

질소 및 산소 안정동위원소 활용 수계 질산성 질소 오염원 판별을 위한 기술 절차 제안

김기범¹ · 정재식^{1,2*} · 이승학^{1,2,3*}

¹한국과학기술연구원(KIST) 물자순환연구단

²과학기술연합대학원대학교(UST) 에너지·환경융합전공

³고려대학교 에너지환경대학원

Technical Procedure for Identifying the Source of Nitrate in Water using Nitrogen and Oxygen Stable Isotope Ratios

Kibeum Kim¹ · Jaeshik Chung^{1,2*} · Seunghak Lee^{1,2,3*}

¹Water Cycle Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

²Division of Energy and Environmental Technology, KIST School, Korea University of Science and Technology (UST),
Seoul 02792, Republic of Korea

³Graduate School of Energy and Environment (KU-KIST Green School), Seoul 20841, Korea

ABSTRACT

This study aims to prepare a technical protocol for identifying the source of nitrate in water using nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) stable isotope ratios. The technical processes for nitrate sources identification are composed of site investigation, sample collection and analysis, isotope analysis, source identification using isotope characteristics, and source apportionment for multiple potential sources with the Bayesian isotope mixing model. Characteristics of various nitrate potential sources are reviewed, and their typical ranges of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are comparatively analyzed and summarized. This study also summarizes the current knowledge on the dual-isotope approach and how to correlate the field-relevant information such as land use and hydrochemical data to the nitrate source identification.

Key Words : Nitrate, Source identification, Stable isotope ratio, Technical protocol

1. 서 론

생활하수 누출, 축산 및 농공단지에서 부적절한 가축분뇨, 비료 관리는 물순환계 질산성 질소(NO_3^-) 발생량을 크게 증가시켰으며, 이는 심각한 수질 문제로 인식되고 있다(Zhao et al., 2019; Yu et al., 2020; Zhang et al., 2020). 특히, 질산성 질소로 오염된 물을 음용할 경우 인체에 유

해한 영향을 줄 수 있어(Zhang et al., 2018), 세계보건기구(World health organization, WHO), 미국 환경청(U.S. Environmental protection agency, USEPA) 및 우리나라 먹는물 수질기준에서는 질산성 질소의 농도를 10 mg L^{-1} 이하로 규정하고 있다(Xu et al., 2009; Suárez et al., 2019).

질산성 질소 오염원은, Fig. 1에 정리한 바와 같이, 생활하수, 축산폐수 및 공장 폐수와 같은 점오염원(Point source pollution) 뿐만 아니라, 농경지 화학비료(Chemical fertilizers, CF), 가축분뇨(Manure and sewage, M&S), 토양 질소(Soil nitrogen, SN), 대기 침적물(Atmospheric deposition, AD)의 강우 유출과 같은 비점오염원(Non-point source pollution)을 포함한다(Kendall, 1998; Xue et al., 2009; Liu et al., 2018). 특히, 토지이용이 복잡한 인 도심, 산업 및 농공단지 지하수 또는 지표수가 질산

주저자: 김기범, 한국과학기술연구원(KIST), 박사후연구원
*교신저자: 정재식, 한국과학기술연구원(KIST), 선임연구원/과학기술연합대학원대학교(UST), 부교수; 이승학, 한국과학기술연구원(KIST), 책임연구원/과학기술연합대학원대학교(UST), 부교수/고려대학교 에너지환경대학원, 학연교수
Emails: jschung@kist.re.kr, seunglee@kist.re.kr

Received : 2022. 03. 08 Reviewed : 2022. 03. 27

Accepted : 2022. 04. 18 Discussion until : 2022. 06. 30

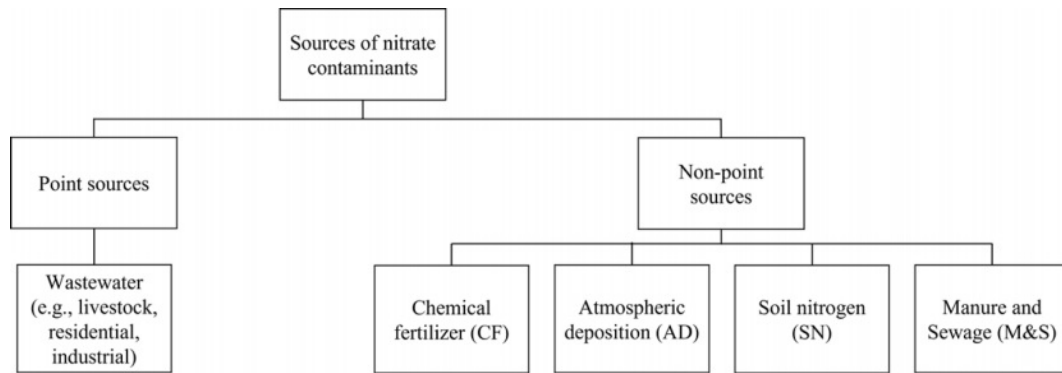


Fig. 1. Point and non-point sources of potential nitrate contaminants.

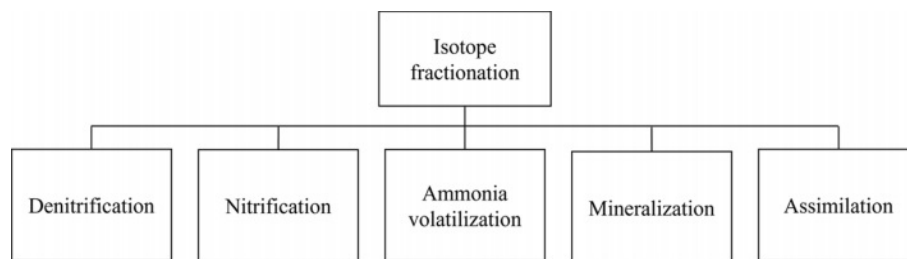


Fig. 2. Isotope fractionation of nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) stable isotope.

성 질소로 오염된 경우, 유입 경로 및 오염원이 다양하고 배출원이 복수로 존재할 수 있어 오염 원인자 및 각 원인자의 오염기여도를 판별하는데 큰 어려움이 있다.

수계 질산성 질소 오염원 판별을 위해, 오염원별 질산성 질소가 가지는 질소 안정동위원소비($\delta^{15}\text{N}$) 고유값을 이용해 왔다(Choi et al., 2011; Yi et al., 2017; Zhang et al., 2018). 최근에는 질소 안정동위원소비($\delta^{15}\text{N}$)를 단독으로 적용하여 발생할 수 있는 판별 오류를 보완하기 위해 산소 안정동위원소비($\delta^{18}\text{O}$)를 함께 이용하는 연구가 보고되고 있다(Zhao et al., 2019; Chen et al., 2020; Yu et al., 2020). 뿐만 아니라, 질산화(Nitrification), 탈질화(Denitrification), 휘발(Volatilization), 동화(Assimilation)와 같은 물리적, 생지화학적 반응에 의한 동위원소 분별작용(Isotope fractionation) (Fig. 2)으로 인한 초기 안정동위원소비의 변화 가능성에 대한 연구도 활발히 수행되고 있다(Li et al., 2019; Yu et al., 2020). 일례로, Bayesian 혼합모델(Bayesian mixing model)은 오염원별 분별작용을 고려한 질산성 질소의 오염에 대한 오염원별 기여도(Source apportionment)를 산출하여 생지화학적 반응에 의해 발생하는 불확실성을 개선하고 3개 이상의 복수 오염원을 판별할 수 있는 것으로 보고된 바 있다(Chen et

al., 2020; Yu et al., 2020; Zhang et al., 2020).

본고는, 문헌조사를 기반으로 지하수 및 지표수를 포함하는 수계 질산성 질소 오염원 판별 및 각 오염원의 기여도 평가에 적용할 수 있는 기술 절차를 제안하여, 관련 업무를 수행하는 이용자가 참고할 수 있는 기술 절차를 제공하는 것에 목적을 두고 있다. 이를 위해 질소, 산소 안정동위원소비 측정 기법을 비롯하여 오염원 판별 정확도 향상을 위한 최신 해석 기법을 소개하고, 다양한 오염원의 질소 및 산소 안정동위원소비 대표 범위를 제시하였다.

