

주암호 외남천 유역 하천수의 질소농도와 동위원소비 분석을 이용한 오염원 평가

최유진 · 정재운* · 최우정**† · 윤광식** · 최동호** · 임상신** · 정주홍** · 임병진* · 장남익***

국립환경과학원 수질총량관리센터

*국립환경과학원 영산강물환경연구소

**전남대학교 지역바이오시스템공학과

***국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

Estimation of Pollution Sources of Oenam Watershed in Juam Lake using Nitrogen Concentration and Isotope Analysis

Yujin Choi · Jaewoon Jung* · Woojung Choi**† · Kwangsik Yoon** · Dongho Choi** · Sangsun Lim** · Juhong Jeong** · Byungjin Lim* · Namik Chang***

Water Pollution Cap System Division, National Institute of Environment Research

*Yeongsan River Environment Research Laboratory

**Department of Rural & Bio-systems Engineering, Chonnam National University

***Air Quality Research Division, National Institute of Environment Research

(Received 30 March 2011, Revised 10 June 2011, Accepted 11 June 2011)

Abstract

In an effort to investigate water pollution characteristics of Juam lake, water samples were collected from three sites (Sites A, B, and C) of Oenam stream which is a typical tributary of rural watershed in the lake and analyzed for N concentration and the corresponding isotope ratio ($\delta^{15}\text{N}$) of NO_3^- . Concentrations of NO_3^- were not dramatically different among the sites; $0.8 \pm 0.2 \text{ mg N L}^{-1}$ (range: $0.0 \sim 4.3 \text{ mg N L}^{-1}$) for Site A, $1.1 \pm 0.2 \text{ mg N L}^{-1}$ ($0.0 \sim 4.3 \text{ mg N L}^{-1}$) for Site B, and $1.1 \pm 0.1 \text{ mg N L}^{-1}$ ($0.1 \sim 2.6 \text{ mg N L}^{-1}$) for Site C. Meanwhile, $\delta^{15}\text{N}$ tended to decrease with river flow; it was highest for Site A ($45.5 \pm 5.3\%$) followed by Site B ($19.7 \pm 2.0\%$) and Site C ($8.7 \pm 1.5\%$). Such high $\delta^{15}\text{N}$ values of NO_3^- in Site A suggested that NO_3^- derived from livestock feedlot (specifically livestock excrete of which $\delta^{15}\text{N}$ is higher than 10%) is the predominant pollution sources despite mountainous area occupied the most of land-use in the watershed. Using the two-sources isotope mixing model, it was estimated that the contribution of cropping activities (i.e. fertilization) became greater in down-stream area (Sites B and C) due to the higher agricultural land-use than the up-stream area (Site A). Particularly, during the active cropping season, the low contribution of organic pollution sources indicated that domestic sewage was not the predominant pollution source. Therefore, it was suggested that agricultural sources such as livestock farming and cropping rather than mountainous and residential are the dominant sources of water pollution in the study area. These results could be effectively utilized in elucidating water pollution sources in rural areas and selecting water management practices.

keywords : Nitrogen isotope, Pollution source, Water quality, Watershed

1. 서론

농촌 지역 발전에 따른 용수 수요 및 생활하수의 증가, 농업소득 증진을 위한 산업의 병행, 축산 및 농공 단지 조성 등으로 인하여 농촌지역의 수질 악화 문제가 심각하게 대두되고 있다(손충현, 2004). 농촌지역 수계에서 오염부하는 농경지에 살포된 비료, 축산분뇨, 농약, 작물 잔재물의 부패에 의한 영양염류 등이 강우에 의해 유출되어 발생되며, 농촌 지역은 논, 밭, 초지, 과수원 등의 농경지와 산림, 임야 그리고 가축사육시설 등의 소규모 형태로 넓은 지역

에 산재되어 있기 때문에 배출원의 파악과 제어가 어렵다(이소영, 2001).

이러한 측면에서, 수질 시료 중 질산성 질소(NO_3^-)의 질소동위원소 자연존재비($\delta^{15}\text{N}$)는 Kohl 등(1971)이 최초로 보고한 이후 지난 40여 년 동안 다양한 지역에서 지표수와 지하수의 오염원 규명에 활용되어왔다(Feast et al., 1998; Flipse and Bonner, 1985; Kellman and Hillaire-Marcel, 2003; Komor and Anderson, 1993; Kreitler, 1979; Oren et al., 2004; Wells and Krothe, 1989). 동위원소(Isotope)는 양성자수는 동일하지만, 중성자수가 달라서 질량이 서로 다른 원소인데, ^{15}N 은 핵붕괴가 일어나지 않아 반감기를 측정할 수 없는 안정동위원소(Stable isotope)이다. 자연계에서 동위원소는 일정한 변이를 나타내는데, 이 변이는 상당히 규칙

* To whom correspondence should be addressed.

wjchoi@chonnam.ac.kr

적이고 예측가능하기 때문에 다양한 연구 분야에 활용되고 있다(Aravena and Robertson, 1998; Choi et al., 2003; Oh and Hyun, 1997; Yoo et al., 1999a). 질소동위원소분석법은 수계내 질소가 주로 질소동위원소비가 상이한 두 가지 주요 오염원으로부터 유래될 경우 수질 시료 중 질소의 동위원소비를 분석하여 두 오염원의 질소동위원소비와의 근접성을 근거로 오염원을 구분하는 방법이다. 농촌지역의 경우 주요 질소오염원으로 작용하는 화학비료와 가축분뇨에서 유래한 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 가 상이하기 때문에 가능한데, 일반적으로 수질 시료에서 화학비료와 가축분뇨로부터 유래한 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 는 각각 +5% 이하와 +10%로 보고되고 있으며 이 값들이 두 가지 오염원의 기여도를 평가하는 기준으로 가장 널리 이용되고 있다(Choi et al., 2007; Heaton, 1986; Yoo et al., 1999b).

