

## 안정동위원소를 이용한 하천에서의 질소오염원 기여율 정량화: Bayesian 혼합모델의 적용

남태희<sup>a</sup> · 류희성<sup>b,\*</sup> · 강태우<sup>c</sup> · 한영운<sup>d</sup> · 김지현<sup>e</sup> · 이경희<sup>f</sup> · 황순홍<sup>g</sup> · 김경현<sup>h</sup>

국립환경과학원 영산강물환경연구소

## Quantifying nitrogen source contribution ratios using stable isotope method: Application of Bayesian mixing model

Tae-Hui Nam<sup>a</sup> · Hui-Seoung Ryu<sup>b,\*</sup> · Tae-Woo Kang<sup>c</sup> · Yeong-un Han<sup>d</sup> ·  
Jihyun Kim<sup>e</sup> · Kyounghee Lee<sup>f</sup> · Soonhong Hwang<sup>g</sup> · Kyunghyun Kim<sup>h</sup>

Yeongsan River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research  
(Received 4 October 2019, Revised 5 November 2019, Accepted 12 November 2019)

### Abstract

The ‘Stable Isotope Analysis in R’ (SIAR), one of the Bayesian mixing models for stable isotopes, has been proven to be useful for source apportionment of nitrates in rivers. In this study, the contribution ratios of nitrate sources were quantified by using the SIAR based on nitrogen and oxygen stable isotope measurements in the Yeongsan River. From the measurements, it was found that the values of  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  and  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  ranged from -8.2 ‰ to +13.4 ‰ and from +2.2 ‰ to +9.8 ‰, respectively. We further analyzed the contribution ratios of the five nitrate sources by using the SIAR. From the modeling results, the main nitrate source was found to be soil N (29.3 ‰), followed by sewage (26.7 ‰), manure (19.6 ‰), chemical fertilizer (17.9 ‰) and precipitation (6.3 ‰). From the results, it was found that the anthropogenic sources, i.e., sewage, manure and chemical fertilizer contribute 64.2% of the total nitrate inflow from the watershed. Due to the significant correlation of  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  and  $\ln\text{NO}_3^-$  in this study, the fractionation factors reflecting the biogeochemical processes of stable isotope ratios could be directly obtained. This may make the contribution ratios obtained in this study more precise. The fractionation factors were identified as  $+3.64 \pm 0.91$  ‰ for  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  ( $p < 0.01$ ) and  $-5.67 \pm 1.73$  ‰ for  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  ( $p < 0.01$ ), respectively, and were applied in using the SIAR. The study showed that the stable isotope method using the SIAR could be applied to quantitatively calculate the contribution ratios of nitrate sources in the Yeongsan River.

**Key words** : Bayesian isotope mixing model, End-member, Isotopic fractionation, SIAR, Yeongsan River

<sup>a</sup> 연구원(Researcher), cu5049@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-1849-1544

<sup>b,\*</sup> Corresponding author, 연구사(Researcher), huistar715@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-8850-3838

<sup>c</sup> 연구사(Researcher), kangtw@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-5021-2330

<sup>d</sup> 연구원(Researcher), ecocom@korea.kr, https://orcid.org/0000-0003-4184-5125

<sup>e</sup> 연구원(Researcher), jihyun107@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-8667-5249

<sup>f</sup> 연구원(Researcher), heeyanala@korea.kr, https://orcid.org/0000-0003-1664-1737

<sup>g</sup> 연구관(Researcher), korea2gr@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-7115-6841

<sup>h</sup> 소장(Director), matthias@korea.kr, https://orcid.org/0000-0002-2255-0965

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. Introduction

담수생태계의 질소 유입은 인간 활동으로 인하여 증가되어 왔으며, 지표수의 부영양화를 초래하였다(Lee et al., 2008). 수질 개선을 위해 추가적인 질소 유입의 감소가 필요하며, 이를 위해서는 정확한 질소의 기원을 확인하기 위한 노력이 선행되어야 한다(Yi et al., 2017). 질소 유입 기원은 점오염원과 비점오염원으로 구분될 수 있다. 점오염원은 생활하수, 축산분뇨, 산업폐수로부터 유입되고, 비점오염원은 농경지에서의 비료 사용이나, 토양의 침식, 혹은 대기 강하 물질에서 유래한다. 이처럼 다양한 경로를 통해 유입되는 오염 물질을 효율적으로 관리하기 위한 방법으로 물질 수지에 기반한 통계 모형 및 유역 모델이 활용되고 있지만, 복잡적으로 토지가 이용되는 도심 및 산업지대 내에서는 질소 이동 과정을 추적하기에는 한계가 있다(Jeong et al., 2017).

최근 추적자물질을 활용하여, 오염원 추적을 설명하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Murphy and Morrison, 2014). 추적자물질은 조사지역의 오염 특징을 반영하고, 환경 중에서 물질 특성이 소실되지 않아야 하며, 이동·변환에 따른 물질 정보를 정확히 반영해야 한다. 특히 안정동위원소를 추적자물질로 활용하여 질소의 기원을 해석하는 연구가 주목받고 있으며, 이 방법은 지표수 및 지하수 내 질소 기원 및 잠재적 이동 추적 등 다양한 문제에 적용되고 있다 (Li et al., 2019; Vitória et al., 2004; Yi et al., 2017; Zhang et al., 2018). 모든 질소태중 질산염은 수중에서 가장 지배적인 형태이며, 질산염의 질소와 산소 동위원소 구성은 오염원을 추적하기 위한 강력한 추적자물질이다(Li et al., 2019). 최근 이러한 질소와 산소 동위원소를 동시에 활용하여 질산염의 기원을 추적하는 이중동위원소(Dual isotope) 방법이 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법의 적용에는 다음과 같은 문제가 있다. 첫째, 종류가 다른 오염원에 대해서 동위원소비의 중첩 범위가 발생하는 경우, 오염원의 정확한 구분이 어렵고 기여율의 정량화가 곤란하다(Parnell et al., 2013; Zhang et al., 2018). 또한 질산염은 생지화학적 과정으로 안정동위원소 구성이 변화할 수 있으며, 이를 분별작용(fractionation)으로 정의한다. 분별 작용은 탈질화(denitrification), 질산화(nitrification), 암모니아 휘발(ammonia volatilization), 무기화(mineralization), 동화(assimilation) 과정이 해당되며, 이러한 특징은 정확한 질산염 오염 기원의 추적을 교란할 수 있다(Yi et al., 2017).

