

동위원소분석을 이용한 질산염의 오염원 추적에 대한 고찰

진성욱¹ · 이 환² · 김락현³ · 정훈영^{4*}

¹전북대학교 지구환경과학과 & 지구환경시스템 연구소

²주식회사 대일이앤씨

³한국환경공단 토양지하수처

⁴부산대학교 지질환경과학과

A Review on Nitrate Source Identification using Isotope Analysis

Sung-Wook Jeon¹ · Hwan Lee² · Rak-Hyeon Kim³ · Hoon Young Jeong^{4*}

¹Department of Earth and Environmental Sciences & The Earth and Environmental Science System Research Center, Chonbuk National University

²Daeil Engineering and Construction Co., Ltd

³Department of Soil and Groundwater, Korea Environment Corporation

⁴Department of Geological Sciences, Pusan National University

ABSTRACT

Nitrate (NO_3^-), a common surface water and groundwater pollutant, poses a serious environmental problem in regions with intensive agricultural activities and dense population. It is thus important to identify the source of nitrate contamination to better manage water quality. Due to the distinct isotope compositions of nitrate among different origins, the dual isotope analysis ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of nitrate has been widely applied to track contamination sources. This paper provided the underlying backgrounds in the isotope analysis of nitrate, which included typical ranges of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ from various nitrate sources, isotope fractionation, the analytical methods used to concentrate nitrate from samples, and the potential limitations of the dual isotope analysis along with the resolutions. To enhance the applicability of the dual isotope analysis as well as increase the ability to interpret field data, this paper also introduced several case studies. Furthermore, other environmental tracers including $\delta^{11}\text{B}$ and Cl^-/Br^- ratios were discussed to accompany the dual isotope analysis for better assignment of contamination sources even when microbial transformation of nitrate and/or mixing between contaminant plumes occur.

Key words : Nitrate, Isotope analysis, Isotope fractionation, Denitrification, Nitrification

1. 서 론

지표수 또는 지하수의 질산염(NO_3^-) 오염은 농업활동이 활발하거나, 인구밀도가 높은 지역에서 빈번히 발생하는 환경문제다(Benkovitz et al., 1996; Smil, 1999). 일례로 비점오염원로부터의 질산염 오염은 미국에서 수질악화의 가장 중요한 요인으로 인식되고 있다(Carpenter et al., 1998). 농촌지역에서 질산염 오염은 일반적으로 화학비료 또는 동물 배설물의 사용에 기인한다(Smil, 1999). 하지만

몇몇 도시지역의 지하수에서 인근 농촌지역과 비슷하거나 더 높은 질산염 오염이 나타나기도 한다. 이처럼 농업과 관련이 없는 질산염 오염은 정화조, 하수도 누수, 산업체 유출, 쓰레기 매립지, 정원에 사용되는 비료에 의해 발생한다(Kaushal et al., 2006). 질산염은 건강에 해로울 뿐만 아니라, 여러 수체의 부영양화를 초래한다(Vitousek et al., 1997). 국제보건기구(World Health Organization)는 질산염 농도 $10 \text{ mg} \cdot \text{N/L}$ 를 음용수 기준으로 설정했다. 다양한 오염경로를 고려할 때, 질산염의 오염원 규명은

*Corresponding author : hjeong@pusan.ac.kr

Received : 2016. 12. 10 Reviewed : 2016. 12. 16 Accepted : 2016. 12. 26

Discussion until : 2017. 4. 30

효율적으로 오염물질의 확산을 억제하고, 오염지역을 정화하기 위해 중요하다. 하지만 질산염은 이동성이 현저히 높고 주로 비점오염원에서 기인하기 때문에 지하수 흐름에 의해 광범위한 지역으로 이동하고, 이로 인해 오염원을 추적하기가 매우 어렵다(Kaushal et al., 2011). 오염원 추적을 위해 역사자료의 수집, 수학적 분석, 화학적 핑거프린팅(chemical fingerprinting), 수리지화학적 분석 등의 여러 방법이 사용되고 있다(Blessing et al., 2009). 역사자료의 수집은 오염물질에 대한 사용기록을 수집하는 것으로 오염원 추적의 출발점이 된다. 하지만 많은 경우 자료 수집이 불가능하거나 제한적인 자료만 얻게 된다(Blessing et al., 2009). 수학적 분석은 확률 또는 지구통계학적 시뮬레이션, 역산, 회귀분석 등을 사용해 지화학적 자료를 분석·평가하는 방법으로 일반적으로 대수층의 지하 또는 지하수의 유동이 단순한 지역에서 효과적으로 적용된다(Atmadja and Bagtzoglou, 2001). 화학적 핑거프린팅은 기름, 연료, 기술린 등과 같이 여러 오염물질의 혼합체를 추적하는 데 효과적이거나, 질산염의 오염원 추적에 적용할 수 없다(Alimi et al., 2003).

앞서 열거된 오염원 추적법의 단점들은 동위원소분석(isotope analysis)이 도입되면서 많은 부분 해소되었다(Smallwood et al., 2002; Benson et al., 2006). 무엇보다 동위원소분석은 질산염의 오염원 추적에 가장 신뢰할 수 있는 방법으로 구체적인 원리는 2절에 기술되어 있다. 질산염의 질소 동위원소조성($\delta^{15}\text{N}$)은 토지이용 형태와 밀접한 관련이 있다(Choi et al., 2007): 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 화학비료를 사용하는 농지에서 +4.5%에서 +8.5%, 동물 배설물을 사용하는 농지에서 +8.7%에서 +17.6%, 하수배출이 많은 거주지역에서 +10% 이상을 보였다. 또한, 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 농업용지와 도시지역의 비율과 관련이 있다(Mayer et al., 2002): 농촌 및 도시 부근의 질산염은 토양 및 대기침적 기원의 질산염이 우세한 산림지역에 비해 훨씬 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 보였다. 질산염의 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 다음과 같은 상관성을 보이기 때문에 오염원 추적에 유용하게 활용될 수 있다. 배설물이 질산염의 주요 오염원인 경우, 높은 질산염 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 양의 상관관계를 지닌다(Choi et al., 2007). 반면, 화학비료가 질산염의 주요 오염원이면, 높은 질산염 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 음의 상관관계를 보인다(Iqbal et al., 1997). 본 논문에서는 질산염의 오염원 추적에 사용되는 동위원소분석에 대한 이론적 배경을 소개하고, 이를 활용한 기존의 연구사례를 검토하고자 한다. 이를 통해 질산염의 오염원 추적을 위한 동위원소분석의 활용도를 증가시킬 뿐만 아니라, 현장자

료에 대한 해석능력을 배가시킬 수 있다. 또한 오염원 추적의 신뢰도를 높이기 위해 동위원소분석과 함께 사용되는 다른 환경수사기법에 대해 토의한다.

2. 동위원소분석의 원리

2.1. 질산염의 동위원소조성

화합물의 동위원소조성은 국제 표준물질과의 대비한 상대적인 값으로 그 단위로 퍼밀(‰)을 사용한다:

$$\sigma_x = \left(\frac{R_x - R_{reference}}{R_{reference}} \right) \times 1,000 \quad (1)$$

식 (1)에서 R 은 가벼운 동위원소에 대한 무거운 동위원소의 비율(예: $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)을 나타내고, 아래첨자 x 와 $reference$ 는 각각 시료와 국제 표준물질을 지시한다. 만약 오염물질의 동위원소조성이 오염원에 따라 뚜렷한 차이를 나타낸다면, 동위원소분석을 통해 오염물질의 오염원을 추적하고 오염물질의 배출시기를 추정할 수 있다.