2. 질산성 질소 오염 원인자 판별 기술 절차

본고에서 정리하여 제안하는, 수계 질산성 질소 오염원 판별 및 기여도 산정을 위한 업무 절차 순서도를 Fig. 3에 제시하였다. 이는, 오염지역 현장 조사, 시료 채취(오염시료 및 잠재적 오염원 시료) 및 분석, 안정동위원소 분석, 안정동위원소비 계산 및 오염원 판별, Bayesian 혼합모델을 이용한 잠재적 오염원별 정량적 기여도 산정을 포함한다. 각 단계별 세부적인 기술 내용은 이어지는 절에 정리하였다.

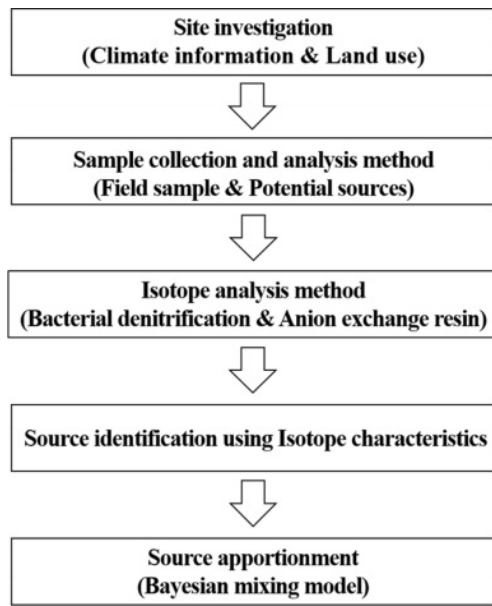


Fig. 3. Procedure for identification and apportionment of nitrate sources in water using nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) isotope ratio.

2.1. 오염지역 현장 조사

오염 지역의 계절 정보 및 토지이용 정보에 관한 현장 조사는 시료 채취 지점 선정, 질산성 질소 오염원 유추 및 기여도 산정 결과 해석의 정확도를 높이는 보조지표로 활용될 수 있다(Ma et al., 2016; Zhang et al., 2019). 오염지역 현장조사에 포함되는 항목(대상)을 Fig. 4에 정리하였다. 기후 정보 중 시료가 채취되는 시기(예: 여름 vs 겨울)의 평균 강우량 및 평균 온도 정보가 중요할 수 있다. Zhao 등(2019)은 강우에 의한 영향을 고려하기 위해 우기(Wet season), 건기(Dry season), 일반적인 시기(Normal season)로 나누어 오염 지역 수질 샘플을 채취하였다. 즉, 강우 정도에 따라 물시료 내 질산성 질소의 농

도가 달라질 수 있을 뿐 아니라, 우기에는 건기에 비해 물에 용해 가능한 화학비료 또는 가축분뇨나 강우 유출수에 의해 유실되는 토양 입자 등에 의한 오염 기여도가 높을 수 있다고 제안했다(Ma et al., 2016; Zhao et al., 2019; Chen et al., 2020). 예를 들어, 콩과 곡물 재배 시기인 3, 4월에는 강우 영향으로 우기가 건기에 화학비료에 의한 기여도가 17.3% 증가한 것으로 보고하였다(Chen et al., 2020). 온도는 탈질화와 질산화 효율에 영향을 미쳐 질소의 분별 작용에 영향을 미칠 수 있다. Yu 등(2020)은 오염지역 주변 현장 토양을 이용하여 15°C와 30°C에서 암모늄 이온(NH_4^+)의 질산화에 의한 동위원소 농축계수(Isotopic enrichment factor) 값을 산출하였으며, 그 값이 서로 상이하게 15°C에서 -10.6%, 30°C에서 -6.8%로 분석되었고, 이를 활용해 분별작용을 고려한 질산성 질소 오염 기여도를 산정하였다.

부지 용도 정보는 주요 질산성 질소 오염원 해석 시 중요한 보조 지표로 활용된다(Yu et al., 2020; Zhang et al., 2020). 부지 용도는 거주지(Residential area), 곡물 경작지(Grain cultivation area), 채소 경작지(Vegetable cultivation area), 숲(Forest), 축산농가(Livestock breeding farm), 공업지역(Industrial area) 등으로 분류되고, 그에 따라 주요 유입 오염물질과 오염형태가 달라질 수 있다(Yu et al., 2020; Zhang et al., 2020). 예를 들어, 농업 지역의 경우, 해당 지역에서 주로 판매되는 화학비료 종류 또는 재배하는 작물 종류(예: 채소 또는 곡물)를 조사하여 해당 지역에서 빈번히 사용되는 질소 비료의 종류(예: NO_3^- 비료 또는 NH_4^+ 비료)를 특정하고 잠재적 오염원을 한정할 수 있다. 가축 농가 또는 거주지 지역에서는 분뇨 또는 하수 누출로 인한 질산성 질소 오염을 예상할 수 있다. 최근에는 부지 용도 특성을 고려한 수화학적 분석(Hydrochemical analysis) 결과도 안정동위원소비

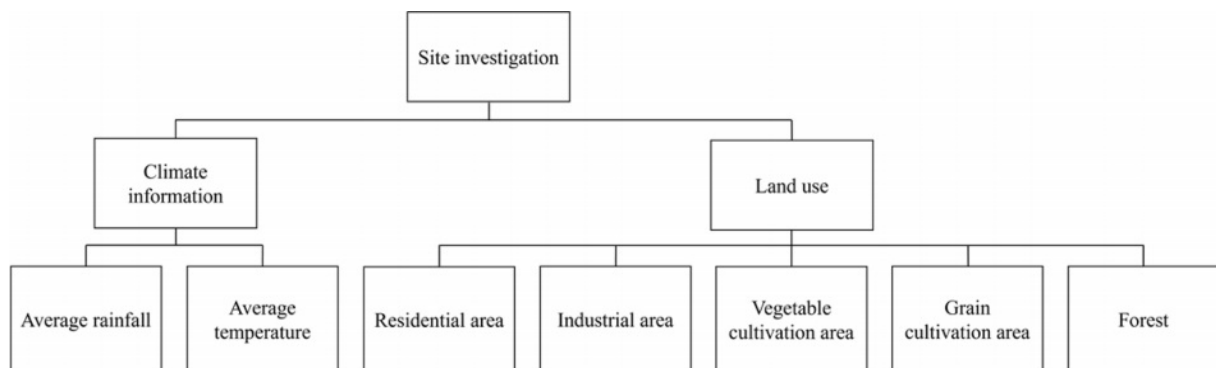


Fig. 4. Site investigation for climate information and land use of contaminated site.

와 함께 질산성 질소 오염원 판별에 활용하고 있다(Zhao et al., 2019; Zhang et al., 2020).

2.2. 시료 채취 및 분석

2.2.1. 오염 시료 및 잠재적 오염원 시료 채취

시료 채취 지점 선정은 현장의 대표적인 질산성 질소 오염 지역과 오염조사 지역 주변의 잠재적인 오염원 위치를 대상으로 한다. 우선 오염지역 기초 조사에서 얻은 부지용도 정보 및 산업 정보를 활용하여 잠재적인 오염원 위치를 선정한다. 현장 특성을 반영하기 위해 시료채취 지점 선정 시 해당 지역 주민, 공무원, 산업 종사자 등 이해관계자의 의견을 반영할 수 있다. 시료 채취 시기는 앞서 언급한 바와 같이 강우 또는 온도에 의한 환경영향을 고려하여 시기별(예: 여름 및 겨울, 전기 및 우기)로 실시할 수 있으며, 지역 특성에 따라 전문가의 판단 하에 그 시기를 정할 수 있다.

