

축사가 밀집된 농촌지역 천부지하수의 질산염 오염특성

Nitrate Contamination of Shallow Groundwater in an Agricultural area having Intensive Livestock Facilities

김연태 · 우남칠 *

연세대학교 지구시스템과학과

Youn-Tae Kim · Nam-Chil Woo*

Dept. of Earth System Sciences, Yonsei University

ABSTRACT

Nitrate contamination by human activities is a serious problem to water-supply in agricultural area. Shallow groundwater is the main source of water-supply, but it is very sensitive to contamination. Study area for nitrate contamination is a region of Iljuk, Kyunggi where is an agricultural area having many livestock facilities in various scales. As a result, the points having availability of incoming of external contaminant are 77%, and the ones over the Drinking Water Limit (DWL) are 32~42%. For a nitrogen isotope analysis, all the points having availability of incoming of external contaminant have $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃ values over 5‰, and the points of 59% are strongly affected by nitrogen originated from animal wastes. The major source of nitrate in this area is intensive livestock facilities. Even though a livestock facility had enclosed, it affects groundwater quality for a long time. The chemical property of contaminant source is various according to animal species in surface water, but not in groundwater since some solutes are removed by reactions during an inflow to subsurface.

Key words : Nitrate contamination, nitrogen isotope, animal waste, shallow groundwater, agricultural area

요약문

지하수 의존도가 큰 농촌지역에서 주로 사용하는 천부지하수는 오염에 민감하므로, 인간활동에 의한 질산성 질소 오염이 생활용수 공급에 큰 문제가 되고 있다. 농경활동과 함께 다양한 규모의 축사가 운영되고 있는 경기도 일죽지역 천부지하수에 대한 질산염 연구결과, 인위적 오염물질 유입이 예상되는 지점이 77%, 먹는 물 수질기준을 초과하는 지점이 32~42%로 나타났다. 질소동위원소 분석 결과, 인위적 오염물질 유입이 예상되는 지점은 모두 $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃가 5‰ 이상으로 나타났으며, 59% 지점이 동물분뇨에서 유래된 질소의 영향을 강하게 받고 있는 것으로 나타났다. 연구지역 천부지하수의 질산성 질소 주 오염 원인은 밀집된 축사로 밝혀졌으며, 운영이 종료된 축사라도 오랫동안 지하수질에 영향을 미치는 것으로 보인다. 축종에 따라 오염원의 화학적 특성이 다른데, 지표수에는 그 영향이 나타나지만, 지하로 유입되는 동안 반응에 의하여 일부 용질이 제거되므로 지하수에서는 오염원 차이에 의한 영향이 나타나지 않았다.

주제어 : 질산염 오염, 질소동위원소, 축산폐수, 천부지하수, 농촌지역

1. 서 론

광역상수도가 공급되지 않는 농촌지역에서는 주로 지하수 관정을 이용하여 생활용수와 농업용수를 공급한다¹⁾. 또한 각 가구마다 대부분 비용부담이 적은 천부관정을 설치

하므로, 농촌지역에서 주로 사용하는 지하수는 총적총과 암반풍화대 지하수라 할 수 있다. 총적총 지하수는 지표수 험양 등에 의해 지하수가 잘 보충되지만, 동시에 수질 오염에도 민감한 특성을 가지므로 인간활동에 의해 영향을 받게 된다^{1,2)}. 농촌지역 지하수 오염의 주원인은 질산

*Corresponding author : ncwoo@ysgeo.yonsei.ac.kr

원고접수일 : 2003. 1. 29 계재승인일 : 2003. 3. 7

성 질소이며³⁾, 질산성 질소의 배출원으로는 화학비료, 시비, 축산폐수의 유출, 정화조 시스템으로부터의 유출, 토양의 유기질소 등이 있다⁴⁾. 우리나라 용인시 일대 천부지하수에 대한 연구⁵⁾에서 16~42%의 시료가 질산성 질소 음용수질 기준을 초과한 것으로 나타났다. 또한 낙동강 분지의 충적층 지하수에 대한 연구⁶⁾에서도 58%의 시료가 이 기준을 초과한 것으로 보고되었으며, 북한강 분지⁷⁾, 금강권역⁸⁾, 제주지역⁹⁾, 충북 괴산군 덕평리 일대¹⁰⁾ 등 많은 지역에서 질산성 질소에 의한 천부지하수 오염이 심각한 것으로 드러났다.

기존 연구^{6,9)}에서 지하수 내의 질산염 기원을 판별하기 위하여 질산성 질소 동위원소 비를 이용하였다. 질소 동위원소 비는 다음과 같이 정의된다¹¹⁾.

$$\delta^{15}N(\%) = \left\{ \frac{^{15}N / ^4N_{sample}}{^{15}N / ^4N_{standard}} - 1 \right\} \times 1000$$

지금까지 보고된 바에 의하면, 화학비료에서 유래된 질산성 질소는 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 이 $-4\text{--}+4\text{\textperthousand}$ 범위에서 나타나며¹²⁾, 토양의 유기질소에서 유래된 경우는 $+3\text{--}+8\text{\textperthousand}$ ^[13], 동물이나 사람의 분뇨에서 유래된 경우에는 $+10\text{--}+20\text{\textperthousand}$ 범위^[14,15]를 갖는다. 따라서 질산성 질소 동위원소 비를 측정하면 지하수 내의 질산성 질소 기원을 밝히는 것이 가능하며, 다양한 질소 배출원을 가진 지역에서 지하수질에 가장 큰

영향을 미치는 배출원을 파악할 수 있다.

농촌지역에서 상수원, 생활용수 및 농업용수원으로서의 지하수에 대한 의존도는 매우 크다. 따라서 인간 활동에 의한 지하수 오염특성을 파악하고 오염가능성을 예측하여 사전에 오염을 예방할 수 있는 기법의 연구·개발이 필요하다. 이러한 연구의 시작단계로서, 질산성 질소의 배출원 중 하나인 축사가 많이 위치한 농촌지역, 경기도 안성시 일죽면 일대에서 지하수 수질특성과 오염원의 영향력을 알아보기 위해 이 연구를 수행하였다.

2. 연구 지역 및 실험 방법

2.1. 연구 지역

경기도 안성시 일죽면에 위치한 연구 지역은, 남쪽에 고도 351.5 m의 죽림산과 452.0 m의 마이산이 위치하고 있으며, 농업용 화봉 저수지로부터 북쪽의 남한강 지류인 청미천에 이르는 약 4 km 길이의 화봉천을 중심으로 동-서축으로 발달한 충적층 지대이다. 화봉천 주위와 낮은 구릉에는 주거지가 위치하고 있으며, 토지 이용 형태는 논농사, 밭농사, 과수재배, 축사, 야산, 거주지로 구분된다 (Fig. 1). 이 지역에는 다양한 규모의 축사가 널리 운영되고 있다(Fig. 2). 축사의 분포는 규모에 따라 특징을 갖는데, 수천 두 규모의 대형 축사는 상대적으로 고도가 높은

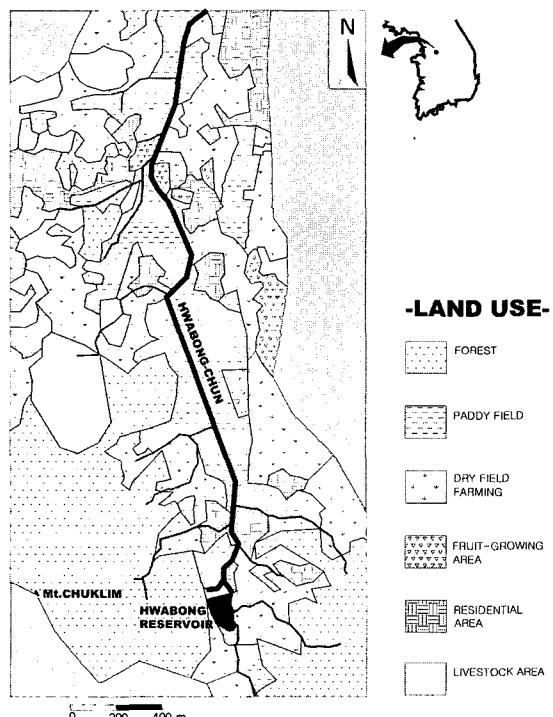


Fig. 1. Land-use of study area.