질산염의 질소 동위원소조성($\delta^{15}\text{N}$)은 대기, 토양, 화학비료 또는 배설물 등에 따라 다르다. Fig. 1(a)는 다양한 질산염 오염원에서 관찰된 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 보여주고 있다. 또한 각 오염원에 대한 백분위수(percentile)와 이상값(outlier)이 표시되어 있다. Fig. 1(a)에 제시된 각 오염원에 대한 $\delta^{15}\text{N}$ 범위는 10 및 90 백분위수로 한정했다(Xue et al., 2009). 암모늄 비료, 질산염 비료, 요소 등의 화학비료의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 -6‰에서 +6‰이며, 주로 0‰에 가까운 값을 가지고 있다(Xue et al., 2009). 암모늄 또는 질산염의 대기침적은 대체로 -13‰에서 +13‰ 범위의 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 갖는다(Xue et al., 2009). 토양 기원인 경우, $\delta^{15}\text{N}$ 값은 0‰에서 +8‰ 범위에 분포하고 있다(Xue et al., 2009). 반면, 배설물의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 +5‰에서 +25‰ 범위에 있으나 보통 +10‰ 보다 크다(Xue et al., 2009). 한편, 하수의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 +4‰에서 +19‰ 사이에 분포한다(Xue et al., 2009). 이처럼 배설물과 하수는 다른 오염원에 비교해 상대적으로 ^{15}N 가 부화되었다. 이는 배설물이나 하수의 저장, 처리 또는 살포의 과정에서 암모니아(NH_3)의 증발이 일어나 남아있는 암모늄 이온(NH_4^+)에 ^{15}N 가 부화되었기 때문이다. 또한 암모늄 이온은 추후 질화반응(nitrification)에 의해 질산염으로 산화되기 때문에 잔여 암모늄에는 더욱 ^{15}N 가 부화된다(Xue et al., 2009).

질산염의 산소 동위원소조성($\delta^{18}\text{O}$)도 오염원에 따라 상이한 값을 나타내기 때문에 지하수의 질산염 오염원을 추

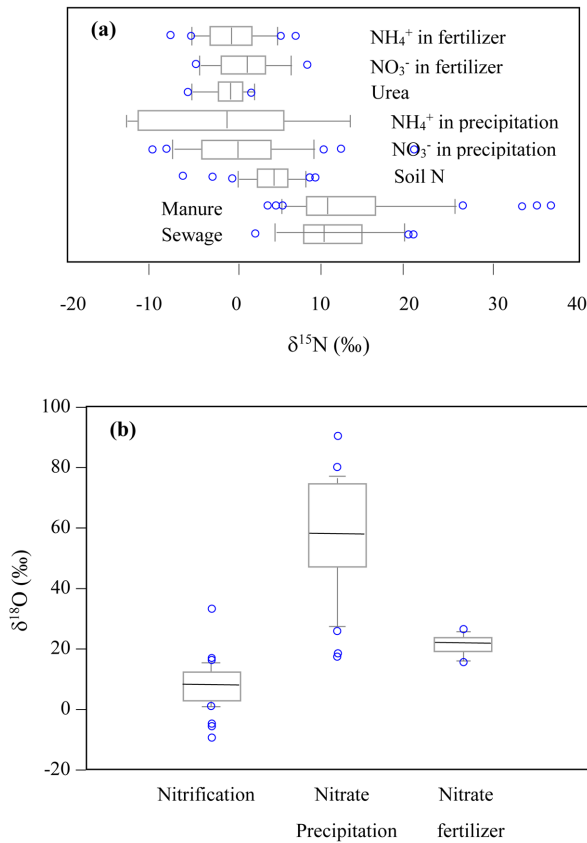


Fig. 1. $\delta^{15}\text{N}$ values of NO_3^- from various N sources (a) and $\delta^{18}\text{O}$ values of NO_3^- resulting from nitrification, nitrate precipitation, and nitrate fertilizer (b). In plots, indicated are the 25th, 50th and 75th percentiles, with whiskers corresponding to the 10th and 90th percentiles. Circles are the data outliers. These plots were modified from Xue et al. (2009).

적하기 위한 부가적인 도구로 사용된다(Mayer et al., 2002). 특히, 질산염의 질소 동위원소 조성은 오염원들 사이에 상당한 영역에서 중첩되기 때문에 이 동위원소 조성만으로 오염원을 명확하게 구분하기 힘들다(Lee et al., 2008; Xue et al., 2009). Fig. 1(b)는 몇몇 오염원에서 측정된 질산염의 $\delta^{18}\text{O}$ 값을 제시하고 있다. 대기침적과 화학비료로부터 유래한 암모늄의 질화반응으로 생성된 질산염, 토양 기원의 질산염, 배설물 및 하수의 질산염들은 대기침적의 질산염($\delta^{18}\text{O} = +25 \sim +75\%$)과 화학비료의 질산염($\delta^{18}\text{O} = +17 \sim +25\%$)과 비교해 훨씬 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 값을 가지고 있다(Xue et al., 2009). 이런 차이는 미생물의 탈질반응에 의해 생성된 질산염의 산소원자들은 각각 물($\delta^{18}\text{O} = -25 \sim +4\%$)에서 두 개 그리고 대기 중 산소($\delta^{18}\text{O} = +23.5\%$)에서 한 개가 유래했기 때문이다(Hollocher, 1984). 질산염의 오염원 추적을 위해 질소 동위원소 조성뿐만 아니라 산소 동위원소 조성을 분석함으로써 오염원 식별의

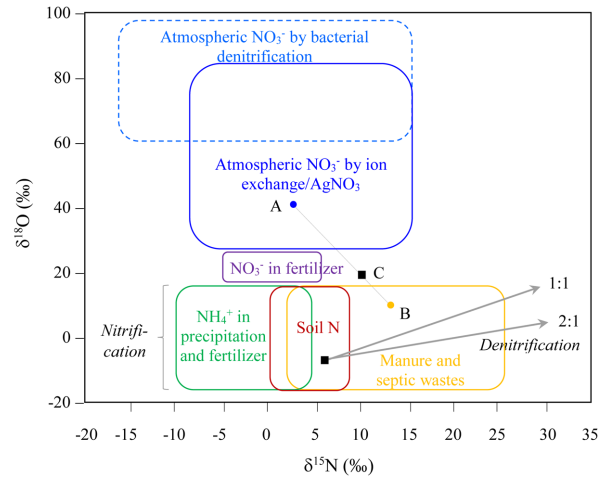


Fig. 2. Isotope compositions of nitrate from various N sources. Atmospheric compositions occupy two domains, with each corresponding to different sampling methods-bacterial denitrification method and ion exchange/ AgNO_3 method. This diagram was modified from Kendall et al. (2007).

불확실성을 감소시킬 수 있다(Cravotta, 1997; Aravena and Robertson, 1998). Fig. 2는 질산염의 질소 및 산소 동위원소 조성을 오염원에 따라 도식한 것으로 각 오염원은 대체로 서로 다른 영역을 점유하고 있다. 하지만, 토양 기원의 영역은 화학비료와 강수의 암모늄 영역뿐만 아니라 배설물과 하수의 영역과도 중첩된다. 따라서 오염원 추적에 앞서 잠재적 오염원에 대한 동위원소 조성이 규명되어야 한다(Kaown et al., 2009; Kaushal et al., 2011). 또한, 동위원소를 분석할 때 질산염의 농축방법에 따라 상이한 결과값을 얻을 수 있다(Kendall et al., 2007). 2.4절에서 시료의 농축방법으로 이온교환법과 미생물 탈질법이 주로 사용되고 있는데, 이들에 의해 결정된 대기 중 질산염의 동위원소 조성이 상이함이 Fig. 2에 잘 나타나 있다.

2.2. 동위원소 분별작용

오염물질은 지하수에서 용해, 희석, 휘발, 흡착, 생분해 등의 다양한 과정을 거치면서 농도가 변한다. 이들 가운데 생분해는 질산염의 농도뿐만 아니라, 그 동위원소 조성의 변화를 초래하는 동위원소 분별작용(isotope fractionation)을 일으킨다(Kellman, 2005). 반면에 용해, 분산, 흡착, 휘발 등의 과정들은 동위원소 분별작용이 미비하거나 질산염의 거동에 중요한 역할을 하지 않는다(Xue et al., 2009). 생분해에 의한 분별작용은 가벼운 동위원소에 이루어진 화합결합이 무거운 동위원소에 의한 화합결합에 비해 그 세기가 약하기 때문에 발생한다. 동위원소 분별작용에 의해 반응물질의 잔여분은 점점 무거워지고, 반응

초기에 생성된 생성물질은 무거운 동위원소가 결핍하게 된다. 이런 동위원소 분별작용은 Rayleigh 공식에 의해 표현될 수 있다:

$$R/R_0 = (C/C_0)^{\alpha-1} \quad (2)$$

식 (2)에서 R 와 R_0 은 각각 시간 t 와 0에서 반응물질의 동위원소 비율을, C 와 C_0 는 각각 시간 t 와 0에서 반응물질의 농도를, α 는 분별계수(fractionation factor)를 나타낸다. 화합물에 따른 분별작용을 정량화하기 위해 앞서 정의된 분별계수뿐만 아니라, 농축계수(enrichment factor, ϵ)가 종종 사용되는데 그 값은 $1000 \cdot (\alpha - 1)$ 에 해당한다. 농축계수를 사용하면 반응물질과 생성물질간 동위원소 비율에 대해 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다:

$$\epsilon_{p-r} = \left(\frac{R_{product}}{R_{reactant}} - 1 \right) \times 1,000 \quad (3)$$

식 (3)에서 $R_{product}$ 와 $R_{reactant}$ 는 각각 생성물질과 반응물질의 동위원소 비율을 나타낸다.

