

# 질소( $\delta^{15}\text{N}$ ) 및 산소동위원소비( $\delta^{18}\text{O}$ )를 이용한 지하수 중 $\text{NO}_3^-$ 의 오염원 구명

## Identification of Groundwater Contamination Sources Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of $\text{NO}_3^-$

최 우 정\*  
Choi, Woo Jung

### 1. 서 론

지하수는 토양의 오염물질 분해, 여과 및 저장 기능에 의해 지표수와 비교하면 상대적으로 오염 가능성이 낮고 수질이 양호한 편이지만, 토양에서 쉽게 용탈되어 대수층으로 유입되는 질산염( $\text{NO}_3^-$ )에 의한 지하수 오염은 우리나라뿐만 아니라 전 세계적인 관심사이다. 익히 알려진 바와 같이 질산염은 체내에서 아질산염( $\text{NO}_2^-$ )으로 환원된 후 hemoglobin의 2가 철( $\text{Fe}^{2+}$ )을 3가 철( $\text{Fe}^{3+}$ )로 산화시켜 (methemoglobin) 산소와의 결합력을 감소시키거나, 2차 아민(Secondary amine)과 결합하여 WHO에 의해 잠재적 발암물질로 규정된 Nitrosamine을 형성하여 인체에 해를 일으킬 수 있다. 따라서, 세계 각국은 음용수 중 질산염의 허용기준을 엄격히 적용하고 있으며, 우리나라의 경우는  $10\text{mg NO}_3^- \cdot \text{N L}^{-1}$ 이다 (Yoo 등, 1999a).

우리나라는 경지면적이 좁아 토지이용방식이 복합적인데, 특히 농촌지역의 경우는 농경지(오염원 : 화학비료 및 퇴비), 주거지(생활오수), 축사(분뇨) 등이 인접한 경우가 많으며, 이

러한 조건에서는 질산염에 의한 지하수 오염이 가중되는 경우가 많다. 따라서 지하수질 관리를 위해서는 다양한 오염원 중에서 지하수질 악화에 가장 심각한 영향을 미치는 오염원을 판명하여 오염물질 배출을 경감시키기 위한 적절한 대책을 집중적으로 적용하는 것이 효율적이다. 하지만, 지하수가 함양되는 과정은 수문학적으로 매우 복잡하며, 오염원으로부터 대수층으로 질산염이 유입되는 경로 또한 외관상 쉽게 드러나지 않기 때문에 질산염의 오염원을 구명하는 것은 쉽지 않은 과제이다.

지하수 중 질산염 오염원 구명에 가장 널리 이용되고 있는 방법은 질소동위원소분석법이다. 이 방법은 두 가지 주요 오염원(화학비료 기원 질소와 분뇨 기원 질소)에 함유된 질소의 동위원소비가 상이하기 때문에 지하수 중 질산염의 질소동위원소비를 분석하여 두 오염원의 질소동위원소비와의 근접성을 근거로 오염원을 구분하는 방법이다. 하지만, 이 방법을 현장에 적용하기 위해서는 토양 매질에서 일어나는 질소화합물의 형태변환과정에 수반되는 질소동위원소비 변이에 대한 이해가 필요하며, 보다 명확한

\*전남대학교 생물산업공학과(wjchoi@chonnam.ac.kr)

오염원 구명을 위해서는 질산염의 산소동위원소비를 이용할 필요가 있다. 따라서 본고에서는 질소동위원소비 분석을 이용한 질산염 오염원 구명 원리, 적용방법, 적용의 한계 및 그 극복 방법에 대해 기술하고자 한다.

## 2. 질소동위원소

동위원소(Isotope)는 양성자수는 동일하지만, 중성자수가 달라서 질량이 서로 다른 원소로서, 그 예는 표 1과 같은데, 이들 동위원소는 핵붕괴가 일어나지 않기 때문에(엄밀히 말하면 핵붕괴 반감기를 측정할 수 없기 때문에) 안정동위원소(Stable isotope)라 부른다. 자연계에서 동위원소비는 일정한 변이를 나타내는데, 이 변이는 상당히 규칙적이고 예측가능하기 때문에 다양한 연구 분야에 활용되고 있다 <표 1>.