수계 질산성 질소의 주요 오염원은 화학비료, 토양 질소, 대기침적물과 가축분뇨 및 하수로 구분할 수 있다(Kendall, 1998; Xue et al., 2009; Hu et al., 2019; Yu et al., 2020). 현장 특성에 따라 가축분뇨와 하수를 독립적인 오염원으로 구분하거나, 화학비료도 NO_3^- 비료와 NH_4^+ 비료로 세분화하여 나눌 수 있다(Li et al., 2019; Nam et al., 2019; Yu et al., 2020). 시료 채취 지역 선정은 오염 시료 채취 지역을 기준으로 주변 잠재적 오염원 중 오염 기여 가능성이 높은 것으로 우선적으로 채취한다. 토양 시료의 경우 0-20 cm 심도의 토양을 채취하고, 2 mm 체를 통과한 토양을 이용한다(Yu et al., 2020). 화학비료의 경우 해당 지역에서 널리 사용되고 유통되는

화학비료(예: 화학비료 4-6종)를 대상으로 한다. 분뇨 및 하수는 각각 조사 지역의 축산농가와 주거지역에서 채취하고, 강우는 조사지역에 물시료가 채취되는 기간에 빗물 채수기를 설치하여 직접 채취한다. 토양, 화학비료, 가축 분뇨와 같은 고형매질은 건조시키고 균질화한 뒤, 3차 증류수와 24시간 동안 교반시킨 후 희석액 내 질산성 질소의 질소 및, 산소 안정동위원소를 측정한다(Vitòria et al., 2004).

2.2.2. 현장 측정 및 실내 시험분석

수온, pH, 용존산소(Dissolved oxygen, DO), 전기전도도(Electrical conductivity, EC), 총 용존 고형물(Total dissolved solids, TDS)의 수질항목은 휴대용 측정장비를 이용하여 현장에서 측정한다(Fig. 5) (Zhang et al., 2018; Ma et al., 2019; Yu et al., 2020). 현장 측정항목은 오염원 판별의 정확도를 높이거나, 질산성 질소의 변환을 예상하는데 활용될 수 있다. 예를 들어, Zhang 등(2020)은 물시료의 TDS 농도를 주변 지역의 TDS 농도와 비교 분석하여 TDS 농도 값이 유사한 산업단지에서 질산소 질소의 유입 가능성을 제시하였다. 또한, 탈질화 반응은 주로 수계 내 DO 농도가 낮을 때(예: $0-2 \text{ mg L}^{-1}$) 발생하므로, 물시료 내 DO 농도를 통해 질소 변환(Nitrogen transformation) 가능성을 예상하고 기여도 산정 시 해당 정보를 반영할 수 있다(Yang and Toor, 2016; Yang et al., 2020; Zhang et al., 2020).

실험실에서는 고도 분석장비를 활용하여 수질 내 질소 및 산소 안정동위원소비, 무기 양이온 및 음이온을 분석한다. 물시료 내 질산성 질소의 안정동위원소비 측정방법

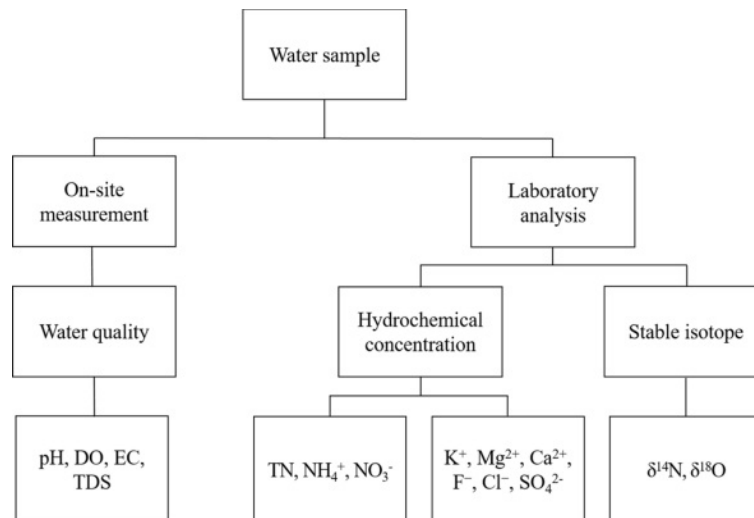


Fig. 5. On-site measurement and laboratory analysis of water samples.

은 다음 절에 구체적으로 설명한다. 그 외 분석항목으로는 총질소(Total nitrogen, TN), 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 및 질산성 질소($\text{NO}_3^-\text{-N}$), 양이온 및 음이온 농도 분석(K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} 등)을 들 수 있다. 현장에서 채취된 물시료는 실내 시험분석 전까지 4°C에서 냉장 보관한다. 최근 연구에서는, 질산성 질소 오염원 판별 해석을 고도화하기 위해, 질소와 산소 안정동위원소비를 이용하는 것 외에, 시료의 수화학적 조성(예: $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, NO_3^-/K^+ , $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$) 비교 또는 개별 오염원별 총질소 대비 질산성 질소 농도 비율($\text{NO}_3\text{-N}/\text{TN}$) 결과를 활용하고 있다(Martinelli et al., 2018; Zhang et al., 2018; Zhao et al., 2019; Yu et al., 2020). Chen 등(2020)은 지역 및 계절적 시기를 고려하여 광산 근처 수계 내 양이온 및 음이온 농도 분석과 이온 조성 분석(예: Na^+/Cl^- , $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$)을 통해 오염원 판별의 정확성을 높이고자 하였다. Martinelli 등(2018)과 Zhang 등(2020)은 부지용도 정보를 고려하여 전반적인 지하수 내 양이온 및 음이온 농도 비교 분석하고, 파이프 다이어그램(Piper diagram)을 활용하여 시료 내 주요한 이온 성분 유형 분석을 통해 질산성 질소 오염원을 규명하는 보조 지표로 활용하였다.

2.3. 시료 내 질소 및 산소 안정동위원소 분석방법

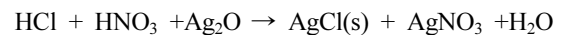
2.3.1. 탈질미생물법

탈질미생물법(Bacterial denitrification method)은 국내 외에서 널리 이용되고 있는 물시료 내 질산성 질소의 질소 및 산소 안정동위원소 분석 방법 중 하나이다(Sigman et al., 2001; Lim et al., 2017; Martinelli et al., 2018). 탈질미생물법은 0.1~20 cm³ 시료량으로 분석이 가능하다(Kim et al., 2013; Lim et al., 2017). 탈질미생물 중 *Pseudomonas chlororaphis* subsp. *aureofaciens*(ATCC® 13985)를 이용한다. 탈질미생물을 이용한 안정동위원소 실험 방법은 크게 (1) 미생물 배양, (2) 미생물을 이용한 탈질화, (3) 미량 가스 동위원소 분석으로 구성되어 있다. 구체적으로, 멸균된 3차 증류수 1000 cm³에 30 g Tryptic Soy Broth, 1 g KNO₃, 0.5 g (NH₄)₂SO₄, 4.9 g KH₂PO₄으로 만든 배양액 10 cm³를 15 cm³ 원심분리 튜브에 넣고, 분양받은 탈질미생물 *P. chlororaphis* subsp. *aureofaciens* (ATCC® 13985) 첨가 후 인큐베이터(28°C)에서 2~3일 동안 배양한다. 배양된 미생물을 증류수 300 cm³에 첨가 후, 다시 2~3일 동안 미생물 인큐베이터(28°C)에서 배양한다. 원심분리를 통해 상등액을 버리고 균체 농축 후, 멸균된 글리세롤(Glycerol)과 혼합한 뒤 실험 전까지 저온 냉동 보관(-70°C)한다. 저온 보관된 균체를 멸균된 배양

액에 첨가 및 혼합 후 3일간 배양(28°C)한 뒤, 일부를 원심분리(3,000 rpm, 15분) 후 상등액을 제거하여 농축된 균체만 사용한다. 탈질미생물 2 cm³를 멸균 밀봉된 20 cm³ 바이알에 넣은 후, 헬륨 공급장치에 연결하여 기존 용기 내부에 잔류하고 있는 아산화 질소(N_2O)를 제거한다. 그 후 바이알 내 탈질미생물을 16시간 동안 배양한다. 배양이 완료된 바이알을 미량 가스 안정동위원소 분석기(TG-IRMS: Trace gas Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry)에 연결 후 바이알에 헬륨 가스(25 cm³ min⁻¹)를 흘려주어 탈질화 과정에서 발생된 용기 내 아산화 질소(N_2O)가스를 포집한다. 포집된 가스 내 물과 이산화탄소가스는 Nafion 건조기(Perma Pure Inc., MD 050-72S-1) 및 화학적 트랩(과염소산 마그네슘 및 아스카 라이트)을 이용해 제거한다. 순수한 아산화 질소만 안정동위원소 질량 분석기에 주입하여 질소($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$)와 산소($\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) 안정동위원소비를 측정한다.