하지만, $\delta^{15}\text{N}$ 기법을 이용한 오염원 구명은 현실적으로 두 가지 문제가 있는데, 첫 번째는 농촌지역의 주요 유기성 오염원인 가축분뇨, 퇴비, 생활하수의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 중첩된다는 것이다. 예를 들면, Curt 등(2004)에 의하면 화학비료의 동위원소비 평균치는 +1.5%, 가축분뇨는 +16.0%, 생활하수와 슬러지 +11.5%로 나타나 무기성(화학비료)과 유기성(가축분뇨, 생활하수) 오염원을 구분할 수 있는 것으로 나타났지만, 가축분뇨와 생활하수의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 각각 +5.9~+36.7%과 4.6~+20.2%로 중첩하여 분포하기 때문에 두 가지 오염원의 구분이 어려운 것으로 나타났다. 또한, Lim 등(2010)에 의하면 농경지 토양에 사용되는 퇴비의 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 +9.3~+20.9%로 생분뇨(+5.3~+7.2%)나 화학비료(-3.9~+0.5%) 보다는 높지만, 이 역시 생활하수와 중첩될 가능성이 매우 높다. 두 번째 문제는 오염원으로부터 수계로 이어지는 복잡한 수문학적 과정에서 질소는 다양한 반응에 노출되어 수계(sink)에 도달했을 때는 오염원(source)에서의 $\delta^{15}\text{N}$ 값과는 상이한 값을 가지기 쉽다. 예를 들면, 질소는 암모늄이온(NH_4^+)의 경우 휘산(volatilization), 질산이온(NO_3^-)의 경우 탈질(denitrification)에 의해 공기 중으로 손실되기 쉬운데, 이 과정에서 동반되는 질소동위원소분할효과(N isotope fractionation)에 의해 가벼운 ^{14}N 이 무거운 ^{15}N 보다 더 빠른 속도로 손실되어 잔류하는 질소의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 증가한다(최우정, 2005). 따라서, 화학비료에서 유래한 질소도 이러한 과정을 통해서 유기성 오염원 유래 질소와 유사한 수준으로 증가할 수 있으며, 반대로 유기성 오염원 유래 질소는 초기 값보다 매우 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 보일 수 있다(최우정, 2005).

이러한, 단점에도 불구하고 $\delta^{15}\text{N}$ 기법은 오염원 구명 연구에서 정성적 판별 방법으로 많이 활용되고 있다. 예를 들면, Voss 등(2006)은 발틱해(Baltic Sea) 유역에서 질소동위원소비를 이용하여 오염원 기원을 파악하였으며, Mayer 등(2002)은 미국의 16개 유역을 대상으로 한 연구에서 산림유역과 농업유역의 질산태 동위원소비가 확연하게 차이는 것으로 보고하였다. 또한, Hale and Duffey (2009)은 미국 플로리다 샬롯하구(Charlotte Bay) 수질 문제의 원인을 규명하고자 수질 모니터링과 동위원소비 조사를 실시하

였다. 국내에서도, Yoo 등(1999a)이 $\delta^{15}\text{N}$ 분석을 이용하여 경기도 농촌지역 지하수의 오염원을 구명한 이후, 홍영진(2001), 이용두 등(2003), 고한중 등(2005), Choi 등(2007)이 $\delta^{15}\text{N}$ 기법을 이용하여 다양한 토지이용형태별로 지표수와 지하수의 오염원을 추정한 바 있지만, $\delta^{15}\text{N}$ 기법의 활용도를 제고하기 위해서는 다양한 유역에서 토지이용형태별 $\delta^{15}\text{N}$ 자료 구축이 요구된다.

본 연구에서는 복합적인 토지이용 특성을 반영하는 주암호 외남천 유역을 대상으로 수질 시료 중 질소농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 분석을 이용하여 오염원의 시공간적 변이를 파악하였다. 연구 지역의 토지이용방식을 고려할 때 축산단지 인접 하천에서는 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 상대적으로 높으며, 농경지 인접 하천에서는 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 상대적으로 낮으며, 하천의 흐름에 따라 두 가지 오염원이 혼합되었을 경우에 각 오염원의 기여도에 따라 특이적인 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 나타날 것으로 예상되었다.

2. 연구방법

2.1. 시험지구 및 시료 채취

본 연구의 대상인 외남천 유역은 주암호 유역으로 전라남도 화순군의 남면 벽송, 사평, 원, 대곡, 검산, 운산리, 한천면의 고시, 정우, 동가, 반곡, 평리 등 2개 면, 11개 리를 포함하는 섬진강 수계 지방 2급 하천으로 유로연장이 10.29 km이고, 유원면적이 5,841 ha이다(Fig. 1). 유역의 토지이용 현황은 논 575 ha (9.8%), 밭 212 ha (3.6%), 임야 4,826 ha (82.6%), 주거지 63 ha (1.1%), 기타 165 ha (2.9%)로 임야와 농경지가 주를 이루는 대표적인 농촌유역이다.

대상지역의 오염원을 조사하기 위해서 환경부·국립환경과학원(2007)의 전국오염조사 자료를 바탕으로 국토해양부의 통계연보 및 제 2 단계 수질오염총량관리 기본계획에 적용된 오염원 자료를 이용하였다. 조사된 오염원은 종류에 따라 생활계, 산업계, 토지계, 환경기초시설로 구분하였다. 인구현황은 2,216 명이며, 유역내 한우 969 두, 젓소 226 두, 돼지 826 두, 가금 51,028 수를 사육하고 있었다. 산업체는 1개였으며, 폐수방류는 없었다.