한편, 안정동위원소를 이용하여 다양한 질산염 기원들의 기여율을 정량하기 위해 혼합모델(Mixing model)이 사용되어왔다(Parnell et al., 2013). 초기에 적용된 선형 회귀분석 기법의 IsoSource 혼합모델(IsoSource Mixing Model, ISMM)은 물질 수지식에 안정동위원소비의 평균값을 이용하여 오염원 기여율을 산출하였다. 그러나 이 모델은 앞서 언급한 분별작용을 반영하지 못하며, 최대 3개 오염원까지 추적이 가능한 한계가 있다(Chang et al., 2016; Li et al., 2019; Phillips, 2001; Wang et al., 2019; Xue et al., 2012). 반면, R기반의 SIAR(Stable Isotope Analysis in R) 패키지는 Markov Chain Monte Carlo

(MCMC) 알고리즘을 사용하는 Bayesian 혼합모델이다. 분별 작용에서 기인한 불확실성을 수치로 보정하며, 다수의 오염원에 대한 추적이 가능하다. 또한, 산출된 오염원 기여율에 대한 통계적 신뢰구간을 제공하여 추정 결과에 대한 신뢰성을 향상시킬 수 있다(Parnell et al., 2013; Phillips, 2001; Wang et al., 2019). 이러한 특징으로 SIAR 패키지는 미시시피강(Panno et al., 2006), 세느강(Sebilo et al., 2006), 양쯔강(Li et al., 2010), 황강(Liu et al., 2013; Yue et al., 2017), 지장강(Li et al., 2019)과 같은 전 세계의 대형 하천에서 성공적으로 적용되어 왔다. 그러나 현재까지 국내 하천을 대상으로 SIAR을 적용한 연구는 전무하다. 따라서 본 연구에서는 질소 오염 기원의 기여율을 추정하기 위한 기법으로 SIAR을 영산강 수계에 시범적으로 적용하고 적용성을 검토하였다. 또한 SIAR의 구체적인 적용 방법 제시하여 향후 연구에 활용될 수 있게 하였다.

## 2. Material and Methods

### 2.1 하천수(mixture) 및 오염원(대포깎; end-member) 조사

본 연구의 대상 유역인 영산강은 길이 115.5 km, 유역면적 3,371 km<sup>2</sup>의 국내 4대 대형 강 중 하나이며, 광주천 및 황룡강, 지석천, 고막원천, 함평천 등의 지류가 유입되면서 남서 방향으로 유하한다. 2012년 수행된 4대강 사업으로 승촌보 및 죽산보가 축조되어 있다. 영산강은 다른 대형 하천과 달리, 비교적 상류에 인구밀집지역(광주광역시, 전남 나주시)이 위치하고 있으며, 이로 인해 광주1, 2 하수처리장 및 나주공공하수처리장의 일평균 74만톤의 방류량이 영산강으로 직유입되고 있다(Kim et al., 2019). 또한, 농업 및 축산의 비율이 높아 다른 수계에 비하여 질소 오염도가 높은 실정이다(Son et al., 2018).

하천수 현장 조사는 총 22개 지점을 선정하여, 본류 구간 11개소(M1~11), 유입 지점에 11개소(T1~11)를 대상으로 실시하였다(Fig. 1). 시료 채수는 2019년 2월에 실시하였다. 한편, 오염원 현장 조사는 Kendall et al. (2007)을 기준으로 5종의 질소 오염원을 선정하였으며, 자세한 조사 내용은 다음 장(2.3)에 기술하였다. 이들 오염원에 대한 시료 채수는 2019년 2월부터 2019년 6월까지 실시하였다. 수온, pH, DO, 전기전도도는 현장측정장비(EXO1 multiparameter sonde, YSI, USA)을 사용하여 현장에서 측정하였고, 현장에서 채수된 시료는 4℃ 냉장보관 후에 연구실로 이송하여 일반수질 항목(TN, DTN, NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, Cl<sup>-</sup>) 및 안정동위원소비 분석( $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ ,  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ )을 실시하였다. 일반수질 항목은 수질 오염공정시험방법에 따라 분석을 실시하였으며, 안정동위원소비 분석은 다음 장에 기술된 내용을 따랐다.

### 2.2 안정동위원소비 분석

$\delta^{15}\text{N-NO}_3$  및  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ 의 안정동위원소비 분석을 위한 전처리는 이온교환수지방법을 적용하였고, 시료량은 6.3 mg

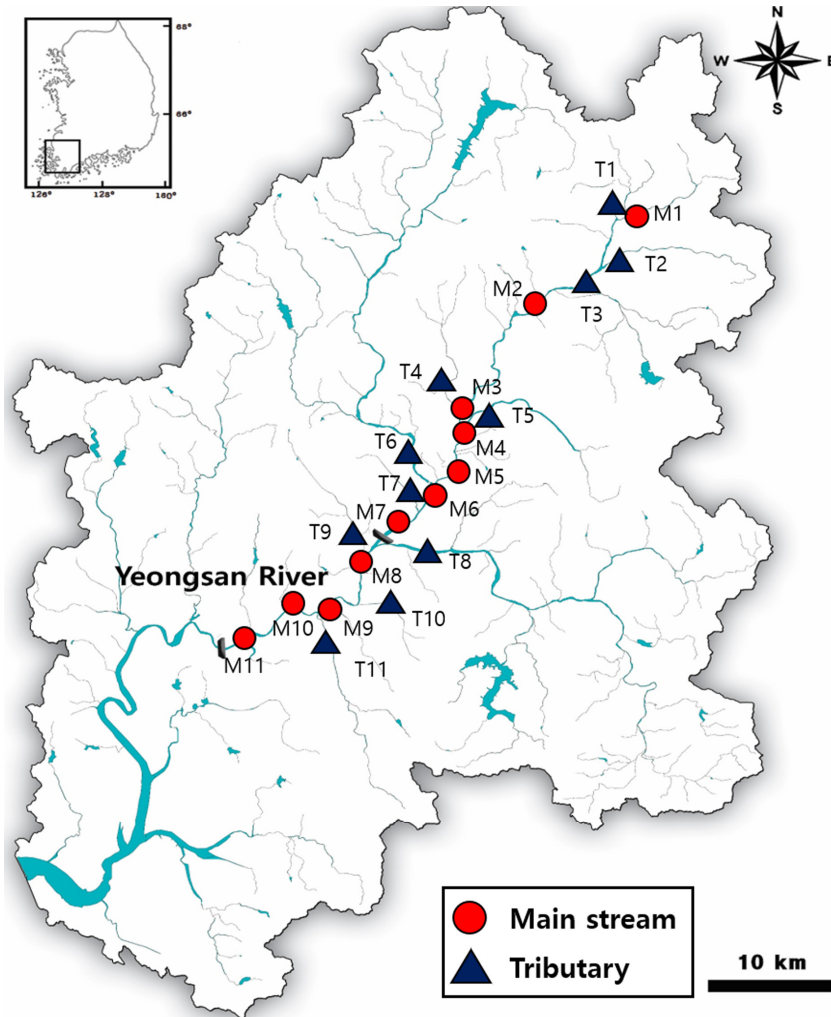


Fig. 1. Location of sampling site in the Yeongsan River. The circles and triangles indicate main stream and tributary of the Yeongsan River, respectively.

이상의  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 충분히 포함되도록 준비하였다(Song et al., 2010). 준비된 시료는 음이온 교환수지가 충전된 컬럼(Poly-prep column, AG1-X8, Chloride form, 200-400 mesh, Bio-rad)에 8 mL/min 유량으로 흘려보내 음이온을 흡착시킨 후 3 M HCl을 이용하여 용리시켰다. 용리된 용액은 Silver Oxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ , Wako)를 가하여 pH가 약 5.5 - 6.0가 되도록 중성화시킨 후 Whatman NO. 2 여과지( $\phi$  150 mm, pore size 8  $\mu\text{m}$ , Whatman)와 0.2  $\mu\text{m}$  Nylon Syringe Filter( $\phi$  25 mm, pore size 0.2  $\mu\text{m}$ , Chmlab)로 AgCl과 Silver Oxide( $\text{Ag}_2\text{O}$ )의 침전물을 제거하였다. 최종 여과액 중 질반은 동결건조기(Freeze Dryer, ilShinBioBase, Korea)를 이용하여 동결 건조시켜  $\text{AgNO}_3$  형태의 분말을 얻어  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$  분석용 시료로 사용하였다.

