

산소($\delta^{18}\text{O}$)와 질소($\delta^{15}\text{N}$) 안정동위원소비를 이용한 상수원의 오염원 분석

정영철 · 이정엽 · 최재원 · 김윤석[†]

K-water 융합연구원 수질연구센터

Interpretation of the Origin of Water Pollutants by Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) Isotope Analysis

Young-Cheol Jeong, Jeongyup Lee, Jaewon Choi, and Yun S. Kim[†]

Water Quality Research Center, K-water Convergence Institute, Daejeon 34350, Korea

Received February 21, 2017/Revised March 20, 2017/Accepted March 21, 2017

The use of chemical analyses for water quality management has limitations in terms of efficiently managing pollutants through various pollutants sources. For the purpose of identification, stable isotope ratio methods are widely used around world. The measurement technique of oxygen and nitrogen stable isotopes in water is employed to establish the origin and pollution source in the water quality protection area in this study. The target study areas, which are a water resource, is located in G area, Korea, and the analytical samples were collected 4 times per year at 5 sites. As a result, the assigned values of oxygen and nitrogen stable isotopes in water were changed based on rainfall. The target area, water quality protection area, was estimated to be highly influenced by soil from land, manure and sewage, and contaminated groundwater. According to the correlation between oxygen and nitrogen stable isotope ratio, the study area is estimated to be influenced by pollution sources in D site, where inflow was not large.

Key words: Stable isotope ratio, Oxygen, Nitrogen, Water, Pollutant source

1. 서 론

현재 국내에서의 수질오염관리는 화학분석법을 통한 오염물질의 정량적·정성적 분석이 주를 이루고 있으며, 이를 통해 수질 관리 및 오염실태 등을 파악하고 있는 실정이다. 하지만 이러한 수질관리 방법은 다양한 생성 경로를 통해 유입되는 오염물질을 효율적으로 관리하기에 한계가 있다는 단점이 있으며, 오염물질의 기원 추적에도 어려움이 있다. 이에 최근 전 세계적으로 오염원별로 안정동위원소비가 다른 점을 이용하여 오염원의 유입원이나 이력 등을 추적하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 국제원자력기구(IAEA; International Atomic Energy Agency)와 세계기상기구(WMO; World Meteorological Organization)에서도 1961년 MOU를

체결하여 GNIP(Global Network for Isotopes in Precipitation)를 출범시켰으며, GNIP에서는 세계 곳곳에 379개 측정소를 설치해 강수에 대한 수소(δD)와 산소($\delta^{18}\text{O}$) 안정동위원소비를 측정하고 있다.^{1,2)}

동위원소란 양성자의 수는 동일하지만 중성자 수가 달라 질량수가 다른 핵종으로, 화학적 성질은 같지만 물리적 성질이 다르며, 방사성동위원소(Radiogenic isotopes)와 안정동위원소(Stable isotopes)로 구분된다. 안정동위원소는 방사능을 갖지 않아 붕괴하여 다른 핵종으로 변화될 가능성이 없기 때문에 환경 분야에서는 이러한 특성을 활용하여 오염원의 기원을 추적하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 환경분야에 이용되는 안정동위원소들은 수소(D/H), 탄소($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), 질소($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), 그리고 산소($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 등으로 대부분 질

[†]To whom correspondence should be addressed.

량이 작은 편이며, 원자번호가 16보다 큰 핵종들은 자연에서 동위원소 분별이 용이하게 일어나지 않는다.^{3,4)}

최근 국내에서도 환경과학수사 분야에 대한 연구 역량을 강화하기 위해 여러 기관에서 업무협약을 체결하여 환경오염원 추적과 증거물 인정 기법 등 공동연구와 지적 교류 등 협력에 나서고 있다. Hester와 Harrison에 의하면 환경과학수사(Environmental Forensics)란 변론 가능한 과학적 및 법적 근거를 제시하기 위한 목적으로써, 환경으로 배출된 오염물질의 연대 및 오염원과 관련된 물리적, 화학적 및 역사적 정보의 체계적이고 과학적인 평가로 정의된다.⁵⁾ 환경오염에는 산업 시설 등으로부터의 의도적 배출, 비산 배출 및 무단 투기 등 특정 원인으로부터 오염물질이 발생하는 점오염과 과거 혹은 현재의 인위적 활동에 의해 확산되는 비점 오염 등이 있다. 이러한 환경오염에 대한 오염원 규명 및 영향을 평가하기 위해서는 오염 현상을 설명할 수 있는 환경추적자(Environmental tracers)가 필요하다.⁶⁾ 환경 추적자는 조사대상지역의 오염 특성을 반영하는 물질이어야 하며, 환경 중에서 없어지지 않거나 특성이 변화되지 않고 이동·변환 시 물질 정보가 정확히 반영되어 오염원에서의 배출특성을 추적 가능한 물질로 선정해야 한다.