시료채취를 위한 측정지점은 유역의 상류(Site A), 중류(Site B), 하류(Site C)로 구분하였다. 상류인 Site A는 대부분이 산지로 측정지점 근처에 축사가 있었으며, Site C로 갈수록 농경지가 증가하고 주거지가 밀집된 특징이 있었다(Table 1).

수질 시료는 2007년 6월 19일부터 11월 15일까지 현무교(site A), 상사교(site B), 사평교(site C)에서 강우가 10 mm 이상 발생시 채취하였으며, 비강우시(강우 10 mm 이하)에는 월 2회 채취하였다.

2.2. 질소 농도 및 동위원소비 분석

시료의 질소 동위원소비를 분석하기 위해서 채취된 수질 시료는 수질공정시험법에 의하여 0.45 μm CF/C로 여과한 후 MgO를 넣고 증류장치(Pronitro 1, J.P. Selecta Spain)를 이용하여 증류하여 우선 NH_4^+ 를 분석하였다. 증류관을 방냉한 후 남은 증류 시료에 Devada alloy를 투입하여 NO_3^-

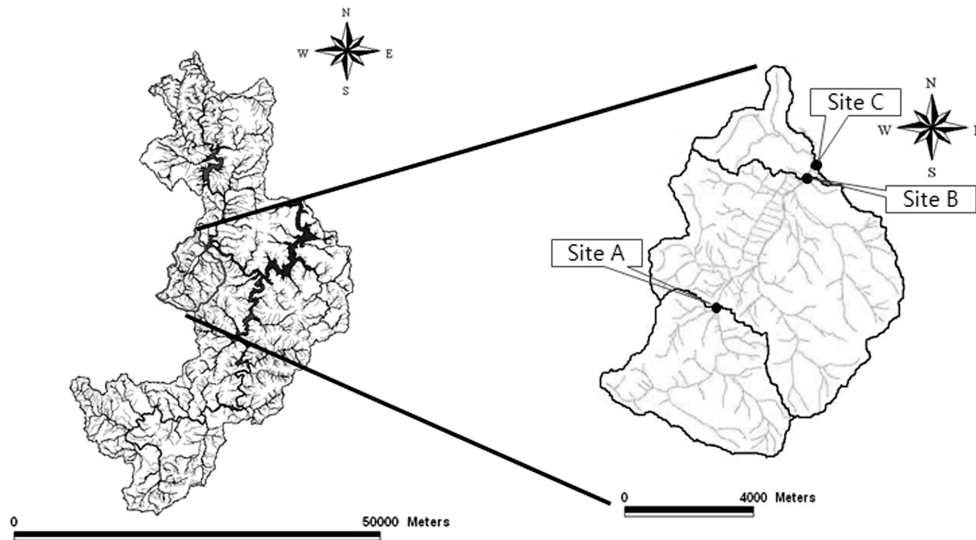


Fig. 1. Location and monitoring sites of the study watershed.

Table 1. Land-use for each site (unit : ha (%))

Sites	Paddy	Upland	Forest	Residence	Not classified	Total
Site A	58.7 (3.4)	51.0 (2.9)	1,578.7 (91.2)	7.7 (0.4)	34.3 (2.0)	1730.3 (100.0)
Site B	487.0 (9.2)	174.3 (3.3)	4,436.3 (84.2)	45.3 (0.9)	126.5 (2.4)	5269.4 (100.0)
Site C	575.0 (9.8)	212.0 (3.6)	4,826.0 (82.6)	63.0 (1.1)	165.0 (2.9)	5841.0 (100.0)

를 NH₄⁺으로 환원시키면서 다시 증류하였다. 증류액은 0.01 N H₂SO₄에 포집하여 산-염기 적정한 후 NH₄⁺과 NO₃⁻ 농도를 측정하였는데, NH₄⁺의 농도는 0.1 ppm 이하로 매우 낮아 동위원소 분석을 실시하지 않았다. NO₃⁻의 경우 동위원소분석을 위해 증류액을 건조하는 동안 질소 손실을 방지하기 위해서 0.1 N H₂SO₄ 2~3방울을 가한 후 pH를 3 이하로 조정하여 오븐(60°C)에서 건조하였다. 건조된 파우더의 질소 동위원소비는 연속흐름방식 질량분석기(IsoPrime-EA, Micromass, UK)를 이용하여 분석하였다. 이상의 분석 방법은 수질 시료 중 질소의 동위원소비 분석에 가장 널리 이용되는 방법이다(Choi et al., 2007).

안정성동위원소의 자연존재비(Natural abundance)는 연구 대상 시료(R_{sample})의 동위원소비를 표준물질(R_{standard}, 질소의 경우 대기 질소)의 동위원소비에 대한 상대적인 변이 정도를 천분율(‰)로 나타내는 델타 값(δ)을 다음 식 (1)로 계산하여 표시한다.

$$\delta^{15}N = \frac{R_{sample} - R_{standard}}{R_{standard}} \times 1000 \quad (1)$$

여기서, R은 ¹⁵N/(¹⁵N + ¹⁴N)으로서, 전체 질소원자수에 대한 ¹⁵N 원자수의 비이다. 위 식의 정의에 의해 대기 질소의 δ¹⁵N은 0‰이다. 시료의 δ¹⁵N이 양의 값일 경우 표준물질인 대기 N₂(R=0.3663 ¹⁵N Atom%)보다 ¹⁵N이 농축되었음을 의미하고, 음의 값일 경우는 그 반대이다.