남은 여과액은 방해 이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )들을 제거하기 위해 1 M  $\text{BaCl}_2$  2 mL를 가하여  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaPO}_4$ 의 침전물을 형성시킨 후 Whatman NO. 2 여과지로 제거하여 최종 여과액을 얻었다. 최종 여과액은 양이온교환수지(Poly-prep column, AG50W-X8, Hydrogen form, 100-200 mesh, Bio-rad)에 8 mL/min의 유량으로 흘려 과량의  $\text{Ba}^{2+}$  및  $\text{Ag}^+$ 이온들을 제거

하였고, 그리고 여과액에 Silver Oxide( $\text{Ag}_2\text{O}$ )를 가하여 pH 6으로 중성화시켜 Whatman NO. 2 여과지 및 0.2  $\mu\text{m}$  Nylon Syringe Filter로 AgCl과 Silver Oxide( $\text{Ag}_2\text{O}$ )의 침전물을 추가로 제거하였다. 최종 여과액은  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$  분석용 시료와 마찬가지로 동결 건조시켜  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$  분석용 시료로 사용하였다.

$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$  분석은 Tin Foil(D1118, 50 x 50mm, Elemental Microanalysis)에 봉인하여 원소분석기(Elemental Analyzer, Vario Isotope Cube, Germany)가 결합된 안정동위원소 질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometry, Isoprime Vision, Elemental-GV Instrument, Germany)를 이용하여 측정하였다. 그리고  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$  분석은 Silver foil(40x40 mm, Elemental Microanalysis)에 봉인하여 국립환경과학원 환경측정분석센터에 의뢰하여 측정을 수행하였다.  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$  분석은 원소분석기(Elemental Analyzer, Vario PYRO Cube, Germany)가 결합된 안정동위원소 질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometry, Isoprime 100, Elemental-GV Instrument, Germany)를 이용하였다.

$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$  및  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 의 안정동위원소비는 국제표준을

참조하여 식(1)과 같이 del값( $\delta$ ) 또는 천분율(‰) 표기법으로 나타내었다.

$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

여기서,  $R_{\text{sample}}$ 는 시료 내  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  또는  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 의 비율,  $R_{\text{standard}}$ 는 표준물질 내  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  혹은  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 의 비율을 각각 의미한다.  $^{15}\text{N}$ 와  $^{18}\text{O}$ 의 안정동위원소 값은 대기 중의  $\text{N}_2$ (Li et al., 2010) 및 Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)와 연관하여 천분율 단위로 나타내었다.  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 와  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 의 분석정밀도는 각각  $\pm 0.6\text{‰}$ 와  $\pm 0.3\text{‰}$ 이었다.

### 2.3 Bayesian 동위원소 혼합모델(isotope mixing model)

SIAR은 여러 개의  $\text{NO}_3$ -오염원에 대하여 기여율을 추정하는데 성공적으로 사용되어 왔다(Li et al., 2019; Parnell et al., 2013; Phillips, 2001). 혼합모델은 식(2)와 같이 표현된다(Parnell et al., 2010).

$$\begin{aligned} X_{ij} &= \sum_{k=1}^K p_k (S_{jk} + C_j) + \epsilon_{ij} \\ S_{jk} &\sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \\ C_j &\sim N(\lambda_j, \tau_j^2) \\ \epsilon_{jk} &\sim N(0, \sigma_j^2) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서,  $X_{ij}$ 는 혼합물  $i$ 의  $j$ 동위원소값이며,  $i = 1, 2, 3, \dots, I$  (본 연구에서  $I=22$ ),  $j = 1, 2, 3, \dots, J$  (본 연구에서  $J=2$ ) 이다.  $S_{jk}$ 는  $j$ 동위원소에 대한  $k$ 오염원값( $k = 1, 2, 3, \dots, K$ ) (본 연구에서  $K=5$ )이고, 이는 평균  $\mu_{jk}$ 와 분산  $\omega_{jk}^2$ 의 정규분포를 따른다.  $p_k$ 는  $k$ 오염원의 기여율이며, 이는 SIAR을 통해 추정된다.  $C_j$ 는  $k$ 오염원에 대한  $j$ 동위원소 분별작용으로 대표되며, 이는 일반적으로 평균  $\lambda_j$ 와 표준편차  $\tau_j^2$  정규분포를 따른다.  $\epsilon_{ij}$ 는 오차이며, 이는 평균 0과 표준편차  $\sigma_j^2$  정규분포를 따른다. Bayesian 모델링에서는 사전분포의 결정이 사후분포에 영향을 줄 수 있으므로 적절한 사전분포의 정의가 중요하다.  $p_k$ 를 위한 사전분포 모형은 다변량 베타분포(Beta distribution)인 디리클레 확률과정(Dirichlet process)을 가정하였고 매개변수  $\alpha$ 는 1을 사용하여 비정보적(noninformative) 사전분포를 적용하였다. 보다 자세한 정보는 Parnell et al. (2010)에서 찾아볼 수 있다.

이와 같이 SIAR에 입력되는 변수는 다음과 같이 크게 3가지로 구성된다; 첫째, 조사 지점 및 조사 수계의 수질 시료(mixture)에 대한 안정동위원소비의 평균과 표준편차, 둘째, 다양한 오염 기원(sources)의 대푯값(end-member)에 대한 안정동위원소비의 평균과 표준편차, 셋째, 조사대상 구간에서 발생하는 분별작용(Fractionation)에 대한 평균값과 표준편차로 구성된다.

보통 선행연구에서는 질산염의 잠재적 오염원을 토양 유기질소, 화학비료, 분뇨 및 하수, 대기 중 강우로 구분한다(Kendall et al., 2007). 그러나 본 연구에서는 분뇨 및 하수의

유입 기원을 구분하여, 영산강으로 유입되는 오염 기원을 축산계(MA, Manure), 농업계(CF, Chemical Fertilizer), 토양계(SN, Soil N), 생활계(SE, Sewage), 강우계(NP,  $\text{NO}_3^-$  in Precipitation)의 5종으로 구분하였다(Li et al., 2019). 축산계와 농업계는 각각 우분퇴비와 돈액비, 합성화학비료를 균질화한 다음, 3차 증류수에 24시간 동안 교반시킨 희석액의 안정동위원소 값을 사용하였다(Vitòria et al., 2004). 토양계는 인위적 영향이 적고, 토양 유출이 예상되는 산간의 계곡수를 취수하였으며, 생활계는 나주, 담양, 광주 하수처리장 방류수를 선택하여, 각각의 안정동위원소 값을 구하였다. 마지막으로 강우계는 빗물채수기를 이용하여 채취된 강수를 직접 분석에 사용하였다.