질소순환 과정에서 발생한 생분해에 의해 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 및 $\delta^{18}\text{O}$ 의 초기값이 변화하며, 결과적으로 질산염의 오염원 식별을 왜곡시킨다(Kellman, 2005). 암모니아화(ammonification)는 유기물 형태의 질소(organic N)를 암모늄 이온(NH_4^+)으로 분해하는 과정으로 대체로 $\pm 1\%$ 내외의 비교적 적은 동위원소 분별작용을 일으킨다(Kendall, 1998). 반면, 산화환경에서 암모늄 이온이 아질산염(NO_2^-) 및 질산염(NO_3^-) 이온으로의 질화반응(nitrification)은 상당한 동위원소 분별작용을 일으킨다. 결과적으로 질화반응에 의해 초기의 암모늄 이온에 비해 새로 생성된 질산염은 무거운 ^{15}N 이 결핍되고, 잔여 암모늄 이온은 ^{15}N 로 부화된다(Macko and Ostrom, 1994). 앞서 언급했듯이 질화반응에 의해 생성된 질산염의 산소 동위원소 조성은 주변 물과 대기 중 산소의 $\delta^{18}\text{O}$ 값에 의해 결정된다.

동위원소 분별작용을 초래하는 중요한 생분해 과정의 하나로 환원조건에서 일어나는 탈질반응(denitrification)이 있다(Knowles, 1982). 탈질반응에 의해 상대적으로 가벼운 ^{14}N 과 ^{16}O 을 포함한 질산염이 선택적으로 질소(N_2) 또는 아산화질소(N_2O)로 변하게 되고, 이 과정에서 잔여 질산염은 무거운 동위원소들로 부화하게 된다(Mayer et al., 2002). 기존 연구들에 의하면 탈질반응에 의한 질소 동위원소의 농축계수(ϵ)는 -40% 에서 -5% 이며, 산소 동위원소의 농축계수는 -18% 에서 -8% 이다(Xue et al., 2009). Fig. 2에서 산소 동위원소의 농축계수에 대비한 질소 동위원소의 농축계수의 비율(즉 $\epsilon^{15}\text{N}/\epsilon^{18}\text{O}$)이 대략 1.0에서

2.0 범위에 있으면 탈질반응으로 간주된다(Kendall et al., 2007). Fig. 2에 표시된 화살표는 초기조성이 $\delta^{15}\text{N} = +6\%$ 과 $\delta^{18}\text{O} = -9\%$ 인 질산염이 탈질반응에 의한 동위원소 조성 변화를 예시하고 있다. 생분해에 의한 동위원소 분별작용이 발생하더라도 $\delta^{15}\text{N}$ 및 $\delta^{18}\text{O}$ 에 대한 농축계수를 알면, 초기의 동위원소 조성을 추정할 수 있다.

2.3. 복수 오염원의 존재

동위원소 분별작용뿐만 아니라 서로 다른 기원의 질산염 오염원(contaminant plumes)의 혼합이 발생하면 오염원 추적이 어렵다. 이는 동위원소 조성이 뚜렷이 구별되는 다른 오염원들이 혼합되더라도 혼합체의 동위원소 조성은 본래 오염원의 동위원소 조성들 사이의 값을 갖기 때문이다(Xue et al., 2009). 이런 경우 질소의 동위원소 조성($\delta^{15}\text{N}$)뿐만 아니라 산소의 동위원소 조성($\delta^{18}\text{O}$)을 함께 사용함으로써 오염원에 대한 보다 명확한 해석이 가능하다. 복수 오염원들의 상대적 기여도는 다음과 같은 물질수지 관계(mass balance relationship)를 사용해 계산할 수 있다(Phillips and Koch, 2002):

$$\delta^{15}\text{N} = f_1\delta^{15}\text{N}_1 + f_2\delta^{15}\text{N}_2 + f_3\delta^{15}\text{N}_3 \quad (4)$$

$$\delta^{18}\text{O} = f_1\delta^{18}\text{O}_1 + f_2\delta^{18}\text{O}_2 + f_3\delta^{18}\text{O}_3 \quad (5)$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (6)$$

식 (4)-(6)에서 아래첨자 1, 2, 3은 각각 세 오염원을 지시하고 오염원을 지시하고, f 는 각 오염원의 기여도를 나타낸다. Fig. 2는 오염원 A와 오염원 B간의 혼합에 의해 생성된 오염원의 동위원소 조성을 나타낸 것으로, 이렇게 생긴 오염원의 동위원소 조성은 선분 AB에 위치하게 된다. 점 C는 오염원 A와 오염원 B가 1:2 비율로 혼합되어 형성된 오염원의 동위원소 조성을 나타낸다. 하지만 혼합이 발생하기 전후에 동위원소 분별작용이 일어나면 물질수지 관계에 의해 오염원의 상대적 기여도를 평가할 수 없다(Kendall, 1998).

2.4. 동위원소 분석법

채취한 시료에서 질산염을 농축시키기 위해 이온교환과 AgNO_3 침전을 순차적으로 적용한다(Chang et al., 1999; Silva et al., 2000). 우선, 시료를 음이온 교환수지와 반응시켜 질산염을 흡착시킨다. 이렇게 얻은 음이온 교환수지는 염산과 반응시켜 질산염을 탈착시키고, 이후 AgO 와 반응시켜 수용액상의 Cl^- 이온을 AgCl 로 침전시켜 제거한다. 최종적으로 잔여 수용액을 (동결)건조시켜 AgNO_3

를 얻는다. 이렇게 준비된 AgNO_3 를 $\text{CuO}/\text{Cu wire}/\text{CaO}$ 로 구성된 촉매와 혼합한 뒤 밀봉된 반응기에서 850도로 가열하면 N_2 가스가 발생하고, 이 가스를 isotope-ratio mass spectrometry(IRMS)를 사용해 질소 동위원소를 분석한다. 한편, 산소 동위원소분석은 AgNO_3 를 분광분석용 흑연과 혼합한 뒤 연소시켜 CO_2 가스를 얻거나, 흑연과 혼합한 뒤 열분해(pyrolysis)를 통해 CO 가스를 얻어 분석한다. 위에 기술된 이온교환법은 다음과 같은 장점이 있다. 첫째, 현장에서 직접 사용할 수 있고, 운반과 저장이 용이하다. 둘째, 이온교환과정에서 질산염의 동위원소 분별작용이 거의 일어나지 않는다. 반면, 이온교환법은 시료 준비에 긴 시간과 많은 비용이 소요되고, 시료에 존재하는 다른 음이온(Cl^- , SO_4^{2-})에 의한 간섭현상이 발생하는 단점이 있다. 이밖에 정밀한 분석을 위해 비교적 많은 양의 시료가 필요하다.

또다른 시료의 농축방법으로 미생물 탈질법(bacterial denitrification method)이 있다. 이 방법은 N_2O reductase가 결핍된 탈질 미생물을 사용해 시료 중 질산염을 직접 N_2O 가스로 환원시킨 뒤, 이 가스를 사용해 질소 및 산소 동위원소분석을 실시한다(Sigman et al., 2001; Casciotti et al., 2002). 미생물 탈질법은 이온교환법에 비해 시료준비에 필요한 시간과 비용을 절약할 수 있고, 적은 양의 시료가 필요하다. 반면, 이 방법은 미생물 배양에 많은 시간이 소요되고, 시료 중 독성물질(항생제, 중금속, 살충제 등)에 의해 미생물의 활동이 영향 받는다. 또한 시료에 포함된 NO_2^- 는 N_2O 가스의 조성을 왜곡시킬 수 있다.

