986; Kim and Hwang, 1986; Kim *et al.*, 1978; Kim *et al.*, 1968).

3. 연구방법

2009년 6월 29~7월 13일에 걸쳐 충북 옥천군 청산면, 청성면 일대의 125개 지하수 관정을 대상으로 현장수질측정 및 시료채취를 수행하였다. 지하수 수질 형성 및 오염에 관한 특성을 규명하기 위하여 80개 지점에서는 양이온 음이온 분석용 시료를 채수하였으며, 질

산성 질소 농도가 높은 45개 지점에서는 지하수 내 질산염 기원을 구분하기 위해 질산성 질소 동위원소 분석용 시료를 채수하였다 (Fig. 3). 모든 지점에서 온도 (Temp), 수소이온농도 (pH), 산화환원전위 (Eh), 전기전도도 (EC), 용존산소 (DO) 등은 현장에서 Orion사의 5-Star 측정기를 이용하여 측정하였다. 알칼리도 (Alkalinity)는 pH meter를 사용하여 100 mL의 시료에 대하여 황산을 이용한 산-염기 중화 적정을 통해 측정하였다. 양이온 및 음이온 분석시료에 대해서는 간이 수동펌프를 이용하여 공극 크기 0.45 μm 인 셀룰로오스 질산염 막필터에 통과시켜 부유 물질을 제거한 후, 폴리에틸렌 용기에 담았다. 특히, 양이온 분석용 시료에 대해서는 용기 표면에서 발생하는 양이온의 흡착과 용존 이온의 침전 및 미생물의 성장과 산화를 방지하기 위하여 농질산을 첨가하여 pH 2 이하로 유지하였다. 또한 모든 채수 시료의 운반 및 저장 과정 동안에는 아이스박스과 냉장고를 이용하여 항상 4°C의 저온 상태를 유지하였다. 주요 용존 이온의 분석은 고려대학교 전략광물자원 연구센터 내 '지하수 및 토양환경 분석연구실'에서 수행하였다. 주요 용존 양이온의 정량 분석은 Perkin Elmer사의 유도결합플라즈마 방출분광분석기 (ICP-AES, Model OPTIMA3000) 를, 주요 용존 음이온의 정량분석은 Dionex사의 이온크로마토그래피 (IC, Model 120) 를 이용하여 수행하였다. 분석된 양이온은 Ca, Mg, Na,

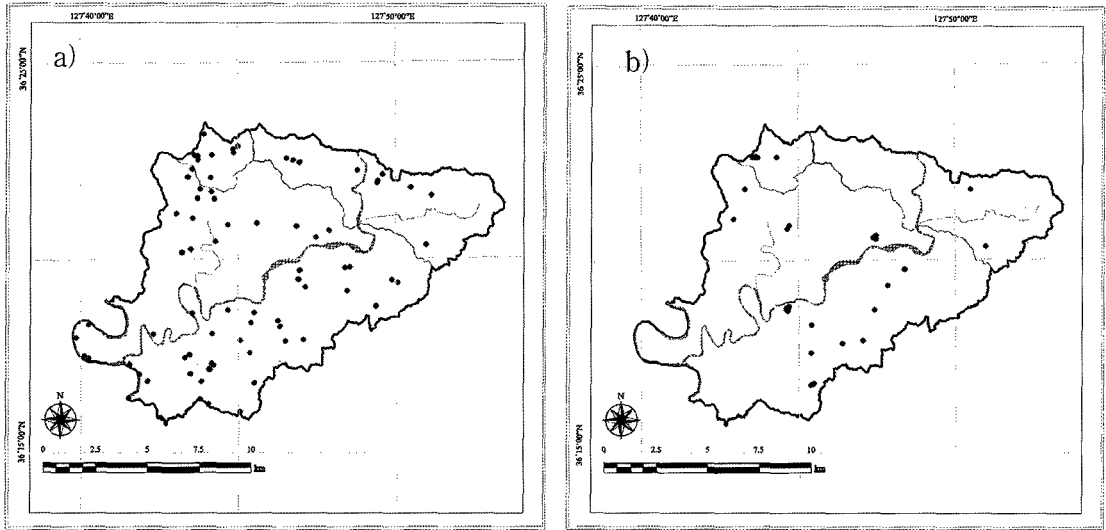


Fig. 3. Locations of sampling groundwater. a) water quality analysis, b) nitrogen isotopes analysis.

K, Si, Cl, Fe, Al, Mn, Zn이며, 음이온은 SO₄, F, NO₃, Br, NO₂, PO₄이다. 질산성 질소의 질소동위원소 분석용 시료채취는 무균채수병에 채수하여 분석 전까지 냉동 보관하였다. 질산염의 질소동위원소 분석은 서울대학교 농업과학공동기기센터에서 수행되었다.