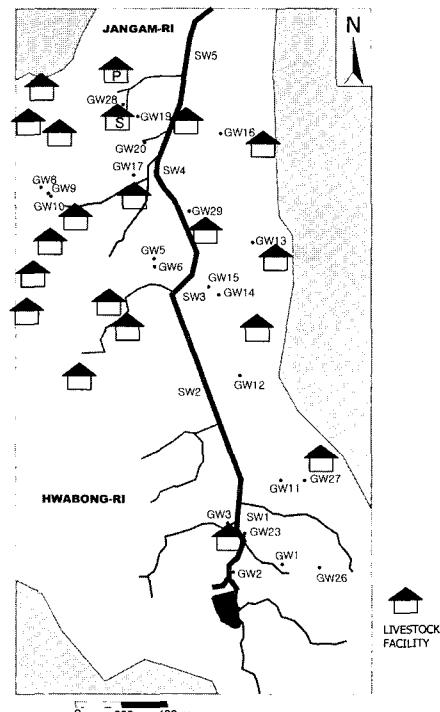


Fig. 2. Locations of water-sampling positions and livestock facilities.

지역에 위치하며, 수십 두 규모의 중형 축사는 주거지 인근에, 수 두 규모의 소형 축사는 주택과 복합된 형태로 존재한다. 현재는 연구지역의 북쪽에 축사가 주로 위치하고 있으나, 과거에는 남쪽 지역에도 주택과 복합된 형태의 축사가 다수 존재하였던 이력이 있다.

2.2. 연구 방법

화학 분석을 위한 물 시료채취는 2002년 2월 초와 4월 초 두 차례에 걸쳐 시행되었다. 2월에는 지하수 17지점, 지표수 3지점, 오염원 2지점에 대하여 시료를 채취하였으며, 4월에는 위 지점들에 지하수 5지점, 지표수 2지점을 추가하였고 시료채취 직후에 내린 강수를 채취하였다. 오염원 시료는 돈사와 계사에서 인근 수계로 직접 유입되는 오수를 수집하였다. 지하수 시료는 가정용, 농업용 관정을 이용하였으며, 약 10분 정도 양수하여 수온이 일정해진 다음 시료를 채취하였다. 관정의 깊이는 평균 22 m(표준편차 11 m, 최대 45 m, 최소 3 m)로서 천부지하수에 해당한다. 연구지역에 분포하는 축사의 위치와 시료채취 지점은 Fig. 2에 제시된 바와 같다.

시료채취 시 현장에서 수온, pH, 전기전도도(EC), 산화환원전위(Eh)를 측정하였으며(1차 시료는 휴대용 측정기를 사용, 2차 시료는 Hydrolab Multiprobe 측정기를 사용하였다), 지표수는 흐르는 상태에서, 지하수는 flow-cell 을 이용하여 공기접촉을 차단한 상태에서 측정하였다. 모든 시료는 0.45 μm 멤브레인 여과지로 여과하여 폴리에틸렌 시료병에 담아 운송, 보관하였다. 음이온 분석을 위한 시료는 4°C 이하로 냉장 보관하였으며, 양이온 분석을 위한 시료는 농황산을 첨가하여 pH 2 이하로 보존하였다. 알칼리도 측정을 위한 시료는 병에 공기가 들어가지 않도록

록 시료로 가득 채워 보관하였으며, 질소동위원소 분석을 위한 시료는 HgCl_2 를 첨가하여 0.001M 이상으로 유지시켜 미생물을 치사시켰다.

알칼리도는 0.01N-HCl로 적정하여 측정하였다. 음이온(F, Cl, NO_2 , NO_3 , PO_4 , SO_4)은 시료채취 후 2주 내에 연세대학교에서 이온크로마토그래피(Dionex-80)를 이용하여 분석하였으며, 염기성 양이온(Na, Ca, K, Mg, NH_4)은 전북대학교에서 이온크로마토그래피(Dionex-500)를 이용하여 분석하였다. Si, Mn은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), Fe는 graphite-furnace AAS(Atomic Absorption Spectrometry), 미량 중금속(Cd, Pb, Zn)은 ASV(Anode Stripping Voltammetry)를 이용하여 한국기초과학지원연구원과 연세대학교에서 분석하였다. 질소동위원소는 서울대학교 농업생명과학대학 농업과학공동기기센터에 의뢰하여 Continuous Flow Type으로 분석하였다. 시료분석 결과에 대한 품질관리(Quality Control)는 현장 공백(field blank) 시료, 실험실 공백(lab. blank) 시료, 농도를 알고 있는 spike sample을 사용하여 실시하였다. 화학 분석 시 반복측정의 상대표준편차(RSD)를 5 이하로 유지하였으며, Hydrochem 프로그램을 이용하여 Charge-Balance를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전반적인 수질특성

물시료의 주이온 화학분석 결과를 piper diagram^[16]으로 도시해 본 결과, 이 지역의 지하수와 지표수는 대부분 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형으로 밝혀졌다(Fig. 3). 2월과 4월에 채취한 시료는 전반적으로 약간의 농도 감소만 있었을 뿐 수질에 큰

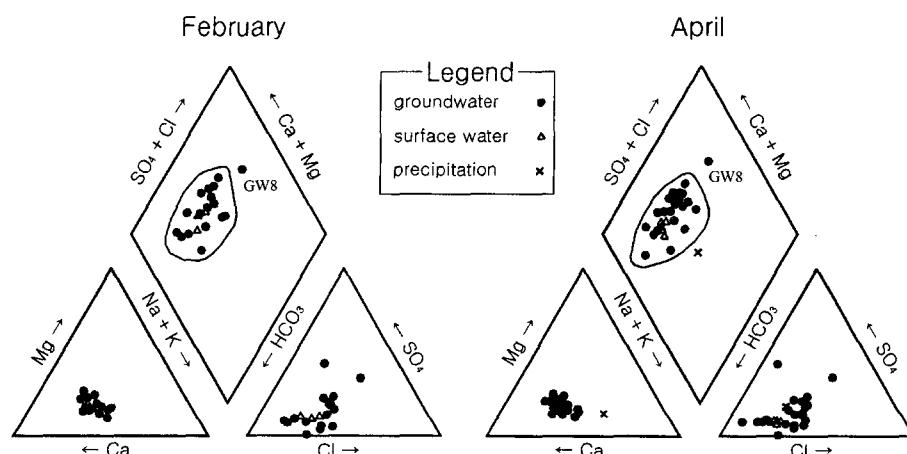


Fig. 3. Piper diagram of water samples.

