

## 수중 영양염류의 오염원 추적기법

### Determination of the Sources of Nutrients in Water

홍 성 구\*  
Hong, Seong-Gu

#### 1. 머리말

수질오염물질 가운데 영양염류는 수중의 생산성과 관련을 맺고 있으며, 다량 유입되었을 때, 조류의 급속한 성장을 유발시켜 여러 가지 물 이용상의 문제를 유발시킨다. 수질관리를 위해서는 이러한 오염물질의 오염원을 파악, 적정한 수준으로 배출량을 저감하여야 한다. 점오염원과 같이 오염물질의 배출기구가 명확한 경우에는 그 관리가 비교적 용이하나, 영양염류와 관련된 비점원오염에서는 그 오염원의 규명과 관리는 대단히 어렵다. 특히 오염원의 규명과 양적 기여도를 파악하는 것은 극히 어려운 문제이다. 비점원오염에서 오염원의 적정한 규명이 이루어진다면 관련된 수질오염 문제는 보다 쉽게 해결될 수 있다.

예를 들어 하천수 중의 질소 또는 인의 농도 또는 부하량 가운데 “15%는 유역 내의 옥수수 재배농지에서, 25%는 축산폐수처리시설의 처리수에서 배출된다”라는 수준의 오염원 파악 및 부하량에 대한 기여율을 알 수 있다면 대상지역에 대한 관리를 통해서 수질목표를 달성할 수 있을 것이다. 오염원의 규명 방법 가운데 하나가 안정동위원소를 이용하는 방법이다. 질소나 산소와 같은 비방사성 원소에 대한 동위원소비는 물질의 흐름 경로에 따라서 달라지며, 이러한 특성을 이용하여 농업분야에서는 비료의 흡수효율이나 토양 내 비료의 거동에 대한 연구를 위해 오랜동

안 이용되어 왔다.

최근에는 수질오염물질 가운데 영양염류의 오염원을 파악하기 위하여 안정동위원소비를 이용하는 방법 이외에 biomarker를 활용하는 방법이 개발되어 적용되어 오고 있다 (Panno, et al., 2001). 오염원의 파악은 수질관리에 있어서 가장 기본적이고 중요한 과정이기 때문이다. 본 고에서는 지금까지 시도되었던 영양염류의 오염원을 파악하기 위해 최근에 소개되고 적용되는 방법들에 관하여 소개를 하고자 한다.

#### 2. 안정동위원소를 이용한 오염원 규명

##### 가. 안정동위원소의 표기

동위원소 (isotope)라고 하는 것은 원자번호는 같으나 질량이 다른 물질로서 동일한 전자수를 가지고 있으나 원자핵 내부의 중성자 수 차이로 질량차가 생기는 물질을 말한다. 전자수가 동일하므로 원자의 화학적 성질에는 서로 차이가 없으나 질량이 다르므로 각 원자간에 물리적인 성질의 차이가 생긴다. 현재 동위원소는 원자번호 5번과 8번을 제외한, 원자번호 1번인 수소로부터 원자번호 83인 Bi까지 안정동위원소가 발견되었다. 반감기가 무한대인 안정동위원소는 266여 종, 상대적으로 반감기가 작은 방사성 동위원소는 2,000여종에 이른다.

안정동위원소의 질량비는 표준시료의 질량비

\* 한경대학교 농촌공학과 (seongguc@hnu.hankyong.ac.kr)

와 분석시료의 질량비의 천분률 편차로 나타낸다. 질소의 경우 원자량이 14로 알려져 있으나 자연상태에서 원자량이 14인 질소는 99.634%, 15인 질소는 0.366%이고, 원자량이 12, 13, 16, 17인 질소는 반감기가 1초 미만에서 10여분으로서 자연상태에서는 거의 존재하지 않는다. 질소의 경우 안정동위원소 질량비는  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 으로 나타낸다. 질소에 대하여 표준시료와 분석시료에 대한 질량비의 천분률은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 그림 1은 안정동위원소를 정량할 수 있는 장치를 보여주고 있다.

$$\delta^{15}\text{N}(\%) = \left\{ \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{sample}} - (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}} \times 1,000 \right\}$$

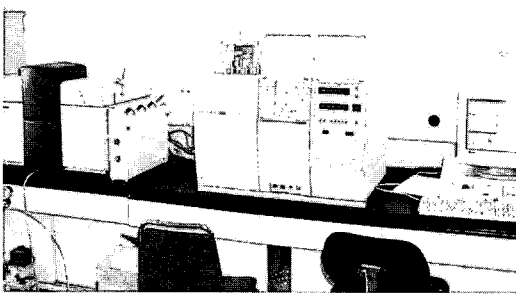


그림 1. 안정동위원소 질량비 분석장치

나. 오염원 특성에 따른 질소 동위원소비

가축으로부터 배출되는 질소의 80%는 뇨로 배출되며, 이 가운데 50~80%는 요소의 형태이다. 생물의 흡수 및 배출과정에서 관계되는 것은 가벼운 동위원소이며, 상대적으로 무거운 동위원소는 잔류된다. 예를 들어 가축에 의해 섭취되는 단백질 중 15N의 약 50%가 체내에 축적되며 나머지는 소화되지 않고 분뇨로 배출된다. 방목하는 지역에서의 토양 중 암모니아와 질산성 질소의 질량비는 각각 -21.6%, +13.8%이다. 축