동위원소의 자연존재비(Natural abundance)는 연구 대상 시료의 동위원소비를 표준물질의 동위원소비에 대한 상대적인 변이 정도를 천분율(‰)로 나타내는 델타 값( $\delta$ )을 다음의 식으로 계산하여 표시한다. 질소동위원소비( $\delta^{15}\text{N}$ )의

경우 표준물질은 대기 질소( $\text{N}_2$ )이고, 산소의 경우 일반적으로 VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)를 표준물질로 이용한다. 동위원소비 변이가 갖는 의미를  $\delta^{15}\text{N}$ 을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

$$\delta^{15}\text{N} = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}] \times 1000$$

여기서, R은  $^{15}\text{N}/(^{15}\text{N}+^{14}\text{N})$ 으로서, 전체 질소 원자수에 대한  $^{15}\text{N}$  원자수의 비이다. 위 식의 정의에 의해 대기 질소의  $\delta^{15}\text{N}$ 은 0‰이다. 시료의  $\delta^{15}\text{N}$ 이 양의 값일 경우 표준물질인 대기  $\text{N}_2$  ( $R=0.3663$   $^{15}\text{N}$  Atom %)보다  $^{15}\text{N}$ 이 농축되었음을 의미하고, 음의 값일 경우는 그 반대이다.

## 3. 질소동위원소 분할효과

자연계에서 질소순환과정은 다양하고 복잡하지만, 지하수의 질산염 오염과 관련된 주요 질소형태변환 과정은 암모니아 휘산, 질산화, 탈질, 무기화 등이다. 토양내에서 질소의  $\delta^{15}\text{N}$ 은 이들 형태변환 과정을 겪으면서 그 값에 변화가

표 1. 주요 안정동위원소 종류 및 이용 분야

원 소	주요 동위원소 종류 및 분포 비율 (%)	주 이용 분야
Hydrogen	$^1\text{H}$ (99.984) / $^2\text{H}$ (0.016)	지질학
Lithium	$^6\text{Li}$ (7.52) / $^7\text{Li}$ (92.48)	
Boron	$^{10}\text{B}$ (18.98) / $^{11}\text{B}$ (81.02)	
Carbon	$^{12}\text{C}$ (98.89) / $^{13}\text{C}$ (1.11)	농학/임학 생태학 환경학
Nitrogen	$^{14}\text{N}$ (99.64) / $^{15}\text{N}$ (0.36)	
Oxygen	$^{16}\text{O}$ (99.98) / $^{18}\text{O}$ (0.02)	
Silicon	$^{28}\text{Si}$ (92.27) / $^{30}\text{Si}$ (3.05)	지질학
Sulfur	$^{32}\text{S}$ (95.02) / $^{34}\text{S}$ (4.21)	
Chlorine	$^{35}\text{Cl}$ (75.53) / $^{37}\text{Cl}$ (24.47)	

생기는데 이는 질소동위원소 분할효과 (nitrogen isotope fractionation) 때문이다. 질소동위원소 분할효과를 간단히 설명하면  $^{14}\text{N}$  함유 분자와  $^{15}\text{N}$  함유 분자의 질량차이에 의해  $^{14}\text{N}$  함유 분자의 반응속도가  $^{15}\text{N}$  함유 분자보다 빠르고, 그 결과 반응물에는  $^{15}\text{N}$ 이 농축되고, 반대로 생성물의  $\delta^{15}\text{N}$ 는 반응물보다 항상 낮은 값을 나타내는 현상이다. 질소동위원소 분할효과 정도는 질소반응 종류에 따라 상이한데, 주요 질소형태변화과정을 예를 들어 설명하면 다음과 같다 (Choi, 2002).