차이를 나타내지 않았다. 인근에 위치한 충적층 지하수 관측지점(안성 삼죽)의 2001년과 2002년 관측연보^{17,18)}에 의하면, 겨울과 봄에는 지하수위와 전기전도도가 어느 정도 일정하게 유지되다가 강수가 집중되는 장마철이 되어야 지하수위 및 전기전도도의 상승이 관찰된다. 본 연구지역의 함양특성이 위 지역과 비슷하다고 가정한다면, 이러한 배경 수질은 장마철 이전까지 지속될 것으로 예상된다.

GW-8은 다른 지점에 비해 Cl, SO₄ 이온 함량이 매우 높게 나타나고, 질산성 질소의 농도 역시 먹는물 기준치인 10 mg/l의 세배 이상으로 높게 나타난다(Fig. 3, Table 1). 이 지점은 대부분의 분석 항목에서 다른 지점들과 차이를 나타내었다. 따라서 독립적 오염원의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

오염원의 영향이 최소라고 판단이 되는 지점은 GW26이다. 이 지점은 시료채취 지점 중 고도가 가장 높은 곳(해발고도 165 m)에 위치하고 있으며, 전기전도도가 102 μS/cm, 질산성 질소의 농도는 0.7 mg/l로 가장 낮으며, δ¹⁵N-NO₃ 값이 4월 6일에 내린 강수와 매우 유사한 값을

보인다(Table 1).

SPSS 10.0 프로그램을 이용해 지하수 시료의 화학분석 결과에 대한 상관행렬(Table 2)을 구하였다. 이 연구에 사용된 2월 17개 시료의 경우 99% 신뢰도를 보이는 상관계수(r)는 0.5577이고, 4월 22개 시료의 경우는 0.4921이다¹⁹⁾.

2월과 4월에 공통적으로 99% 이상 신뢰도에서 높은 상관관계를 갖는 변수는 Na, Ca, Cl, NO₃-N, SO₄이다. 이를 용존 이온이 지하수 내에서 함께 움직이기 때문에 높은 상관관계를 갖는 것으로 판단된다. 그러나, 이 지역 지하수가 대부분 Ca-HCO₃형으로 분류되었음에도 불구하고, 상관행렬에서 Ca와 HCO₃의 상관계수는 2월과 4월 모두 매우 낮게 나타났다. 반면에 Ca와 Cl, NO₃-N, SO₄의 상관계수가 높게 나타나, 연구 지역의 Ca 성분은 탄산염 광물의 용해에 의해 발생한 것이 아니라 Na, Cl, NO₃-N, SO₄와 같은 기원에서 유래된 것으로 예상된다. 또한, 2월과 4월의 상관행렬에서 Mg의 상관관계는 큰 차이를 나타낸다. 2월의 경우 Mg 성분은 NO₃-N, SO₄와는 상관관계를 갖지 않으나, Ca, Cl 성분과는 높은 상관관계를 나타

Table 1. Field Parameters, Concentrations of Chemical Compounds and δ¹⁵N-NO₃ in Water Samples

Sample No.	pH		Temp. (°C)		EC (μS/cm)		Eh (mV)		NH ₄ (mg/l)		NO ₂ (mg/l)		NO ₃ -N (mg/l)		δ ¹⁵ N-NO ₃ (%)	
	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.		
GW1	6.3	6.1	13.9	13.9	254	214	446	406	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	8.6	8.3	16.0	
GW2	6.7	6.0	9.8	11.2	177	144	359	416	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	5.3	5.4	5.8	
GW3	6.8	6.3	12.9	13.4	219	186	389	388	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.2	2.3	-7.1	
GW5	7.2	5.8	13.5	13.8	315	275	403	415	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	14.6	14.3	8.1	
GW6	6.0	5.4	14.5	13.5	305	261	441	418	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	10.7	10.7	9.7	
GW8	5.5	5.7	12.7	13.4	680	412	473	573	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	34.7	32.6	12.0	
GW9	5.7	6.1	12.3	14.2	203	163	446	401	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	10.4	8.0	5.6	
GW10	5.7	5.8	12.6	13.4	256	224	485	423	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9.1	3.5	21.3	
GW11	4.8	5.8	13.2	14.1	216	191	455	401	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	6.7	7.0	9.4	
GW12	5.7	6.0	12.7	13.2	250	217	438	434	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9.1	9.3	8.5	
GW13	5.8	6.2	12.5	14.1	409	346	406	360	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	24.3	22.6	13.1	
GW14	6.1	5.8	12.7	13.9	211	174	74	433	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	1.8	14.4	
GW15	6.1	6.3	14.2	14.5	237	201	433	412	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.4	2.2	6.7	
GW16	5.6	6.0	11.6	13.1	148	120	404	402	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.7	1.7	4.8	
GW17	5.6	5.9	12.8	13.8	275	241	332	410	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	8.3	8.3	5.5	
GW19	6.8	6.1	12.6	13.5	290	249	395	425	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	15.3	15.3	7.7	
GW20	6.3	5.7	12.8	14.2	354	311	369	422	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	11.0	7.4	10.6	
GW23		6.4		10.9		247		406		<0.1		<0.1		6.9	9.8	
GW26		6.3		10.7		102		399		<0.1		<0.1		0.7	-0.5	
GW27		5.9		14.0		200		430		<0.1		<0.1		10.2	5.7	
GW28		5.5		13.2		263		418		<0.1		<0.1		15.0	9.2	
GW29		6.2		13.9		250		412		<0.1		<0.1		8.6	10.5	
SW1	7.8	7.7	5.0	17.8	198	163	338	405	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.78	0.47	8.0	
SW2		6.9		17.0		204		367		<0.1		<0.1		0.05	-5.0	
SW3	7.1	6.5	8.8	8.7	215	182	415	342	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.16	0.26	3.1	
SW4		6.6		10.7		206		377		<0.1		<0.1		0.33	10.9	
SW5	7.0	7.0	5.3	10.5	313	268	290	379	6.4	3.7	<0.1	0.12	2.01	1.03	19.6	
Rain		6.2		13.5		15		374		0.9		<0.1		0.67	-1.9	

Table 1. continued

(unit : mg/l)