분별작용의 값은 보통 문헌 값을 사용할 수 있지만(Chen et al., 2009), 국내 수계에서는 선행된 연구가 없으므로, 본 연구에서 획득된 시료의 질산염 농도( $\text{NO}_3^-$ )와 질소( $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ ) 및 산소 동위원소비( $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ ) 값을 활용하였다. 자연로그를 취한 질산염 농도와 동위원소 값과의 관계를 회귀분석 하여 나오는 기울기의 평균과 표준편차 값을 이용하였으며, 통계적으로 유의미하게 산출된 결과만을 분별요소 값으로 사용하였다(Chen et al., 2009; Li et al., 2019).

## 3. Results and Discussion

### 3.1 안정동위원소비 분석

영산강 수질 시료에서 획득된 질산성 질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )의 농도는 평균  $2.959 \text{ mg L}^{-1}$ 로  $0.976 \sim 7.750 \text{ mg L}^{-1}$ 의 범위를 보였다. 분류 구간보다는 유입 지류에서 상대적으로 높게 나타났으며, 특히 광주1하수처리장과 광주2하수처리장 방류수가 유입되는 M4와 M7 지점에서 뚜렷한 증가 양상이 나타났다. 한편, 안정동위원소비는 분류(M)와 지류(T)에서  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 가 각각  $+8.81 \sim +10.75 \text{ ‰}$ 와  $+8.20 \sim +13.41 \text{ ‰}$ 의 범위를 보였으며,  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 는  $+4.54 \sim +8.96 \text{ ‰}$ ,  $+2.24 \sim +9.84 \text{ ‰}$ 의 범위를 나타내었다.  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 와  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$  값의 분포 그래프는 안정동위원소비 값이 토양 N과 분뇨 및 하수의 범위에 가깝게 분포하여 영산강에서 질산염이 주로 이들 오염원로부터 기인할 가능성이 크다는 것을 보여준다(Fig. 2).

$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 는 강우로부터의 유입된 질산염과 질산화 과정을 거친 질산염을 구분하는데 널리 사용되어 왔다.  $\text{AgNO}_3$  방법을 사용할 때 강우에서 기인한 질산염은 일반적으로  $+30\%$  이상의 범위를 가지고 있지만, 질산화 과정을 거친 질산염은  $-10 \sim +10 \text{ ‰}$ 의 범위를 보인다(Kendall et al., 2007). 본 연구에서 분석된  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 는  $+2.236 \sim +9.841 \text{ ‰}$  범위를 가지며, 따라서 영산강의 질산염은 강우로부터 직접 유입되었다기 보다는 질산화를 거쳤음을 의미하였다(Fig. 3).

SIAR에 사용되는 다양한 오염 기원의 대푯값에 대한 안정동위원소비는 각 오염원간 뚜렷한 구분이 필요하며, 대푯값의 부적절한 산정은 결과의 불확실성을 증가시킬 수 있다(Liu et al., 2018). 또한, 대푯값은 유입되는 오염원의 특성에 따라 지역적 특이성을 보일 수 있으므로 가능한 해당 지역의 많은 오염원

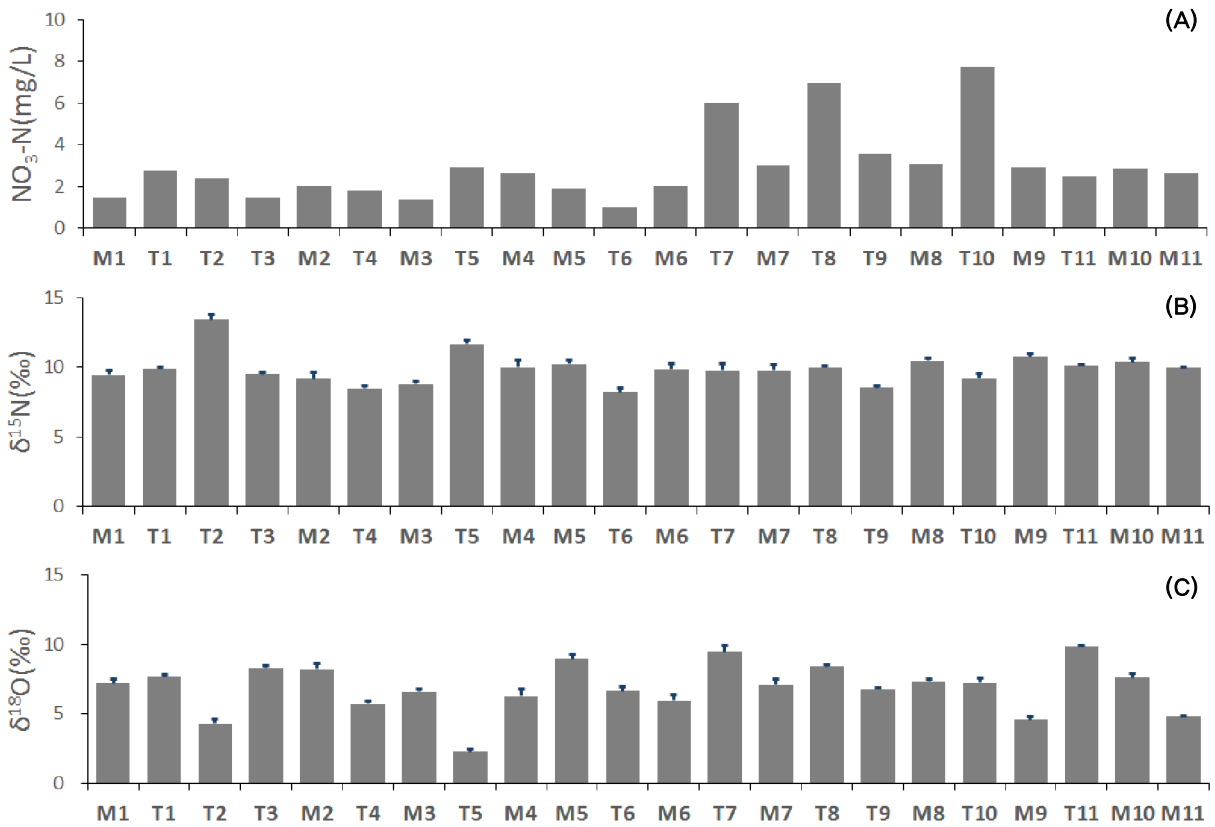


Fig. 2. Spatial variations of (A) NO<sub>3</sub>-N concentration and (B, C) nitrate isotopic signatures (mean ± S.D.) in the Yeongsan River.