앞서 열거된 미생물 탈질법의 문제점을 해결하기 위해 질산염을 화학적으로 N_2O 가스로 환원시키는 방법이 있다(McIlvin and Altabet, 2005). 우선, 질산염을 카드뮴을 사용해 아질산염(NO_2^-)으로 환원시키고, 아질산염을 다시 아지드화 나트륨(sodium azide)을 사용해 N_2O 가스로 환원시킨다. 이렇게 얻은 N_2O 가스는 미생물 탈질법과 동일한 방법으로 분석한다. 이 화학적 환원법은 시료준비에 필요한 시간과 비용을 현저하게 줄일 수 있고, 분석에 적은 양의 시료가 필요하다. 또한 미생물 탈질법과는 달리 시료에 포함되어 있는 독성물질에 의한 영향이 없다. 하지만, 시료를 준비하는 과정에서 위험한 화학물질(카드뮴, 아지드화 나트륨)에 노출될 위험이 있고, 미생물 탈질법과 마찬가지로 시료 중 NO_2^- 에 의해 부정확한 자료를 얻을 수 있다.

2.5. 동위원소 분석법의 한계 및 해결책

앞선 언급했듯이 생분해에 의한 동위원소분별작용은 질

산염의 오염원 추적을 어렵게 한다. 이 경우에 동위원소 분별작용의 영향을 받지 않은 다른 환경 추적자(environmental tracers)를 사용할 수 있다(Showers et al., 2008; Xue et al., 2009). 붕소의 동위원소 조성($\delta^{11}\text{B}$)은 질산염의 오염원 추적에 매우 유용하다. 붕소는 거의 모든 물에 미량으로 존재하고, 질산염과는 달리 생분해에 의해 동위원소 조성이 거의 변하지 않는다(Vengosh et al., 1994). 무엇보다 붕소 동위원소 조성은 오염원별로 매우 상이한 값을 갖는다(Xue et al., 2009): 하수(-7.7~+12.9‰), 배설물(+6.9~+42.1‰), 화학비료(+8~+17‰). 따라서 붕소의 동위원소 조성은 생분해가 발생한 수계의 오염원 추적의 신뢰도를 현저히 높일 수 있다. 한편, Cl^-/Br^- 농도비도 질산염 오염원의 추적자로 사용될 수 있다(Showers et al., 2008). 실제 Koh et al.(2010)는 시골지역에서 Cl^-/Br^- 농도비가 오염원의 종류와 밀접한 관련이 있음을 보였다. 이들 연구에 의하면 Cl^-/Br^- 농도비가 300-800이면 하수가, 100-700이면 화학비료가, 100-300이면 대기침적이 주요오염원이었다. 또한 토지이용 형태에 따른 Cl^-/Br^- 농도비의 차이가 질산염 동위원소 조성의 차이보다 더 두드러졌다(Koh et al., 2010). 따라서 생분해에 의한 영향을 많은 수계에서 Cl^-/Br^- 농도비는 붕소의 동위원소 조성($\delta^{11}\text{B}$)과 더불어 질산염 추적자로 사용될 수 있다.

수리화학적 지표들이 질산염의 동위원소 자료와 결부되면 오염원 식별의 정확도를 높일 수 있다. 질산염의 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 오염원의 종류에 따라 뚜렷이 구별되는 상관성을 나타내기 때문에 오염원 추적에 활용된다. 배설물이 질산염의 주요오염원인 경우 질산염의 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 양의 상관관계를 보이지만(Choi et al., 2007), 화학비료가 질산염의 주요오염원이면 질산염 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 음의 상관관계를 보인다(Iqbal et al., 1997). 하지만, 이런 상관관계는 오염원이 한 개일 때만 적용 가능하다(Xue et al., 2009). 또한 오염원 식별의 정확도를 높이기 위해 질산염 뿐만 아니라 다른 양이온 및 음이온 농도를 사용하기도 한다. 돼지 등의 가축 배설물은 Cl^- 이온과 K^+ 이온으로 부화되었기 때문에(Karr et al., 2001), 지하수 조성이 Ca-HCO_3 형태(질산염이 배경농도로 존재하거나 적게 오염된 경우)에서 Na(K)-Cl 형태로 바뀌는 경우는 하수 또는 배설물에 의해 질산염 오염이 발생했음을 지시한다(Min et al., 2002). 유사하게 Spruill et al.(2002)는 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값과 양이온 및 음이온 농도를 사용해 질산염 오염원을 식별하고자 했다.

지하수 및 지표수에 존재하는 질산염 오염은 복수의 오염원부터 기인하거나, 여러 오염원간 혼합이 발생한다. 이

런 경우 식 (4)-(6)을 적용해 각 오염원의 기여도를 정량화할 수 있다. 하지만 이 방식으로는 질산염 동위원소 조성의 불확실성을 반영할 수 없다(Moore and Semmens, 2008). 첫째, 시간 및 지점에 따라 질산염 동위원소 조성이 변하는 경우 식 (4)-(6)으로부터 계산된 오염원의 기여도에 대한 불확실성을 알 수 없다. 둘째, 탈질반응 등 생분해에 의한 동위원소 분별작용이 초래하는 불확실성도 반영할 수 없다. 대신 Parnell and Jackson(2008)에 의해 개발된 SIAR(Stable Isotope Analysis in R) 기법은 각 오염원의 기여도뿐만 아니라, 예측된 기여도에 대한 확률을 계산할 수 있다. 따라서 이런 확률적 접근법을 사용하면 각 오염원의 기여도와 관련 오차를 결정할 수 있다.

한편, 각 오염원의 기여도는 계절별 또는 수 년에서 수십 년 척도로 변할 수 있다. 일례로 토양 질소의 질화반응, 화학비료의 사용량, 강수에 의한 대기침적은 계절에 따라 그 변동폭이 크며, 이로 인해 각 오염원의 기여가 변하게 된다(Einsiedl and Mayer, 2006). 이런 경우 물에 대한 연령측정(age dating)과 동위원소분석($\delta D-H_2O$, $\delta^{18}O-H_2O$)를 질산염 동위원소분석($\delta^{15}N-NO_3^-$, $\delta^{18}O-NO_3^-$)과 병행하면, 과거 질산염 오염에 대한 구체적인 이력을 파악할 수 있다(Moore et al., 2006; Koh et al., 2010). 실제 Einsiedl and Mayer(2006)는 카르스트 대수층에서 질산염으로 오염된 신생 지하수와 오염되지 않은 고기 지하수가 혼합되고 있음을 발견했다.

3. 연구사례

3.1. Prescott Drainage Basin 사례

본 연구사례는 Kellman and Hillaire-Marcel(2003)에서 발췌했다. 조사지역은 캐나다 퀘벡의 세인트로렌스에 위치해있고, 농경지가 주로 분포하고 있다. 이 지역은 점토층위에 토양이 발달되어 지하수 함양이 매우 불량하고, 대신 암거배수(tile drainage)를 통해 농경지의 물이 하천으로 유입된다. 배수로를 따라 인근 하천으로 유입되는 물을 채취해 질산염의 농도 및 $\delta^{15}N$ 값을 측정했다. 조사지역에는 경작을 위해 화학비료 또는 돼지 배설물이 주로 사용되었고, 이외에 강수와 토양 질소가 질산염의 오염원으로 존재하고 있다. 이들 오염원에서 질산염의 $\delta^{15}N$ 값은 강수(약 +0.5%), 화학비료(약 +1.5%), 토양 질소(+4 ~ +9%), 돼지 배설물(약 +12.5%)이었다. 강수와 관련된 질산염 농도는 매우 낮기 때문에 조사지역의 질산염 오염에 중요한 역할을 하지 않는다. 따라서 이를 제외하면 오염원들 가운데 돼지 배설물에서 ^{15}N 가 가장 많이 부

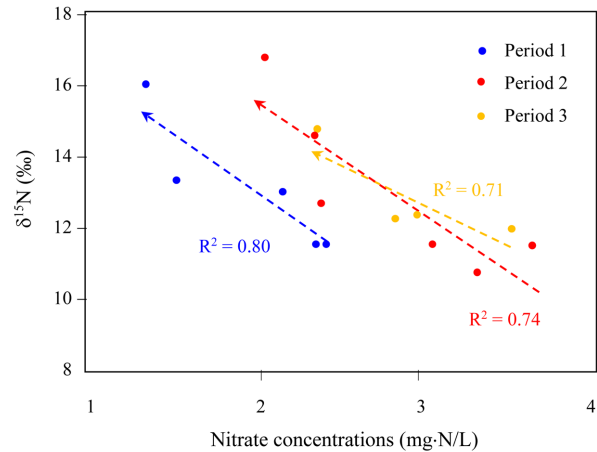


Fig. 3. Correlation relationships between nitrate concentrations and its $\delta^{15}N$ values for different periods. Lines correspond to linear regressions. This figure was modified from Kellman and Hillaire-Marcel (2003).