2.3. 오염원 추정 및 통계분석

수질 오염원은 일반적으로 가장 널리 이용되는 오염원에 따른 질산염의 δ¹⁵N값 범위(Table 2)을 이용하여 추정하였다(최우정, 2005).

Table 2. Classification of water pollution sources based on δ¹⁵N of NO₃⁻

δ ¹⁵ N range (‰)	Pollution sources
-3 to 5	Inorganic (e.g. synthetic fertilizer)
5 to 10	Inorganic-organic mixed
10 to 20	Organic (e.g. livestock or human manure)

오염원이 혼합된 것으로 추정될 경우 오염원이 화학비료와 유기성(분뇨 또는 하수) 두 가지만 존재한다는 전제하에 동위원소혼합모형(two-sources isotope mixing model)을 이용하여 각 오염원의 상대적 기여도를 식 (2)와 같이 계산하였다(Yoo et al., 1999a).

$$\%N_{DFE} = \frac{(\delta^{15}N_O - \delta^{15}N_W)}{(\delta^{15}N_O - \delta^{15}N_F)} \times 100 \quad (2)$$

여기서, %N_{DFE}는 수질 시료 전체 NO₃⁻ 중 화학비료에서 유래된 양의 백분율, δ¹⁵N_O는 가축분뇨/생활하수 유래 질소의 δ¹⁵N (10‰), δ¹⁵N_F는 화학비료의 δ¹⁵N (5‰), δ¹⁵N_W는 수질 시료 중 NO₃⁻의 δ¹⁵N값이다. %N_{DFO} (유기성 오염원

유래 질소)의 비율은 $100 - \%N_{DF}$ 로 계산하였다. 식 (2)는 동일 지점에서 시간에 따른 오염원 기여도의 상대적 변화 또는 동일 지점에서 지역간 오염원 기여도의 상대적 차이를 추정하기 위한 것이기 때문에 두 가지 오염원의 기준이 되는 $\delta^{15}N_F$ 와 $\delta^{15}N_0$ 는 연구 지역의 오염원 특성에 따라 다양한 값을 취할 수 있는데, 본 연구에서는 Table 2의 오염원 분류에서 기준으로 이용되는 값인 5와 10%를 각각 $\delta^{15}N_F$ 와 $\delta^{15}N_0$ 로 사용하였다(Curt et al., 2004).

통계 분석은 SPSS 11.5 (SPSS Inc., Chicago, IL)로 수행하였으며, 대부분의 현장 조사 연구와 유사하게 반복이 없는 본 연구의 특성상 지점간 NO_3^- 농도와 $\delta^{15}N$ 값 차이에 대한 통계적 유의성 분석을 실시할 수 없었기 때문에 각 분석 결과의 범위, 평균, 표준편차를 제시하였다. 각 지점별로 오염원 기여도와 $\delta^{15}N$ 값에 대한 질소반응의 영향 해석을 위해 NO_3^- 농도와 $\delta^{15}N$ 값의 Pearson 상관분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산염의 질소 농도와 동위원소비 변화 및 주요 오염원 추정

NO_3^- 농도는 계절적으로 Site A 0.0~4.3 mg N L⁻¹, Site B 0.0~4.3 mg N L⁻¹, Site C 0.1~2.6 mg N L⁻¹로 분포하였으며, 평균 농도는 각각 0.8 ± 0.2 mg N L⁻¹, 1.1 ± 0.2 mg N L⁻¹, 1.1 ± 0.1 mg N L⁻¹로 Site A가 B나 C 보다 낮았다(Table 3). NO_3^- 의 $\delta^{15}N$ 역시 시공간적 변이가 크게 나타났는데, Site A 12.1~90.6‰ ($45.5 \pm 5.3\%$), Site B 3.6~37.2‰ ($19.7 \pm 2.0\%$), Site C -1.5~31.4‰ ($8.7 \pm 1.5\%$)로 전반적으로 Site A > Site B > Site C의 순서였다(Table 3). Table 2에 의하면 $\delta^{15}N$ 이 10‰ 이상이면 유기성 오염원으로 분류가 되는데, Site A에서는 모든 시료가 10‰ 이상이었고 Site B는 9월에 조사된 4 개 시료를 제외한 나머지가

Table 3. Concentration and $\delta^{15}N$ of NO_3^- in water samples and estimated sources of water contamination of the study sites