- ① 질소무기화:  $\text{Org-N} \rightarrow \text{NH}_3$   
(분할상수: 1.000)
- ② 암모니아 휘산:  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3$   
(분할상수: 1.025~1.027)
- ③ 질산화:  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$   
(분할상수: 1.015~1.035)
- ④ 탈질:  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}$   
(분할상수: 1.000~1.033)

질소동위원소 분할상수는  $^{15}\text{N}$ -분자에 대한  $^{14}\text{N}$ -분자의 반응속도의 상대적인 비율로서 분할상수가 1.015인 경우는  $^{14}\text{N}$ -분자가  $^{15}\text{N}$ -분자에 비해 1.5% 빠른 속도로 해당 반응에 참여함을 의미한다. 이상과 같이 토양에 유입된 질소는 토양내에서 다양한 형태변환과정을 겪고 그 과정에서 질소동위원소 분할효과에 의해  $\delta^{15}\text{N}$  값에도 변화가 나타난다.

#### 4. 주요 질소원의 $\delta^{15}\text{N}$

농업생태계에서 질소원은 무기성(화학비료)과 유기성(가축분뇨, 분뇨퇴비, 정화조 오수)으로 구분할 수 있다. 화학비료에 함유된 질소는

대부분 대기 질소를 화학적으로 고정하여 생산하기 때문에 대기 질소의  $\delta^{15}\text{N}$  값과 유사한 값(-3~+3%)을 갖는 반면, 유기성 질소원의 경우는  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +10% 이상으로 높은 것으로 보고되고 있다. 이와 같이 유기성 질소원의  $\delta^{15}\text{N}$  값이 높은 이유는 암모니아 휘산 과정에서 일어나는 동위원소 분할효과에 의한 것으로 설명된다. 즉, 분뇨가 체내에서 배출된 직후에는 상대적으로 낮은  $\delta^{15}\text{N}$  값(+5% 이하)을 갖지만, 시간이 경과함에 따라  $\delta^{15}\text{N}$  값이 증가한다. 분뇨에 함유된 질소의 약 50% 정도는 요소형태로 배출되는데, 이 요소는 요소가수분해효소에 의해  $\text{NH}_3$ 로 분해되고, 이 과정에서 일부  $\text{NH}_3$ 는 휘산되고, 나머지는 최종적으로  $\text{NH}_4^+$ 으로 변환된다.

- ① Urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3$  +  $\text{CO}_2$
- ②  $\text{NH}_3$  +  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$  +  $\text{OH}^-$

두 번째 반응이 진행됨에 따라  $\text{OH}^-$ 의 농도가 증가하여 분뇨의 pH가 상승하게 되는데, 이러한 조건에서는 ②의 역반응이 진행되어  $\text{NH}_3$ 의 휘산이 더욱 증가한다. 앞에서 언급한 바와 같이,  $\text{NH}_3$ 의 휘산은 질소동위원소 분할효과를 동반하기 때문에 가벼운  $^{14}\text{NH}_3$ 가 무거운  $^{15}\text{NH}_3$ 보다 더 빠른 속도로 휘산되어 분뇨 중에는  $^{15}\text{N}$ 이 농축되고 그 결과  $\delta^{15}\text{N}$  값이 증가한다. Choi (2002)가 인분, 돈분, 우분뇨를 대상으로 암모니아 휘산의 영향을 조사한 결과는 표 2와 같다. 분뇨를 원료로 제조되는 퇴비의 경우도 이와 동일한 이유로  $\delta^{15}\text{N}$  값이 화학비료에 비해 매우 높은데, Choi (2002)가 국내에서 생산되는 퇴비 27점을 대상으로 조사한 결과  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +10.0~+20.9%로 분포하였다.