Sample No.	K		Na		Ca		Mg		Cl		PO ₄		SO ₄		HCO ₃		
	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.	Feb.	Apr.									
GW1	1.5	1.7	12.8	13.3	22.5	23.1	4.7	4.8	18.4	17.9	<0.1	<0.1	15.9	16.4	48.0	44.7	
GW2	1.1	1.0	9.3	10.3	13.8	14.2	3.1	3.5	10.9	10.8	<0.1	<0.1	12.4	11.9	32.5	34.5	
GW3	1.3	1.5	10.4	10.8	20.7	21.2	4.6	4.7	11.0	11.1	<0.1	<0.1	7.2	7.5	83.2	79.8	
GW5	1.6	1.8	12.3	13.1	28.5	29.1	6.4	6.7	20.4	20.9	<0.1	<0.1	10.7	10.5	52.8	51.8	
GW6	1.0	1.2	14.3	15.0	28.9	29.9	4.1	4.3	19.6	20.5	<0.1	<0.1	19.5	20.1	45.0	45.1	
GW8	1.6	2.2	39.5	37.4	62.3	57.0	9.0	8.4	50.2	46.3	<0.1	<0.1	58.9	54.9	50.8	47.7	
GW9	1.0	1.3	13.4	13.5	14.7	13.7	2.9	2.8	10.8	7.8	<0.1	<0.1	8.8	6.2	27.2	27.4	
GW10	1.1	1.2	12.1	12.6	22.7	22.9	5.0	5.2	9.7	3.3	<0.1	<0.1	32.6	24.9	36.2	35.1	
GW11	1.1	1.3	15.3	16.1	16.1	17.7	2.4	2.7	16.6	17.3	<0.1	<0.1	13.1	12.5	39.4	37.2	
GW12	0.6	0.8	15.0	15.3	21.7	22.7	3.7	4.0	19.6	19.2	<0.1	<0.1	3.5	3.7	56.9	55.5	
GW13	1.0	1.3	18.9	18.0	35.3	32.5	6.8	6.7	25.3	23.7	<0.1	<0.1	4.9	5.1	56.3	55.1	
GW14	1.0	1.0	10.3	10.7	19.4	20.3	3.7	4.1	11.8	11.4	<0.1	<0.1	8.6	8.2	74.8	73.6	
GW15	1.0	1.0	8.7	9.0	24.8	25.4	5.5	5.7	11.1	10.8	<0.1	<0.1	8.6	8.1	94.7	91.0	
GW16	0.7	0.7	10.3	10.3	10.9	10.5	2.4	2.5	12.9	12.3	<0.1	<0.1	0.2	0.2	49.9	49.6	
GW17	1.4	1.5	10.7	11.4	25.5	25.8	7.6	7.8	17.5	17.3	<0.1	<0.1	8.0	7.9	75.9	74.0	
GW19	2.0	2.0	13.0	13.9	21.7	22.8	7.0	7.4	17.2	17.6	<0.1	<0.1	4.3	4.6	49.9	51.0	
GW20	1.8	1.7	14.1	15.0	31.9	32.8	8.1	8.5	27.9	20.9	<0.1	<0.1	16.6	11.3	61.3	61.3	
GW23	3.4		14.0		24.5			6.2		24.8		<0.1		13.1		60.2	
GW26	0.8		6.8		12.9			2.2		2.9		<0.1		4.4		56.5	
GW27	1.9		13.7		18.8			3.8		15.1		<0.1		10.5		34.1	
GW28	1.8		14.5		24.6			7.0		20.6		<0.1		7.2		46.9	
GW29	1.3		13.2		26.8			6.9		20.9		<0.1		7.1		74.2	
SW1	2.5	2.8	9.4	10.5	16.9	18.1	2.9	3.0	17.3	11.1	<0.1	<0.1	9.2	5.9	53.4	58.4	
SW2	2.6		12.5		23.6			4.3		20.3		<0.1		8.9		83.7	
SW3	2.2	2.1	10.4	10.7	20.7	22.1	4.0	4.2	18.3	17.2	<0.1	<0.1	10.0	8.3	69.0	79.7	
SW4	2.3		12.4		24.8			4.5		18.8		<0.1		10.0		90.2	
SW5	5.4	4.4	12.5	14.7	24.8	28.0	4.7	5.2	19.5	21.5	<0.1	<0.1	14.7	10.8	100.4	109.5	
Rain			0.4		0.8		0.5		0.1		0.8		<0.1		0.8		3.1

Table 2. Correlation Matrix of Solutes in Groundwater Samples : a) in Feb., b) in Apr. Shaded Value is Significant in The Significance Level of 99%

a)	Cl	NO ₃ -N	SO ₄	HCO ₃	Na	K	Mg	Ca	Si
Cl	1.000								
NO ₃ -N	.869	1.000							
SO ₄	.687	.628	1.000						
HCO ₃	-.042	-.253	-.231	1.000					
Na	.922	.881	.788	-.186	1.000				
K	.399	.399	.289	.042	.233	1.000			
Mg	.689	.674	.439	.321	.506	.713	1.000		
Ca	.916	.857	.755	.139	.864	.400	.798	1.000	
Si	-.237	-.279	-.195	.191	-.142	-.462	-.353	-.231	1.000

b)	Cl	NO ₃ -N	SO ₄	HCO ₃	Na	K	Mg	Ca	Si
Cl	1.000								
NO ₃ -N	.846	1.000							
SO ₄	.619	.580	1.000						
HCO ₃	.020	-.233	-.231	1.000					
Na	.873	.867	.820	-.225	1.000				
K	.027	-.163	-.141	.000		-.214	1.000		
Mg	.006	-.148	-.206	.386	-.269	.635	1.000		
Ca	.858	.797	.759	.163	.846	-.127	.082	1.000	
Si	.039	-.056	-.252	.322	-.025	-.160	.068	.009	1.000

낸다. 그러나, 이러한 상관관계는 4월에 나타나지 않는다. 따라서 Mg 성분은 Ca, Cl 성분의 함량 높지만, NO₃-N, SO₄의 함량은 낮은 오염원으로부터 유입되며, 4월에는 이 오염원이 제거되어, 이에 의한 지하수질 변화는 발생하지 않는 것으로 해석된다. 위와 같은 특성을 나타낼 수 있는 오염원으로는 도로 결빙 방지를 위해 뿐리는 제설제가 있다. 이 지역의 서쪽에는 고속도로가 남북으로 뻗어 있으며, 중심에는 국도가 남북방향으로 뻗어 있으므로 제설제에 의한 수질변화 가능성이 있으며, 4월에는 제설제의 영향이 사라진 것으로 해석된다.

같은 프로그램을 이용하여 주성분분석법으로 요인추출을 해 본 결과(Table 3), 제 1주성분에 속하는 원소들은 Na, Ca, Cl, NO₃-N, SO₄²⁻이며, 제 1주성분이 전체 자료를 설명할 수 있는 비율은 36~44%이다. 이 주성분은 인위적 오염을 지시하는 인자로 해석되며, 본 연구지역의 수질특성에서 가장 많은 양의 자료를 설명한다. 또한 상관행렬에서 높은 상관관계를 갖는 변수들과 일치한다. 제 2주성분은 HCO₃, Mn 등이며, 배경수질을 반영하는 것으로 파악된다. 2월에 제 1주성분에 속하던 Mg가 4월에는 제 2주성분으로 분류되어 시기별로 차이를 나타내는데, 이는 2월에 Mg 성분 함량이 높은 오염원 유입이 있었지만, 4월에 해당 오염원 유입이 사라졌다는 상관행렬의 해석과 일치한다.

이상의 통계분석 결과는 연구를 통해 이 지역의 주 오염원으로 밝혀진 축산폐수의 화학분석 결과와 일치되는

Table 3. Total Variances Explained and Component Matrixes by Chemical Data of Groundwater Extraction Method : Principal Component Analysis

	Component			
	February		April	
	1	2	1	2
Cl	.938	-.034	.896	.233
NO ₃ -N	.914	-.157	.895	-.039
SO ₄	.790	-.261	.835	-.107
HCO ₃	-.085	.592	-.179	.561
Zn	-.154	.244	-.056	-.015
Na	.899	-.301	.981	-.071
K	.536	.560	-.204	.551
Mg	.790	.542	-.187	.897
Ca	.949	.048	.907	.294
Si	-.368	-.226	-.035	.244
Mn	.190	.685	.056	.674
Total	5.313	2.229	4.372	2.123
% of Variance	44.278	18.575	36.437	17.688
Cumulative %	44.278	62.853	36.437	54.125

결과를 나타내었으며, 이는 이후에 기술하겠다.

3.2. 천부 지하수 중 질산성 질소의 농도와 분포

지금까지 연구된 바에 의하면, 인간활동의 영향을 받지 않은 자연상태의 천부 지하수는 보통 2~3 mg/l 이하의 질산성 질소(NO₃-N) 농도를 나타낸다^{20,21)}. 본 연구에서 1차 17지점, 2차 22지점에서 채취한 지하수 시료 중 77%에 해당하는 지점이 3 mg/l 이상의 농도를 나타내 인위적 오염물질의 유입가능성이 있는 것으로 드러났다. 또한 32~42%에서 질산성 질소 성분이 먹는물 수질기준(10 mg/l)을 초과하여, 질산성 질소에 의한 오염이 심각한 상태임이 드러났다.