전 세계적으로 환경과학수사학적으로 안정동위원소를 환경추적자로 활용하여 물질의 기원을 해석하고자 하는 연구는 20세기 이후 안정동위원소 분석기기의 개발과 분석기술의 급속한 발전으로 인해 해양, 하천, 호수, 산림, 토양, 대기 등 다양한 분야에서 활발히 진행되어 왔다. 특히 최근에는 다양한 환경사고 발생으로 인해 인적 피해까지 발생하고 있기 때문에 환경오염의 원인과 피해에 대한 명확한 인과관계를 규명하기 위한 환경 추적자로서 중요성이 높아지고 있다.^{7,8)} 이에 따라, 자연환경에서 유래한 물질에 의한 환경오염뿐만 아니라 인간에 의해 발생한 인위적인 환경오염에 대해서도 연구가 이루어지고 있다.^{9,10)} 국내에서도 최근 안정동위원소 분석기법을 환경분야에 적용하기 위한 연구,³⁾ 유기오염물질의 오염원 추적 연구,¹¹⁾ 안정동위원소 라이브러리 구축 연구,¹²⁻¹⁴⁾ 환경 오염원 추적 연구기반 구축^{15,16)} 등 안정동위원소 분석기법을 환경 분야에 적용한 다양한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 수질오염원 추적에 한계가 있고 환경 변화 추이 등 정확한 환경영향평가가 불확실한 현행 분석법을 보완하고자 수질 내 산소($\delta^{18}\text{O}$) 및 질소 안정동위원소($\delta^{15}\text{N}$)를 대상으로 상수원 지역에 대한 오염물질

의 기원 추적에 적용하고자 한다. 또한 안정동위원소 분석기술을 활용함으로써 향후 4대강 수질관리와 특정지역의 환경영향평가 그리고 통합 물 관리 및 토탈 솔루션 기술로 폭넓게 사용될 것으로 기대된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사 지역

안정동위원소비 측정을 통한 질소($\delta^{15}\text{N}$) 및 산소($\delta^{18}\text{O}$) 안정동위원소비 분포를 분석하고, 그 결과에 따라 오염물질의 기원을 판별하기 위해서는 유입원별로 오염원의 구분이 뚜렷하게 되어있어야 한다. 본 연구에서 대상으로 하는 상수원에 유입되는 유입천은 크게 5 지점이 있으며, 각각의 지점은 인가, 경작지, 축사 등 비교적 오염원의 구분이 명확히 이루어져 있는 편이다. 이에 따라, 유입원별로 오염원의 특성이 뚜렷하게 구분되는 지역을 선별하고자 G군의 상수원을 대상으로 선정하였으며, 상수원 하류(A), 상수원 저수지(B), 유입천(C), 유입천(D), 유입천(E) 총 5곳을 선정하여 총 4회/년 샘플을 채취하여 분석하였다(Fig. 1).

각각의 지점별 특성을 살펴보면 A 지점의 경우 상수원 저수지의 하류에 위치하고 있으며 저수지에서 샘플 지점 사이에 휴양시설이 있으나 이용객이 적기 때문에 오염원의 발생은 비교적 적어 저수지와 가장 유사한 안정동위원소비를 나타낼 것으로 판단된다. B 지점은 저수지로 상류 여러 유입원으로 부터 하천수가 유입되기 때문에 각각 지점의 특성과 시기별 특성 등을 고려한 종합적인 판단이 필요하다. 또한 저수지 내에 누적되어 있는 퇴적도 및 저수지 내로 유입되는 부유물질에 의한 교란이 일어날 수 있는 상황에 대해서도 고려가 필요하다. C 지점의 특성으로는 상류에 몇몇의 인가와 과수원 그리고 자연휴양림이 위치하고 있다. 자연휴양림의 경우 상·하수도 배관이 잘 구비되어 있기 때문에 오염물질이 상수원으로 유입될 가능성은 적어 보인다. 하지만 과수원에서 비료 등의 관리 소홀 및 인가로부터 연결된 우수 관로가 하천으로 직접 연결되어 있기 때문에 이에 의한 오염을 고려해볼 필요가 있다. D 지점은 상류에 과수원이 형성되어 있으며, 가축 축사가 설치되어 있다. 현재는 가축 사육이 이루어지지 않고 있는 상태이지만 기존에 가축 사육 시 누적된 가축 분뇨 오염물의 누출로 인한 오염 가능성을 고려해야 한다. E 지점은 저수지로 유입되는 하천 중 가장 많은 수량이 유입되는 하천이며 본 연구 대상 지역에서 가장 많은 인가와 경작지(과수원,