화되었고, 화학비료가 가장 적게 부화되었다.

배수로에서 관측된 질산염 농도는 대략 4-38 mg · N/L 범위를 나타냈고, $\delta^{15}N$ 값은 +11‰에서 +17‰ 범위를 보였다. 측정된 $\delta^{15}N$ 값들 가운데 작은 수치만이 조사지역에 있는 오염원들 중 ^{15}N 이 가장 많이 부화된 돼지 배설물의 값과 비슷했다. Fig. 3에서 질산염의 농도와 $\delta^{15}N$ 값은 음의 상관관계를 보이며, 이는 탈질반응에 의해 질산염 농도가 감소하고 잔류 질산염에서 ^{15}N 가 부화됐음을 지시한다. 본 사례로부터 탈질반응은 질산염의 동위원소 조성을 변화시켜 오염원 추적을 어렵게 함을 알 수 있다.

3.2. 한강수계 사례

본 연구사례는 Lee et al.(2008)에서 발췌했다. 조사대상인 한강수계는 두 지류인 남한강과 북한강이 팔당댐에서 만나 분류를 이룬다. 남한강의 수계분지는 북한강에 비해 거주지, 농업지역, 가축목장 등이 밀집되어 있다. 한강 본류, 남한강 및 북한강에서 물 시료를 채취해 질산염의 농도와 동위원소 조성을 포함해 각종 수질화학적 자료를 측정했다. 수질 측정결과에 따르면, 남한강이 북한강에 비해 질산염 농도가 현저히 높았는데, 이는 남한강 수계분지에 밀집되어 있는 인위적 오염원(거주지, 농업지역, 가축목장)들과 관련되었다.

Fig. 4(a)는 한강 본류, 남한강 및 북한강에서 관측된 질산염의 농도와 $\delta^{15}N$ 값을 도식한 그래프다. 한강에서 측정된 질산염의 $\delta^{15}N$ 값은 +4.24 ~ +11.29% 범위를 보였고, 그 평균은 7.62(±1.77)%이었다. Fig. 4(a)에서 남한강은 북한강에 비해 상대적으로 높은 질산염 농도와 $\delta^{15}N$

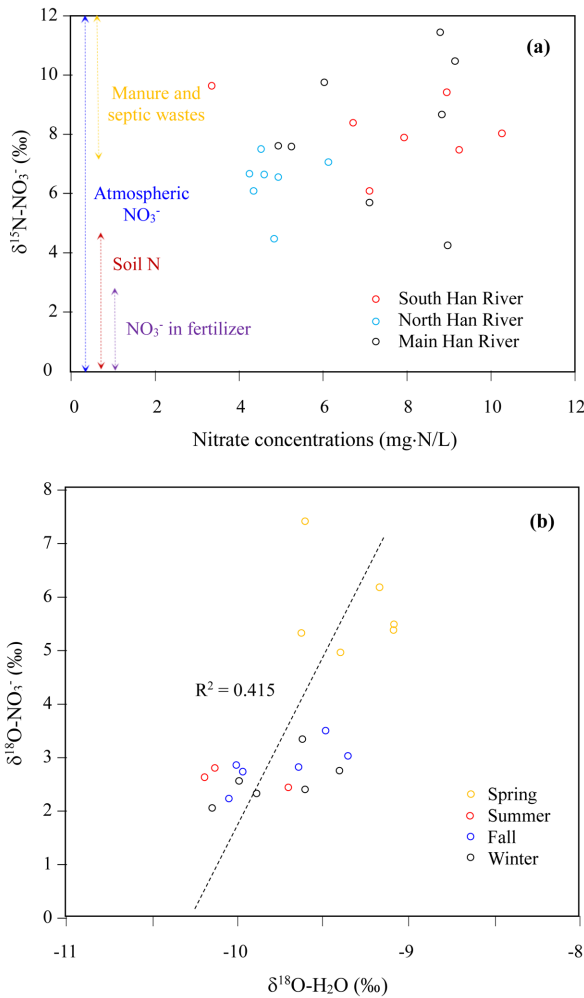


Fig. 4. Relationships of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values with NO_3^- concentrations (a) and those of $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ values with $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ values (b) in the Han River. These diagrams were modified from Lee et al. (2008).

값을 보이는데, 이는 남한강의 질산염은 주로 배설물이나 하수에서 기원되었음을 나타낸다(Mayer et al., 2002). 북한강의 질산염 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 상대적으로 낮았고 작은 범위에 밀집되어 있는데, 이는 대기침적이나 토양 질소가 북한강의 주된 오염원임을 지시한다. 한강 본류에서 관측된 자료는 두 종류의 자료에 비해 훨씬 산포된 형태를 보이고 있으며, 이것은 다양한 질산염 기원의 지류들의 혼합에 의한 것으로 추정된다. 한편, 질산염의 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 Fig. 3과 같은 음의 상관관계를 나타나지 않기 때문에 한강수계에서 탈질반응은 미약하다. Fig. 4(b)는 질산염의 산소 동위원소 조성($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$)과 물의 산소동위원소 ($\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$)간의 관계를 보여준다. 탈질반응에 의해 질산염에 존재하는 산소의 2/3가 물에서 기원하기 때문에, Fig. 4(b)에 나타난 강한 양의 상관관계는 조사지역의 질

산염이 탈질반응의 영향을 받고 있음을 지시한다(Kumar et al., 1983; Hollocher, 1984). 특히 북한강은 대기침적의 영향이 두드러짐에도 낮은 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 값(+0.22 ~ +7.36‰)을 보이는데, 이는 대기 기원의 질산염이 한강에 유입되기 전에 탈질반응을 겪은 것으로 추정된다. 본 사례는 질산염의 농도와 질소 동위원소 조성으로부터 오염원 추적이 가능함을 보여준다. 또한 질산염과 물의 산소 동위원소 조성의 상관관계를 통해 미생물에 의한 탈질반응 여부를 파악할 수 있다.

3.3. Baltimore LTER Site 사례

본 연구사례는 Kaushal et al.(2011)에서 발췌했다. 조사지역의 수계는 산림지역, 농업지역, 인구 저밀도 지역(포장률 5% 이하), 변두리(정화시스템을 갖춤), 도시 등으로 구분된다. 조사지역에 존재하는 질산염 오염원은 대기침적, 화학비료, 가축 배설물, 정화시스템 및 하수도의 폐수 등이 있다. 조사지역의 토지이용 형태별로 질산염의 농도와 동위원소조성을 측정했다. Fig. 5(a)는 질산염의 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 값의 관계를 도식했다. 산림지역(POBR)은 두 값 모두 다른 지역에 비해 낮았고, 변두리(GFGL)와 도시(GFCP, DRKR, GFGR)에서는 두 값 모두 증가하는 양상을 보였다. 반면, 농업지역(MCDN)은 질산염 농도는 가장 높았으나 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 변두리와 도시보다 낮았다.

Fig. 5(b)는 산림지역, 농업지역, 인구 저밀도 지역에서 채취한 질산염의 질소 및 산소 동위원소 조성($\delta^{15}\text{N}$ 와 $\delta^{18}\text{O}$)을 도식한 그래프다. 산림지역(POBR)에서 $\delta^{15}\text{N}$ 와 $\delta^{18}\text{O}$ 값들 대체로 토양 기원의 범주에 속한다. 하지만 강우시기에 관측된 높은 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 대기침적의 중요성을 보여준다. 인구 저밀도 지역(BARN)과 농업지역(MCDN)에서 동위원소 조성은 토양 및 하수 기원에 해당하는 영역에 중첩해 있어 정확한 오염원 식별이 어렵다. 또한, 이들 지역에서 $\delta^{15}\text{N}$ 값과 $\delta^{18}\text{O}$ 값이 강한 양의 상관관계를 나타내며, 이는 탈질반응이 일어나고 있음을 지시한다. 한편, 인구 저밀도 지역(BARN)에서 채취된 질산염의 동위원소 조성은 조사지역에 살포된 화학비료 기원의 질산염과는 매우 상이했다. 따라서 이 지역에서 화학비료가 아닌 정화시스템에서 누출된 하수가 주된 질산염의 주된 오염원임을 알 수 있다.