Date (m/d)	Rainfall (mm)	Site A			Site B			Site C		
		NO_3^- -N (mg L ⁻¹)	$\delta^{15}N$ (‰)	Source	NO_3^- -N (mg L ⁻¹)	$\delta^{15}N$ (‰)	Source	NO_3^- -N (mg L ⁻¹)	$\delta^{15}N$ (‰)	Source
06/19	0	0.0	ND	None	0.0	ND	None	2.0	-1.5	Fertilizer
06/22	2	0.0	ND	None	0.0	ND	None	0.7	1.5	Fertilizer
06/24	3	0.0	ND	None	0.0	ND	None	0.3	7.2	Mixed
06/29	0	1.9	30.5	Organic	2.0	19.6	Organic	1.9	6.3	Mixed
07/02	1	4.3	46.9	Organic	2.6	19.5	Organic	2.6	15.0	Organic
07/10	1	2.4	31.0	Organic	2.2	17.2	Organic	2.1	5.7	Mixed
07/18	0	1.3	38.4	Organic	1.6	23.8	Organic	1.5	12.6	Organic
07/24	0	1.3	59.1	Organic	1.4	20.9	Organic	1.3	5.8	Mixed
07/31	0	0.8	42.7	Organic	0.0	ND	None	1.1	5.5	Mixed
08/06	18	1.4	32.7	Organic	1.1	19.2	Organic	1.1	6.9	Mixed
08/12	95	1.1	36.7	Organic	4.3	31.1	Organic	0.1	-1.5	Fertilizer
08/14	27	0.8	21.7	Organic	0.0	ND	None	1.0	3.2	Fertilizer
08/23	0	0.9	24.8	Organic	1.3	23.9	Organic	1.2	0.0	Fertilizer
08/29	43	0.8	19.0	Organic	1.1	6.6	Mixed	1.0	7.6	Mixed
08/30	6	0.6	78.6	Organic	1.1	25.9	Organic	1.0	5.6	Mixed
09/04	54	0.7	78.6	Organic	1.0	ND	Fertilizer	1.1	6.4	Mixed
09/05	75	0.6	21.3	Organic	0.8	3.6	Fertilizer	1.1	6.4	Mixed
09/06	29	0.6	22.9	Organic	0.9	6.2	Mixed	0.8	3.1	Fertilizer
09/07	0	0.7	27.1	Organic	0.2	5.2	Mixed	0.8	5.8	Mixed
09/15	120	0.6	90.6	Organic	0.7	29.1	Organic	0.7	1.5	Fertilizer
09/16	64	0.0	ND	None	0.6	9.7	Mixed	0.0	ND	None
09/17	2	0.7	87.1	Organic	0.9	8.9	Mixed	0.6	15.2	Organic
09/28	0	0.7	86.7	Organic	1.0	31.9	Organic	0.9	22.7	Organic
10/05	0	0.3	80.9	Organic	1.1	29.7	Organic	1.0	31.4	Organic
10/08	15	0.4	79.7	Organic	0.0	ND	None	1.0	8.8	Mixed
10/15	0	0.5	18.9	Organic	1.1	37.2	Organic	1.0	17.3	Organic
10/26	6	0.5	12.1	Organic	1.2	12.3	Organic	1.0	18.3	Organic
11/01	0	0.5	23.6	Organic	1.2	31.4	Organic	1.2	6.7	Mixed
11/15	0	0.0	ND	None	0.0	ND	None	1.1	19.1	Organic
Ave.	NA	0.8	45.5	NA	1.1	19.7	NA	1.1	8.7	NA
SD	NA	0.2	5.3	NA	0.2	0.2	NA	0.1	1.5	NA

ND: Not determined due to the extremely low NO_3^- -N concentration.

NA: Not applicable.

시료의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 10% 이상이었으며, Site C에서는 7월 2, 18일, 9월 17, 28일, 10월 5, 15, 26일, 11월 15일 시료의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 10% 이상이었다. 따라서, 측사가 인접한 Site A에서 유기성 오염원의 영향이 가장 큰 것으로 추정되었으며, 하류로 이동하면서 유기성 오염원의 영향이 감소하는 것으로 판단되었다. 즉, 세 지점의 $\delta^{15}\text{N}$ 을 근거로 판단하면, Site A에서 분뇨에 의한 오염 가능성이 가장 높으며, 하류지점인 Site B와 Site C의 경우 분뇨보다 $\delta^{15}\text{N}$ 이 낮은 오염원(예를 들면 농경지에 살포된 화학비료 또는 농경지 토양 질소)의 영향이 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

본 연구에서는 극단적으로 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 일부 관측되었는데(예를 들면 Site A의 경우 80% 이상의 값), 이는 자연계에서는 쉽게 관측되지 않는 값이다. 예를 들면 Choi 등(2007)은 우리나라 농촌지역 지하수 중 NO_3^- 의 $\delta^{15}\text{N}$ 을 조사하였는데, 분변성 오염원이 존재하는 주거지역에서 20% 이상의 값을 관측한 바 있다. 하지만, Choi and Ro (2003)가 실험실내 조건에서 조사한 바에 의하면 탈질작용에 의해 NO_3^- 의 $\delta^{15}\text{N}$ 이 최고 50%까지 증가할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서, Site A에서 관측된 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 은 오염원으로부터 수계로 유입되는 과정과 수계내에 체류되는 과정에서 탈질작용이 일어났음을 의미한다.

NO_3^- 농도와 $\delta^{15}\text{N}$ 을 교차 도시하면 각 지점별로 오염원 기여도 파악과 질소반응(특히 탈질)영향 해석이 가능하다(Fig. 2). Site A의 경우 NO_3^- 농도가 1 mg N L^{-1} 정도로 낮으면서 $\delta^{15}\text{N}$ 이 80%내외인 7개 시료(Fig. 2(a)에서 점선 안에 해당함)는 탈질의 영향을 반영하는 것으로 해석이 가능하다(Choi et al., 2007). 반면, 나머지 시료는 NO_3^- 농도가 증가함에 따라 $\delta^{15}\text{N}$ 가 증가하는 경향을 보였는데, 이는 $\delta^{15}\text{N}$ 이 높은 유기성 오염원의 영향을 나타내는 것으로 판단할 수 있다. 회귀분석 결과에 의하면 NO_3^- 농도가 1 mg N L^{-1} 증가함에 따라 $\delta^{15}\text{N}$ 이 6.5% 증가함을 알 수 있으며, Y

절편이 20.3%으로 높은 것 역시 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 높은 유기성 오염원이 상존함을 의미한다. Site B의 경우에는 $\delta^{15}\text{N}$ 이 5% 내외인 세 개의 시료는 무기성 오염원 존재를 제시하며 이 세 개 시료를 포함한 11개 시료의 경우 NO_3^- 농도가 증가함에 따라 $\delta^{15}\text{N}$ 이 증가하는 경향을 보였는데, 이는 유기성 오염원의 영향을 의미한다(Fig. 2(b)). 해당 회귀식의 기울기는 Site A와 유사한 6.7%인 반면, Y 절편이 2.5%로 낮은 것은 Site B에서는 무기성 오염원이 상존함을 의미한다. Fig. 2(b)에서 점선안에 해당하는 나머지 시료는 NO_3^- 농도가 1 mg N L^{-1} 근처에서 $\delta^{15}\text{N}$ 이 20~40%로 넓게 분포하였는데, 이는 유·무기성 오염원의 혼합으로 판단할 수 있다(Choi et al., 2002). Site C의 경우에는 5%를 기준으로 무기성 오염원과 혼합 오염원의 영향이 뚜렷이 나타났다(Fig. 2(c)).

