

ORIGINAL ARTICLE

이화학적 특성과 질소 안정동위원소비를 활용한 강우시 가축사육 밀집 지역의 하천 수질 영향 평가

류흥덕 · 백운일 · 김선정 · 김덕우 · 김찬식 · 김민섭¹⁾ · 신동석 · 이재관²⁾ · 정유진*

국립환경과학원 물환경연구부 유역총량연구과, ¹⁾국립환경과학원 환경기반연구부 환경측정분석센터,

²⁾국립환경과학원 물환경연구부

River Water Quality Impact Assessment in an Intensive Livestock Farming Area During Rainfall Event using Physicochemical characteristics and Nitrogen Stable Isotopes

Hong-Duck Ryu, Un-Il Baek, Sun-Jung Kim, Deok-Woo Kim, Chansik Kim,
Min-Seob Kim¹⁾, Dongseok Shin*, Jae-Kwan Lee²⁾, Eu Gene Chung

Watershed and Total Load Management Research Division, Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

¹⁾*Environmental Measurement and Analysis Center, Environmental Infrastructure Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea*

²⁾*Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea*

Abstract

This study aimed to assess the impact of livestock excreta discharged from an Intensive Livestock Farming Area (ILFA) on river water quality during a rainfall event. The Bangcho River, which is one of the 7 tributaries in the Cheongmi River watershed, was the study site. The Cheongmi River watershed is the second largest area for livestock excreta discharge in Korea. Our results clearly showed that, during the rainfall event, the water quality of the Bangcho River was severely deteriorated due to the COD, NH₄-N, T-N, PO₄-P, T-P, and heavy metals (Cu, Zn, and Mn) in the run-off from nearby farmlands, where the soil comprised composted manure and unmanaged livestock excreta. In addition, stable isotope analysis revealed that most of nitrogen (NH₄-N and NO₃-N) in the run-off was from the ammonium and nitrate in the livestock excreta. The values of $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ for the Bangcho River water sample, which was obtained from the downstream of mixing zone for run-off water, were lower than those for the run-off water. This indicates that there were other nitrogen sources upstream river in the river. It was assumed from $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ stable isotope analyses that these other nitrogen sources were naturally occurring soil nitrogen, nitrogen from chemical fertilizers, sewage, and livestock excreta. Therefore, the use of physicochemical characteristics and nitrogen stable isotopes in the water quality impact assessment enabled more effective analysis of nitrogen pollution from an ILFA during rainfall events.

Keywords : Livestock excreta, Bangcho river, Heavy metals, Nitrogen sources, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$

Received 9 August, 2018; Revised 27 September, 2018;

Accepted 4 October, 2018

*Corresponding author: Eu-Gen Chung, Watershed and Total Load Management Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea
Phone : +82-32-560-7384
E-mail : egchung@korea.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© 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. 서론

국내 주요축종(한육우, 젓소, 돼지, 닭)의 가축 사육두 수는 지속적으로 증가하고 있고, 이로 인해 발생하는 가축분뇨의 대부분(약 91%)은 퇴비·액비 형태로 자원화되어(Ministry of Environment, 2017) 농경지에 살포되고 있는 실정이다. 가축분뇨 퇴비·액비의 농경지 살포는 가축분뇨를 자원화 하여 작물 성장에 필요한 양분(질소, 인)을 제공하는 등의 긍정적 측면이 있지만, 필요 이상의 과잉 살포는 강우시 양분의 하천 및 지하수 유출로 이어져 하천의 부영양화 및 지하수 질산염 농도가 증가하는 원인으로 작용할 수 있다. Kim et al.(2015)에 따르면 국내 양분수지는 작물 양분요구량 대비 성분 초과량이 질소, 인 각각 143.9 kg/ha, 127% 및 76.7kg/ha, 125.6%로 매우 높은 실정이다(2014년 기준 OECD 국가 대비 질소는 1위, 인은 2위에 해당).