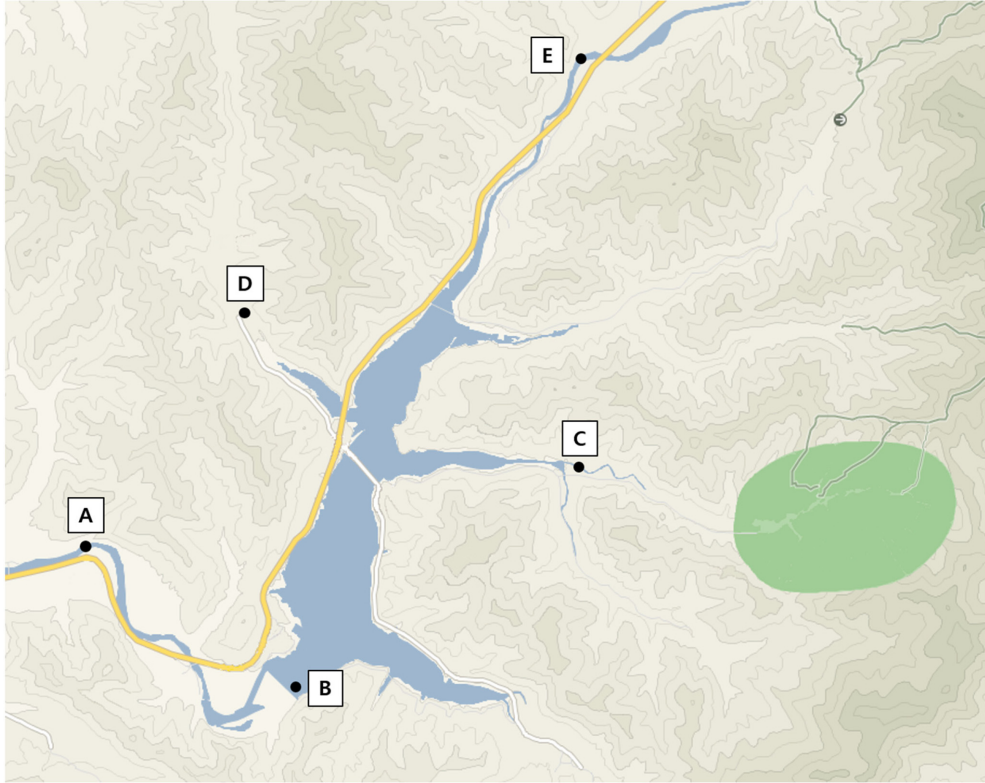


Fig. 1. Sampling sites.

발 등)를 형성하고 있다. E 유입천의 상류 지역에 폐광산이 위치하고 있으나 오염원의 유출을 차단하였기 때문에 폐광산 오염원에 의한 저수지 오염 발생 이력은 발견되지 않았다.

2.2. 안정동위원소 분석

본 연구에서 사용한 안정동위원소 분석법은 탈질법을 이용한 질산염의 질소와 산소 동위원소 분석법을 적용하였다.¹⁷⁾ 시료 분석은 한국기초과학지원연구원(KBSI)에 의뢰하여 분석하였으며, 안정동위원소 질량분석기(Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer, 영국 GV Instruments사의 모델 IsoPrime)로 분석하였다. 분석 전처리 과정 중 탈질 과정을 위해 *Pseudomonas Chlororaphis*를 배양하였고, 이후 SEM(Scanning Electron Microscope, LEO 1455VP)과 TEM(Bio-Transmission Electron Microscope, Tecnai G2 Spirit, FED)을 이용하여 배양 성공 유무를 확인하였다.

본 연구를 통해 개발된 분석법과 동위원소 분석결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위해 국제공인 동위원소 표

준물질인 IAEA-NO₃(Potassium Nitrate, International Atomic Energy Agency)와 USGS-34(Potassium Nitrate, U.S. Geological Survey)를 사용하였다.

탈질 미생물에 의해 생성된 아산화질소를 분리·정제하기 위하여 미량가스 농측기인 TraceGas system(IsoPrime, UK)을 사용하였다. 분석된 동위원소비는 천분율(‰)로 나타내고 델타표시법(δ)을 적용하였다.

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{sample}} = [({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{sample}} / ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{reference}} - 1] \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = [({}^{18}\text{N}/{}^{16}\text{N})_{\text{sample}} / ({}^{18}\text{N}/{}^{16}\text{N})_{\text{reference}} - 1] \times 1000$$

이때, ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ 는 대기 중 질소, ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ 는 Vienna Standard Mean Ocean Water(VSMOW)에 의해 보정된 값을 사용하였으며, correction factor법을 사용하였다.^{18,19)}

표준물질 IAEA-NO₃ (5 mg/L)를 이용하여 분석 대상 시료와 같이 측정해본 결과, 표준물질의 ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ 비의 평균값은 $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} + 4.7 \pm 0.2\text{‰}$ ($n=3$), ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ 비의 평균값은 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + 25.6 \pm 0.2\text{‰}$ ($n=3$)로 각각 나

타났으며, 표준물질(IAEA- NO_3) 권고 값인 $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} + 4.7 \pm 0.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + 25.6 \pm 0.4\text{‰}$ 범위 내로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소($\delta^{15}\text{N}$) 안정동위원소비 변화

질소($\delta^{15}\text{N}$) 안정동위원소비의 변화에 대해서 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 2). B지점의 경우 3~6월과 7~8월 사이 약 2%정도 증가한 것으로 나타났다. 기존 연구에 따르면 강우(0%)와 농약과 같은 인공 화학비료(0~2%) 등 인위적인 오염원이 유입될 경우 질소 안정동위원소비는 낮아지는 것으로 알려져 있다. 질소 안정동위원소 분석 결과를 기존 연구결과와 비교해 본 결과 자연유래 오염원이 유입된 것으로 판단된다. 본 연구 대상지역의 질소 안정동위원소에 가장 영향을 많이 미친 지점을 역추적하여 분석한 결과 3~6월은 C지점과 D지점의 영향을 가장 많이 받고, 7~8월은 E지점의 영향을 가장 많이 받은 것으로 판단되었다(Fig. 2).

과거 $\delta^{15}\text{N}$ 안정동위원소비에 따른 오염원 추정 연구에 따르면 질소 오염원별 $\delta^{15}\text{N}$ 값의 범위는 Fig. 3와 같으며, 비료, 침전물, 토양 중 질소, 분뇨, 하수, 지하수, 그리고 표층수 등으로 자세히 구분하여 나타내었다.²⁰⁻²²⁾ 기존 연구사례를 바탕으로 유입원별 오염원을 추정한 결과 오염원으로는 비료, 토양, 축산폐수, 질소를 포함한 지하수와 표층수에서 기원된 것으로 추정된다(Fig. 3).