표 2. 암모니아 휘산에 의한 분뇨 중 질소의  $\delta^{15}\text{N}$  값 증가 양상

분뇨 종류	pH	$\text{NH}_4^+$ (mg L <sup>-1</sup> )		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	
		휘산 전	휘산 후	휘산 전	휘산 후
인분뇨	7.4	40.6	28.2	+11.8	+16.7
돈분뇨	7.5	488.9	189.0	+10.3	+51.4
우분뇨	7.9	182.4	134.4	+7.2	+33.1

### 5. 질소동위원소비 기법 이용 방법

이상에서 살펴본 바와 같이 화학비료와 분뇨 기원 질소의  $\delta^{15}\text{N}$  값이 차이를 나타내기 때문에, 국내외의 많은 연구자들이 이를 근거로 지하수 중 질산염의 오염원을 구분하기 위한 연구를 진행해 왔는데, 국내의 경우는 제주도(Oh 와 Hyun, 1997), 경기도(Yoo 등, 1999a, 1999b), 경상남도(Min 등, 2002), 강원도(Choi 등, 2002) 농촌지역 지하수에 대해 이 기법이 적용된 바 있다. 일반적으로 이용되는 오염원에 따른 지하수 중 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값 범위는 다음과 같다.

- ① -3~+5‰: 화학비료
- ② +5~+8‰: 화학비료-분뇨 혼합
- ③ +8~+20‰: 분뇨

하지만, 지하수 오염원을 이상의 기준으로 손쉽게 판정하기 위해서는 1) 외관상 뚜렷한 단일 오염원이 존재하고, 2) 사질토양과 같이 토양의 질소형태변환 과정이 단순하며, 3) 질산염이 대수층으로 단기간에 이동되는 조건을 만족해야만 한다. 이는 지하수 중 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값은 오염원의  $\delta^{15}\text{N}$  값, 토양 내 질소형태변환 과정에

수반되는 질소동위원소 분할효과, 그리고 두 가지 이상 오염원의 혼합 등에 의해 달라질 수 있기 때문이다. 예를 들면, 화학비료 유래 질산염이 탈질과정을 겪게 되면  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +10% 이상으로 증가할 수 있으며, 반대로 분뇨 유래  $\text{NH}_4^+$ 의 일부만이  $\text{NO}_3^-$ 로 전환되어 지하수로 유입될 경우는 그  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +5% 이하로 감소할 수도 있다. 따라서, 단일 지하수 시료에 대한 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값을 근거로 오염원을 판정하기 보다는 장기간 동안의  $\delta^{15}\text{N}$  값 변이 양상을 이용하는 것이 보다 과학적이다. Choi 등 (2003)은 지하수 중  $\text{NO}_3^-$ 의 농도와  $\delta^{15}\text{N}$ 의 상관관계를 이용할 경우 지하수 오염원은 물론 질산염의 탈질 여부도 유추할 수 있음을 제안한 바 있는데, 이를 그림 1을 이용해 설명하면 다음과 같이 오염원을 해석할 수 있다.

A. 질산염의 농도와 상관없이  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +10% 이상인 경우: 주요 질산염 오염원은 분뇨이며, 화학비료의 영향은 거의 없음.

B. 질산염의 농도와 상관없이  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +5% 이하인 경우: 주요 질산염 오염원은 화학비료이며, 분뇨의 영향은 거의 없음.

C. 질산염의 농도와 상관없이  $\delta^{15}\text{N}$  값이 +5~+10%인 경우: 화학비료와 분뇨의 혼합

오염원에 의해 영향을 받음. 이 경우 +5%에 근접하면 화학비료의 영향이 크고, 반대로 +10%에 근접할 경우는 분뇨의 영향이 큰 것으로 판정할 수 있음.