Fig. 5(c)는 변두리와 도시에서 관찰된 질산염의 동위원소 조성을 나타낸다. 변두리(GFGL)에서 채취한 질산염이 가장 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 보이는데, 이것은 하수 기원 때문인 것으로 추정된다. 실제로 GFGL에서 채취한 시료는 이 지역의 하수와 매우 유사한 동위원소 조성을 가지고 있으며

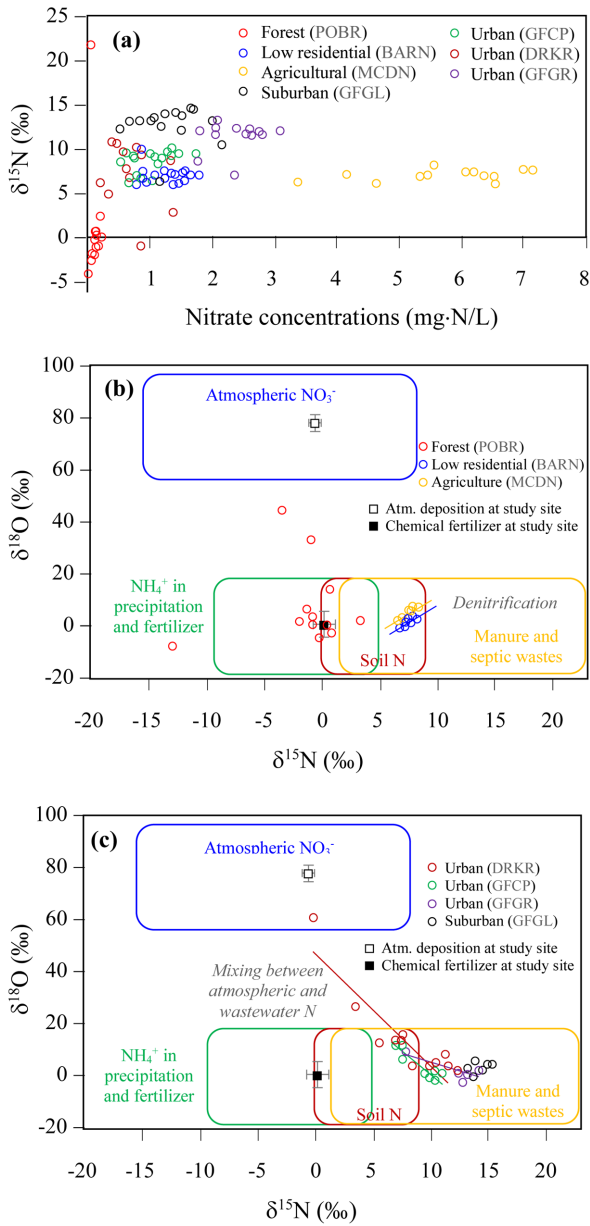


Fig. 5. Relationship between nitrate concentrations and its $\delta^{15}\text{N}$ values (a) and isotope compositions of nitrate for rural watersheds (b) and suburban and urban watersheds (c). These figures were modified from Kaushal et al. (2011).

하수관에서 누출된 하수가 이 지역 질산염의 주된 오염원일 것이다. 도시(DRKR, GFGR, GFCP)에서 관측된 질산염의 동위원소 조성은 하수와 대기침적의 영역에 걸쳐 분포하고 있다. 더욱이 이들 도시에서 $\delta^{15}\text{N}$ 값과 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 음의 상관관계를 갖는데, 이는 하수와 대기침적이 이들 도시의 질산염 오염에 기여했음을 지지한다. 본 사례로부터 질소뿐만 아니라 산소에 대한 동위원소 분석을 통해 탈질반응과 여러 기원에서 유래된 오염원의 혼합을 인

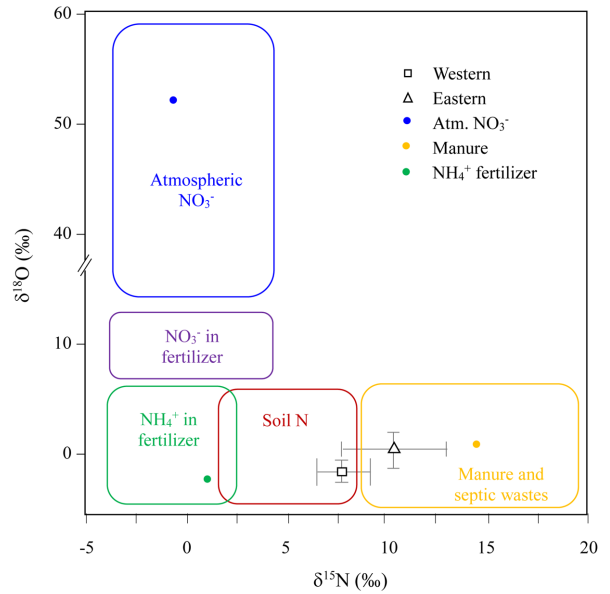


Fig. 6. Source identification using dual isotope analysis for nitrate contamination at Yupori, Chuncheon in Korea. This diagram was modified from Kaown et al. (2009).

지할 수 있다. 또한 토지이용 특성에 따라 확연히 다른 기원의 오염원들이 질산염 오염에 기여하고 있음을 알 수 있다.

3.4. 춘천 유포리 사례

본 연구사례는 Kaown et al.(2009)에서 발췌했다. 조사 지역은 농촌지역으로 농업생산성을 향상시키기 위해 화학비료와 소 배설물을 사용하고 있다. 조사지역의 동쪽지역에는 주로 소 배설물이 살포되었고, 서쪽지역에는 화학비료가 사용되었다. 동쪽지역의 지하수에서 낮은 농도의 질산염 및 황산염이 검출되었으나, 서쪽지역은 높은 농도의 질산염과 황산염이 검출되었다. Fig. 6은 조사지역 지하수의 질산염에 대한 동위원소 조성을 나타내고 있다. 동쪽지역의 지하수에서 질산염 농도가 3 mg · N/L 이하인 자료를 제외하면 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 +5.4%에서 +14.4% 범위에 있었고, 그 평균값은 +10.3%이었다. 이 값은 배설물 기원에 해당하는 것으로 동쪽지역에 주로 소 배설물이 사용했다는 사실과 일치한다. 서쪽지역의 지하수에서 질산염 농도는 10 mg · N/L 이상이었으며, 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값도 비교적 높았다(+6.0 ~ +10.0%). 이런 동위원소 조성은 서쪽지역의 질산염이 배설물(+10 ~ +14%)과 화학비료(+0.2 ~ +1.9%)에서 기원했음을 지지한다.