2.3.2. 음이온 교환 수지법

음이온 교환 수지법(Anion exchange resin method) 또한 국내외에서 널리 사용되는 물시료 내 질산성 질소의 질소 및 산소 안정동위원소 분석방법 중 하나이다(Silva et al., 2000; Nam et al., 2019; Chen et al., 2020). 채취된 물시료를 질산성 질소에 친화도가 높은 음이온 교환 수지 컬럼(Bio-Rad, 200–400 mesh, AG1-X8, Anion exchange resin)에 주입하여, 교환 수지에 질산성 질소를 농축시킨다. 농축된 질산성 질소를 3M HCl을 이용하여 용리시킨 뒤, 용리 용액(Elution solution)에 은 산화물(Ag₂O)를 넣어주어 pH가 5.5-6가 되도록 조절하여 HNO₃ 형태로 휘발되는 것을 방지한다(Silva et al., 2000).



Ag₂O 주입 후 용액 내 생성되는 AgCl 침전물과 Ag₂O 잔류물은 Whatman No.1 여과지를 이용하여 제거한다. 여과액 중 일부는 동결건조기를 이용하여 AgNO₃를 분말 형태로 얻은 뒤 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 분석용 시료로 사용한다. AgNO₃는 빛에 민감하기 때문에 빛에 노출되는 것을 최소화해야 한다(Silva et al., 2000). 나머지 여과액에 1M BaCl₂를 주입하여 용액 내 SO_4^{2-} 또는 PO_4^{3-} 와 같은 다른 형태의 산소를 포함한 이온을 제거한다. 이 과정에서 생성되는 Ba₃(SO₄)₂ 또는 BaPO₄ 침전물은 Whatman No.1 여과지를 이용하여 제거한다. 최종적인 여과액은 양이온 교환수지(Bio-Rad, 100–200 mesh, AG 50W X8, Cation exchange resin)를 이용하여 Ba²⁺와 Ag⁺이온을 제

거한다. Ag_2O 를 추가하여 용액을 pH 6으로 맞춘 뒤 Whatman No.1 여과지를 이용하여 AgCl_2 침전물과 Ag_2O 잔류물을 제거한다. 최종 여과액은 동결건조 후 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 분석용으로 사용한다. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 는 원소분석기가 결합된 안정동위원소 질량분석기(EA-IRMS: Elemental Analyzer - Isotope Ratio Mass Spectrometry)를 이용하여 분석한다.

2.4. 안정동위원소비 해석 및 오염원인자 판별

앞서 설명한 방법으로 분석된 물시료 내 질소 및 산소 안정동위원소비를 아래 식을 이용하여 천분율(‰)로 나타낸다.

$$\delta_{\text{sample}} (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000$$

$$R_{\text{sample}} = \text{시료 내 } ^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ 또는 } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$$

$$R_{\text{standard}} = \text{표준물질 내 } ^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ 또는 } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$$

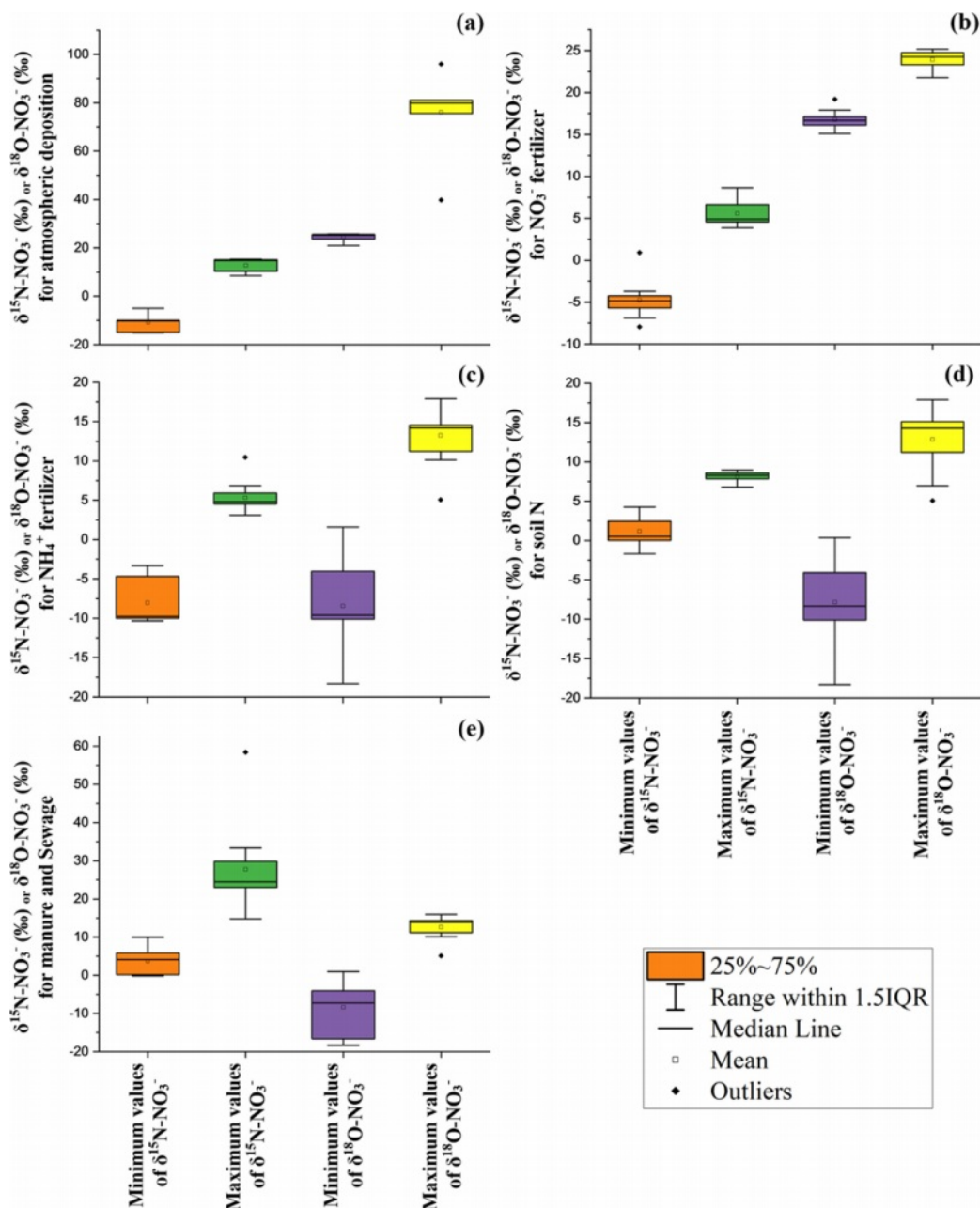


Fig. 6. Boxplot with $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ or $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values (‰) for the maximum and minimum values of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ or $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ of (a) atmospheric deposition, (b) NO_3^- fertilizer, (c) NH_4^+ fertilizer, (d) soil N and (e) manure and sewage. Min, 25th, 75th, max percentile, mean, median and outliers are reported.