앞에서 언급하였듯이, 이 지역의 지하수를 음용수로 사용하는 데에 문제가 되는 주요 성분은 질소이다. 질소는 환경에 따라 수용액 내에서 NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻의 다양한 형태로 존재할 수 있다. 이 세 성분에 대한 지하수, 지표수의 분석 결과와 주 양이온과 음이온의 화학분석 결과, 용액 내 환경을 나타내는 현장 측정 요소에 대한 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 모든 지하수 시료에서 NH₄⁺, NO₂⁻은 검출되지 않았으며, 질소 성분은 질산염(NO₃⁻)의 형태로 존재하였다.

2월과 4월 두 번에 걸쳐 채취한 시료에서 질산성 질소의 농도는 한 지점(GW10)을 제외하고는 큰 변화 없이 유지되었다. 시료채취 시기별 질산성 질소 농도와 공간적 분포는 Fig. 4와 같다. 공간적 분포 특성을 살펴보면, 하류인 북쪽이 전반적으로 질산성 질소의 농도가 높으며, 남쪽의 농도가 비교적 높은 지점에 대해서는 이후에 기원과 관련하여 설명하였다. 또한 GW13, GW27과 같이 축사와 거리가 가까운 지점들은 다른 지점에 비해 높은 질산성 질소 농도를 나타내었다.

3.3. 질산성 질소의 동위원소 특성과 기원의 추적

질산염 오염이 심한 것으로 나타난 북쪽 지역은 남쪽 지역에 비해 인간활동이 활발하다. 따라서 화학비료, 시비, 축산폐수, 정화조 등 인위적 질산성 질소 유입 가능성이 남쪽 지역에 비해 높다. 이를 배출원 중 연구 지역의 질산염 오염에 가장 큰 영향력을 갖는 요인을 알아보기 위해 질소 동위원소 분석을 수행하였다. 분석을 위한 시료채취는 4월 초에 이루어졌으며, 총 27개의 지하수와 지표수 시료의 질소동위원소 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

질산성 질소의 농도와 ⁸⁴N-NO₃를 도시해 보면(Fig. 6), 질산성 질소의 농도가 5 mg/l 이상인 시료 즉, 인위적 오염물질 유입 가능성이 있는 시료^{20,21)}는 모두 ⁸⁴N-NO₃

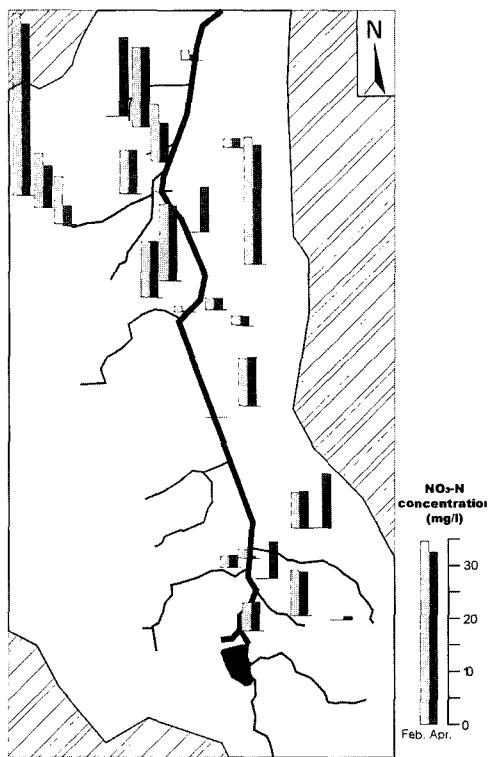


Fig. 4. NO₃-N concentration of groundwater and surface water samples in February and April.

이 5‰ 이상의 값을 나타낸다. 따라서 외부에서 유입된 질소는 δ¹⁵N-NO₃이 낮은 화학비료보다는 δ¹⁵N-NO₃이 높은 동물 및 사람의 분뇨에서 기원한다고 할 수 있다. 일부 지하수 시료에서 높은 δ¹⁵N-NO₃ 값에 비해 낮은 질산성 질소 농도를 나타내는데 이는 탈질작용이 일어나고

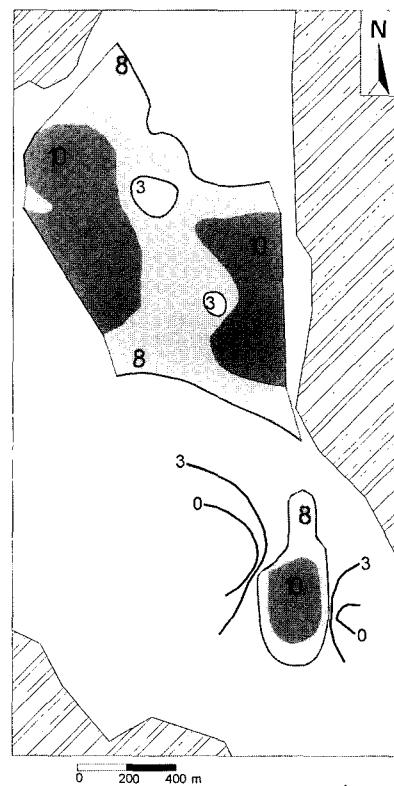


Fig. 5. δ¹⁵N-NO₃ contours in groundwater samples in April.

있기 때문으로 판단되며, 이에 대해서는 후술하였다.

δ¹⁵N-NO₃ 범위에 따른 지하수 및 지표수 시료의 빈도는 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 δ¹⁵N-NO₃이 10‰ 이상으로 나타나 동물 및 사람의 분뇨의 영향을 강하게 받았다고 판단할 수 있는 시료는 전체의 33%에 해당한다. 10‰ 보다는 작지만 토양 유기물에 의한 질소가 가질 수 있는 범위(3~8‰)¹³⁾보다 큰 값을 나타내어, 동물이나 사람의

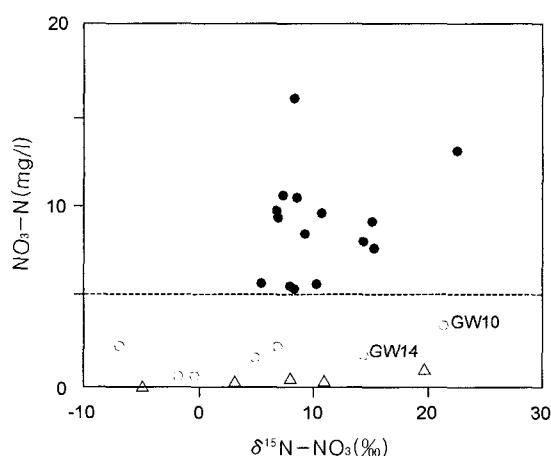


Fig. 6. Plots of NO₃-N concentration versus δ¹⁵N-NO₃ in groundwater (circle) and surface water (triangle). Open symbol means under the value of 5 mg/l in NO₃-N concentration and filled one means over the value.