4. 결과 및 토의

4.1. 물리화학적 특성

4.1.1. 현장수질특성

연구지역의 조사기간 중에 지하수 수온의 범위는 11.1~20.1°C로 평균 15.4°C로 나타났다. 연구지역 지하수의 pH 분포는 6.9~8.4 범위로 나타나 일반적인 지하수의 pH 범위 (pH 6~9) 에 속하며, 생활용수 및 먹는물 수질기준 (pH 5.8-8.5) 에 모두 적합하다. 평균 전기전도도는 평균 344.2 μS/cm (85.5~929.0 μS/cm) 로 나타났다. 연구지역 지하수의 평균 산화환원전위 (Eh) 는 195.8 mV이며 9.2~326 mV의 범위로 나타났

Table 1. Field parameters of groundwater in the study area (n=125).

	T(°C)	pH	EC(μs/cm)	DO(mg/l)	Eh(mV)
Max.	17	8.4	929	8.04	496.3
Min.	7.1	6.2	85.5	1.6	9.2
Mean	12.6	7.1	324.4	4.5	187.3
median	12.5	7.0	267.8	3.8	190.3
S.D.*	2.2	0.6	180.1	1.7	84.3

*S.D.: standard deviation

다. 용존산소량은 평균 4.0 mg/L로서 1.6~6.4 mg/L의 범위를 갖는다. 모든 유역 및 암반대수층에서의 Eh 및 DO의 측정결과 산화 상태로 나타났다 (Table 1).

4.1.2. 주요 양이온

연구지역 지하수에 대한 Na, K, Ca, Mg 및 Si의 분석결과를 Table 2와 Fig. 4에 나타내었다. 물에 용존된 주요 양이온 중 Na함량은 0.03~92.6 mg/l의 농도

Table 2. Cation concentrations of groundwater in the study area (units:mg/l).

n=80	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Mn	Zn
Max.	101.76	18.58	16.37	92.60	26.21	0.00	12.84	0.308	6.810
Min.	0.07	0.01	0.10	0.03	0.10	0.00	0.00	0.000	0.001
Mean	30.87	1.64	6.28	15.32	12.30	0.00	1.64	0.079	0.440
median	27.23	0.90	5.48	11.34	12.30	0.00	0.05	0.039	0.066
S.D.*	20.24	3.53	3.84	16.64	5.19	0.00	4.94	0.104	1.421

*S.D.: standard deviation

범위를 보인다. 물 속에 Na 성분은 알바이트와 같은 사장석의 용해로부터 주로 기원되나 생활하수 등과 관련된 오염물질에서 기원할 수 있다. 지질에 따른 Na의 함량의 최대값은 퇴적암류 압반에서 92.60 mg/l 가 검출되었다 (Fig. 4). 지하수내 K의 기원은 흑운모, 백운모와 같은 광물의 용해작용으로 물속에 용존될 수 있으나 (Saether and De Caritat, 1997), 물-암석반응에 의한 K 함량은 2 mg/l이하가 대부분이다. 연구 지역 지하수의 K 함량 평균은 1.64 mg/l (0.01~18.58 mg/l)

이다. 이는 경작지에 시비되는 카리비료 (KCl 또는 K_2SO_4)로 인한 것으로 여겨진다. 또한 생활하수로부터도 유래할 수 있다. 화성암의 K함량 평균이 3.72 mg/l로 다른 대수층에 비해 높게 검출되었다 (Fig. 4). 자연수 중에 풍부한 이온 성분 중 하나인 Ca 함량은 0.07~101.76 mg/l이며, 최대값은 화성암지역에서 검출되었다. 자연수 내 Ca의 공급은 사장석이나 탄산염광물의 용해가 주요 요인이며, 일부 인위적 활동에 의해 물속에 용해될 수 있다 (Appelo and Postma, 1999).