표준물질은, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 의 경우 대기 중 질소(N_2)를 사용하고, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 의 경우 Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)를 사용한다(Chen et al., 2020; Yu et al., 2020). 위 식을 통해 물시료 내 질산성 질소의 질소 안정동위원소비($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$)와 산소 안정동위원소비($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)를 계산하고, 이를 참고문헌에서 얻은 대표적인 화학비료, 토양 질소, 대기침적 및 가축분뇨/하수의 안정동위원소비($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 범위(Fig. 6 참고)와 비교하여 주요 오염원을 판별한다. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 의 범위는 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 의 범위가 유사한 토양 질소, NH_4^+ 비료, 분뇨 및 하수를 구분하는데 사용되고, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 의 범위는 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 의 범위가 비슷한 NO_3^- 비료와 대기 침적물을 구분하는데 사용된다(Yang and Toor, 2016).

문헌마다 대표적으로 사용되는 각 오염원들의 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 의 범위에 차이가 있다. 이는 지역과 시대별로 산업특성, 기후, 지형 등이 안정동위원소 구성에 영향을 미치기 때문이다(Nikolenko et al., 2018; Zhang et al., 2019). 예를 들어, 무기성 화학 비료의 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 의 범위는 문헌마다 $-4 \sim +4\text{‰}$, $-8 \sim +7\text{‰}$, $-6 \sim +6\text{‰}$ 로 차이가 있다(Kendall, 1998; Xue et al., 2009). 따라서, 본 연구는 2016년부터 2020년에 보고된 19개 문헌에서 사용되는 잠재적 질산성 질소 오염원인 NH_4^+ 비료, NO_3^- 비료, 토양 질소, 분뇨 및 하수, 대기 침적물의 질소 및 산소 안정동위원소비의 범위를 조사하였다(Ma et al., 2016; Matiatos et al., 2016; Yang and Toor, 2016; Minet et al., 2017; Soldatova et al., 2017; Yi et al., 2017; Liu et al., 2018; Meghdadi and Javar, 2018; Yang et al., 2018; Hu et al., 2019; Ogrinc et al., 2019; Peters et al., 2019; Shi et al., 2019; Zhao et al., 2019; Zhang et al., 2019; Chen et al., 2020; Yang et al., 2020; Yu et al., 2020; Zhang et al., 2020). 문헌에서 얻은 각 오염원별 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 범위의 최소값과 최대값을 취합한 뒤 박스플롯(Boxplot)을 이용하여 신뢰도 구간, 평균값, 중앙값, 아웃라이어, 1사분위수 또는 3사분위수를 도출하였다(Fig. 6 참고). 전문가의 판단하에 Fig. 6에 제시된 중앙값, 1사분위수 또는 3사분위수 등의 값 등을 이용하여 각 오염원별 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 범위를 설정할 수 있다. 본 연구는 Fig. 6에 정리된 각 오염원별 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 범위의 최소값과 최대값들의 평균값을 이용하여 각 오염원의 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 의 범위를 Fig. 7과 같이 제안하였다.

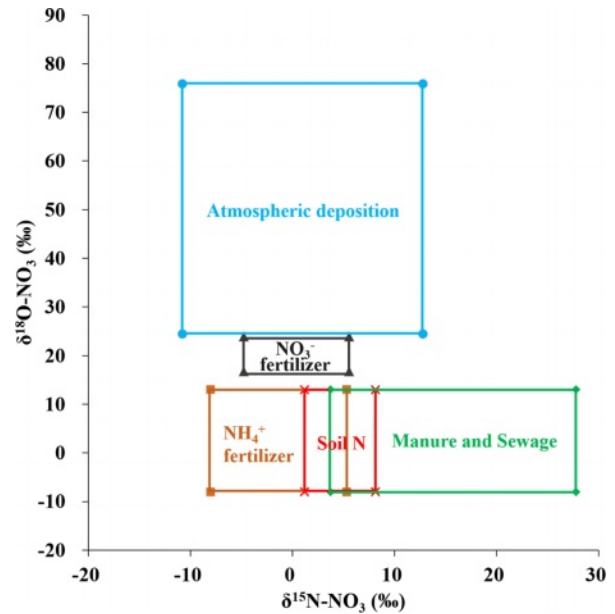


Fig. 7. The ranges of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values (‰) for potential nitrate sources such as atmospheric deposition, NO_3^- fertilizer, NH_4^+ fertilizer, soil N and manure and sewage using average values of maximum or minimum values of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ from previous studies.

2.4.1. 토양 질소와 분뇨 및 하수

분뇨 및 하수의 경우 주로 유기물 형태의 질소로 존재하며 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 의 범위는 각각 $+3.7 \sim +27.8\text{‰}$ 과 $-8 \sim +13\text{‰}$ (Fig. 7)로, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 의 범위는 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 범위가 유사한 NH_4^+ 비료와 토양 질소와 비교하여 넓은 범위를 갖는다(Zhang et al., 2020). 문헌에 따라 분뇨와 하수의 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 범위가 $+4 \sim +25\text{‰}$ (Xue et al., 2009; Gaouzi et al., 2013), $+8 \sim +25\text{‰}$ (Kendall, 1998; Widory et al., 2005), $+5 \sim +58\text{‰}$ (Ma et al., 2016)로 다양하며, 이는 다양한 물질이 혼합되는 분뇨와 하수의 특성에 기인한 것이다(Yang and Toor, 2016). 하수의 경우 여러 경로를 통해 유입된 하수가 최종적으로 하나의 하수관으로 통합되어, 다양한 물질이 오염원이 될 수 있다(Carey et al., 2013; De and Toor, 2015). 도심 하수관에서는 종종 애원동물 분뇨가 유기성 질소의 원인물질로 발견되기도 한다(Baker et al., 2001; Kojima, et al., 2011). 거주지 지역 집수관에 쌓인 잔디 조각과 나뭇잎은 무기화(Mineralization)을 통해, 하수의 질산성 질소 오염원이 되기도 한다(Yang and Toor, 2016). 하수의 오염 기여도는 기후와 도시화와 같은 지역특성에 영향을 받을 수 있다. Zhao 등(2019)에 따르면 우기에는 건기와 일반적인 시기에 비해 희석 영향으로 하수의 오염 기여도가

낮아질 수 있다고 보고된 바 있다. 도시화가 진행되면 인구 증가로 인해 하수 발생량이 증가함에 따라 하수에 의한 오염 기여도가 증가할 수 있다.

분뇨의 경우 가축 농가별로 사육하는 가축 종류와 사료의 종류가 달라짐에 따라, 지역별로 가축분뇨로 인해 발생하는 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 의 성상이 다양해질 수 있다(Liu et al., 2018). 분뇨에 의한 오염은 가축농가 뿐만 아니라 농업지역에서도 종종 발견된다. Zhang 등(2020)에 따르면, 오염 조사지역이 농업지역임에도 불구하고 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 값이 토양 질소와 분뇨 및 하수에 해당되는 것으로 판별되었다. 이는 일부 농업지역에서 가축분뇨를 화학비료를 대신하여 사용하며, 가축분뇨가 토양에 지속적으로 축적됨에 따라 토양 유기화 되었기 때문인 것으로 보고 되었다. 따라서, 참고문헌에서 제안하는 각 오염원별 질소와 산소 안정동위원소비 범위의 단순 비교를 통한 오염원 판별보다보다는, 오염조사부지의 부지이용 정보 및 산업특성을 함께 고려해야 더 정확한 오염원 판별이 가능하다. 토양 질소의 경우 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 범위는 각각 $+1.2 \sim +8.1\%$ 과 $-8 \sim +13\%$ 이다. 식물 및 나뭇잎 등 식물성 자원과 비료로 사용되는 가축 분뇨가 분해되어 토양에 축적되는 토양 유기물이 다시 분해되면서 질산성 질소를 발생시킨다(Nikolenko et al., 2018; Yu et al., 2020). Chen 등(2020)에 따르면 오염조사 지역에서 채취된 토양의 총 질소 중 92-98%가 유기물 형태의 질소로 존재하였다. 강우 시 유실된 토양 입자가 지표수로 유입되어 질산성 질소 오염을 유발하면, 토양 질소의 오염 기여도가 증가할 수 있다(Chen et al., 2019).