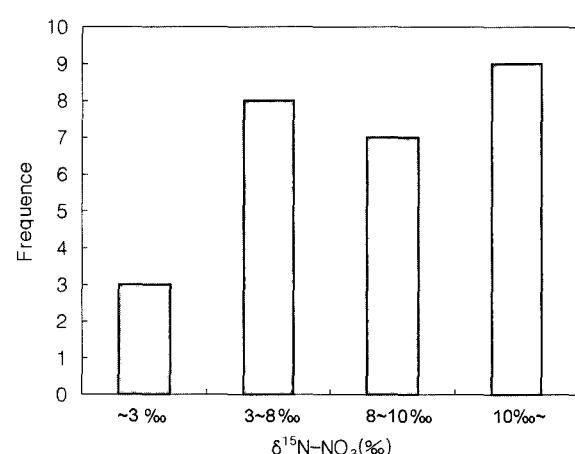


Fig. 7. Frequency of groundwater and surface water samples (n=27) by δ¹⁵N-NO₃ ranges.

분뇨 영향을 받았으나 혼합이 있었었던 것으로 판단할 수 있는 시료는 26%이었다. 즉, 전체의 59%에 해당하는 시료가 분뇨에 의해 강하게 영향을 받고 있음을 보여준다.

분뇨 기원의 질산염 오염원으로는 유기비료, 축산폐수, 정화조 등이 있다. Sufer 7.0 프로그램을 이용해 그린 지하수의 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 등치선도(Fig. 5)에서 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 값과 질산성 질소 농도는 북쪽에서 높게 나타났다. 시료채취가 가정용 관정에서 이루어졌으므로, 정화조 유출에 의한 영향은 국지적으로 나타날 것으로 예상된다. 따라서 정화조 유출수는 연구지역의 공간적 질산염 오염특성을 설명하는데 부족함이 있다. 유기비료에 의한 영향의 경우도 Fig. 1의 토지이용현황에 의하면 경작지가 북쪽에 밀집해 있지 않고 전체적으로 고르게 분포하므로 역시 해석에 부족함이 있다. 반면에, 소, 돼지, 닭을 사육하는 다양한 규모의 축사는 주로 북쪽에 밀집되어 있으므로(Fig. 2), 분뇨기원의 질산염 배출원 중에서 분포특성이 지하수질 특성과 가장 일치하는 것은 축산폐수이다. 따라서 연구 지역의 질산염 오염에 가장 큰 영향력을 갖는 요인은 축산폐수라 할 수 있다.

주 오염원으로 추정되는 축산폐수의 화학적 특성에 대한 연구를 위해, 북쪽에 위치한 대형 양계장(Fig. 2의 P)과 근처의 대형 돈사(Fig. 2의 S)에서 하수관을 통해 농수로와 하천으로 배출되는 오수를 직접 채취하여 분석하였다(Table 4). 계사에서 배출되는 오수(poultry house)의 용존 이온 농도가 돈사에서 배출되는 오수(pigpen)에 비해 전반적으로 높았으며, 특히, K, Ca, Na, Cl, PO_4^{2-} 의 농도는 현격한 차이를 나타내었다. 우사에서 유출되는 오수는 채취하지 못하였으나, 발표된 바²²⁾에 의하면 우분뇨는 돈분뇨에 비해 N, PO_4^{2-} 성분의 함량이 낮고 K 함량이 높다고 한다. 따라서, 축종에 따라 오수의 용존 성분 농도가 크게 다를 수 있음을 알 수 있다.

이러한 오염원의 화학적 차이는 우선적으로 오염원이 유입되는 지표수 수질에 영향을 미친다. Table 1에서와 같이 연구지역의 지표수에서 질소의 존재형태는 대부분 NO_3^- 이었으며, 질산성 질소의 농도가 모두 3 mg/l 이하

로 매우 낮았다.

지표수 시료채취 지점 중 최상류(남쪽)인 SW1 지점에서 약 75 m 상류에는 10여 두 규모의 소규모 우사가 위치하고 있으므로, 이 지점은 하류에 위치한 지점(SW2~4)에 비해 높은 질산성 질소 농도를 나타낸다(Table 1). 하천이 논 지역으로 흐르는 동안 질산성 질소의 농도는 감소하였다가 북쪽의 축사가 밀집된 지역을 흐르면서 질산성 질소 농도가 다시 증가하고 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 값이 10‰ 이상으로 증가하는 경향을 나타낸다.

계사에서 방출되는 오수가 약 150 m의 거리를 통해 흘러 하천과 유입된 지점에서 하류로 100 m 떨어진 지점, SW5에서 지표수 시료를 채취하였다. 이 지점에서는 유입된 지천의 물이 본류와 충분히 혼합되었으리라 예상된다. 이 지점은 다른 지표수 채취 지점에 비해 전기전도도가 높으며, 산화환원 전위가 낮아 상대적인 환원환경을 지시한다. 결과적으로, 질소가 NO_3^- 뿐만 아니라 NH_4^+ , NO_2^- 의 형태로도 존재함이 관찰되었다(Table 1). 또한 질소의 총량이 다른 지점의 두 배 이상이며, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 값이 19.6‰이므로 분뇨의 영향을 강하게 받고 있음을 알 수 있다.

2월과 4월의 질산성 질소 농도에 차이가 거의 없었던 지하수와는 달리, 지표수는 4월 들어 농도가 감소하는 경향이 나타났다. 이 시기는 갈수기이므로 지표수의 흐름속도가 느리며, 기온이 상승하면서 조류가 번성하게 된다. 4월 시료채취 당시 하천에 녹조류가 많이 자라고 있는 것이 관찰되었다. 이러한 생물적 작용이 활성화되면서 지표수에 유입되는 질소가 제거되었기 때문에²³⁾, 지표수의 질산성 질소 농도가 감소한 것으로 유추된다.

화학분석 결과, 이동을 잘 하는 용질 SO_4^{2-} 의 SW5 지점 농도가 SW3, 4 지점과 다른 차이를 나타내지는 않는 반면에, 식물에 의한 흡수·이용율이 높아 이동거리가 짧은 K²⁴⁾의 농도가 다른 지점에 비해 2배 가량 높게 나타났다. 이 지점들로부터 가장 가까운 축사까지의 거리는 큰 차이가 나지 않으므로, SW5 지점은 SW3, 4 지점보다는 K 성분 농도가 높은 오염원의 영향을 받았거나, 이

Table 4. Component and Concentration of Livestock Effluent (Unit : mg/l)

	pH	Eh (mV)	T (°C)	Na	NH_4	K	Mg	Ca	Mn	Si
Poultry House	8.988	231	15	724	7160	5570	<3	170	<3	14
Pigpen	9.512	136	18	174	2390	844	34	17	<3	13
	Fe	Cd	Pb	Zn	F	Cl	NO_2	$\text{NO}_3\text{-N}$	PO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Poultry House	1.167	<0.02	0.07	0.50	<1	1670	22	<1	288	726
Pigpen	0.216	<0.02	0.10	0.10	<1	507	<1	8	26	477

동 경로에서 식물에 의한 흡수율이 다르다고 할 수 있다. 계사에서 유출되는 오수가 이동하는 경로는 농수로이므로 다른 어느 지점보다 식물에 의한 흡수율이 높을 것으로 예상된다. 따라서 전자의 가능성성이 더 높다고 할 수 있다. 돈사에 비해 계사에서 유출되는 오수에서 농도가 매우 높게 나타난 Na, Ca, Cl 성분 역시 SW3, 4 지점에 비해 농도가 높게 나타났으며, 식물에 의한 흡수율이 높은 PO₄²⁴⁾는 SW5 지점에서도 검출되지 않았다.