표 1. 오염원별  $\delta^{15}\text{N}(\%)$ 의 범위 (Keritler와 Browning, 1983)

Nitrate 오염원	Nitrate의 $\delta^{15}\text{N}(\%)$
농경지 축산분뇨	+ 2 ~ + 8 +10 ~ +22
비료자체 시비된 토양	-7.4 ~ +1.9 + 2 ~ +14
관개용 우물의 지하수 가정 우물의 지하수 (축산분뇨의 영향)	+3.3 ~ +10.8 + 6.7 ~ +18.2
Edwards 대수층 대수층을 함양하는 하천 텍사스 Colorado 강의 표면수 축산분뇨	+1.9 ~ +10 + 1 ~ +8.3 + 1 ~ +11 +10 ~ +22

산분뇨를 이용하지 않는 경지에서 질산성 질소의 오염원은 화학비료와 경작활동을 통해 생성된 부식토의 산화물이며, 질량비는 +2%에서 +8% 수준이다. 오염원별 질산성 질소의  $\delta^{15}\text{N}(\%)$ 의 범위는 표 1에 나타난 바와 같다.

오염원별  $\delta^{15}\text{N}(\%)$ 의 범위를 살펴볼 때, 화학비료는 +5% 이하, 축산분뇨와 생활하수는 +10% 이상이며, 자연토양의 경우 +5%에서 +10%의 범위를 가지는 것으로 알려져 있다 (홍, 2001). 국내에서는 지하수 중 질산성 질소의 오염원 규명을 위해 안정동위원소 질량비를 분석한 바 있으며, 논·밭의 표면수에 대해 질산성 질소에 대한 질량비는 -6.63%에서 +3.19%의 범위를 가지고 있는 것으로 조사된 바 있다 (홍, 2001). 그러나 아직까지 안정동위원소를 이용하여 수중 질산성 질소의 오염원을 명확하게 규명하는 것은 오염원 별  $\delta^{15}\text{N}(\%)$ 의 범위가 명확하게 구분되지 않고 중첩되는 경우가 있어 쉽지 않다.

3. Biomarker를 이용한 오염원의 추적

가. 안정동위원소 이용의 한계

물속의 인 (phosphorus)에 대한 오염원 추적을 위해 안정동위원소를 직접 적용하는 것은 불

가능하다. 인 자체는 자연상태에서 동위원소를 가지고 있지 않기 때문이다. 인위적으로 동위원소로 조작이 가능하나 환경 및 경제적인 문제로 적용된 사례는 없다. 대안으로서 인산(phosphate)에 포함되어 있는 산소의 동위원소비 질량비를 분석하거나 다른 핵종(nuclides)을 이용하여 유사를 추정하는 방법이 적용된 바 있다.

산소의 동위원소비를 이용하여 수생태계 내에서 인산의 유입과 조성에 대해 조사된 바 있으나, 인산 중 산소의 동위원소비는 저온에서 단순한 무기화학적 반응에서만 유지되고 생물학적 과정을 거치는 경우에 동위원소비가 변하는 문제점을 가지고 있다. 이 때문에 유기성 표식물질(biomarker)을 이용하는 방법이 제시되었고, 다양한 분야에서 적용되기 시작하여 동위원소 질량비에 의한 방법의 보완 기술로 부각되고 있다. 특히 최근에 이르러 보다 정밀한 분석방법들이 개발되어 오염물질의 오염원 규명은 보다 명확하게 이루어질 전망이다.

#### 나. Biomarker의 활용방안과 사례

##### 1) 인 오염원의 추적

Biomarker는 동위원소 조성, 3차원 분자구조 또는 분자의 조성 등을 기준으로 분류할 수 있다. Biomarker는 단독으로 또는 조합으로 하여 물질 추적에 이용할 수 있다. Biomarker의 대부분은 추적하고자 하는 대상물질과 밀접한 관계를 가지고 있다. 예를 들어서 방목지로부터 지표 유출수에 의해 운반되는 인은 배설물과 관계있는 ATP(adenosine triphosphate), phospholipids, 또는 핵산 등과 같은 물질을 이용하여 추적할 수 있다(Nash and Halliwell, 2000). 이러한 경우의 문제점은 상기 물질이 추적하고자 하는 오염원 뿐만 아니라 이외의 지역에서도 배출된다는 점이다. 이와 달리 인을 포함하지 않는 biomarker를 이용하는 방법이 있으나 별도의 가정이 설정되어야 한다.