서쪽지역의 지하수에서 관찰된 높은 용존산소(6-8 mg/L)는 탈질반응이 일어날 수 없음을 나타낸다. 또한, 이 지

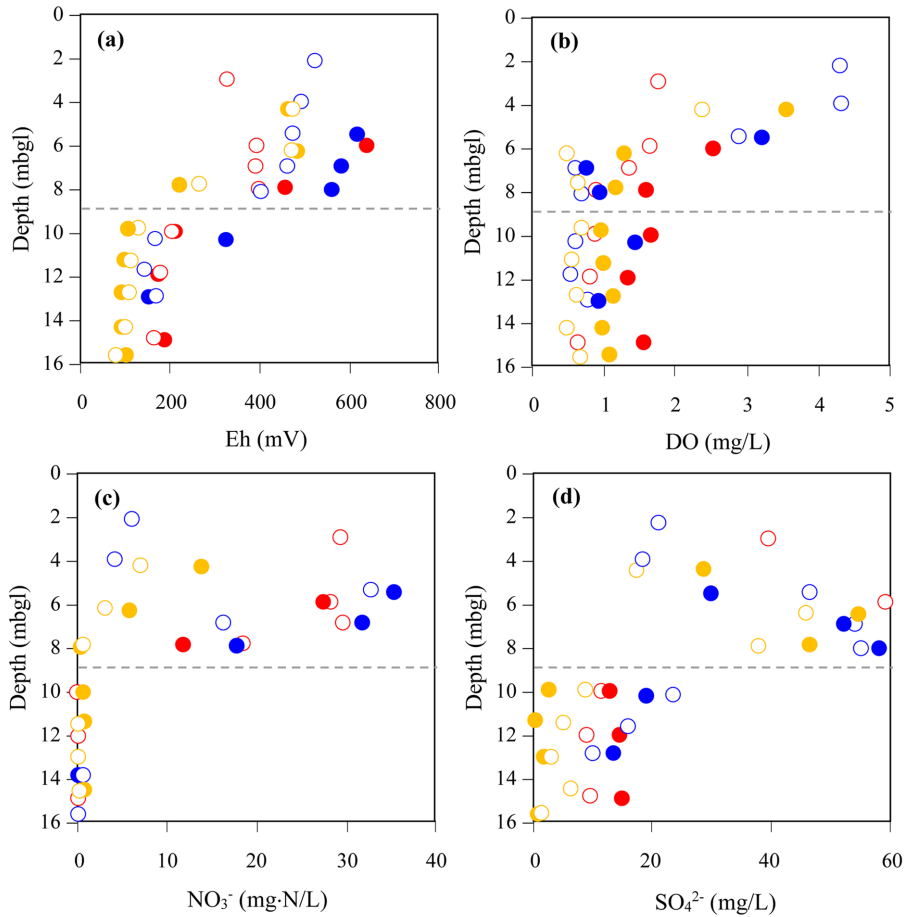


Fig. 7. Depth profiles of redox potential-Eh (a), dissolved oxygen-DO (b), nitrate concentration (c), and sulfate concentration (d). Dashed lines indicate the depth at which abrupt hydrochemical changes occurred. Symbols \circ , \bullet , \circ , \bullet , \circ , and \bullet correspond to the data from B1 in July, 2003, B1 in May, 2004, B2 in July, 2003, B2 in May, 2004, B3 in July, 2003, and B3 in May, 2004. These figures were modified from Choi et al. (2011).

역 지하수의 질산염에서 관찰되는 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 값(-2.4~+4.6‰)도 탈질반응이 일어나지 않았음을 지시한다. 따라서 잠재적 오염원인 화학비료, 배설물, 대기침적의 질산염 동위원소조성과 이 지역의 질산염 동위원소의 평균조성 ($\delta^{15}\text{N} = +7.8\%$, $\delta^{18}\text{O} = -1.39\%$)을 식 (4)-(6)에 대입하면, 서쪽지역 질산염 오염의 50%가 화학비료에서 기원했고, 대기침적은 3% 이하의 기여도를 보인 것으로 추정할 수 있다. 동일한 방법으로 동쪽지역의 오염원을 추정하면, 대기침적의 영향은 미비하나 화학비료는 26%를 기여를 나머지는 배설물에 기인한 것으로 추정된다. 본 사례를 통해 용존산소 농도 등의 지하학적 지표를 통해 탈질반응 등의 생분해가 일어났는지를 확인할 수 있다. 또한 생분해에 의한 동위원소 분별작용이 미비한 경우, 잠재적 오염원과 오염지역의 질산염에 대한 질소 및 산소 동위원소를 분석하면 복수 오염원의 상대적 기여도를 결정할 수 있다.

3.5. 금강 주변 지하수 사례

본 연구사례는 Choi et al.(2011)에서 발췌했다. 조사대상은 금강 주변 충적층에 위치해 있는 천부 대수층이다. 이 대수층의 상부는 투수성이 높은 사질 퇴적물로 이루어졌고, 하부는 투수도가 낮은 실트질로 구성되었다. 조사지역에 설치된 다심도 관정(B1, B2, B3)을 이용해 심도에 따라 질산염의 농도와 동위원소조성을 비롯해 여러 수질 화학적 자료를 측정했다. Fig. 7은 다심도 관정에서 측정된 산화환원전위(Eh), 용존산소량(DO), 질산염 및 황산염 농도를 나타낸다. 이들 수질자료는 지표면 하부 약 8-10미터를 경계로 급격한 변화를 보인다. 상부지역은 비교적 높은 Eh와 DO 값을 갖는 산화환경(oxic condition)에 해당하고, 하부지역은 낮은 Eh와 DO 값을 보이는 이산화환경(suboxic condition)에 해당한다. 이런 산화환원조건의 대상분포(redox zonation)는 퇴적물의 입도 차이와 지하수

함양지역(groundwater recharge area)의 차이에서 비롯되었다.

상부지역은 하부지역에 비해 상대적으로 높은 질산염 및 황산염 농도를 보였고, 이는 농업지역에서 과도한 화학비료 및 배설물의 사용과 관련되어 있는 것으로 추정된다. 실제 상부지역 질산염의 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 값과 상대적으로 낮은 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 동물 배설물이 이 지역의 주된 질산염 오염원임을 지시한다. 한편, 대수층 상부지역의 깊은 지점에서 질산염 농도가 급격히 감소되었는데 이곳의 DO는 2 mg/L 이하로 탈질반응이 일어날 수 있는 상황에 해당한다(Cey et al., 1999). 또한 아산화환경에 있는 하부지역의 질산염 농도는 측정 한계치 이하로 관측되었고, 이 지역의 높은 철 농도와 낮은 황산염 농도는 철 환원(iron reduction)과 황산염 환원(sulfate reduction)이 상당히 진행되었음을 나타낸다. 따라서 대수층 상부지역의 깊은 지점과 하부지역의 낮은 질산염 농도는 환원환경에서 일어나는 탈질반응과 밀접한 관련이 있다. 본 사례를 통해 동일한 대수층이라도 심도에 따른 생분해의 차이로 질산염의 농도와 동위원소조성이 달라질 수 있음을 알 수 있다. 특히 불균질한 대수층인 경우 다심도 관정을 이용한 수질 자료의 관측이 필요하다.

4. 결 론

질산염의 오염원들은 대개 뚜렷이 구별되는 동위원소조성을 지니고 있기 때문에 질산염의 $\delta^{15}\text{N}$ 값과 $\delta^{18}\text{O}$ 값을 사용해 수계에 존재하는 질산염에 대한 오염원 추적이 가능하다(Xue et al., 2009). 오염원 추적의 신뢰도를 높이기 위해서는 해당지역에 영향을 미칠 수 있는 잠재적 오염원들에 대한 동위원소분석이 선행되어야 한다(Kaown et al., 2009; Kaushal et al., 2011). 더불어 오염지역에 대한 토지의 이용형태 및 이용률, 화학비료 및 가축 배설물의 사용현황, 점오염원(정화조 및 쓰레기 매립지)의 존재, 하수도 시스템의 유무 등에 대한 다각적인 조사가 필요하다. 또한 지하수 유동속도 및 방향, 대수층의 기하 및 매질 특성, 강수량 등의 수리화학적 자료와 질산염 농도를 비롯해 산화환원전위(Eh), 용존산소량(DO), NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} 등의 산화환원의 지표는 오염원 추적뿐만 아니라 오염도의 변화를 평가하는 데 유용하다.