시간의 흐름에 따라 안정동위원소 변화에 영향을 미친 주요 원인을 찾고자 질산염(NO_3)과 질소($\delta^{15}\text{N}$) 안정

동위원소의 상관관계를 비교하였다(Fig. 4). 질산염 농도와 질소 안정동위원소의 상관관계를 비교해본 결과, 변화된 추세가 동위체 변화를 동반한 변화로 추정되었다. 이전 연구에 따르면 강우 등의 수질변화에 의해 유입량에 변동이 생길 경우에는 원만한 형태로 변화하는 것으로 알려져 있다. 이를 토대로 본 연구에서 도출된 질산염-질소 안정동위원소의 상관관계를 살펴보면 비료나 농약과 같은 인위적인 오염물질에 의한 오염가능성은 적고, 자연분해나 미생물활동에 의한 자연 유래 오염원이 영향을 많이 미친 것으로 판단된다.

3.2. 산소($\delta^{18}\text{O}$) 안정동위원소비의 변화

본 연구 대상지역의 산소($\delta^{18}\text{O}$) 안정동위원소비를 분석한 결과 B 지점(저수지)의 경우 3~6월 약 2.65% 정도 증가한 것으로 나타났으며, 6~8월의 변화는 거의 일어나지 않았다(Fig. 5). 여러 유입원 중 저수지에 영향을 가장 많이 준 지점을 역추적하여 분석해 본 결과 3월을 제외하고 6~8월에는 C 지점과 D 지점에서 가장 많은 영향을 준 것으로 추정된다(Fig. 5).

과거 보고된 $\delta^{18}\text{O}$ 안정동위원소비 범위에 따른 오염원 추정은 Fig. 6과 같으며, 질산화 과정, 질산염 침전, 질산염 비료 등의 오염원으로 구분하여 나타내었다.²³⁻²⁶⁾ 기존 연구사례를 바탕으로 유입원별 오염원을 추정한 결과 대부분 질산화 과정에 의해 발생한 오염원으로 추정되었으며, 6월의 C 지점과 D 지점은 질산염 비료에 의해 발생한 오염원일 가능성도 살펴볼 수 있다. 하지만 $\delta^{18}\text{O}$ 안정동위원소비에 따른 오염원을 추정해 본 결과 자연 유래의 미생물 분해에 따른 변화로 추정된다(Fig. 6).

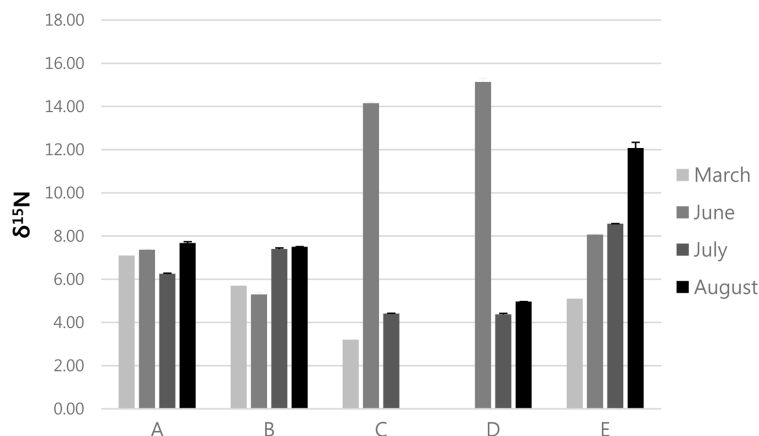


Fig. 2. Results of the nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) stable isotope ratio analysis.

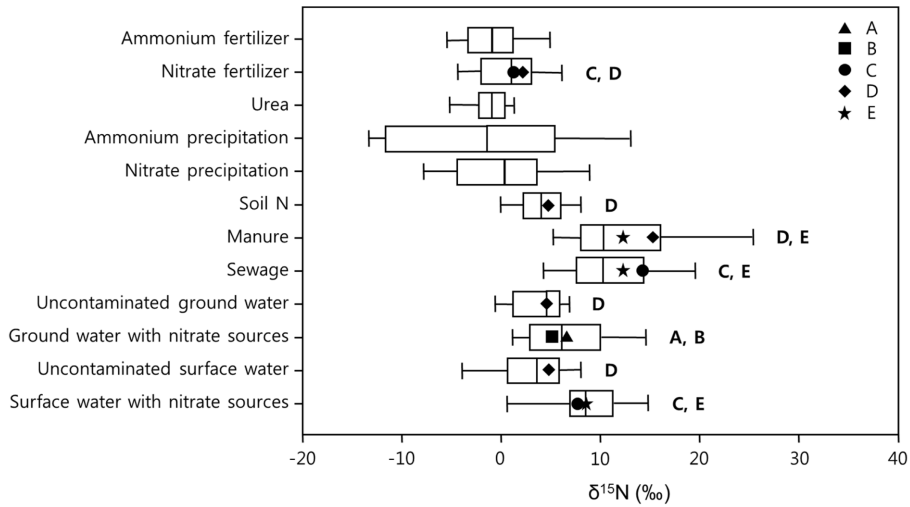


Fig. 3. Estimation of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) pollutions on each target area.³⁾