3.2. 동위원소혼합 모형을 이용한 오염원 별 기여도 평가

Table 3에서 혼합오염원으로 추정된 시료에 대해서 식 (2)를 적용하여 유기성과 무기성 오염원의 상대적 기여도를 평가하였다(Fig. 3). 앞에서 언급한 바와 같이 식 (2)는 동일한 조건에서 유기성과 무기성 오염원의 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 상이한 경우에 적용이 가능한데, 본 연구에서는 Curt 등(2004)이 이용했던 무기성(5%)과 유기성(10%)오염원의 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 기준으로 이용하였다. 따라서, 대상 시료의 $\delta^{15}\text{N}$ 이 5% 이하인 경우와 10% 이상인 경우에는 각각 무기성 오염원(화학비료)과 유기성 오염원(축산분뇨 또는 생활오수)의 경우가 100%로 계산된다.

상류 지점에 위치한 Site A에서는 모든 시료의 $\delta^{15}\text{N}$ 이 10% 이상이었기 때문에 유기성 오염원의 기여도가 100%였는데(Fig. 3(a)), 이는 해당 지역의 산림 면적이 91.2%로 높은 편이지만(Table 1) 수질오염에 대한 기여도는 낮은 반면 조사 지점 인근에 위치한 측사의 영향이 크다는 것을

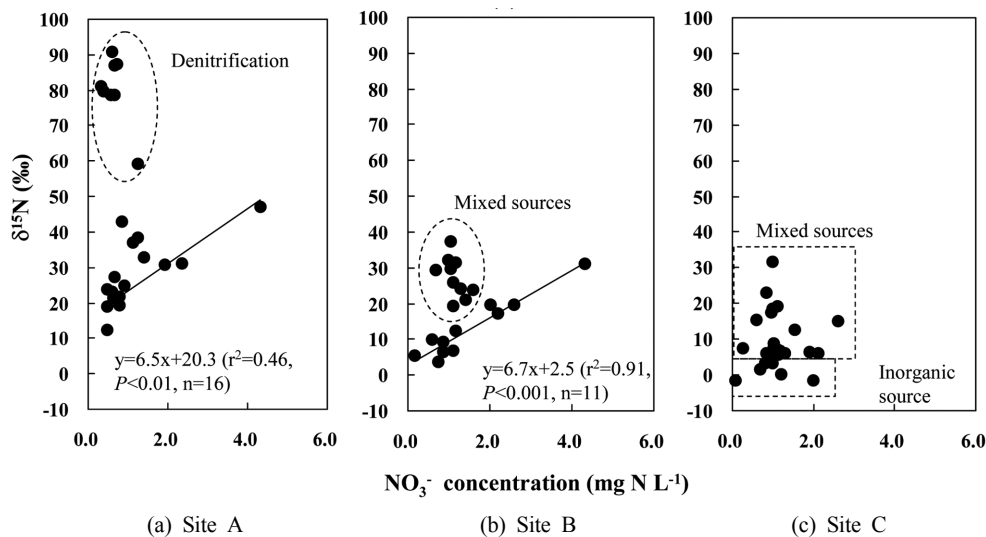


Fig. 2. Crossplots of $\delta^{15}\text{N}$ vs. NO_3^- concentration of the water samples collected from (a) Site A, (b) Site B, and (c) Site C. The regression equations in (a) and (b) are developed except for the data in the broken lines and show increasing pattern of $\delta^{15}\text{N}$ with increasing NO_3^- concentration.