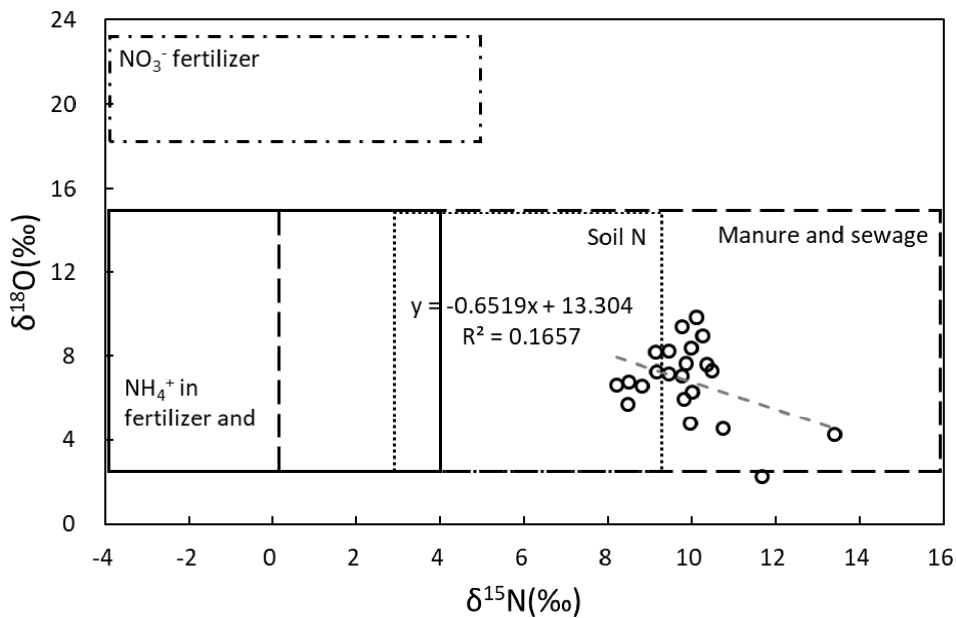


Fig. 3. Nitrate isotopic signatures in the Yeongsan River together with typical nitrate end-member (Kendall et al., 2007).

샘플로부터 대꽃값을 산정할 필요가 있다(Yi et al., 2017). 본 연구를 통해 영산강에 확인된 대꽃값은, MA가 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub>는 +15.0±4.1 ‰이며, δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub>는 +14.3±2.4 ‰이었다. 동일하게, CF는 -2.6±0.7 ‰, +11.2±6.1 ‰, SN는 +4.1±0.3 ‰, +9.6±0.1

‰, SE는 +11.2±2.4 ‰, +5.8±1.6 ‰, NP는 -7.2±0.8 ‰, +51.1±3.8 ‰로 각각 분석되었다. 본 연구를 통하여 5가지 오염 기원에 대한 대꽃값을 확보하였다.

화학비료로부터 산출된 CF의 안정동위원소값은 선행연구

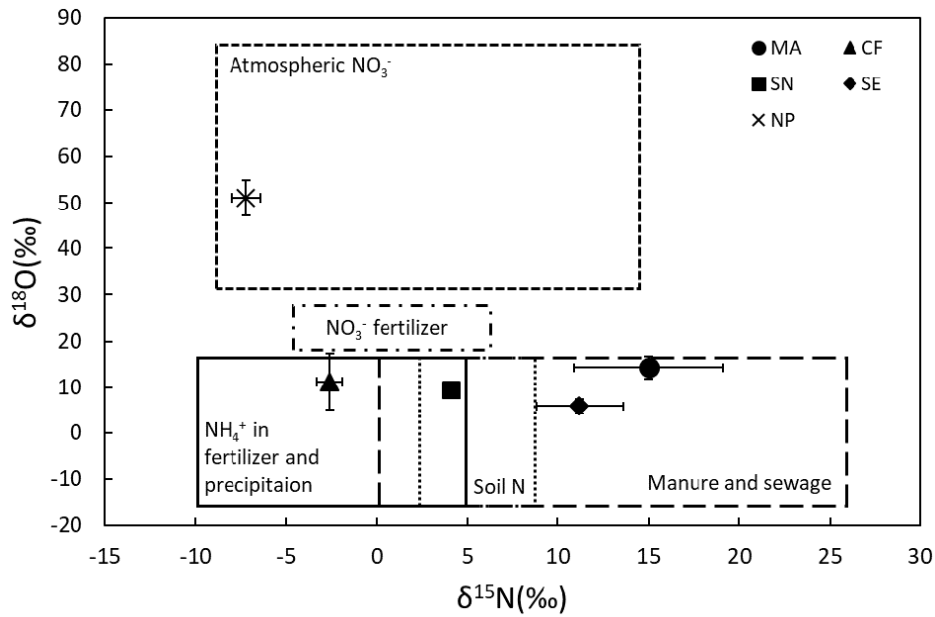


Fig. 4. Range of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values from end-member samples with typical nitrate end-member(Kendall et al., 2007). MA: manure, CF: chemical fertilizer, SN: soil N, SE: sewage, NP: precipitation.

에서 보고된 ‘화학비료’의 범위와 일치하였으며, 강우에서의 NP 값은 다른 지역에서 보고된 강수의 안정동위원소 값과 일치하였다(Kendall et al., 2007). 또한, 하수 기원의 SE, 분뇨 기원의 MA, 산림 유출 기원의 SN에 대한 각각의 대푯값도 선행연구들에서 보고한 각각의 질소 및 산소동위원소의 값과 유사한 범위로 확인되었으며(Zhang et al., 2018) (Fig. 4.), 각각의 대푯값은 중첩되지 않는 것으로 나타났다.

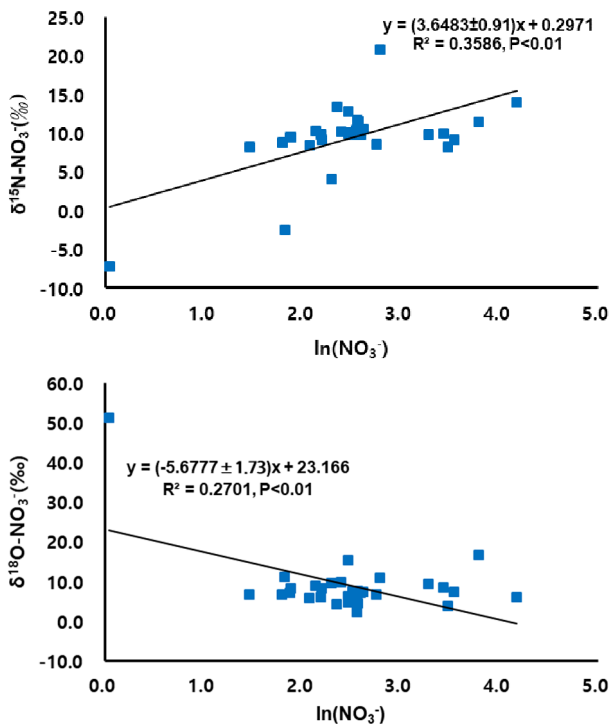


Fig. 5. Relationship between  $\ln(\text{NO}_3^-)$  ratios and nitrate isotopic signatures in the Yeongsan River.

생지화학적 과정에서 동위원소의 분별작용은 질산염의 전이 과정 동안 오염원의 최초 동위원소 특성을 변경시킬 수 있다. 이러한 분별작용에는 무기화(mineralization), 암모니아 휘발(ammonia volatilization), 동화(assimilation), 질산화(nitrification), 탈질화(denitrification), 아나모스(anammox) 등이 포함된다(Li et al., 2019). 예를 들어 탈질화 과정에서는 미생물작용에 의하여  $\text{NO}_3^-$  중  $\delta^{15}\text{N}$  및  $\delta^{18}\text{O}$ 가 선택적으로 소비되어  $\delta^{15}\text{N}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$ 의 비율이 증가한다(Kendall et al., 2007; Li et al., 2010; Li et al., 2019). SIAR은 오염원 기여율 산정에서 이러한 분별작용에 의한 질산염 안정동위원소 변화의 영향을 질산염 농도( $\text{NO}_3^-$ )와 질산염의 질소 및 산소 동위원소비를 통해 반영할 수 있으며, 이를 수치로 보정하여 불확실성을 줄여준다(Chen et al., 2009; Li et al., 2019). 본 연구에서 분별요소 값은  $\delta^{15}\text{N}$ 가  $+3.6 \pm 0.9\text{‰}$  ( $p < 0.01$ ),  $\delta^{18}\text{O}$ 가  $-5.7 \pm 1.7\text{‰}$  ( $p < 0.01$ )로 각각 확인되었으며, 두 결과 모두 통계적으로 유의하였다(Fig. 5). 국내 하천에서 오염원 추적에 위한 SIAR 모델에서 분별요소는 처음으로 적용되었으며, 최근 보고된 국외 연구에서도 중국 베이징강에서 수행된 Chen et al.(2009)의 연구가 유일하다.