2.4.2. 화학 비료

화학 비료의 사용량은 농업 생산량 증대와 동시에 주변 수계의 질산성 질소의 농도를 높이는데 큰 역할을 하였다. 중국 양쯔강은 1980년대에서 2000대로 넘어가면서 용해성 무기 질소의 농도가 0.52 mg L^{-1} 에서 1.68 mg L^{-1} 로 3배 이상 증가하였다(Zhang et al., 2019). 화학 비료는 NO_3^- 비료와 NH_4^+ 비료로 크게 두가지 종류가 있다. 두 종류의 비료는 일부 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 의 범위에서 중첩되지만 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 범위에서는 큰 차이가 있다. NO_3^- 비료의 경우 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 범위는 각각 $-4.8 \sim +5.6\%$ 과 $+16.8 \sim +23.9\%$ 이고, NH_4^+ 비료의 경우 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 와 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 범위는 각각 $-8.0 \sim +5.3\%$ 과 $-8.0 \sim +13.0\%$ 이다.

질소 비료 오염원은 주로 농업지역에서 많이 발견되며, 지역별 또는 재배하는 작물의 종류(예: 채소 또는 곡물)에

따라 주로 사용되는 질소 비료의 형태가 달라질 수 있다. 예를 들어, Yu 등(2020)에 따르면 중국에서는 NO_3^- 비료의 사용량이 2%로 낮아 화학 비료의 질소와 산소의 안정 동위원소비를 구할 때, NH_4^+ 비료, 요소 등 NH_4^+ 를 포함하는 비료만 화학비료 오염원으로 고려하였다. 재배하는 작물의 종류에 따라서도 화학 비료에 의한 기여도가 차이가 날 수 있다. 채소 재배 지역에서는 화학비료에 의한 기여도가 60%이상 있었으나, 곡물 재배 지역에서는 화학 비료에 의한 기여도가 30%로 상대적으로 낮았다(Yu et al., 2020). 이는 농업의 종류 및 해당 지역특성에 따라 화학비료 뿐만 아니라 가축 분뇨를 비료로 사용하는 것이 원인인 것으로 조사되었다(Yang and Toor, 2016; Yu et al., 2020). 따라서, 오염조사 지역의 질산성 질소를 발생시킬 수 있는 산업 특성에 대한 깊은 이해가 필요로 하다. 농업지역 뿐만 아니라 잔디를 관리하는 주거 지역에서도 화학 비료에 의한 오염 사례가 종종 발견되며, 특히 우기에 그 기여도가 커진다(Yang and Toor, 2016). Listopad 등(2015)에 따르면 미국 플리로다 도심 주거 지역의 경우 배수가 잘되고 영양분 보유능이 상대적으로 낮은 사질토와 아열대성 기후로 인해 우기에는 화학 비료에 의한 오염 기여도가 60%까지 차지하는 경우가 있다.

2.4.3. 대기 침적물

대기 침적 기원 질산성 질소는, 대기 중에 존재하는 질소의 침적에 의해 발생하는 것을 의미한다. 대기침적물의 경우 $\delta^{18}\text{N-NO}_3^-$ 범위가 $-10.8 \sim +12.8\%$ 이고 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 범위는 $+24.5 \sim +76.0\%$ 으로, 다른 오염원에 비해 두 안정 동위원소비의 범위가 넓다(Kendall, 1998; Kendall et al., 2007). 대기침적물의 경우 오존과의 산소 원소 교환으로 인해 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 값이 다른 오염원에 비해 매우 높다(Hastings et al., 2003). 따라서, Fig. 7과 같이 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 의 값을 이용하여 대기침적물을 다른 오염원과 구분하는 것이 용이하다. 교통량이 많은 도심지역에서 대기 침적물로 인한 질산성 질소의 오염 기여도가 높을 수 있다(Yang and Toor, 2016). 우기가 건기에 비해 대기 침적에 의한 질산성 질소 오염도 기여 증가가 문헌에서 종종 보고되며, 강우강도 증가로 인해 불투수층에 침적된 건조된 대기 침적 기원 질소까지 유출에 포함된다면 대기 침적에 의한 기여도는 더 커질 수 있다(Ging et al., 1996; Silva et al., 2002; Yang and Toor, 2016; Zhao et al., 2019). 특히, 우기에 강우 강도가 높은 경우 대기 침적물에 의한 질산성 질소 오염 기여도가 전체 오염도에 50%이상 차지할 수 있다(Anisfeld et al., 2007; Yang and Toor, 2016).

2.5. Bayesian 혼합 모델을 이용한 질산성 질소 오염원 기여도 산정

질산성 질소 오염원이 복수로 존재할 경우, 최근 연구에서는 주로 Bayesian 혼합모델(Bayesian mixing model)인 SIAR(Stable Isotope Analysis) 모델을 이용하여 오염원별 기여도를 산정하였다(Hu et al., 2019; Chen et al., 2020; Yu et al., 2020). 국내에서도 Bayesian 혼합 모델을 이용해 하천 내 질산성 질소 오염원 기여율을 정량화한 사례가 있다(Nam et al., 2019). 기존 혼합모델(예: Linear mass balance mixing model, IsoSource model)의 경우 (1) 생지화학적 작용에 의한 분별작용, (2) 복수 오염원 혼합물, (3) 다양한 범위의 질소와 산소 안정동위원소비를 가진 오염원의 오염 기여도에 대한 평가가 일부 불가하거나 불확실성이 존재한다(Zhao et al., 2019). 하지만, Bayesian 혼합 모델은 3개 이상의 잠재적 질산성 질소 오염원에 대한 기여율 추정이 가능하고 휘발, 질산화, 탈질화 등과 같은 분별작용에 의한 불확실성 문제를 해결하여, 복수 오염원에 대한 오염 기여도 산정을 성공적으로 할 수 있다(Nikolenko et al., 2018; Zhao et al., 2019; Yu et al., 2020; Zhang et al., 2020).

SIAR 모델에 이용되는 식은 아래와 같다.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^K P_k(S_{jk} + \varepsilon_{jk}) + v_{ij}$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2)$$

$$\varepsilon_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$

$$v_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

X_{ij} 는 i 시료의 j 동위원소 값($i=1, 2, 3, \dots, N; j=1, 2, 3, \dots, J$)을 의미한다. S_{jk} 는 j 동위원소에 대한 k 오염원 값($k=1, 2, 3, \dots, K$)을 의미하며, 이는 평균 μ_{jk} 과 분산 ω_{jk}^2 의 정규분포를 따른다. ε_{jk} 는 k 오염원에 대한 j 동위원소의 농축계수를 의미하며, 이는 평균 λ_{jk} 과 표준편차 τ_{jk}^2 의 정규분포를 따른다. v_{ij} 는 오차이며, 이는 평균 0과 표준편차 σ_j^2 의 정규분포를 따른다. P_k 는 k 오염원의 기여율을 의미하며, 이 값은 SIAR 모델을 통해 계산된다.