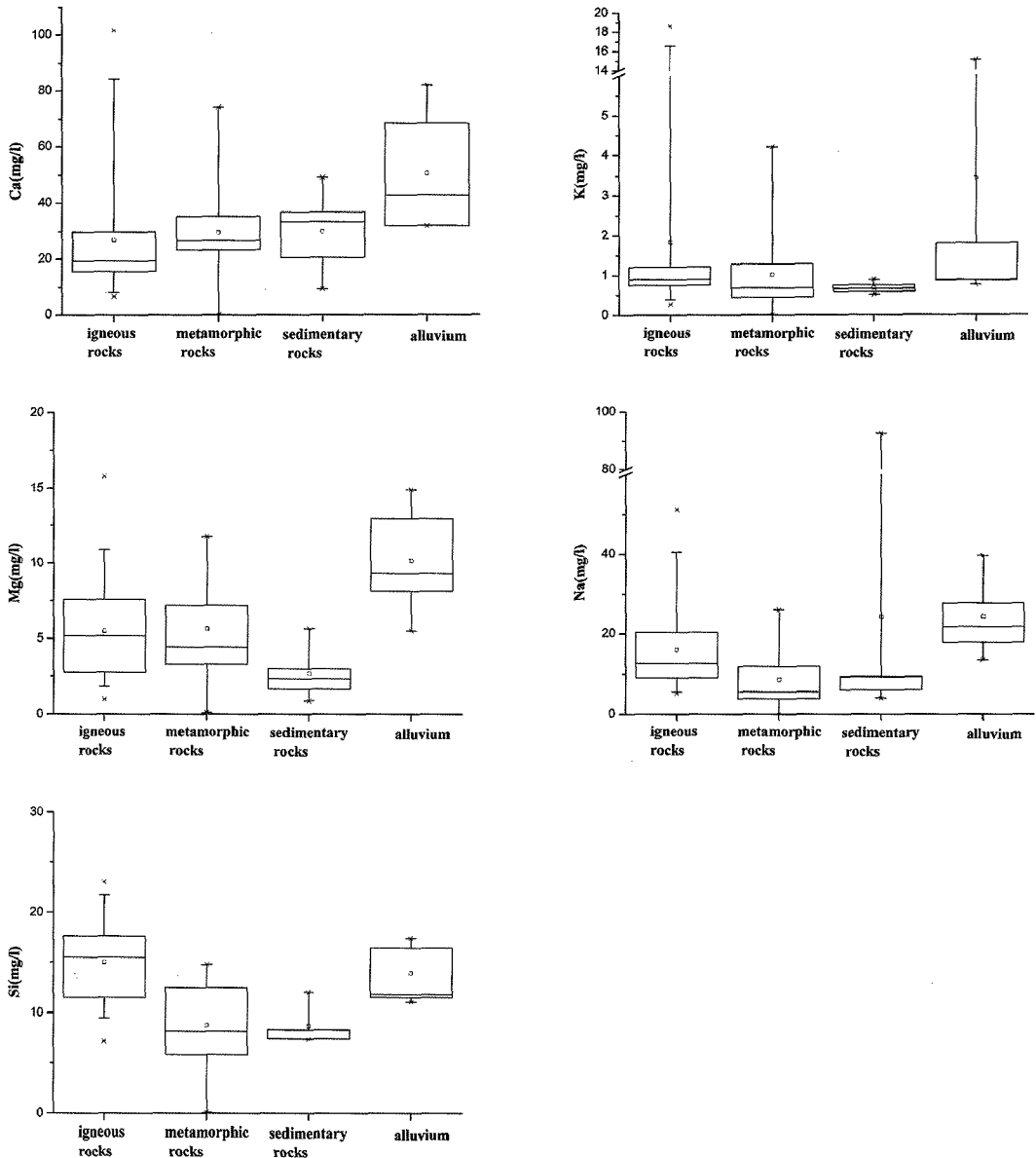


Fig. 4. Box plots showing major cation concentrations of groundwater for geologic characteristics in the study area.

자연 상태에서 백운석, Mg를 포함한 방해석, 흑운모, 각섬석, 휘석, 감람석, 녹니석, 사문석의 용해로부터 유래하는 (Hem, 1985) Mg의 함량은 0.1~16.37 mg/l로 최대값은 충적층에서 검출되었다. 자연 상태에서 규산염광물(사장석, 정장석 등)의 용해에 의하여 지하수로 유입되는 Si는 물속에서는 부유입자, 콜로이드, 또는 중합체, 규산 또는 규산이온의 형태로 존재한다 (Greenberg *et al.*, 1992). Si의 함량은 0.01~26.21 mg/l의 범위를 보이며, 다른 지질에 비하여 화성암에서 높은 함량을 보이고 있다 (Table 2 and Fig. 4).

4.1.3. 미량원소의 함량

연구지역 지하수에 대한 Al, Fe, Mn 및 Zn의 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Al이 0.002 mg/l 검출된 지하수는 보청천 허류에 속하며, 암상은 옥천계의 창리층에 해당되는 변성암으로 구성되었으며, 이 지점에서는 Mn, Fe 및 Zn도 극소량 검출되었다. 검출된 최대 Fe 함량은 12.84 mg/l이다. 시료채취 당시 많은 철수산화침전물을 포함하여 붉은색을 띠고 있었으며, 자연적인 기원보다는 관정의 시설 노후로 인한 것으로 추정된다. 이를 제외한 모든 지점에서 0.05 mg/l 이하로 검출되었다. Mn의 최대함량은 0.30 mg/l이며, 충적층에 해당되며, 또한 Zn이 3.38 mg/l 검출되었다. 지하수의 Zn의 평균 함량은 0.44 mg/l이며, 최대 6.81 mg/l 검출되었으며 화성암이 분포한다. Zn의 음용수 수질기준은 1 mg/l이하로 평균값은 이보다 낮지만, 일부 지역에서는 기준을 초과하여 검출되었다 (Table 2).