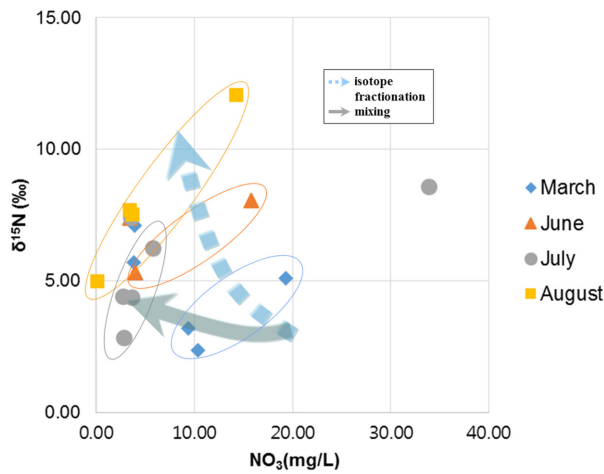


Fig. 4. Correlation of nitrate (NO_3) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) stable isotope ratio.

3.3. 산소($\delta^{18}\text{O}$)와 질소($\delta^{15}\text{N}$) 안정동위원소비의 상관관계

질산염은 여러 오염원으로부터 유래될 수 있기 때문에 $\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 안정동위원소비를 이용한 오염원 기원 해석에 관한 연구가 오래 전부터 이루어져왔다. $\delta^{15}\text{N}$ 안정동위원소 값만으로 질소 오염원의 기원을 해석하기에는 오염원별로 중첩되는 범위가 많기 때문에 일반적으로 $\delta^{18}\text{O}$ 안정동위원소와의 상관관계 분석을 통해 오염원 기원해석을 하는 방법이 많이 사용되고 있다. 기존 연구에 의해 $\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 안정동위원소값을 조합하여

도시한 질소 오염원의 안정동위원소비 범위는 Fig. 7과 같으며, 본 연구에서 도출된 $\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 안정동위원소비를 중첩시켜 오염물질에 대한 기원을 해석하고자 하였다. $\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 안정동위원소 상관관계 분석을 통해 질소 오염원의 기원을 해석해본 결과, 오염원으로 추정되는 비료, 농약, 토양(토사물) 그리고 축산폐수 중에서 토양(토사물)과 축산 폐수의 가능성이 가장 높은 것으로 나타났다(Fig. 7).

$\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 안정동위원소비 상관관계 분석을 통해 오염원의 기원에 대해서 해석하고자 하였고, 안정동위원

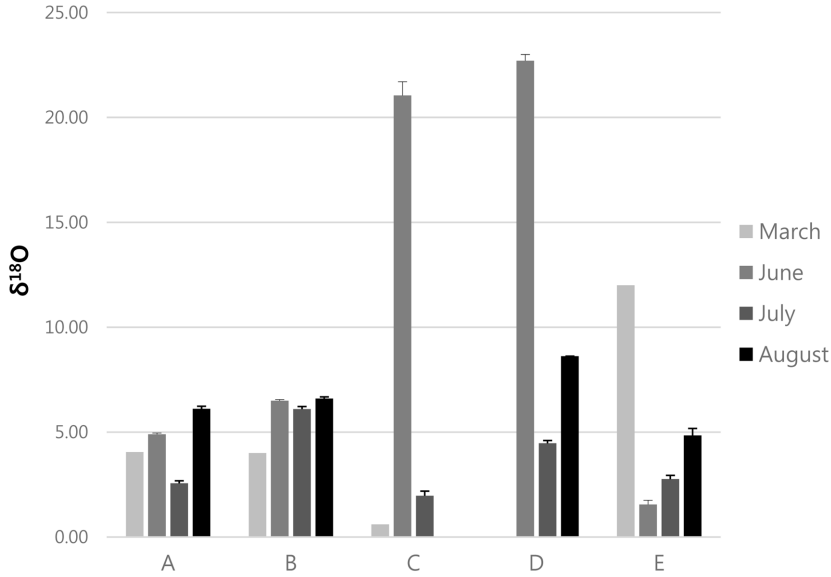


Fig 5. Results of the oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) stable isotope ratio analysis.

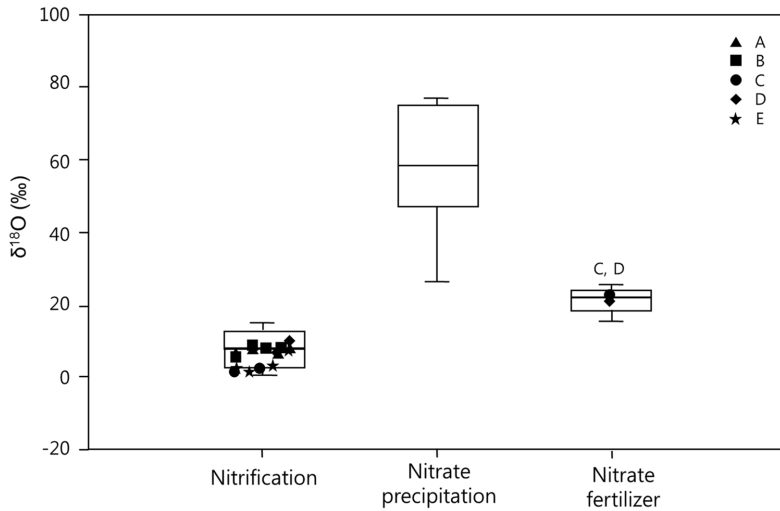


Fig. 6. Estimation of pollutions by oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) stable isotope ratio on each target area.³⁾