D. 질산염의 농도가 증가함에 따라  $\delta^{15}\text{N}$  값도 증가함: 평상시는 화학비료에 의해 영향을 받지만, 강우 또는 축사 세척시 분뇨 기원 질산염 유입이 증가함.

E. 질산염의 농도가 증가함에 따라  $\delta^{15}\text{N}$  값이 감소함: 평상시는 분뇨에 의해 영향을 받지만, 강우 또는 관개시 화학비료 기원 질산염 유입이 증가함.

F. 질산염의 농도가 감소함에 따라  $\delta^{15}\text{N}$  값이 증가하고,  $\geq +20\%$ 의 값이 관측됨: 탈질에 의해 질산염 농도가 감소하는 것으로 판단할 수 있음.

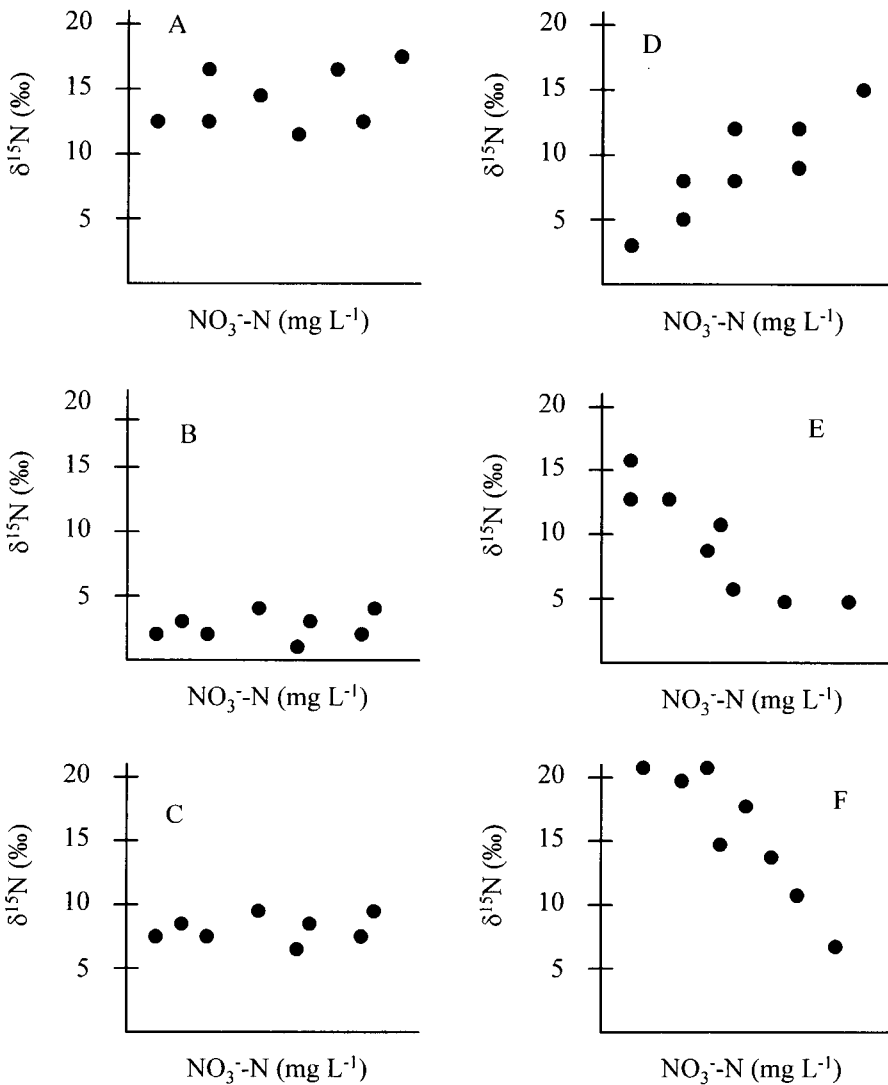


그림 1. 지하수 중  $\text{NO}_3^-$ 의 농도와  $\delta^{15}\text{N}$ 의 다양한 상관관계

## 6. 혼합오염원의 오염기여도 평가 방법

우리나라 농촌의 토지이용방식은 복합적이기 때문에 지하수는 화학비료 또는 분뇨 기원의 단일 오염원 보다는 이들 두 가지 오염원 모두에 의해 영향을 받을 가능성이 높다. 따라서, 지하수질 평가와 관리를 위해서 각 오염원의 상대적 기여도를 추정할 필요가 있는데, 이는 다음의 식을 이용하면 가능하다.