이와 같은 오염원의 차이가 계사 주위의 지하수에서도 영향을 미치는지 살펴보기 위해 GW28 지점에서 시료를 채취하였으나, 다른 지점에 비해 K 성분의 농도가 높다고 볼 수 없었다. 계사에서 유출되는 오수는 K의 농도가 매우 높았지만, 유입지점에서 250 m 떨어진 SW5 지점에서는 K의 농도가 4.4 mg/l로 매우 크게 감소하였으며, PO₄ 농도는 검출한계보다 낮아졌다. 또한, 축사와의 거리가 10 m 이내로, 오염원이 축사임이 확실하고 그 영향력이 큰 GW13, GW27 지점에서 K와 PO₄ 농도는 다른 지점과 차이를 나타내지 않았다. K 성분은 토양에 잘 흡착·교환되고 식물에 의해 흡수되어 지하로의 이동이 어려우므로²⁴⁾, 이러한 현상이 나타난 것으로 생각되며, 이 지역에서 축산폐수의 지하 유입량은 토양의 K, PO₄ 포화능력을 초과하지는 않는 것으로 판단된다.

오염원의 화학분석 결과 오염되지 않은 지하수에 비해 매우 높은 농도를 나타낸 K, PO₄, Na, Ca, Cl, SO₄와 환원형태의 질소 성분은 축산폐수가 지하로 유입되는 과정 동안, K, PO₄ 등이 식물에 이용, 흡착, 교환, 침전 등의 반응을 통해 제거되고, 질소성분은 질화작용을 거쳐 질산성 질소로 변형된다. 따라서 이 오염원에서 지하로 쉽게 유입될 수 있는 화학종은 Na, Ca, Cl, NO₃-N, SO₄이다. 이는 인위적 오염을 지시하는 제 1 주성분의 원소 또는 지하수 시료 중 높은 상관관계를 갖는 변수와 일치한다(Table 3, 4). 즉, 이 지역의 수질특성에서 가장 많은 양의 자료를 설명하는 주성분의 원소가 축산폐수 유입에 의해 지하수 내에 농도가 높아 질 것으로 예상되는 용존 성분과 같아, 질산성 질소 동위원소 연구를 통해 예측한 오염원이 지하수의 주성분분석 결과에 의해 입증이 된다. 또한, 이 용존 성분들이 높은 상관관계를 나타내어 지표에서 유입된 후 지하수 내에서 함께 유동함을 알 수 있다.

남쪽의 δ¹⁵N-NO₃이 높게 나타난 지역(GW1 인근지역)은 현재 운영되고 있는 축사가 없는 주거지역이고 고도가 높은 지역임에도 불구하고 질산성 질소 농도가 상당히 높으며, δ¹⁵N-NO₃ 역시 분뇨에 의해 영향을 받는 범위의 값을 나타내었다. 그러나, 이 지역에서 가장 고도가 높은

곳에 위치한 GW26 지점은 인위적 오염원의 영향을 받지 않은 배경수질이다. 따라서 마을의 아래쪽으로 내려오면서 질소가 부하된 오염원이 유입되어 이러한 현상이 나타난 것으로 설명할 수 있을 것이다. 이 지역 인근의 농경지(Fig. 1)에는 유기비료가 공통적으로 사용되지만, 서쪽으로 200 m 떨어진 곳에 위치한 GW2 지점(해발고도 125 m)로 이 지역에서 낮은 편)은 질산성 질소 농도와 δ¹⁵N-NO₃가 낮게 나타난다. 그러므로 유기비료 과다 사용에 의한 영향만으로는 GW1 인근지역의 높은 질산성 질소 농도와 질소 부하를 설명할 수 없다. 또한, 이러한 현상은 유기비료를 적용하는 시기에만 나타나는 것이 아니라, 2월과 4월에 모두 나타나 지속적인 현상으로 판단된다(Table 1). 이 지역에는 현재 운영되고 있는 축사가 없으나, 98년까지 주택과 복합된 형태의 소규모 축사가 운영되었는데 이의 영향으로 해석된다.

화학분석 결과 다른 지점과 차이를 나타내었던 GW8 지점은 Table 1에 나타난 바와 같이 다른 지점에 비해 상대적으로 높은 전기전도도를 나타내었으며, 산화환원전위도 이상치를 나타내었다. 질산성 질소의 농도 역시 30 mg/l 이상을 나타내었다. δ¹⁵N-NO₃ 역시 매우 높게 나타나 동물 및 사람의 분뇨 기원의 오염물질에 의해 강하게 영향을 받고 있는 것을 알 수 있다. 이 지점은 Ca-(Cl, SO₄) 형으로 분류되어 외부에서 유입된 오염물질에 의한 영향이 다른 지점에 비해 매우 큰 것으로 판단된다(Fig. 3). 산화환원 전위가 높아 질소의 다른 용존 형태인 NH₄⁺, NO₂⁻는 검출되지 않았으며, 2월 시료에 비해 4월 시료에서 전반적인 용존 이온의 감소가 나타났으나 질산성 질소의 농도에는 별 변화가 없었다.

GW8 지점은 가까운 거리에 대형 축사가 위치하지 않으며, 축사가 복합된 주택이 다수 존재하는 주거지역에 위치하고 있지만, 인근에서 고도가 가장 높은 곳에 위치하고, 수십 미터 이내에는 축사를 가진 주택이 존재하지 않는다. 이 지점(심도 30 m)의 영향 범위를 알아보기 위해 남쪽으로 50 m 떨어진 GW9 지점(심도 15 m)과 이 지점에서 남쪽으로 20 m 떨어진 GW10 지점(심도 15 m)에서 시료채취를 하였다. 2월과 4월 모두 GW8 지점의 질산성 질소 농도는 인근의 GW9 지점이나 GW10 지점에 비해 매우 높은 경향이 나타났다(Table 1). 이는 주 양이온과 음이온의 농도에서도 같은 경향성을 나타내었다. 따라서, GW8 지점은 독립적 오염원의 영향을 받고 있는 것으로 판단되며, 생활 형태를 살펴볼 때 정화조 파손에 의한 영향으로 유추된다. 그러나, 이는 유추일 뿐이며, 이 지점의 정확한 오염원 추적을 위해서는 전기 비저항 탐사 또는

미생물 분석 등의 추가적 조사가 필요할 것으로 생각된다. 앞에서 언급하였듯이, 지하수 시료는 대부분 2월과 4월의 질산성 질소 농도가 비슷하였다. 그러나 GW10 지점은 2월에 비하여 4월에 60%가 감소한 것으로 나타났다 (Fig. 4). 반면에 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 는 21.3‰을 나타내어 탈질 작용이 일어나고 있다고 판단된다^{25,26)}. 이 지점은 질산성 질소 뿐만 아니라 Cl의 농도 역시 4월에 급격하게 감소하였다. 불과 20 m 떨어진 GW9 지점과 비교하면, SO₄의 농도가 GW9에서는 8.8(2월), 6.2(4월) mg/l였으나 GW10에서는 32.6(2월), 24.9(4월) mg/l로 큰 차이를 나타내었다. 이밖에도 Ca, Mg의 농도가 GW10 지점에서 두 배 가량 높았다. 반면에 Na의 농도는 별 변화가 없었다. 이 두 지점은 지질학적으로 동일한 환경 하에 있으므로²⁷⁾, 이러한 현상은 매체의 공간적 이질성에 의한 것으로는 설명 할 수 없다. 또한, 탈질작용에 의한 화학종의 분포변화로 설명하기에도 산화환원전위 측정치 또는 지시자 역할을 하는 화학종의 농도 등에서 증거가 불충분하다²⁸⁾. 나아가, 이 지역의 잠재적 오염원의 공간적 분포나 화학적 특성에 근거하여 서로 다른 오염원의 영향으로 판단하기에도 무리가 있다. 따라서 현재까지의 연구로는 이 지점들에서 나타나는 현상에 대한 타당한 해석은 불가능하다. 그러나 이런 급격한 질산성 질소 농도변화는 천부지하수의 질산성 질소 저감 측면에서 상당히 흥미로운 예가 될 수 있다.