소의 변하지 않는 특성을 이용해 저수지에서 나타나는 특성과 가장 유사한 성향을 보이는 유입원을 찾고자 하였다(Fig 8). 저수지에 유입되는 하천 중 유량이 가장 큰 지점은 D 지점이었지만 안정동위원소 값이 저수지와 가장 유사하게 나타난 곳은 D 지점인 것으로 나타났다. 일반적으로 저수지에 가장 많은 영향을 미치는 유입원은 가장 유량이 가장 큰 하천일 것으로 판단할 수 있지

만, 본 연구에 의하면 하천 유량과는 별개로 저수지 내의 안정동위원소 특성에 영향을 미치는 지점은 다르게 나타날 수도 있다는 것이다. 연구 대상 지역의 저수지를 중심으로 상류에서 하류까지 가장 유사한 안정동위원소 값을 나타낸 지점은 D 지점-B 지점(저수지)-A 지점으로 나타났다. 이는 상류는 D 지점의 영향을 가장 많이 받았고, B 지점(저수지)에서 A 지점(하류)까지 오염을 유

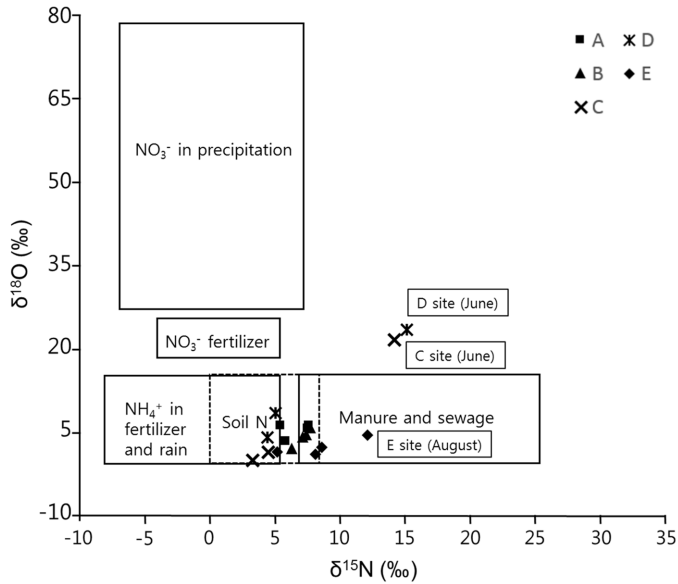


Fig. 7. The estimation of pollution source using the comparison between oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) stable isotope ratio.

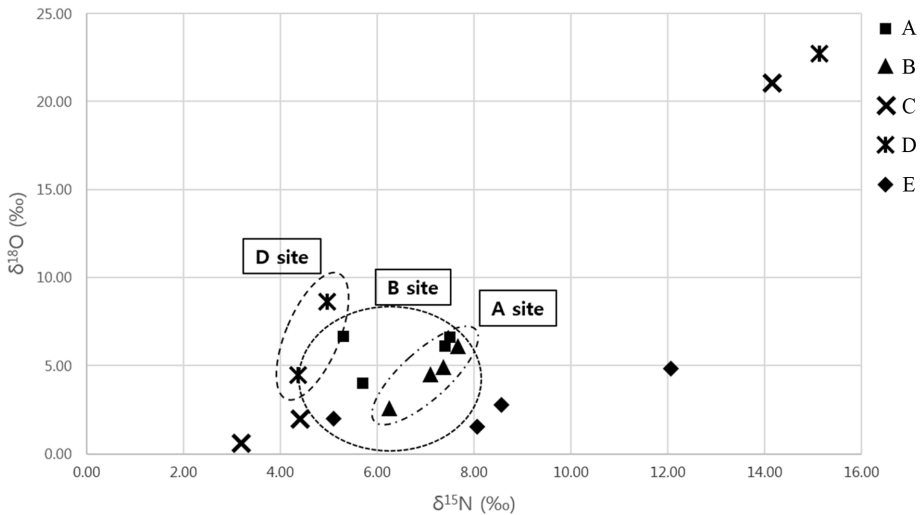


Fig. 8. Correlation of oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) stable isotope ratio.

발할 수 있는 특이시설이 존재하지 않는다는 의미이다.

3.4. 산소($\delta^{18}\text{O}$)와 질소($\delta^{15}\text{N}$) 안정동위원소비의 상관관계

현재 국내에서 수질관리의 지표로 삼고 있는 몇몇 대표 항목과 본 연구를 통해 도출된 안정동위원소와의 상

관관계를 분석하기 위해 한국수자원공사에서 구축하고 있는 수자원통합정보(WRIS)의 국가 측정망 및 자체데이터와 비교를 하였다. 본 연구대상 지역의 수질데이터는 Table 1과 같으며, 각각 $\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 안정동위원소와 상관관계를 도출하고자 하였다.