4.1.4. 주요 음이온 함량

연구 지역 지하수에 대한 F, Cl, NO₂, Br, NO₃, PO₄, HCO₃ 및 SO₄의 분석결과를 Table 3과 Fig. 5에 나타내었다. 연구 지역 지하수 내 음이온들은 통계적인 평균으로만 해석하였을 때 중탄산염 (HCO₃) > 황산염 (SO₄²⁻) > 질산염 (NO₃) > 염소 (Cl)의 순서로 지하수 성분을 차지하고 있다. 지하수 내 HCO₃의 평균

함량은 102.79 mg/l (39.5~226.9 mg/l) 이다. HCO₃가 지하수계에서 일반적으로 가장 풍부한 성분해당한다. 특히 천부지하수계의 경우, 탄산염 이온들은 Ca²⁺와 동반하여 높은 이온 농도를 지니고 심부로 진화하면서 Na⁺와 동반하여 증가할 수 있다 (Mirza, 2004). HCO₃이온이 자연 상태에서 탄산염광물의 용해나 대기 및 토양 CO₂ 가스의 용해로 인해서 형성될 수 있다. 또한 도시지역에서는 유기오염물질로부터 유래하는 CO₂ 가스에 의해서도 HCO₃이온이 발생할 수 있다 (Clark and Fritz, 1997) 황산염 이온의 평균함량은 21.95 mg/l (2.41~98.69 mg/l) 이다. 황산염이온의 먹는 물 수질기준은 200 mg/l이하로, 이 지역 지하수의 경우 기준 이하로 검출되었다. 지하수 내 SO₄²⁻이온은 석고, 경석고 등의 황산염광물 (sulphate)에서 유래한다. 또한 황철석, 자류철석, 황동석 등의 황화광물 (sulfide)의 산화작용에서 형성된다 (Eby, 2004). 또한 유기물이 분해되는 과정에서 생성되기도 한다. 인위적인 요인에 의해서 황산염은 대기 중에서 SO₂로부터 유래한다 (Keller, 2000). 질산염이온은 최고 농도가 164.1 mg/L로 나타나며, 이는 음용수 수질기준 (44.2 mg/L)을 훨씬 초과하고 있다. 질산염이온의 평균값 (21.64 mg/L) 또한 높은 값을 지니고 있다. 이것은 연구지역 내 농업 활동과 같은 질산염의 오염을 유발시키는 원인과 생활하수의 유출이 지하수 수질에 크게 영향을 주고 있음을 지시한다. 연구지역 내 지하수의 염소이온 함량은 2.78~110.64 mg/l (평균 18.01 mg/l) 이다. 먹는 물 수질기준의 염소이온의 농도는 4.0 mg/l로 많은 지점에서 평균 함량이 기준을 초과하고 있는 것으로 밝혀졌다. 연구지역 내 지하수의 F함량은 평균 0.76 mg/l (0.11~7.97 mg) 이고, NO₂는 0.94 mg/l (0.07~6.73 mg/l), Br은 1.62 mg/l (0.75~2.61 mg/l) 이며, PO₄는 모두 검출한계 이하로 확인되었다.

4.2. 지하수 수질유형

Piper diagram은 지하수 화학특성을 표시하는데 널

Table 3. Cation concentrations of groundwater in the study area (units:mg/l).

n=80	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄	HCO ₃
Max.	7.97	110.64	6.73	2.61	164.07	0.00	98.696	226.92
Min.	0.11	2.78	0.07	0.75	0.16	0.00	2.415	39.53
Mean	0.76	18.01	0.94	1.62	21.64	0.00	21.954	102.79
median	0.30	9.10	0.09	1.61	9.90	0.00	15.672	96.11
S.D.*	1.34	21.62	1.56	0.36	28.18	0.000	18.620	42.53