4. 요약 및 결론

1. 축사가 많이 운영되고 있는 경기도 안성시 일죽면 일대 천부지하수의 배경수질은 Ca-HCO₃형이지만, 외부 오염물질의 유입에 의해 Cl, SO₄의 비율이 높아지는 경향성이 나타났다.
2. 시료채취 지점 중 77%가 인간 활동의 영향을 받아 질산성 질소의 농도가 높아졌으며, 32~42%가 먹는 물 수질기준을 초과한 것으로 나타났다.
3. 질산성 질소의 안정동위원소 분석 결과, 자연상태의 천부지하수 보다 더 높은 질산성 질소 농도를 나타내는 지점은 모두 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 이 5‰ 이상으로 나타나, 화학비료 보다는 동물 및 사람의 분뇨의 영향을 강하게 받고 있다. 또한, 시료의 59%가 분뇨 기원의 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 값을 갖는다. 본 연구지역에서 축사의 분포와 질산성 질소 농도 분포, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 등치선도가 일치하는 경향이 나타나므로, 지하수 내의 질산염은 주로 축산폐수 기원임을 알 수 있다.
4. 축산폐수와 지하수의 수질 분석 결과, 본 연구지역의 주 오염원인 축산폐수가 지하수질에 미치는 영향이 주성

분 분석의 제 1 주성분과 일치하였으며, 상관행렬에 의해 분뇨기원의 질산성 질소는 지하에서 Na, Ca, Cl, SO₄와 함께 유동할 것으로 예상된다.

5. 현재에는 축사가 운영되고 있지 않은 지역이라도 과거에 운영되었던 적이 있는 지역은 그 영향력이 오랫동안 남아있어 높은 질산성 질소 농도, 부하된 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 값을 갖는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발단의 연구비 지원(과제번호 3-5-1)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. 한국수자원공사, 전국 충적층 지하수 조사 보고서, pp. 186-188 (1996).
2. Boulding, J.R., Practical Handbook of Soil, Vadose zone, and Ground-water Contamination Assessment, Prevention, and Remediation, CRC Press, Florida, pp. 59-116 (1995).
3. Canter, L. W., Nitrates in Groundwater, CRC Press, Oklahoma, pp. 1-18 (1997).
4. Williamson, A. K., Munn, M. D., Ryker, S. J., Wagner, R. J., Ebbert, J. C., and Vanderpool, A. M. "Water Quality in the Central Columbia Plateau, Washington and Idaho, 1992-95" U.S. Geological Survey Circular 1144 (1998).
5. 우남칠, 최미정, 정성육, 이승구 "경기도 용인시 일대 천부지하수의 수질특성 연구", 지하수환경 6(2), pp. 53-58 (1999).
6. Min, J. H., Yun, S. T., Kim, K., Kim, H.-S., Hahn, J., Lee, K.-S. "Nitrate contamination of alluvial groundwaters in the Nakdong River basin, Korea", Geosciences Journal 6(1), pp. 35-46 (2002).
7. Choi, W.-J., Han, G.-H., Ro, H.-M., Yoo, S.-H., Lee, S.-M. "Evaluation of nitrate contamination sources of unconfined groundwater in the North Han River basin of Korea using nitrogen isotope ratios", Geosciences Journal 6(1), pp. 47-55 (2002).
8. 김경호, 윤성택, 채기탁, 최병영, 김순오, 김강주, 김형수, 이철우 "금강 권역 충적층 지하수의 질산염 오염: 질산성 질소의 기원과 거동 고찰 및 안전한 용수 공급을 위한 제언", 지질공학 12(4), pp. 471-484 (2002).
9. 우남칠, 김형돈, 이광식, 박원배, 고기원, 문영석 "지하수 수질 관측에 의한 제주도 대정수역의 지하수계 및 오염특성 분석", 자원환경지질 34(5), pp. 485-498 (2001).
10. 김형돈, 우남칠, 최미정 "충북 괴산군 덕평리 일대의 지하수 수질과 오염", 지하수환경 5(3), pp. 141-148 (1998).
11. Hoefs, J., Stable isotope geochemistry, 4th, Springer, Ger-

- many, pp. 1-26 (1997).
12. Freyer, H. D. and A. J. M. Aly “ ^{15}N studies on identifying fertilizer excess in environmental systems. In: Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators”, IAEA, Vienna, pp. 21-33 (1974).
 13. Heaton, T. H. E. “Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review”, *Chem. Geol.*, **59**, pp. 87-102 (1986)
 14. Kretler, C. W. “Nitrogen-isotope ratio studies of soils and ground water nitrate from alluvial fan aquifers in Texas”, *J. Hydrol.*, **42**, pp. 147-170 (1979)
 15. Karr, J. D., Showers, W. J. and Hinsor, T.H. “Nitrate Source Identification Using $\delta^{15}\text{N}$ in a Ground Water Plume Near an Intensive Swind Operation”, *Ground Water Mornitoring & Remediation*, **22**(2), pp. 68-75 (2002).
 16. Piper, A. M., “A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analysis”, *Transactions of American Geophysical Union*, **25**, pp. 914-923 (1944).
 17. 건설교통부, 한국수자원공사, 지하수 관측연보(2001).
 18. 건설교통부, 한국수자원공사, 지하수 관측연보(2002).
 19. Davis, J. C., Statistics and data analysis in geology, 2nd, John Wiley & Sons, New York, pp. 10-106 (1986).
 20. Medison, R. J. and Brunett, J. O. “Overview of the occurrence of nitrate in ground water of the United States, National Water Summary 1984 Hydrologic Events, Selected Water-Quality Trends, and Ground-water Resources”, U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2275, pp. 93-105 (1985)
 21. Mueller, D.K., and Helsel, D.R. “Nutrients in the nation's water-Too much of a good thing?” U.S. Geological Survey Circular 1136 (1996).
 22. 김창길 “환경친화적 축산업 발전을 위한 효율적인 가축분뇨 관리정책 개발”, *축산경영연구* **15**(2), pp. 355-374 (1999).
 23. Mitchell, M. J., Driscoll, C. T., Kahl, J. S., Likens, G. E., Murdoch, P. S., Pardo, L. H. “Climatic control of nitrate loss from forested watersheds in the northeast United States”, *Environ. Sci. & Technol.*, **30**(8), pp. 2609-2612 (1996).
 24. Brady, N. C., Weil, R. R., *The Nature and Properties of Soils*, 13th, Prentice Hall, New Jersey, pp. 592-637 (2002).
 25. Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M. and Wehrli, B. “Limitations of Using $\delta^{18}\text{O}$ for the Source Identification of Nitrate in Agricultural Soils”, *Environ. Sci. & Technol.*, **35**(9), pp. 1840-1844 (2001).
 26. Aravena, R., Evans, M. L., Cherry, J. A. “Stable Isotopes of Oxygen and Nitrogen in Source Identification of Nitrate from Septic Systems”, *Ground Water*, **31**(2), pp. 180-186 (1993).
 27. 이상만, 김형식, 송용선, 1:50,000 안성도쪽 지질보고서, 한국동력자원연구소 (1989).
 28. Appelo, C. A. J. and Postma, D., *Geochemistry, groundwater and pollution*, A. A. Balkema, Netherlands, pp. 239-295 (1999).