SIAR에 입력되는 변수는 크게 세 가지로 구성된다. 첫째, 현장에서 채취된 물시료의 안정동위원소비 평균과 표준편차, 둘째, 다양한 질소 오염원의 안정동위원소비 평균과 표준편차, 셋째, 잠재적 오염원의 농축계수(Enrichment factor, ε)에 대한 평균값과 표준편차이다. 각 분별작용의 정도를 나타내는 농축계수(ε)는 현장 특성을 고려하여 참고문헌에서 제시한 값을 사용하거나, 실내 실험을 통해 현장 특성을 반영한 농축계수를 구할 수 있다. 다양한 분별작용 중 해당 오염부지에서 발생하지 않을 것으로 예상되는 분별작용은 농축계수값 산정에 고려하지 않는 경우도 있다. Yu 등(2020)은 분별작용 중 현장의 계절별 온도 영향을 평가하기 위하여 현장 토양을 이용한 실내 실험을 실시하여 질산화 농축계수를 구하고, 나머지 질소 전환(예: 암모니아화, 탈질화, 휘발)의 농축계수는 참고문헌 값을 사용하였다. Yang과 Toor(2016), Yang 등(2020)의 경우 DO 값이 2이하인 지역에서 채취된 샘플의 경우 질산화에 의한 분별작용을 고려하지 않았다. SIAR에 상기 제시된 세 가지 변수를 입력하면 각 잠재적 오염원별 기여율(P_k)이 계산되고 잠재적 오염원인별 정량적 기여도가 산출된다. 기여도 산출 후 각 오염원별 기여도 해석 시 기

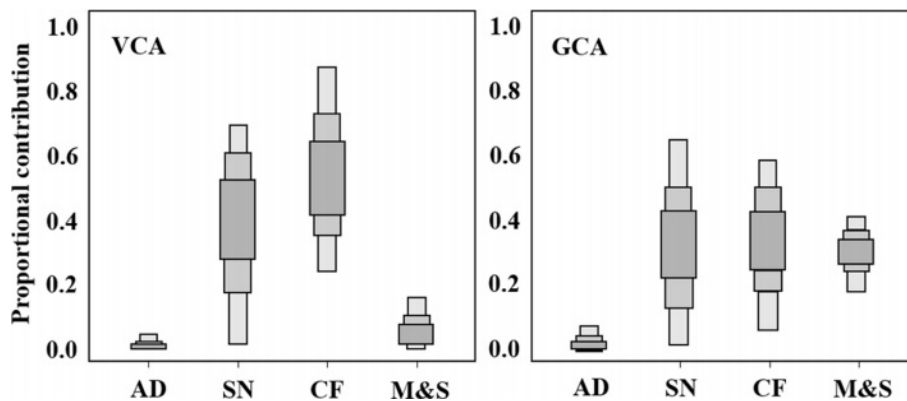


Fig. 8. Proportional contribution of NO_3^- -N sources analyzed by Bayesian mixing model (SIAR) in the vegetable cultivation area (VCA) and grain cultivation area (GCA) modified from Yu et al. (2020). 50th, 75th, and 95th percentile in boxplot are colored from dark to light. Abbreviations of potential sources are denoted as follows: Atmospheric deposition, AD; Soil nitrogen, SN; Chemical fertilizer, CF; Manure and sewage, M&S.

후, 샘플링 시기, 부지 용도, 지형 등과 같은 부지 특이적 정보와 함께 비교분석을 실시함으로써 각 오염원별 기여도에 대한 판별의 정확성을 높일 수 있다. 실례로, Yu 등 (2020)은 4개의 잠재적 질산성 질소 오염원(대기침적(AD), 토양질소(SN), 화학비료(CF), 분뇨 및 하수(M&S))의 질소와 산소 안정동위원소비 결과와 각 오염원에 해당되는 농축계수를 Bayesian 혼합모델인 SIAR 모델에 적용하여, 곡물 경작지(GCA)와 채소 경작지(VCA)에서 각 오염원별 질산성 질소 오염 기여도를 산출 후 Fig. 8와 같이 도시하였다. 곡물 경작지에서는 화학비료, 토양 질소, 분뇨 및 하수, 대기침적의 기여도가 각각 54.32%, 37.75%, 6.63% 그리고 1.30%로 분석되었다. 반면, 곡물 경작지에서는 토양 질소가 33.67%로 기여도가 가장 컸고, 그 다음으로 화학비료(33.27%), 분뇨 및 하수(30.16%), 대기침적(2.90%) 순으로 분석되었다. Bayesian 혼합모델을 통해 복수 오염원 기여도 산출 뿐만 아니라, 동일한 농업지역에서도 재배하는 작물의 종류에 따라 주요한 오염원이 달라질 수 있음을 알 수 있다.

3. 결 론

본 연구는, 관련 문헌 조사를 통해, 질소 및 산소 안정동위원소를 이용한 수계 질산성 질소 오염원 판별기술의 체계적 절차 수립을 목적으로 진행되었다. 이에, 성공적인 오염원 판별을 위한 기술 적용 순서를 제안하였고, 그에 따라 오염지역 현장 조사, 시료 채취(오염시료 및 잠재적 오염원 시료) 및 분석, 안정동위원소 분석, 안정동위원소비 해석 및 오염원 판별, Bayesian 혼합 모델을 이용한 다중 오염원별 오염 기여도 산정의 순으로 구성하였다. 다만, 질소 및 산소 안정동위원소비의 대표 범위 설정(Fig. 7 관련)에 있어, 보다 구체적인 과학적 근거 마련을 위한 추가 연구 조사가 필요하다고 판단된다. 본고에 정리된 질산성 질소 오염원 판별 기술 절차가 지하수 및 지표수 내 질산성 질소 오염원을 판별하고 다중 오염원의 오염 기여도를 산출하는데 효과적인 참고자료로 사용되길 기대한다.

사 사

본 연구는 환경부 지중환경위해관리기술개발사업(SEM, 과제번호: 2020002440002)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

References

- Anisfeld, S.C., Barnes, R.T., Altabet, M.A., and Wu, T., 2007, Isotopic apportionment of atmospheric and sewage nitrogen sources in two Connecticut rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(18), 6363-6369.
- Baker, L.A., Hope, D., Xu, Y., Edmonds, J., and Lauver, L., 2001, Nitrogen balance for the Central Arizona-Phoenix (CAP) ecosystem, *Ecosystems*, **4**(6), 582-602.
- Carey, R.O., Hochmuth, G.J., Martinez, C.J., Boyer, T.H., Dukes, M.D., Toor, G.S., and Cisar, J.L., 2013, Evaluating nutrient impacts in urban watersheds: Challenges and research opportunities, *Environ. Pollut.*, **173**, 138-149.
- Chen, X., Jiang, C., Zheng, L., Dong, X., Chen, Y., and Li, C., 2020, Identification of nitrate sources and transformations in basin using dual isotopes and hydrochemistry combined with a Bayesian mixing model: Application in a typical mining city, *Environ. Pollut.*, **267**, 115651.
- Choi, Y., Jung, J., Choi, W., Yoon, K., Choi, D., Lim, S., Jeong, J., Lim, B., and Chang, N., 2011, Estimation of pollution sources of Oenam watershed in Juam lake using nitrogen concentration and isotope analysis, *J. Korean. Soc. Water. Environ.*, **27**(4), 467-474.
- De, M. and Toor, G.S., 2015, Fate of effluent-borne nitrogen in the mounded drainfield of an onsite wastewater treatment system, *Vadose. Zone. J.*, **14**(12).
- Gaouzi, F.J.E., Sebilo, M., Ribstein, P., Plagnes, V., Boeckx, P., Xue, D.M., Derenne, S., and Zakeossian, M., 2013, Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France), *Appl. Geochem.*, **35**, 230-243.
- Ging, P.B., Lee, R.W., and Silva, S.R., 1996, Water chemistry of Shoal Creek and Waller Creek, Austin Texas, and potential sources of nitrate, US Geological Survey WRIR 24.
- Hastings, M.G., Sigman, D.M., and Lipschultz, F., 2003, Isotopic evidence for source changes of nitrate in rain at Bermuda, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **108** (D24).
- Hu, M., Liu, Y., Zhang, Y., Dahlgren, R.A., and Chen, D., 2019, Coupling stable isotopes and water chemistry to assess the role of hydrological and biogeochemical processes on riverine nitrogen sources, *Water. Res.*, **150**, 418-430.
- Kim, M.S., Hwang, J.Y., Kwon, O.S., and Lee, W.S., 2013, Analytical methodology of stable isotopes ratios: Sample pre-treatment, analysis and application, *Korean. J. Ecol. Environ.*, **46**(4), 471-487.
- Kendall, C., 1998, Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, 1st ed. Elsevier Science B.V.,

Amsterdam.

Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D., Michener, R.H., and Lajtha, K., 2007, Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd ed Blackwell, Oxford, U. K, 375-449.

Kojima, K., Murakami, M., Yoshimizu, C., Tayasu, I., Nagata, T., and Furumai, H., 2011, Evaluation of surface runoff and road dust as sources of nitrogen using nitrate isotopic composition, *Chemosphere*, **84**(11), 1716-1722.

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, *Sci. Total. Environ.*, **646**, 801-810.

Lim, B.L., Kim, M.S., Yoon, S.H., Park, J., Park, H., Chung, H.M., and Choi, J.W., 2017, Introduction of denitrification method for nitrogen and oxygen stable isotopes ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) in nitrate and case study for tracing nitrogen source, *Korean. J. Ecol. Environ.*, **50**(4), 459-469.

Listopad, C., Souto, L., and Bohlen, P., 2015, Tampa Bay Residential Stormwater Evaluation Final Project Report.

Liu, J., Shen, Z., Yan, T., and Yang, Y., 2018, Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized watershed, Beijing, China, *Sci. Total. Environ.*, **628-629**, 1296-1307.

Ma, Z., Yang, Y., Lian, X., Jiang, Y., Xi, B., Peng, X., and Yan, K., 2016, Identification of nitrate sources in groundwater using a stable isotope and 3DEEM in a landfill in Northeast China, *Sci. Total. Environ.*, **563-564**, 593-599.

Martinelli, G., Dadomo, A., De Luca, D.A., Mazzola, M., Lasagna, M., Pennisi, M., Pilla, G., Sacchi, E., and Saccon, P., 2018, Nitrate sources, accumulation and reduction in groundwater from Northern Italy: Insights provided by a nitrate and boron isotopic database, *Appl. Geochem.*, **91**, 23-35.

Matiatos, I., 2016, Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece), *Sci. Total. Environ.*, **541**, 802-814.

Meghdadi, A. and Javar, N., 2018, Quantification of spatial and seasonal variations in the proportional contribution of nitrate sources using a multi-isotope approach and Bayesian isotope mixing model, *Environ. Pollut.*, **235**, 207-222.

Minet, E.P., Goodhue, R., Meier-Augenstein, W., Kalin, R.M., Fenton, O., Richards, K.G., and Coxon, C.E., 2017, Combining stable isotopes with contamination indicators: a method for improved investigation of nitrate sources and dynamics in aquifers with mixed nitrogen inputs, *Water. Res.*, **124**, 85-96.

Nam, T.H., Ryu, H.S., Kang, T.W., Han, Y.U., Kim, J., Lee, K., Hwang, S., and Kim, K., 2019, Quantifying nitrogen source

contribution ratios using stable isotope method: Application of Bayesian mixing model, *J. Korean. Soc. Water. Environ.*, **35**(6), 510-519.

Nikolenko, O., Jurado, A., Borges, A.V., Knller, K., and Brouyre, S., 2018, Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: a review, *Sci. Total. Environ.*, **621**, 1415-1432.

Ogrinc, N., Tamše, S., Zavadlav, S., Vrzel, J., and Jin, L., 2019, Evaluation of geochemical processes and nitrate pollution sources at the Ljubljansko polje aquifer (Slovenia): a stable isotope perspective, *Sci. Total. Environ.*, **646**, 1588-1600.

Peters, M., Guo, Q., Strauss, H., Wei, R., Li, S., and Yue, F., 2019, Contamination patterns in river water from rural Beijing: A hydrochemical and multiple stable isotope study, *Sci. Total. Environ.*, **654**, 226-236.

Shi, P., Zhang, Y., Song, J., Li, P., Wang, Y., Zhang, X., Li, Z., Bi, Z., Zhang, X., Qin, Y., and Zhu, T., 2019, Response of nitrogen pollution in surface water to land use and social-economic factors in the Weihe River watershed, northwest China, *Sustain. Cities. Soc.*, **50**, 101658.

Silva, S.R., Kendall, C., Wilkison, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C., and Avanzino, R.J., 2000, A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios, *J. Hydrol.*, **228**(1-2), 22-36.

Silva, S.R., Ging, P.B., Lee, R.W., Ebbert, J.C., Tesoriero, A.J., and Inkpen, E.L., 2002, Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments, *Environ. Forensics.*, **3**(2), 125-130.

Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M.B.J.K., and Böhlke, J.K., 2001, A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater, *Anal. Chem.*, **73**(17), 4145-4153.

Soldatova, E., Guseva, N., Sun, Z., Bychinsky, V., Boeckx, P., and Gao, B., 2017, Sources and behaviour of nitrogen compounds in the shallow groundwater of agricultural areas (Poyang Lake basin, China), *J. Contam. Hydrol.*, **202**, 59-69.

Suárez, S.P., Peiffer, S., and Gebauer, G., 2019, Origin and fate of nitrate runoff in an agricultural catchment: Haeon, South Korea-Comparison of two extremely different monsoon seasons, *Sci. Total. Environ.*, **648**, 66-79.

Vitória, L., Otero, N., Soler, A., and Canals, À., 2004, Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr), *Environ. Sci. Technol.*, **38**(12), 3254-3262.

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Ne'grel, P., and Ladouche, B., 2005, Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(2), 539-548.

Xu, Z., Chen, L., Shao, Y., Yin, D., and Zheng, S., 2009, Cata-

- lytic hydrogenation of aqueous nitrate over Pd– Cu/ZrO₂ catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(18), 8356-8363.
- Xue, D.M., Botte, J., Baets, B.D., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Cleemput, O.V., 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**(5), 1159-1170.
- Yang, Y.Y. and Toor, G.S., 2016, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ reveal the sources of nitrate-nitrogen in urban residential stormwater runoff, *Environ. Sci. Technol.*, **50**(6), 2881-2889.
- Yang, Z., Chen, J., Li, H., Jin, H., Gao, S., Ji, Z., Zhu, Y., Ran, L., Zhang, J., Liao, Y., and Bai, Y., 2018, Sources of nitrate in Xiangshan Bay (China), as identified using nitrogen and oxygen isotopes, *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, **207**, 109-118.
- Yang, P., Wang, Y., Wu, X., Chang, L., Ham, B., Song, L., and Groves, C., 2020, Nitrate sources and biogeochemical processes in karst underground rivers impacted by different anthropogenic input characteristics, *Environ. Pollut.*, **265**(Part B), 114835.
- 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, *Environ. Sci. Technol.*, **51**(10), 5396-5403.
- Yu, L., Zheng, T., Zheng, X., Hao, Y., and Yuan, R., 2020, Nitrate source apportionment in groundwater using Bayesian isotope mixing model based on nitrogen isotope fractionation, *Sci. Total. Environ.*, **718**, 137242.
- Zhang, M., Zhi, Y., Shi, J., and Wu, L., 2018, Apportionment and uncertainty analysis of nitrate sources based on the dual isotope approach and a Bayesian isotope mixing model at the watershed scale, *Sci. Total. Environ.*, **639**, 1175-1187.
- Zhang, Y., Shi, P., Song, J., and Li, Q., 2019, Application of nitrogen and oxygen isotopes for source and fate identification of nitrate pollution in surface water: a review, *Appl. Sci.*, **9**(1), 18.
- Zhang, H., Xu, Y., Cheng, S., Li, Q., and Yu, H., 2020, Application of the dual-isotope approach and Bayesian isotope mixing model to identify nitrate in groundwater of a multiple land-use area in Chengdu Plain, China, *Sci. Total. Environ.*, **717**, 137134.
- Zhao, Y., Zheng, B., Jia, H., and Chen, Z., 2019, Determination sources of nitrates into the Three Gorges Reservoir using nitrogen and oxygen isotopes, *Sci. Total. Environ.*, **687**, 128-136.