### 3.2 Bayesian 동위원소 혼합모델(isotope mixing model)의 적용

Bayesian 동위원소 혼합모델인 SIAR 패키지는 MA, CF, SE, SN, NP에 대한 질산염의 비례 기여도에 대한 확률분포를 산정하기 위하여 사용되었다. SIAR 패키지에 입력될 자료는 Table 1와 같이 산정되었으며 표에 제시된 데이터 구성대로 엑셀의 시트별로 저장하였다. Table 1(A)에는 시료의 안정동위원소비값 일부만 제시하였다.

Table 2에는 R에서 SIAR 패키지 설치 및 자료 불러오기,

**Table 1.** Example of registered data for mixing model in SIAR.

(A) Nitrate isotopic signatures of mixture (saved at “Sheet1” in Excel file and read in R).

Code	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$	$\delta^{18}\text{O-NO}_3$
1	9.876	7.658
2	10.121	9.841

(B) Nitrate isotopic signatures and its standard deviation of end-member (saved at “Sheet2” in Excel file and read in R). MA: manure, CF: chemical fertilizer, SN: soil N, SE: sewage, NP: precipitation

Name	$\delta^{15}\text{N}$	Standard Deviation	$\delta^{18}\text{O}_3$	Standard Deviation
MA	3.648	0.906	-5.678	1.733
CF	3.648	0.906	-5.678	1.733
SN	3.648	0.906	-5.678	1.733
SE	3.648	0.906	-5.678	1.733
NP	3.648	0.906	-5.678	1.733

(C) Nitrate isotopic signatures of fractionation factor (saved at Excel file on “Sheet3” and read in R). MA: manure, CF: chemical fertilizer, SN: soil N, SE: sewage, NP: precipitation

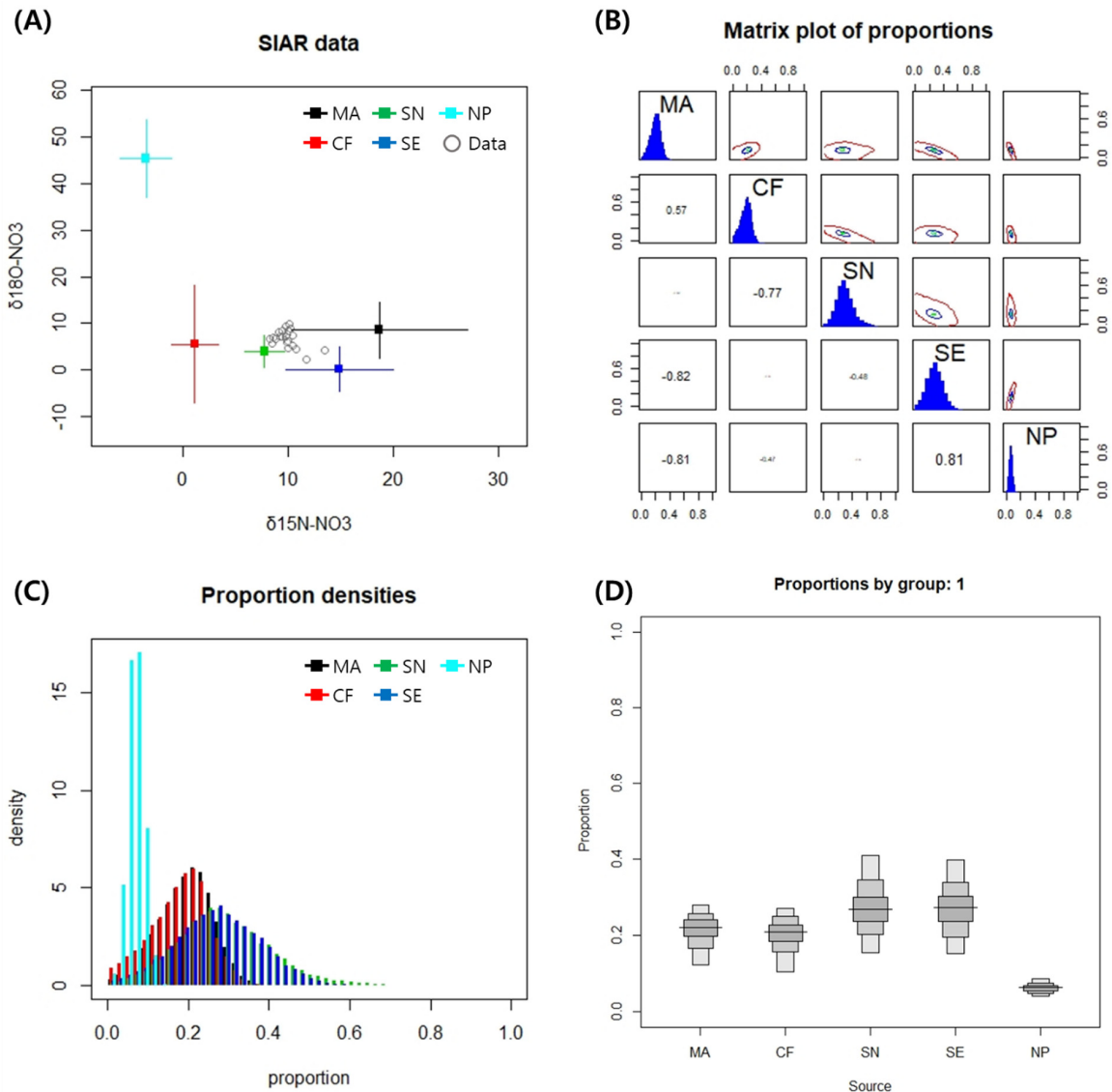
Name	Mean $\delta^{15}\text{N-NO}_3$	Standard Deviation	Mean $\delta^{18}\text{O-NO}_3$	Standard Deviation
MA	15.0	4.1	14.3	2.4
CF	-2.6	0.7	11.2	6.1
SN	4.1	0.3	9.6	0.1
SE	11.2	2.4	5.8	1.6
NP	-7.2	0.8	51.1	3.8