물속에 있는 오염물질의 특정한 오염원을 파악하기 위하여 이용 가능한 biomarker에는 지질류(lipids), 스테롤(sterols), 알케인류(alkanes) 등이 있다. 이 가운데 coprostanol과 ergosteol과 같은 스테롤류는 배설물에 의한 오염을 판단하는데 이용될 수 있다. 동물에 따라서 대사작용과 소화특성이 다르기 때문에 스테롤류의 분포특성을 파악하면 온혈동물의 분변을 구분하는데 이용할 수 있다. Phospholipids 또한 자체가 가지고 있는 생화학적 특성으로 인의 오염원 및 오염원별 기여도와 관련된 미생물군을 파악하는데 유용하다. 특히 phospholipids는 다른 지질류와 달리 수용성으로서 강우시 발생하는 유출수 중의 콜로이드성 물질과 결합하지 않기 때문에 물속에 녹아 있는  $PO_4^{3-}$ 와 같은 물질을 추적하는데 유용한 것으로 파악되고 있다(Nash and Halliwell, 2000).

안정동위원소를 이용한 유역수준에서 토사 및 토사와 관련된 인의 오염원을 파악하는 방법은 적지 않게 연구되어 왔으나, 그럼에도 불구하고 토양에 남아 있는 각종 유기물에서 배출되는 인의 규명 등에는 많은 문제점이 남아 있다. 따라서 안정동위원소만으로는 곤란한 토지이용별 오염물질의 배출원 규명 등에 있어서 biomarker를 이용한다면 보다 효과적으로 오염원을 추적할 수 있다.

##### 2) 미생물 생태 연구

가스 크로마토그래피와 동위원소 질량분석기를 동시에 이용하는 분석방법(gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry, GC-c-IRMS)은 최근에 이르러 미생물의 생태와 관련된 연구에도 적용되고 있다. GC-c-IRMS법은 단일 종의 물질에 대해 녹색 식물의 광합성, 호흡과정에서 동위원소의 분할에 따른 질량비를 분석하는 것에 국한하지 않고, biomarker로 선정된 물질 내의 동위원소비를 함께 분석하여 생물이 관여되는 물질변환 과정

을 이해하는 분야에까지 적용이 가능하기 때문이다 (Boschker and Middelburg, 2002). Biomarker로 선정된 물질 중 탄소와 질소의 동위원소비 (N15, C13)를 인위적으로 조작하여 탈질, 질소고정, 탄소동화작용, 호흡 등의 정량적 평가를 시도한 경우도 있다. 미생물의 생태 및 미생물 생체량 조사와 기능연구에 있어서 안정 동위원소와 biomarker의 이용은 대단히 효과적이라고 평가받고 있으나, 아직까지 biomarker 내 안정동위원소 질량비를 조작하여 오염원을 규명하는 것은 시도단계의 수준이다.

#### 4. 맺는말

수계 수질관리에 있어서 오염물질의 오염원 규명은 대단히 중요한 사항이다. 특히 비점오염원으로부터 배출되는 영양염류의 부하량을 조사하고 이에 대한 관리방안을 마련하기 위해서는 그 오염원을 적정하게 파악하는 것이 필요하다. 이를 위해서 최근에는 안정동위원소나 biomarker를 이용하여 오염원을 규명하는 노력이 경주되고 있다. 안정동위원소를 이용한 오염원 규명에 대한 연구는 최근 국내에서도 시도되었으나 여러 가지 한계점을 보이고 있다. 물리적인 성질이나 토양 및 물 속에서의 거동 특성, 특정 오염원과의 관계 등이 아직까지는 명확하게 정립되지 않아, 그 적용성에 문제점이 남아있는 것으로 평가되고 있다. Biomarker는 안정동위원소를 이용하는 방법의 보완기술로 대두되고 있다. 오염원 규명을 위한 대상 오염물질과 biomarker와의 관계 정립을 통해서 오염물질별 오염원 추적에 적절한 이화학적 성질을 갖는 biomarker를 확립하고, 이를 적용한다면 농업과 관련된 수계 오염물질의 오염원 규명과 부하량의 기여도 등을 추정할 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

1. 홍영진, 2001, 안정 동위원소비를 이용한 농촌하천유역 질산성 질소의 오염원 추정, 서울대학교 대학원 석사학위논문, pp. 78.
2. Boschker, H. T. S. and J. J. Middelburg, 2002, Stable isotops and biomarkers in microbial ecology, FEMS Microbiology Ecology, 40 : pp. 85 ~ 95.
3. Kreitler, C. W. and Browning, L. A., 1983, Nitrogen-Isotope Analysis of Groudwater Nitrate in Carbonate Aquifers : Natural Sources Vs. Human Pollution, J. Hydrol., 61 : pp. 285 ~ 301.
4. Nash, D. M. and D. J. Halliwell, 2000, Tracing phosphorous transferred from grazing land to water, Water Research, 34(7) : pp. 1975~ 1985.
5. Panno, S. V., K. C. Hackley, H. H. Hwang, and W. R. Kelly, 2001, Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators, Chemical Geology, 179 : pp. 113~ 128.