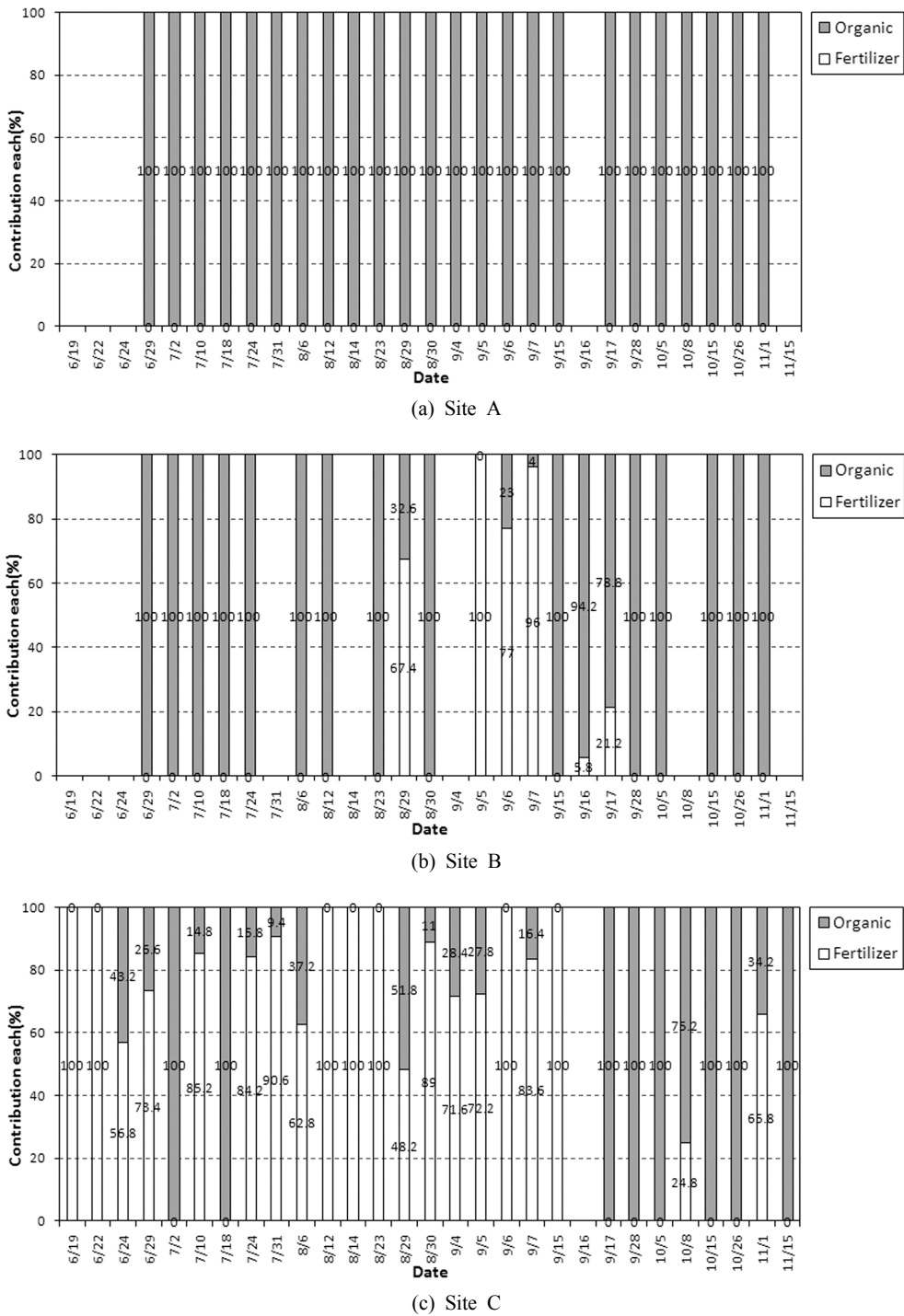


Fig. 3. Contribution of organic and inorganic (fertilizer) sources to NO₃⁻ concentration estimated by using isotope mixing model.

의미한다. 산림생태계는 질소형태변환 속도가 느린 폐쇄적 구조로 산림토양에 존재하는 질소의 δ¹⁵N 값은 일반적으로 5‰ 이하로 낮기 때문에 산림이 주요한 오염원으로 작용할 경우 상대적으로 낮은 δ¹⁵N 값이 나타날 수 있다(Kwak et al., 2009). 하루 지점에 해당하는 Site B와 C는 Site A에 비해 산림면적은 낮은 반면 농경지와 주거면적의 비율이 높았다(Table 1). Site C는 Site B에 비해 δ¹⁵N 값이 전반적으로 낮았는데(Table 3), 이는 농경지에 사용된 비료가 주요 오염원임을 의미하며 특히, 영농기간 중 강우가 집중된

8월 초~9월 초에 무기성 오염원의 기여도가 상대적으로 높았다(Fig. 3(c)). 따라서, Site C의 오염원 기여도 특성을 고려할 경우 오염물질이 집중적으로 유출되는 강우시기에 주거지역으로부터의 생활하수 유입이 크지 않으며, Site B와 C에서 관측된 높은 δ¹⁵N 값은 해당 지점에 존재하는 주거지역 보다는 상류지점인 Site A의 축산지역의 영향으로 판단되었다. 따라서, 외남천의 경우 산림유출과 생활하수에 의한 오염부하는 미미하고, 영농기에는 농경배수와 비영농기는 축산에 의한 부하가 주요한 것으로 추정되었다.