**Table 2.** List of R command for SIAR analysis

Contents	Command in R	Reference
Install SIAR	Install.packages(“siar”)	
Install read Excel	Install.packages(“readxl”)	
Start package	library(siar), library(readxl)	
SIAR menu	siarmenu()	
Input data (mixture)	D<-read_excel(“file’s route/file’s name.xlsx”, sheet = 1)	Table 1(A)
Input data (end-member)	S<-read_excel(“file’s route/file’s name.xlsx”, sheet = 2)	Table 1(B)
Input data (fractionation factor)	T<-read_excel(“file’s route/file’s name.xlsx”, sheet = 3)	Table 1(C)
Change data frame	D<-as.matrix(D) S<-data.frame(S) T<-data.frame(T) In this example, “D”, “S”, “T” can be arbitrary	
Running mixing model	model1<-siarmcmcdirichletv4(D, S, T, 0, 500000, 50000)	
Running mixing model for single mixture	model1<-siarsolomcmcv4(D, S, T, 0, 500000, 50000)	
Plotting result	siarplotdata(model1)	Figure 6(A)
Plotting matrix plot	siarmatrixplot(model1)	Figure 6(B)
Plotting histogram plot	siarhistograms(model1)	Figure 6(C)
Plotting boxplot of proportions by group	siarproportionbygroupplot (model1, prn = TRUE, probs= c(0.1,25,50,75) )	Figure 6(D)
Summary model results	siarhdrs(model1)	

혼합모델을 이용한 분석에 필요한 명령어를 정리하였다. SIAR을 설치한 뒤, 엑셀에 입력된 데이터를 R에 불러와 SIAR 패키지의 입력 값으로 전환하였다. 이때 분석하고자 하는 수질 시료(mixture)의 동위원소 자료가 하나인 경우에는 ‘model1<-siarsolomcmcv4()’ 명령어를, 동위원소 자료가 한 개 이상인 경우에는 ‘model1<- siarmcmcdirichletv4()’명

령어를 각각 구분하여 기여율 산출에 적용하였다(여기서 model1에 결과를 저장하였으나 임의의 명칭으로 저장 가능). 모델의 분석결과를 저장 후, Fig. 6에 제시된 다양한 그래프의 형태로 오염원의 기여율을 나타낼 수 있다. 각 대푯값의 범위와 수질 시료의 값이 제시된 Fig. 6(A)를 통해 오염원 기원에 대한 대략적인 추정이 가능하다. Fig. 6(B)는 모델 결



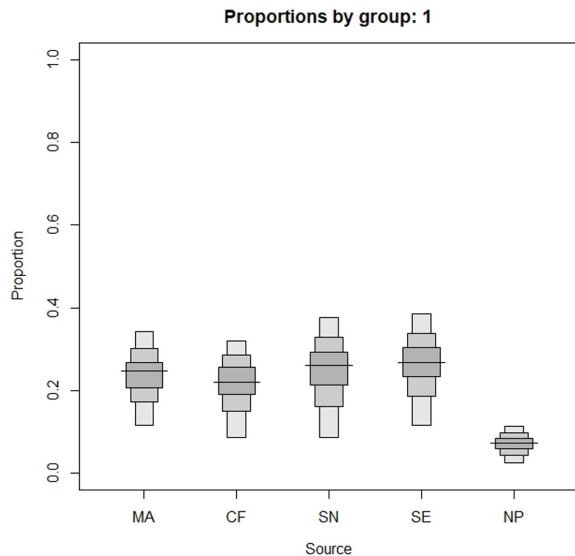
**Fig. 6.** Four Graphs plotted in the Yeongsan River datasets using SIAR package of R software; (A) range of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values from mixture (open circle) and end-member (filled square) samples, (B) matrix plot of proportion from end-member, (C) posterior density estimation of proportions, (D) proportional contribution of five end-member, boxplots illustrate the 25th, 50th and 75th percentiles. The bar indicates the mode percentile; MA: manure, CF: chemical fertilizer, SN: soil N, SE: sewage, NP: precipitation.

과를 진단할 수 있도록 각 대꽃값 기여율 분포의 히스토그램 (중앙 대각선)과 각각의 상관관계를 등고선 차트(우측 상단)로 나타내고, 구해진 상관계수(좌측 하단)로 나타낸 매트릭스 그래프를 보여준다 (Inger et al., 2010). Fig. 6(C)는 혼합 모델을 통해 산정된 확률 밀도 막대 그래프를 보여준다. Fig. 6(D)는 계산된 각 대꽃값 기여율의 분포에서 25, 50, 75 % 등 신용 구간을 확인할 수 있으며, 계산 결과의 최빈값은 ‘siarhdrs (modell)’명령어를 이용하여 출력하였다.

영산강 수계의 질산염 수질 시료 및 오염원의 대꽃값 안정 동위원소비와 산정된 분별요소값을 SIAR에 입력하여 각 오염원별 잠재적 기여율을 정량화하였다. 영산강 수계에서 가장 큰 영향을 미치는 질소오염원은 SN(29.3%)으로 나타났

으며, SE(26.7%), MA(19.6%), CF(17.9%), NP(6.3%) 순으로 나타났다(Fig. 6(D)). 이러한 결과는 이중동위원소 접근법을 이용하여 확인된 결과와 일치하였다(Fig. 3). 한편, 영산강 수계에서 주요한 질소 오염원은 전체의 64.2%가 인위적인 요인(SE, MA, CF)에 의한 것으로 확인되었으며, 이는 영산강 수계에서 질소 비료의 과도한 사용 및 높은 농도의 하수 처리장 방류수 유입에 기인한 것으로 추정되었다(Kim et al., 2019; Son et al., 2018). 다만, 본 연구의 결과가 건기의 한 회(2월) 조사를 통하여 산출된 결과임을 고려할 때, 집중강우기 등의 계절별 조사가 추가된다면 기여율에 변화가 발생할 것으로 예상된다. 일반적으로 우기에는 토양 유출에 의한 SN의 기여도가 높아지는 것으로 알려져 있다(Li et al., 2019).





**Fig. 7.** Proportional contribution of five end-member in M7 station, boxplots illustrate the 25th, 50th and 75th percentiles. The bar indicates the mode percentile. MA: manure, CF: chemical fertilizer, SN: soil N, SE: sewage, NP: precipitation.

영산강 수계 내 질소 계열 화학비료의 시비량과 SIAR을 통해 산출된 기여율을 비교하였다. 영산강 승촌보 상류에 위치한 M7(광산)지점의 2019년 2월의 총 질소 부하량은 1,744 ton으로 확인되었다(ME, 2016). 한편, M7 지점에 영향을 미치는 중권역(영산강 상류, 황룡강) 내 연간 질소 비료의 시비량은 총 4,293 ton으로 산출되었다(KFA, 2017; Statistics-Korea, 2018). 일반적으로 질소 비료 시비에 따른 유출율은 약 7%이며(Tian et al., 2007), 이를 바탕으로 영산강 M7 지점에서 질소 비료에 의한 유출량은 약 301 ton이 될 것으로 추정되었다. 이는 M7 지점의 총 질소 부하량의 약 17%에 해당하였으며, 동일 지점을 대상으로 SIAR을 이용하여 추정된 농업계(CF, Chemical fertilizer)의 기여율(20%)과 유사한 수준이었다(Fig. 7).