*S.D.: standard deviation

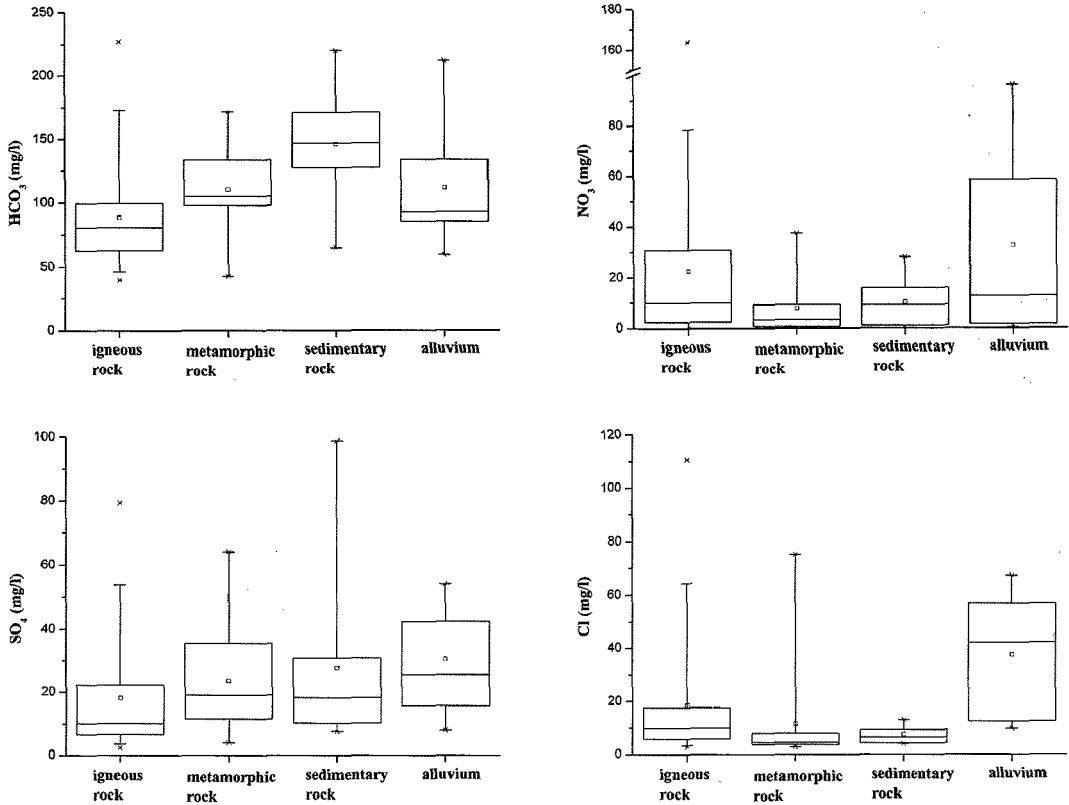


Fig. 5. Box plots showing major anion concentrations of groundwater for geologic characteristics in the study area.

리 쓰이는 수단인데, 지하수 내 주요 양이온과 음이온의 당량농도 (meq/l)를 비율로 나타냄으로써 지하수의 유형을 구분하는데 이용될 수 있다. 수질유형은 대표적인 양이온과 음이온으로 나누어 4 가지 유형으로 분류하였다. 양이온의 경우 Na와 K의 당량농도의 합과 Ca와 Mg의 당량농도의 합을 비교하여 전자가 큰 경우 Na 유형으로, 후자가 큰 경우 Ca 유형으로, 음이온의 경우 HCO₃와 CO₃의 당량농도의 합과 Cl+NO₃ 및 SO₄의 당량농도의 합을 비교하여 전자가 큰 경우 HCO₃ 유형, 후자가 큰 경우 Cl 유형으로 구분하였다. 연구지역은 Ca-HCO₃ 유형의 지하수가 50개소로 가장 우세한 것으로 나타났다(Fig. 6). 이 유형의 지하수는 일반적으로 오염의 영향을 덜 받은 천부지하수의 대표적인 형태에 속하며, 지하수의 충전 과정의 자연적 지하수 수질을 지시하며, 빗물이 암석 내지 토양 대수층을 거치면서 탄산염 광물의 용해 기작을 겪은 결과이다. Na-HCO₃ 유형은 심부 지하수의 수질유형에 속하는 경우가 많으며, 물-암석 반응에 의하여 형성되는 대표적인 수질 유형을 지시하는데, Na사상석과 지하수와

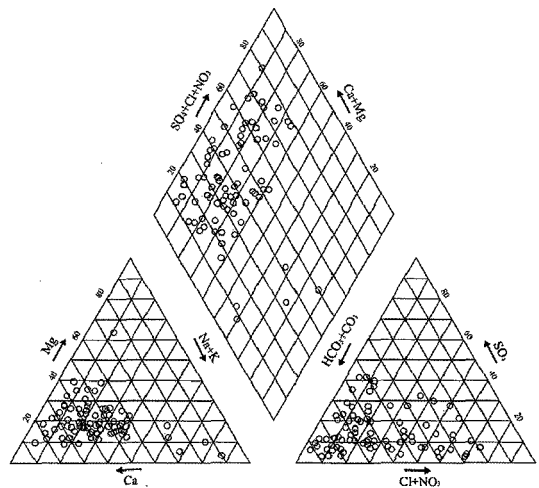


Fig. 6. Piper diagram of groundwater in the study area.

의 반응 및 양이온 교환 기작에 의하여 일반적으로 나타나며 연구지역에서는 5개소에서 관찰되었다. 연구지역의 지하수 유형 중 두 번째로 우세한 유형은 Ca-

Cl(NO₃)형으로 나타났다. 일반적으로 Ca-Cl(NO₃)형은 담수지하수가 해수 또는 염수의 영향을 받았을 때 나타나는 수질유형으로 잘 알려져 있다. 하지만 연구지역이 내륙지역이므로 Ca-Cl(NO₃)형은 농업활동에 의한 질산염의 영향을 받은 지하수로 간주된다.