4. 결론

주암호 유역 내 수질관리에 필요한 오염원 특성 파악을 위해 주암호 유역 중 농촌유역을 대표할 수 있는 외남천 유역내 세 개 지점(Site A, B, C)을 대상으로 수질 시료 중 질산성 질소 농도와 동위원소비($\delta^{15}\text{N}$)를 분석하였다. 질산성 질소의 평균 농도는 Site A, B, C가 각각 $0.8 \pm 0.2 \text{ mg N L}^{-1}$ (범위: $0.0 \sim 4.3 \text{ mg N L}^{-1}$), $1.1 \pm 0.2 \text{ mg N L}^{-1}$ ($0.0 \sim 4.3 \text{ mg N L}^{-1}$), $1.1 \pm 0.1 \text{ mg N L}^{-1}$ ($0.1 \sim 2.6 \text{ mg N L}^{-1}$)로 차이가 없었지만, $\delta^{15}\text{N}$ 는 지점간 차이가 뚜렷하였다. 측사가 인접한 Site A의 $\delta^{15}\text{N}$ 이 $45.5 \pm 5.3\%$ 로 가장 높았으며 농경지 비율이 Site A보다 큰 Site B($19.7 \pm 2.0\%$)와 Site C($8.7 \pm 1.5\%$)의 순서로 낮아졌다. Site A는 산림의 비율이 가장 컸음에도 불구하고 비 강우시는 물론 강우시에도 $\delta^{15}\text{N}$ 값이 유기성 오염원의 기준이 되는 10% 보다 높았기 때문에 산림보다는 측사에서 유입되는 오염물질의 기여도가 더 크음을 알 수 있었다. 또한 동위원소혼합모형(isotope mixing model)을 이용하여 유·무기성 오염원의 기여도를 평가한 결과, 하류(Site B와 C)로 갈수록 농경지의 비율이 증가함에 따라 영농 기간(6월 하순부터 9월 초순) 동안의 화학비료 기여도가 증가하였다. 특히, 영농기간 동안 유기성 오염원 기여율이 낮은 것으로 보아 Site C지점에 밀집되어 있는 주거지에서 유출된 생활하수의 영향은 작은 것으로 판단된다. 따라서 외남천의 경우 축산과 영농에 의한 오염부하가 산림과 주거에 의한 오염 부하보다 큰 것으로 나타났기 때문에 농경배수에 의한 오염과 축산에 의한 오염 관리가 필요한 것으로 판단되었다. 이와 같은 연구 결과는 향후 농촌하천유역 영양물질 오염원 구명과 수질관리 방안 선정시 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 2010년 국립환경과학원 영산강물환경연구소 조사연구사업지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- 고한중, 최홍립, 김기연(2005). 질소 동위원소비를 이용한 관행농업과 유기농업에서의 질산태 질소 오염원 구명. *동물자원지*, **47**(3), pp. 481-490.
- 손충현(2004). 농촌유역에서의 비점오염원 유출특성에 관한 연구. 공학석사학위논문, 충주대학교.
- 이소영(2001). 농촌계 비점오염원에서의 질소와 인의 유출 입과 유역의 수질변화. 공학석사학위논문, 전남대학교.
- 이용두, 현승구, 송희경(2003). 질소동위원소를 이용한 제주도 옹포천 유역의 질산성질소 오염원 조사 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **19**(4), pp. 455-461.
- 최우정(2005). 질소($\delta^{15}\text{N}$) 및 산소동위원소비($\delta^{18}\text{O}$)를 이용한 지하수 중 NO_3^- 의 오염원 구명. *KCID Journal*, **12**, pp. 84-90.
- 홍영진(2001). 안정 동위원소비를 이용한 농촌하천유역 질산성질소의 오염원 추정. 공학석사학위논문, 서울대학교.
- 환경부·국립환경과학원(2007). 전국오염원조사자료, 수질총량관리센터.
- 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.
- Choi, W. J. and Ro, H. M. (2003). Differences in isotopic fractionation of nitrogen in water-saturated and unsaturated soils. *Soil Biology & Biochemistry*, **35**, pp. 483-486.
- 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 groundwater in rural areas of Korea. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **120**, pp. 259-268.
- 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.
- Choi, W. J., Lee, S. M., and Ro, H. M. (2003). Evaluation of contamination sources of groundwater NO_3^- using nitrogen isotope data; A review. *Geosciences Journal*, **7**, pp. 81-87.
- Curt, M. D., Aguado, P., Sánchez, G., Bigeriego, M., and Fernández, J. (2004). Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitratewater contamination in Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*, **151**, pp. 135-142.
- Feast, N. A., Hiscock, K. M., Dennis, P. F., and Andrews, J. N. (1998). Nitrogen isotope hydrochemistry and denitrification within the Chalk aquifer system of north Norfolk, UK. *J. Hydrol.*, **211**, pp. 233-252.
- Flipse, Jr. W. J. and Bonner, F. T. (1985). Nitrogen-isotope ratios of nitrate in ground water under fertilized fields, Long Island, New York. *Ground Water*, **23**, pp. 59-67.
- Heaton, T. H. E. (1986). Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chem. Geol.*, **59**, pp. 87-102.
- Hale, J. A. and Duffey, R. M. (2009). Using stable nitrogen isotopes to quantify the influence of potential nutrient sources in the peace river watershed. FINAL REPORT, Charlotte Harbor National Estuary Program pp. 27.
- Kellman, L. M. and Hillaire-Marcel, C. (2003). Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Agr. Ecosyst. Environ.*, **95**, pp. 87-102.
- Kohl, D. H., Shearer, G. B., and Commoner, B. (1971). Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed. *Science*, **174**, pp. 1331-1334.
- Komor, S. C. and Anderson, Jr. (1993). Nitrogen isotope as indicator of nitrate sources in Minnesota sand-plain aquifers. *Ground Water*, **31**, pp. 260-270.
- Kreitler, C. W. (1979). Nitrogen-isotope ratio studies of soils and ground-water nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. *J. Hydrol.*, **42**, pp. 147-170.
- Kwak, J. H., Choi, W. J., Lim, S. S., and Arshad, M. A. (2009). $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, N concentration, and Ca-to-Al ratios of frost samples from *Pinus densiflora* stands in rural and industrial areas. *Chemical Geology*, **264**, pp. 385-393.
- Lim, S. S., Lee, S. M., Lee, S. H., and Choi, W. J. (2010).

- Nitrogen isotope compositions of synthetic fertilizer, raw livestock manure slurry, and composted livestock manure. *Korean J. Soil Sci.*, **43**(4), pp. 453-457.
- 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**, pp. 171-197.
- Oh, Y. K. and Hyun, L. H. (1997). Estimation of nitrate-nitrogen contamination sources in Cheju island groundwater using $\delta^{15}N$ values. *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, **4**, pp. 1-4.
- Oren, O., Yechieli, Y., Böhle, J. K., and Dody, A. (2004). Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *J. Hydrol.*, **290**, pp. 312-328.
- Voss, M., Deutsch, B., Elmgren, R., Humborg, C., Kuuppo, P., Pastuszak, M., Rolff, C., and Schulte, U. (2006). River biogeochemistry and source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments. *Biogeosciences Discuss.*, **3**, pp. 475-511.
- Wells, E. R. and Krothe, N. C. (1989). Seasonal fluctuation in $\delta^{15}N$ of ground-water nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilizer-derived nitrate. *J. Hydrol.*, **112**, pp. 191-201.
- 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. *Korea Journal of Soil Science & Fertilizer*, **32**, pp. 47-56.
- 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.