이 식에서 %NDFF(Nitrogen Derived From Fertilizer)는 지하수 질산염 중 화학비료에서 유래한 질소의 비율,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{manure}}$ 는 분뇨 기원 오염원에서 유래한 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값,  $\delta$

$$\% \text{NDFF} = [(\delta^{15}\text{N}_{\text{manure}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{groundwater}}) / (\delta^{15}\text{N}_{\text{manure}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{fertilizer}})] \times 100$$

$\delta^{15}\text{N}_{\text{groundwater}}$ 는 지하수 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{fertilizer}}$ 는 화학비료 유래 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값을 나타낸다. 위 식은 동위원소 희석원리를 이용한 것인데, 이는  $\delta^{15}\text{N}$  값이 낮은 화학비료와  $\delta^{15}\text{N}$  값이 높은 분뇨 기원 오염원에서 유래한 질산염이 지하수에서 혼합되면 최종 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값은 지하수내 질산염 농도에 대한 화학비료와 분뇨 기원 오염원의 상대적인 기여 정도에 의해 결정된다는 것이다. 이 식을 적용하기 위해서는  $\delta^{15}\text{N}$  값의 양 극점인  $\delta^{15}\text{N}_{\text{manure}}$ 와  $\delta^{15}\text{N}_{\text{fertilizer}}$ 를 정확히 설정해야 한다. Oh와 Hyun(1997)은 문헌에 보고된 값을 근거로  $\delta^{15}\text{N}_{\text{manure}}$ 와  $\delta^{15}\text{N}_{\text{fertilizer}}$ 를 각각 +14‰과 0‰로 설정한 바 있다. 반면, Yoo 등(1999b)은 연구기간 중에 관측된 최대값(+20.8‰)과 최소값(-1.5‰)을 각각  $\delta^{15}\text{N}_{\text{manure}}$ 와  $\delta^{15}\text{N}_{\text{fertilizer}}$ 로 설정하여 오염원의 상대적 기여도를 평가하였다. 하지만, 현재의 기술 조건에서는 각 오염원에서 유래한 질소가 토양내에서

다양한 형태변환 과정을 겪고 최종적으로 질산염의 형태로 대수층으로 유입되는 시점에서의  $\delta^{15}\text{N}$  값을 정확히 평가할 수 없기 때문에 오염기여도 평가는 정성적인 자료로만 활용되어야 한다.

## 7. 산소동위원소비 기법 이용 방법

전술한 바와 같이 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  분석을 이용한 오염원 구명을 위해서는 토양에서 일어나는 질소 형태변환과정과 그에 수반되는 동위원소 분할효과를 고려하여야 한다. 다양한 반응 중 가장 큰 영향을 미치는 것은 탈질반응인데, 이는 화학비료 유래 질산염이 탈질 과정을 통해 분뇨기원 질산염과 유사한 수준으로  $\delta^{15}\text{N}$  값이

상승하기 때문이다(Choi 등, 2001). 따라서, 탈질 유무를 평가하여 탈질의  $\delta^{15}\text{N}$  상승에 대한 기여도를 평가함으로써 보다 명확하게 오염원을 구명할 수 있다. Aravena와 Robertson(1998)은 탈질에 의해 질산염( $\text{NO}_3^-$ )의  $^{15}\text{N}$ 과  $^{18}\text{O}$ 이 모두 농축됨을 보고한 바 있다. 일반적으로 질산화 과정을 통해 생성된 질산염의  $\delta^{18}\text{O}$ 는 -2~+6

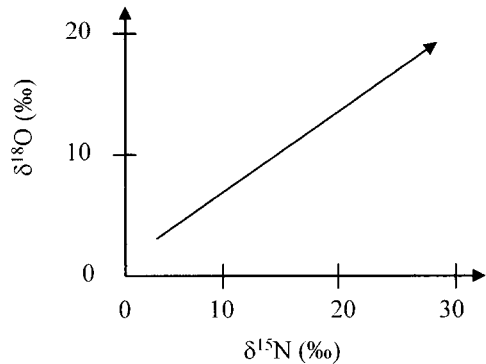


그림 2. 탈질에 의한  $\text{NO}_3^-$ 의  $\delta^{15}\text{N}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$ 의 증가 양상

%정도인데, 탈질이 진행됨에 따라  $\delta^{18}\text{O}$ 가  $\delta^{15}\text{N}$ 과 평형하게 상승한다(그림 2). 예를 들면, Aravena와 Robertson (1998), Cey 등(1999), Mengis 등(1999)은  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta^{15}\text{N}$ 각 각각 1:2.1, 1:1.4, 1:1.5의 상관관계를 갖는 것을 관측하였다. 따라서, 질산염의  $\delta^{18}\text{O}$ 과  $\delta^{15}\text{N}$ 을 비교함으로써 탈질 유무를 평가할 수 있을 것으로 판단된다.