4.3. 질산성 질소의 동위원소 특성과 기원의 추적

질소에는 ¹⁴N(99.64%), ¹⁵N(0.36%) 안정동위원소가 존재하며 순환과정에서 일어나는 물리화학적 또는 생화학적 반응에 의해 동위원소 존재비가 변하게 되며, 이를 δ¹⁵N으로 나타내며 다음과 같이 표현된다 (Rennie *et al.*, 1976).

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{sample}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

표준물질은 대기 중 N₂의 동위원소비로 정의된다. 지하수 중 질산성 질소의 δ¹⁵N를 측정하면 그 오염원을 추정할 수 있는데, 일반적으로 δ¹⁵N 값은 오염원이 화학비료인 경우는 ~+3%, 토양유기물인 경우 +2~+8%, 축산폐수나 생활하수인 경우는 +10~+20%인 것으로 알려져 있다 (Kreitler and Jones, 1975). 지하수 내 질산염의 기원을 추정하기 위해 총 45개의 관정에서 수행되었으며, 질산염의 질소동위원소를 분석하여 질산염 농도를 첨가하여 Table 4에 나타내었다. 질산성 질소의 δ¹⁵N 값은 2.7~18.8%의 범위를 보이고 있으며, 평균은 11.4%, 그리고 중앙값 (median)은 12.5%로 나타난다.

일반적으로 토양 내에 존재하는 암모늄이온 (NH₄⁺) 및 질소 비료로부터 기인하는 NH₄⁺는 지표 부근에서 질산화 작용 (nitrification) 에 의해 질산염이온 (NO₃⁻)으로 변환된다. 질산화 과정 중에서는 상대적으로 가벼운 동위원소가 NO₃로 변환되는 속도가 빠르므로, 질산화작용을 거친 δ¹⁵N값은 더욱 낮게 관찰되어야 하며, 초기의 질산염 기원이 토양 내의 질소와 질소 비료라고 가정한다면 질산화 과정 중에 더욱 낮아지는 δ¹⁵N-NO₃ 값은 대부분 음의 값을 보여야 할 것이다. 본 조사 지역의 δ¹⁵N-NO₃결과는 모든 시료에서 양의 값을 나타내며, 이는 질산염이 질산화 과정으로 기인된 것이 아님을 지시한다.

또한, 대기 기원의 질산염은 대기 중의 NO_x 성분이 강수에 용해되어 지표로 유입되는 것으로, 약 -5~+10%의 값을 나타낸다. 조사지역의 δ¹⁵N-NO₃값이 대기 기원의 질소동위원소 값의 범위와 그 값이 매우 근접하게 관찰되나, 실제 대기에서 공급되는 질산염은 그 양

Table 4. Concentrations and δ¹⁵N of NO₃-N in the study area.

samples	NO ₃ -N		samples	NO ₃ -N	
	mg/l	δ ¹⁵ N(‰)		mg/l	δ ¹⁵ N(‰)
H-00095	15.2	18.8	H-00389	24.5	18.8
I-00113	18	6.4	I-00147	22.6	15
I-00141	15.3	6.5	I-00148	20.8	13.7
I-00142	16.2	11.6	I-00149	24.5	8.7
I-00143	23.3	15.1	I-00156	15.3	15.3
I-00145	34.2	14.8	I-00739	13.4	8.5
I-00146	13.6	7.9	J-00571	18.8	9.5
H-00080	18.8	9.5	J-00572	14.1	9.5
H-00213	14.1	9.5	J-00574	12.6	8.3
I-00071	12.6	8.3	J-00575	14.5	10.3
I-00407	14.5	10.3	J-00576	22.3	8.2
I-00412	22.3	8.2	J-00583	15.1	9.8
I-00474	15.1	9.8	J-00630	15.2	14.9
I-00513	15.2	14.9	J-00703	14.8	16
I-00540	14.8	16	J-00742	21	17.8
I-00554	21	17.8	J-00749	13	13.2
I-00801	13	13.2	J-00769	13.7	5.1
I-00821	13.7	5.1	J-00771	12.4	12.5
J-00168	12.4	12.5	J-00776	14.9	2.8
J-00563	14.9	2.8	J-00782	14.9	7.5
J-00564	14.9	7.5	J-00785	19	13.1
J-00566	19	13.1	J-00856	13.9	17.5
J-00568	13.9	17.5			

이 일반적으로 아주 적으므로, 질산염의 질소 동위원소를 분석한 해당 시료들에서 나타나는 높은 질산성 질소 (평균 16.8 mg/l, 최대값 34.2 mg/l) 를 설명할 수 없다.