#### 4. Conclusion

본 연구는 국내 하천에서 직접 관측한 질소 및 산소 안정동위원소를 이용하여 SIAR 모델을 처음으로 적용하였으며, 특히 조사 대상 하천에서 분별요소를 직접 산출하여 질산염 기여율을 추정하였음에 의의가 있다. 영산강 수계에서 안정동위원소비의 생지화학적 과정을 반영하는 분별요소는  $\delta^{15}\text{N}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$ 가 각각  $+3.64 \pm 0.91\text{‰}$  ( $p < 0.01$ )와  $-5.67 \pm 1.73\text{‰}$  ( $p < 0.01$ )로 확인되었으며, SIAR을 통한 기여율 평가결과 영산강 수계에서 가장 큰 영향을 미치는 질소오염원은 SN(29.3%)으로 나타났으며, SE(26.7%), MA(19.6%), CF(17.9%), NP(6.3%) 순으로 나타났다. 전체 질소 유입오염원의 64.2%가 질소 비료, 생활 하수, 축산 분뇨와 같은 인위적 요인임을 확인하였고, 이는 질소 비료의 과도한 사용 및 높은 농도의 하수처리장 방류수 유입에 기인한 것으로 추정되었다. 영산강 수계 내 질소 계열 화학비료의 시비량과 SIAR을 통해 산출된 기여율

을 비교하여, 질산염 오염원의 정량적 기여율 추정 방법에 대한 SIAR의 적용 가능성 및 신뢰도를 제고하였다.

#### Acknowledgement

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2019-01-01-069).

#### References

- Chang, K. H., Seo, D. I., Go, S. M., Nam, G. S., Choi, J. Y., Kim, M. S., Jeong, K. S., La, G. H., and Kim, H. W. (2016). Feeding behavior of crustaceans (Cladocera, Copepoda and Ostracoda): Food selection measured by stable isotope analysis using R package SIAR in mesocosm experiment, *Korean journal of ecology and environment*, 49(4), 279-288. [Korean Literature]
- Chen, F., Jia, G., and Chen, J. (2009). Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China, *Biogeochemistry*, 94(2), 163-174.
- Inger, R., Jackson, A., Parnell, A., and Bearhop, S. (2010). *SIAR V4 (Stable Isotope Analysis in R), An Ecologist's Guide*, Dublin, Ireland.
- Jeong, Y. C., Lee, J. Y., Choi, J. W., and Kim, Y. S. (2017). Interpretation of the origin of water pollutants by oxygen( $\delta^{18}\text{O}$ ) and Nitrogen( $\delta^{15}\text{N}$ ) isotope analysis, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 20(1), 20-29. [Korean Literature]
- Kendall, C., Elliott, E. M., and Wankel, S. D. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2, 375-449.
- Korea fertilizer association (KFA). (2017). *2017 Fertilizer yearbook*, Korea fertilizer association, 148. [Korean Literature]
- Kim, S. J., Chung, S. W., Park, H. S., Cho, Y. C., Lee, H. S., and Park, Y. J. (2019). Analysis of environmental factors associated with cyanobacteria dominance in Baekje weir and Juksan weir, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 35(3), 257-270. [Korean Literature]
- 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  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  values, *Science of the Total Environment*, 395(2-3), 117-124. [Korean Literature]
- Li, C., Li, S. L., Yue, F. J., Liu, J., Zhong, J., Yan, Z. F., Zhang, R. C., Wang, Z. J., and Xu, S. (2019). Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang river using nitrate isotopes and bayesian model, *Science of the Total Environment*, 646, 801-810.
- Li, S. L., Liu, C. Q., Li, J., Liu, X., Chetelat, B., Wang, B., and Wang, F. (2010). Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang river, China using a nitrogen and oxygen

- isotopic approach, *Environmental science & technology*, 44(5), 1573-1578.
- Liu, S., Wu, F., Feng, W., Guo, W., Song, F., Wang, H., Wang, Y., He, Z., Giesy, J. P., and Zhu, P. (2018). Using dual isotopes and a bayesian isotope mixing model to evaluate sources of nitrate of Tai lake, China, *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 32631-32639.
- Liu, T., Wang, F., Michalski, G., Xia, X., and Liu, S. (2013). Using  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ , and  $^{18}\text{O}$  to determine nitrate sources in the Yellow river, China, *Environmental science & technology*, 47(23), 13412-13421.
- Ministry of Environment (ME). (2016). *Water Environment Information System (WEIS)*, <http://water.nier.go.kr/publicMain/mainContent.do> (accessed Sep. 2019). [Korean Literature]
- Murphy, B. L. and Morrison, R. D. (2014). *Introduction to environmental forensics*, Academic Press.
- Panno, S. V., Hackley, K. C., Kelly, W. R., and Hwang, H. H. (2006). Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi river, Illinois, *Journal of Environmental Quality*, 35(2), 495-504.
- Parnell, A. C., Inger, R., Bearhop, S., and Jackson, A. L. (2010). Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation, *PLoS one*, 5(3), e9672.
- Parnell, A. C., Phillips, D. L., Bearhop, S., Semmens, B. X., Ward, E. J., Moore, J. W., Jackson, A. L., Grey, J., Kelly, D. J., and Inger, R. (2013). Bayesian stable isotope mixing models, *Environmetrics*, 24(6), 387-399.
- Phillips, D. L. (2001). Mixing models in analyses of diet using multiple stable isotopes: a critique, *Oecologia*, 127(2), 166-170.
- Sebilo, M., Billen, G., Mayer, B., Billiou, D., Grably, M., Garnier, J., and Mariotti, A. (2006). Assessing nitrification and denitrification in the Seine river and estuary using chemical and isotopic techniques, *Ecosystems*, 9(4), 564-577.
- Son, M., Chung, H. S., Park, C. H., Park, J. H., Lim, C., and Kim, K. (2018). The change of phytoplankton community structure and water quality in the Juksan weir of the Yeongsan river watershed, *Environmental Biology Research*, 36(4), 591-600. [Korean Literature]
- Song, S. J., Park, W. B., and Kang, B. R. (2010). Identification of sources of nitrate contamination to groundwater in the north-western part of Jeju-do using multi-isotope analysis, *Journal of Radiation Industry*, 4(2), 185-194. [Korean Literature]
- Statistics-Korea. (2018). *2018 Agricultural area statistics*, 11-1240000-000540-10, Statistics Korea, 23-29. [Korean Literature]
- Tian, Y. H., Yin, B., Yang, L. Z., and Zhu, Z. L. (2007). Nitrogen runoff and leaching losses during rice-wheat rotation in Taihu Lake region, China, *Pedosphere*, 17(4), 445-456.
- Vitória, L., Otero, N., Soler, A., and Canals, À. (2004). Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr), *Environmental science & technology*, 38(12), 3254-3262.
- Wang, J., Lu, N., and Fu, B. (2019). Inter-comparison of stable isotope mixing models for determining plant water source partitioning, *Science of the Total Environment*, 666, 685-693.
- Xue, D., De Baets, B., Van Cleemput, O., Hennessy, C., Berglund, M., and Boeckx, P. (2012). Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water, *Environmental Pollution*, 161, 43-49.
- Yi, Q., Chen, Q., Hu, L., and Shi, W. (2017). Tracking nitrogen sources, transformation, and transport at a basin scale with complex plain river networks, *Environmental science & technology*, 51(10), 5396-5403.
- Yue, F. J., Li, S. L., Liu, C. Q., Zhao, Z. Q., and Ding, H. (2017). Tracing nitrate sources with dual isotopes and long term monitoring of nitrogen species in the Yellow River, China, *Scientific reports*, 7(1), 8537.
- Zhang, Y., Shi, P., Li, F., Wei, A., Song, J., and Ma, J. (2018). Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model, *Chemosphere*, 208, 493-501.