저수지 내 유입량이 가장 많은 7월은 강우의 영향에

Table 1. Water quality data in the investigated area (Unit: mg/L)

Month	Site	T-N	BOD	COD	SS	NH ₃ -N	T-P	NO ₃ -N
March	A	0.970	0.1	-	0.6	0.013	0.015	0.46
	B	1.057	0.3	3.6	2.3	0.011	0.016	0.49
	C	2.264	0.3	-	0.3	0.012	0.010	1.83
	D	1.175	0.3	-	0.3	ND	0.007	0.59
	E	4.201	0.4	-	0.1	0.013	0.012	3.05
June	A	0.991	0.7	4	1.4	ND	0.014	0.92
	B	1.018	0.7	4.7	5.3	0.016	0.016	0.93
	C	0.124	0.3	-	1.4	ND	0.008	ND
	D	0.076	0.1	-	1.2	ND	0.006	ND
	E	4.266	0.4	2.9	1	0.02	0.059	3.72
July	A	1.307	1.2	6.6	9.5	0.028	0.017	0.72
	B	0.955	1.8	5.5	2.1	0.017	0.011	0.46
	C	0.715	0.7	4.6	1.0	ND	0.009	0.32
	D	0.780	0.5	4.0	0.1	0.011	0.008	0.42
	E	6.959	0.7	4.1	1.8	0.014	0.028	4.82
August	A	0.838	0.7	8.2	2.4	ND	0.008	0.31
	B	1.038	1.6	8.3	5.2	0.035	0.011	0.32
	C	0.151	0.4	5.3	2.0	0.015	0.015	ND
	D	0.211	0.1	3.8	0.1	0.018	0.006	ND
	E	2.809	0.1	3.4	1.1	0.016	0.038	1.41

ND: not detected.

의한 것으로 판단되며, 상수원 댐의 $\delta^{15}\text{N}$ 가 약 2‰ 증가한 결과로 추측하여 토사물과 호소 내 자연분해 질산화 과정에 의한 영향인 것으로 판단된다. 각각의 유입원 별 T-N 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값의 상관관계수(R^2)는 0.1~0.9까지 다양하게 나타났으며, 이 결과로 추측하여 확실한 상관성은 보이지 않는 것으로 판단된다. 즉, 각 지점 별로 안정동위원소비가 다르게 나타나는 것은 유입원 별 특성의 차이로 나타나는 현상으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수질오염원 추적에 산소($\delta^{18}\text{O}$) 및 질소($\delta^{15}\text{N}$) 안정동위원소비를 분석을 통해 오염물질의 기원 해석에 적용하고자 하였다. 유입원별로 오염원의 구분이 비교적 뚜렷하게 되는 상수원을 대상으로 선정하였으며, 총 4회/년 취수하여 분석하였다.

$\delta^{15}\text{N}$ 값의 변화를 살펴본 결과 B 지점(저수지)의 경우 3~6월과 7~8월 사이 약 2‰ 정도 증가한 것으로 나타나 자연유래 오염원이 유입된 것으로 판단되었다. 또한 기존 연구사례를 바탕으로 유입원 별 오염원을 추정된 결과 오염원으로는 비료, 토양, 축산폐수, 질소를 포함한 지하수와 표층수에서 기원된 것으로 추정되었

다. 질산염과 $\delta^{15}\text{N}$ 값의 상관관계에서 변화된 추세가 동위체분별에 의한 변화로 추정되었다. 본 연구에서 도출된 질산염과 $\delta^{15}\text{N}$ 의 상관관계를 살펴보면 비료나 농약과 같은 인위적이 오염물질에 의한 오염가능성은 적고, 자연분해나 미생물활동에 의한 자연 유래 오염원이 많은 영향을 미친 것으로 판단되었다.

$\delta^{18}\text{O}$ 값의 변화를 살펴본 결과 B 지점(저수지)의 경우 3~6월 약 2.5‰ 정도 증가한 결과로 미뤄 토사물과 호소 내 자연분해 질산화 과정에 의한 영향인 것으로 판단되었다. 저수지에 유입되는 여러 하천 중 저수지 내 안정동위원소에 가장 많은 영향을 미친 유입원을 역추적하여 분석해 본 결과 3월을 제외하고 6~8월에는 C 지점과 D 지점에서 가장 많은 영향을 준 것으로 추정된다. 기존 연구사례를 바탕으로 유입원 별 오염원을 추정된 결과 대부분 질산화 과정에 의해 발생한 오염원으로 추정되었으며, 더 장기적인 모니터링일 필요할 것으로 판단되며, 일부 지점은 질산염 비료에 의해 발생한 오염원일 가능성도 살펴볼 수 있었다. 하지만 대부분의 경우 자연 유래 미생물 분해에 따른 변화로 추정되었다.

$\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 상관관계를 살펴본 결과 토양(토사물)과 축산폐수의 가능성이 가장 높은 것으로 나타났으며, 상수원 저수지와 가장 유사한 안정동위원소비를 나타낸

지점은 D 지점과 A 지점으로 상호간 영향이 있을 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

그 외 수질데이터인 각 지점 별 T-N 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 상관성이 뚜렷하게 나타나지 않으나 강우에 의한 안정동위원소비의 변화는 관측되었다. 본 연구 대상지역인 상수원은 $\delta^{18}\text{O}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 상관관계에 따른 결과로부터 일정한 오염원에 의해 지속적인 영향을 받고 있는 것으로 추정되었으며, 기존의 물리적 영향과 관련 있는 유입량과는 관계가 적은 것으로 추정되었다.