따라서 조사 지역 전반에 걸친 비교적 높은 δ¹⁵N-NO₃값을 해석은 다음과 같이 두 가지의 가능성으로 압축할 수 있다: 1) 비교적 높은 δ¹⁵N-NO₃값을 갖는 분뇨 기원의 질산성 질소 유입, 그리고 2) 탈질작용 (denitrification) 의 가능성이다. 탈질작용은 질산염의 환원 반응으로서 이 탈질과정을 거치는 동안 질산염의 질소동위원소 중 ¹⁴N은 상대적으로 빠른 속도로 N₂ (혹은 N₂O) 로 변환되면서 잔류하는 질산염의 δ¹⁵N-NO₃값이 점차 증가하는 기작이다. 연구지역 지하수 내 질산염의 탈질에 의한 효과를 평가하기 위하여 질산염 농도에 대한 δ¹⁵N-NO₃의 관계도를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 탈질 반응이 진행된다면 질산염 이온의 농도가 감소함에 따라 δ¹⁵N-NO₃값이 증가해야 하나 전반적으로 그 경향성을 보이고 있다 (Kendall, 1998). 따라서 탈질작용에 의한 지하수내 질산염의 ¹⁵N의

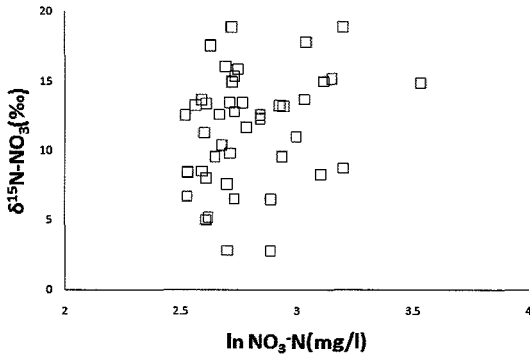


Fig. 7. Plots of NO₃-N concentration versus δ¹⁵N of NO₃-N in the groundwater.

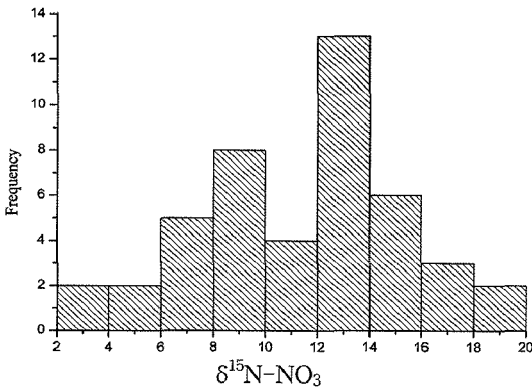


Fig. 8. Frequency of groundwater samples(n=45) by δ¹⁵N-NO₃ in the study area.

부화 가능성도 있다. 질산성 질소의 δ¹⁵N 범위에 따른 지하수 시료의 빈도를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 δ¹⁵N-NO₃가 10‰ 이상인 전체 60% (24개소)에 해당되며, 이는 동물 및 사람 분뇨의 영향을 강하게 받았다고 판단된다.

5. 결 론

충북 옥천군 청산면, 청성면 일대의 지하수 수질 형성 및 오염에 관한 수리지화학 특성을 규명하기 위해 123개 지점의 지하수에 대하여 정밀조사를 수행하였다. 지하수 수질특성을 파악하기 위해 화학분석 및 질소동위원소 분석을 실시하였다. 양이온 성분은 대부분 Ca가 대부분 우세하게 나타났으며, Na는 일부 지역에서는 우세하게 나타났다. 음이온 성분은 HCO₃ 성분이 대부분 우세하게 나타났으며, Cl는 일부 지역에서 우세하게 나타났다. 연구지역 지하수는 비교적 농업활동

의 영향이나 인위적인 오염의 영향이 관찰되지 않는 Ca-HCO₃ 유형을 나타내었다. 두 번째로 우세한 Ca-Cl(NO₃)형의 지하수는 농업활동에 의한 질산염의 영향을 받은 지하수로 간주된다. 이런 질산성 질소의 기원을 규명하기 위한 질산염의 질소 동위원소 분석 결과, 10‰이상의 δ¹⁵N 값을 갖는 시료가 전체의 60%이상으로 나타났다. 이는 무거운 동위원소비를 갖는 분뇨 등의 기원 물질과의 혼합 또는 탈질 과정에 의한 것으로 판단된다. 주변 지역의 농업 활동에 따른 동물 분뇨 등을 활용한 과도한 유기 비료의 사용에 밀접하게 관련되는 것으로 여겨진다. 따라서, 지하수를 수자원으로 개발 이용할 때는 질산염 오염 현황 및 특성을 파악하여야 할 것이며, 지속적으로 발생할 수 있는 잠재적인 오염에 대한 체계적인 관리 대책 수립이 시급한 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1999) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam, 535p.

Boulding, J. R. (1995) *Practical handbook of soil, vadose zone, and groundwater contamination assesment, prevention and remediation*. CRC Press, Florida, pp.59-116.

Chae, G. T, Yun, S.T, Mayer, B., Choi, B.Y, Kim, K.H, Kwon, J.S. and Yu, S.Y (2009) Hydrochemical and stable isotopic assesment of nitrate contamination in an alluvial apuifer underneath a riverside agricultural field. *Agricultural Water Management* v.96, p.1819-1827.