질산염 오염원 추적에 동위원소분석은 유용한 도구이지만, 생분해에 의한 동위원소 분별작용과 복수 오염원의 존재는 여전히 오염원 추적을 어렵게 만든다. 이런 경우 질산염의 동위원소조성이외에 $\delta^{11}\text{B}$, Cl^-/Br^- 농도비, 양이온

및 음이온의 농도와 같은 다른 환경 추적자들을 사용하면 오염원 식별의 신뢰도를 향상시킬 수 있다. 또한 질산염 동위원소조성의 시·공간적 가변성과 동위원소 분별작용에 따른 불확실성은 SIAR와 같은 확률적 접근법을 사용함으로써 복수 오염원의 기여도와 관련 오차를 결정할 수 있다. 이밖에 지구통계학적 시뮬레이션, 역산, 회귀분석 등의 수학적 기법을 적용하면 다수의 오염원이 존재하는 지역에서 오염원간 상대적 기여도의 시공간적 추이 변화를 파악할 수 있다. 이처럼 동위원소분석과 역사자료의 수집, 수학적 분석, 수리화학적 분석 등이 결부되면 오염원 추적이 용이할 뿐만 아니라 그 신뢰도를 향상시킬 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- Alimi, H., Ertel, T., and Schug, B., 2003, Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants: literature review, *Environ. Forensics*, **4**, 25-38.
- Aravena, R. and Robertson, W.D., 1998, Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: case study of nitrate from a large-flux septic system plume, *Ground Water*, **36**, 975-982.
- Atmadja, J. and Bagtzoglou, A.C., 2001, State of the art report on mathematical methods for groundwater pollution source identification, *Environ. Forensics*, **2**, 205-214.
- Benkovitz, C.M., Scholtz, M.T., Pacyna, J., Tarrason, L., Dignon, J., Voldner, E.C., Spiro, P.A., Logan, J.A., and Graedel, T.E., 1996, Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *Geophys. Res.*, **101**, 29239-29253.
- Benson, S., Lennard, C., Maynard, P., and Roux, C., 2006, Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry—a review, *Forensic Sci. Int.*, **157**, 1-22.
- Blessing, M., Schmidt, T.C., Dinkel, R., and Haderlein, S.B., 2009, Delineation of multiple chlorinated ethene sources in an industrialized areas—a forensic field study using compound-specific isotope analysis, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2701-2707.
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., and Smith, V.H., 1998, Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen, *Ecol. Appl.*, **8**, 559-568.
- Casciotti, K.L., Sigman, D.M., Galanter Hastings, M., Böhlke,

- J.K., and Hilkert, A., 2002, Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method, *Anal. Chem.*, **74**, 4905-4912.
- Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R., and Parkin, G., 1999, Role of riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario, *J. Contam. Hydrol.*, **37**, 45-67.
- Chang, C.C.Y., Langston, J., Riggs, M., Campbell, D.H., Silva, S.R., and Kendall, C., 1999, A method for nitrate collection for ^{15}N and ^{18}O analysis from waters with low nitrate concentrations, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **56**, 1856-1864.
- Choi, B.-Y., Yun, S.-T., Mayer, D., and Kim, K.-Y., 2011, Sources and biogeochemical behavior of nitrate and sulfate in an alluvial aquifer: hydrochemical and stable isotope approaches, *Appl. Geochem.*, **26**, 1249-1260.
- Choi, W.J., Han, G.H., Lee, S.M., Lee, G.T., Yoon, K.S., Choi, S.M., and Ro, H.M., 2007, Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined ground water in rural areas of Korea, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **120**, 259-268.
- Cravotta, C.A., 1997, Use of Stable Isotopes of Carbon, Nitrogen, and Sulfur to Identify Sources of Nitrogen in Surface Waters in the Lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania, US Geological Survey, Water Supply Paper 2497, US Geological Survey, Denver, 68 p.
- Einsiedl, F. and Mayer, B., 2006, Hydrodynamic and microbial processes controlling nitrate in a fissured-porous karst aquifer of the Franconian Alb, Southern Germany, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6697-6702.
- Hollocher, T.C., 1984, Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrobacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation, *Arch. Biochem. Biophys.*, **233**, 721-727.
- Iqbal, M.Z., Krothe, N.C., and Spalding, R.F., 1997, Nitrogen isotope indicators of seasonal source variability to ground water, *Environ. Geol.*, **32**, 210-218.
- Kaown, D., Koh, D.-C., Mayer, B., and Lee, K.K., 2009, Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea), *Agr. Ecosyst. Environ.*, **132**, 223-231.
- Karr, J.D., Showers, W.J., Wendell Gilliam, J., and Scott Andres, A., 2001, Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using delta nitrogen-15, *J. Environ. Qual.*, **30**, 1163-1175.
- Kaushal, S.S., Lewis, W.M., Jr., and McCutchan, J.H., Jr., 2006, Land use change and nitrogen enrichment of a Rocky Mountain watershed, *Ecol. Appl.*, **16**, 299-312.
- Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Band, L.E., Elliott, E.M., Shields, C.A., and Kendall, C., 2011, Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 8225-8232.
- Kellman, L.M. and Hillaire-Marcel, C., 2003, Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **95**, 87-102.
- Kellman, L.M., 2005, A study of tile drain nitrate-delta N-15 values as a tool for assessing nitrate sources in an agricultural region, *Nutr. Cycle Agroecosyst.*, **71**, 131-137.
- Kendall, C., 1998, Tracing sources and cycling of nitrate in catchments, In: C. Kendall and J.J. McDonnell (eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier, Amsterdam, p. 519-576.
- Kendall, C., Elliott, E.M., and Wankel, S.D., 2007, Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: R.H. Michener and K. Lajtha (eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2nd edition*, Blackwell Publishing, p. 375-449.
- Knowles, R., 1982, Denitrification, *Microbiol. Rev.*, **46**, 43-70.
- Koh, D.-C., Mayer, B., Lee, K.-S., and Ko, K.-S., 2010, Land-use controls on sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area revealed by multiple environmental tracers, *J. Contam. Hydrol.*, **118**, 62-78.
- Kumar, S., Nicholas, D.J.D., and Williams, E.H., 1983, Definitive ^{15}N NMR evidence that water serves as a source of 'O' during nitrate oxidation by *Nitrobacter agilis*, *FEBS Lett.*, **152**, 71-74.
- Lee, K.-S., Bong, Y.-S., Lee, D., Kim, Y., and Kim, K., 2008, Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ values, *Sci. Total Environ.*, **395**, 117-124.
- Macko, S.A. and Ostrom, N.E., 1994, Molecular and pollution studies using stable isotope, In: K. Lajtha and R. Michner (eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Scientific, Oxford, UK, p. 45-62.
- Mayer, B., Boyer, E.W., Goodale, C., Jaworski, N.A., Breemen, N.V., Howarth, R.W., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K., Nadelhoffer, K., Dam, D.V., Hetling, L.J., Nosal, M., and Paustian, K., 2002, Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: isotopic constraints, *Biogeochemistry*, **57/58**, 171-197.
- McIlvin, M.R. and Altabet, M.A., 2005, Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater, *Anal. Chem.*, **77**, 5589-5595.
- Min, J.H., Yun, S.T., Kim, K., Kim, H.S., Hahn, J., and Lee, K.S., 2002, Nitrate contamination of alluvial ground waters in

the Nakdong River basin, Korea, *Geosci. J.*, **6**, 35-46.

Moore, B.K., Ekwurzel, B., Bradley, K.E., Hudson, G.B., and Moran, J.E., 2006, Sources of groundwater nitrate revealed using residence time and isotope methods, *Appl. Geochem.*, **21**, 1016-1029.

Moore, J.W. and Semmens, B.X., 2008, Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models, *Ecol. Lett.*, **11**, 470-480.

Parnell, A. and Jackson, A., 2008, SIAR: Stable isotope analysis in R, <http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>.

Phillips, D.L. and Koch, P.L., 2002, Incorporating concentration dependence in stable isotope mixing models, *Oecologia*, **130**, 114-125.

Showers, W.J., Genna, B., Mcdade, T., Bolich, R., and Fountain, J.C., 2008, Nitrate contamination in groundwater on an urbanized dairy farm, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4683-4688.

Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., and Böhlke, J.K., 2001, A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater, *Anal. Chem.*, **73**, 4145-4153.

Silva, S.R., Kendall, C., Wilkison, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C.Y., and Avanzino, R.J., 2000, A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxy-

gen isotope ratios, *J. Hydrol.*, **228**, 22-36.

Smallwood, B.J., Philp, R.P., and Allen, J.D., 2002, Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry, *Org. Geochem.*, **33**, 149-159.

Smil, V., 1999, Nitrogen in crop production: an account of global flows, *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, 465-472.

Spruill, T.B., Showers, W.J., and Howe, S.S., 2002, Application of classification-tree method to identify nitrate sources in ground water, *J. Environ. Qual.*, **30**, 1538-1549.

Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., and Kasher, R., 1994, Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1968-1974.

Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Schlesinger, W.H., and Tilman, D.G., 1997, Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences, *Ecol. Appl.*, **7**, 737-750.

Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., van Cleemput, O., Berglund, M., and Boeckx, P., 2009, Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and groundwater, *Water Res.*, **43**, 1159-1170.