참고문헌

1. K. Rozanski, L. Araguás-Araguás, R. Gonfiantini, "Isotopic Patterns in modern global precipitation", In *Climate Change in Continental Isotopic Records, Geophysics Monograph*, **1993**, 78, 1-36.
2. L. L. Gourcy, M. Groening, P. K. Aggarwal, "Stable oxygen and hydrogen isotopes in precipitation. In *Isotopes in the Water Cycle* (eds P. K. Aggarwal, J. R. Gat and K. F. O. Froehlich)", *Springer Dordrecht*, **2005**, 39-51.
3. Z. Muccio and G. P. Jackson, "Isotope ratio mass spectrometry", *The Royal Society of Chemistry*, UK, **2009**, 134, 213-222.
4. 김종민, 김보경, 서영선, 김민섭, 홍석영, 이상욱, 안문성, 이원석, 한진석, "안정동위원소 분석기법의 환경분야 적용사례 고찰", *국립환경과학원*, **2012**.
5. R. E. Hester, R. M. Harrison, "Environmental Forensics", *The Royal Society of Chemistry*, UK, **2008**.
6. R. D. Morrish, "Introduction to Environmental Forensic", *Academic Press*, UK, **2007**.
7. R. P. Philp, "The Emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review", *Environmental Chemistry Letter*, **2007**, 5, 57-66.
8. E. Lichtfouse, "Compound-specific isotope analysis, Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science and sport", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2000**, 14, 1337-1344.
9. A. Farran, J. Grimalt, J. Albaiges, A. V. Botello, S. E. Macko, "Assessment of petroleum pollution in a Mexican river by molecular markers and carbon isotope ratios", *Marine Pollution Bulletin*, **1987**, 18, 284-288.
10. R. Kolhatkar, T. Kuder, P. Philp, J. Allen, J. T. Wilson, "Use of compound-specific stable carbon isotope analysis to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site", *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36, 5139-5146.
11. 김기준, 석광설, 김삼권, 김영희, 최종우, 박유미, 김보경, 박광수, 유석민, 박진주, "안정동위원소를 이용한 유기오염물질 오염원 추적연구(I)", *국립환경과학원*, **2012**.
12. 김영희, 석광설, 박진수, 김혁, 이성수, 최종우, 황종연, 박진주, 유석민, 박광수, 김민섭, 최경희, "국내 주요 배출원별 안정동위원소 라이브러리 구축(I)", *국립환경과학원*, **2013**.
13. 김영희, 석광설, 박유미, 임정연, 최종우, 김기준, 김지영, 김민섭, 윤숙희, 박진주, 유석민, 박광수, 최경희, "국내 주요 배출원별 안정동위원소 라이브러리 구축(II)", *국립환경과학원*, **2014**.
14. 김영희, 석광설, 박유미, 김지영, 김민섭, 박진주, 유석민, 박광수, 김명진, 박재선, 김정수, 유홍민, "국내 주요 배출원별 안정동위원소 라이브러리 구축(III)", *국립환경과학원*, **2015**.
15. 신경훈, 김현욱, 옥기영, 이인규, 양기호, 구태희, 갈종구, 강수진, 안소라, "안정동위원소를 이용한 환경 오염원 추적 연구 기반 구축(I)", *국립환경과학원*, **2014**.
16. 신경훈, 김정현, 옥기영, 이연정, 이상일, 정진상, 갈종구, 강수진, 구태희, 김다혜, 양기호, 정재우, 최보형, "안정동위원소를 이용한 환경 오염원 추적 연구기반 구축(II)", *국립환경과학원*, **2015**.
17. 김인수, 이광식, 봉연식, 류종식, 김강주, "탈질법을 이용한 질산염의 질소와 산소 동위원소 분석법", *지질학회지*, **2012**, 48, 351-356.
18. L. Rock, B. H. Ellert, "Nitrogen-15 and oxygen-18 natural abundance of potassium chloride extractable soil nitrate using the denitrifier method", *Soil Science Society of America Journal*, **2007**, 71, 355-361.
19. D. Xue, B. D. Baets, J. Botte, J. Vermeulen, O. V. Cleemput, P. Boeckx, "Comparison of the silver nitrate and bacterial denitrification methods for the determination of nitrogen and oxygen isotope ratios of nitrate in surface water", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2010**, 24, 833-840.
20. C. Kendall, "Tracing sources and cycling of nitrate in catchments", In: *Kendall C. McDonnell JJ (eds) Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier, Amsterdam, **1998**, 519-576.
21. T. H. E. Heaton, "Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review", *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, **1986**, 59, 87-102.
22. L. Rock and B. Mayer, "Tracing nitrates and sulphates in rivers basins using isotope techniques", *Water Science Technology*, **2006**, 53, 209-217.
23. L. I. Wassenaar, "Evaluation of the origin and fate of nitrate in the abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- ", *Applied Geochemistry*, **1995**, 10,

- 391-405.
24. B. Mayer, S. M. Bollwerk, T. Mansfeldt, B. Heutter, J. Veizer, "The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, 65, 2743-2756.
25. K. S. Lee, Y. S. Bong, D. Lee, Y. Kim, K. Kim, "Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea using $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ values", *Science of the Total Environment*, **2008**, 395, 117-124.
26. H. C. Hales, d. S. Ross, A. Lini, "Isotopic signature of nitrate in two contrasting watersheds of Brush Brook, Vermont, USA", *Biochemistry*, **2007**, 84, 51-66.