Clark, I. and Fritz, P. (1997) *Environmental isotopes in hydrology*. Lewis Publishers, 328p.

Eby, G.N. (2004) *Principles of environmental chemistry*. Brooks/Cole-Thomson Learning, Pacific Grove, CA, 514p.

Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. and Eaton, A.D. (1992) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed., American Public Health Association, 1010p.

Heaton, T.H.E. (1986) *Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere and atmosphere*. A review *Chem. Geol.*, v.59, p.87-102.

Hem, J.D. (1985) *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*, U.S. Geological Survey water-supply paper 2254, 263p.

Iqbal, M.Z. and Krothe, N.C. (1995) *Infiltration mechanism related to agricultural waste transport through*

- the soil mantle to karst aquifers of southern Indiana, USA. *J. of Hydro.* v.164, p.171-192.
- Keller, E.A. (2000) *Environmental geology*. 8th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 562p.
- Kellman, L.M. and Hillarirre-Marcel C. (2003) Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.95, p.87-102.
- Kendall, C. (1998) Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds), *Isotope tracers in the catchment hydrology*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp.519-576.
- Kim, D.H. and Lee, B.J. (1986) Geological report of the Cheongsan sheet(1:50,000). Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources.
- Kim, K.B. and Hwang, J. H. (1986) Geological report of the Youngdong sheet(1:50,000). Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources.
- Kim, D.H., Jang, T.W., Kim, W.Y. and Hwang, J. H. (1978) Geological report of the Okcheon sheet(1:50,000). Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources.
- Kim, O.J., Lee, D.S. and Lee, H.Y. (1968) Geological report of the Boeun sheet(1:50,000). Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources.
- Kim, H.J., Hamm, S.Y., Kim, N.H., Cheong, J.Y., Lee J.H. and Jang, S. (2009) Characteristics of groundwater contamination caused by seawater intrusion and agricultural activity in Sacheon and Hadong Areas, Republic of Korea, *Econ. Environ. Geol.*, v.42, p.575-589
- Kim, K.H., Yun, S.T., Chae, G.T., Choi, B.Y., Kim, S.O., Kim, K.J., Kim, H.S. and Lee, C.W. (2002) Nitrate contamination of alluvial groundwaters in the Keum river watershed area: source and behaviors of nitrate, and suggestion to secure water supply. *The Journal of Engineering Geology*, v.12, p.471-484.
- Kim, Y.-T. and Woo, N.-C. (2003) Nitrate contamination of shallow groundwater in an agricultural area having intensive livestock facilities. *The Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, v.8, p.57-67.
- KLAW (2008) Regulation for Drinking Water Standards and Examination, <http://www.klaw.go.kr/DRF/MDRFLaw-Service.jsp?OC=me&ID=07134>
- Korea water resources corporation (1996) Report on alluvial aquifer groundwater survey.
- Kreitler, C.W. and Jones D.C. (1975) Natural soil nitrate: The cause of the nitrate contamination of groundwater in Runnels county, Texas. *Groundwater*, v.13, p.53-61.
- Lee, E.J., Woo, N.C., Lee, B.S. and Kim Y.B. (2008) Variation in nitrate contamination of shallow groundwater in a farmland in Gyeonggi-do, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.41, p.393-403.
- Lee, J.H., Hamm, S.Y., Kim, K.S., Cheong, J.Y. and Ryu, S.M (2009) Evaluation of groundwater quality using factor analyses and agrochemicals in an agricultural area, *Econ. Environ. Geol.*, v.42, p.217-234.
- Lee, Y.D., Hyun, S.G. and Song, H.K (2003) Estimation of sources for nitrate in groundwater at Ongpo stream watershed in Jeju Island. *Journal of Korean Society on Water Quality*, v.19, p.455-461.
- Ministry of Agriculture and Korea Rural Corporation (2009) Report on agricultural groundwater management in Ogcheon area (Okcheon-gun), p. 276p.
- Mirza, M.M.Q. (2004) *The Ganges water diversion: environmental effects and implications*. Springer, p.93-95.
- MOE (2006) Management report of groundwater quality monitoring network 2006.
- Saether, O.M. and De Caritat, P. (1997) Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments. A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 400p.
- Spalding, R.F. and Exner, M.E. (1993) Occurrence of nitrate in groundwater: A review. *J. Environ. Aual.*, v.22, p.392-402.
- Wild, A. (1981) Mass flow and diffusion, In the chemistry of soil process. Wiley, New York, pp.37-80.
- Yoo, S.H., Choi, W.J. and Han, G.H. (1999) An investigation of the sources of nitrate contamination in the Kyonggi Province Groundwater by isotope ratios analysis of nitrogen. *J. Korean Soc. Soil sci. Fert.*, v.32, p.47-56.