## 8. 결론

지하수 중 질산염의  $\delta^{15}\text{N}$  값은 오염원(화학비료와 분뇨기원)에 따라 상이한 값을 나타내기 때문에 오염원 구명에 활용할 수 있는 가능성이 높지만, 토양에서 일어나는 질소형태변환 과정에 수반되는 질소동위원소 분할효과에 의해 상이한 오염원에서 유래한 질산염이 유사한  $\delta^{15}\text{N}$  값을 나타낼 가능성 또한 상존한다. 따라서, 보다 정확한 오염원 구명을 위해서는 질산염의 농도와  $\delta^{15}\text{N}$  값의 상관관계를 이용할 필요성이 제기된다. 또한 질산염의  $\delta^{18}\text{O}$  분석을 통해 탈질 유무를 평가함으로써, 오염원 구명의 정확도를 배가시킬 수 있기 때문에  $\delta^{18}\text{O}$  분석에 대한 관심이 증가되기를 기대한다.

## 참고문헌

1. Aravena, R. and Robertson, W.D., 1998, Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water* 36, pp.975-982.
2. Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R. and Parkin G., 1999, Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology* 37, pp.45-67.
3. Choi, W.J., 2002, Natural  $^{15}\text{N}$  abundances and source identification of nitrogen in soil-plant-groundwater system as affected by chemical fertilizer and composted manure. Ph.D. dissertation. Seoul National University, Korea.
4. Choi, W.J., Han, G.H., Ro, H.M., Yoo, S.H. and Lee, S.M., 2002, Evaluation of nitrate contamination sources of unconfined groundwater in the North Han River basin of Korea using nitrogen isotope ratios. *Geosciences Journal* 6, pp.47-55.
5. Choi, W.J., Lee, S.M. and Ro, H.M., 2003, Evaluation of contamination sources of groundwater  $\text{NO}_3^-$  using nitrogen isotope data: A review. *Geosciences Journal* 7, pp.81-87.
6. Choi, W.J., Lee, S.M. and Yoo, S.H., 2001, Increase in  $\delta^{15}\text{N}$  of nitrate through kinetic isotope fractionation associated with denitrification in soil. *Agricultural Chemistry and Biotechnology* 44, pp.135-139.
7. Mengis, M., Schiff, S.L., Harris, M., English, M.C., Aravena, R., Elgood, R.J. and MacLean, A., 1999, Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water  $\text{NO}_3^-$  elimination in a riparian zone. *Ground Water* 37, pp.448-457.
8. Min, J.H., Yun S.T., Kim, K., Kim, H.S., Hahn, J. and Lee, K.S., 2002, Nitrate contamination of alluvial groundwaters in the Nakdong River basin, Korea. *Geosciences Journal* 6, pp.35-46.
9. Oh, Y.K. and Hyun, I.H., 1997, Estimation of nitrate-nitrogen contamination sources in Cheju island groundwater using  $\delta^{15}\text{N}$  values. *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment* 4, pp.1-4.
10. Yoo, S.H., Choi, W.J. and Han, G.W., 1999a, An investigation of the sources of nitrate contamination in the Kyonggi province groundwater by isotope ratios analysis of nitrogen. *Korean Journal of Soil Science & Fertilizer* 32, pp.47-56.
11. Yoo, S.H., Choi, W.J., Han, G.H., Park, J.G., Lee, S.M. and Jin, S.A., 1999b, Temporal variations in isotope ratios and concentrations of nitrate-nitrogen in groundwater as affected by chemical fertilizer and livestock manure. *Agricultural Chemistry and Biotechnology* 42, pp.186-190.