가축분뇨가 하천 및 지하수 수질에 미치는 영향에 관해서는 비교적 많은 연구 결과들이 보고되고 있지만(Mallin, 2000; Withers and Lord, 2002; Neal and Heathwaite, 2005; Dupas et al., 2015; Vinod et al., 2015; Mählknecht et al., 2018), 가축분뇨 혹은 농경지에 살포된 가축분뇨 자원화물(퇴비·액비)이 강우시 하천 등의 수질에 미치는 영향에 대한 연구는 그리 많지 않은 편이다. 대부분이 질소와 인을 중심으로 보고되고 있으며(Grande et al., 2005; Terada et al., 2017), 강우강도에 따른 유기물, 질소, 인 등의 영향 등을 아우르는 연구는 부족한 것으로 파악되고 있다.

최근 연구 동향은 강우시 가축분뇨에 함유된 인, 대장균, 병원성 세균, 스테로이드 호르몬(steroid hormones), 수의용 항생제 등이 하천 및 지하수 수질에 미치는 영향 등에 대하여 주로 다루고 있다(Blaustein et al., 2015; Stocker et al., 2015; Blaustein et al., 2016; Daniels et al., 2016; Biswas et al., 2017; Kim et al., 2018; Motew et al., 2018).

강우시 가축분뇨 및 가축분뇨 퇴비·액비 등에 함유된 중금속이 수질 등에 미치는 영향에 관한 연구 또한 현재까지 거의 없는 것으로 파악되고 있으며, 대부분의 연구는 특정 하천을 대상으로 가축분뇨 등과는 무관한 중금속 오염 정도에 대한 조사 연구가 주를 이루고 있다(Begum et al., 2009; Reza and Singh, 2010; Marrugo

-Negrete et al., 2017). 여러 중금속 중 Cu 및 Zn은 가축 사육 시 성장보조제 등으로 사료에 다량 첨가되기 때문에(Petersen et al., 2007) 강우시 가축분뇨 및 가축분뇨 자원화물로부터 이들 중금속의 용출 등으로 인한 하천 수질 영향을 파악하는 것은 의미가 있을 것으로 판단된다. Kunkel et al.(1981)은 가축의 먹이에 포함된 Cu의 3.25배가 가축분뇨에 농축된다고 보고한 바 있다. 우리나라의 경우 가축분뇨 퇴비, 액비에 함유된 중금속 함량에 대한 환경 기준은 퇴비의 경우 돈분 퇴비에 한해서 Cu, Zn의 농도가 각각 500 및 1200 mg/kg 이하, 액비의 경우 돼지, 젓소로부터 회수한 액비 내에 Cu, Zn의 농도가 각각 70 및 170 mg/kg 이하로 설정되어 있으며, 기존 문헌에 의하면 일반적으로 가축분뇨 퇴비, 액비 내의 중금속 농도는 환경기준을 만족하는 것으로 나타났지만 몇몇 연구에서 환경기준을 초과 하는 사례도 보고되고 있다(Hseu, 2004; Lee et al., 2011; Go et al., 2012).

한편, 하천 등 수질 환경에서 질소 오염원을 식별하는 방법으로 질소 안정동위원소를 활용하는 방안이 효과적 인 것으로 최근 보고되고 있다(Diebel and Zanden, 2009; Fenech et al. 2012; Hosono et al., 2013; Yuan et al., 2016). 이 방법의 원리는 오염원별로 ^{15}N 과 ^{14}N 의 비(안정동위원소비) 값이 일정하게 구분되는 것에 착안하여 오염원을 식별하는 것으로 질소 안정동위원소비 값의 경우 $\delta^{15}\text{N}$ 으로 표시하고 있다. 그 동안 많은 연구에서 수체 내의 오염원을 식별하는 방법으로 안정동위원소비를 활용하는 방안이 제시되어 왔지만, 가축사육이 밀집된 지역에서 가축분뇨에 기인한 질소 오염원을 파악하는 연구는 그리 많지 않다(Toda et al., 2002; Diebel and Zanden, 2009; Hyodo et al., 2012; Ma et al., 2015; Yuan et al., 2016). 특히, 질소 안정동위원소비를 활용하여 강우시 가축사육 밀집 지역에서 가축분뇨에 의한 하천 오염 평가에 관한 연구는 현재까지 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 가축이 밀집 사육되고 있는 청미천 상류 유역의 지류중 하나인 방초천을 대상으로 하여 강우시 가축분뇨 및 가축분뇨 퇴비·액비가 하천 수질에 미치는 영향에 대하여 평가하고자 하였다. 이를 위한 방안으로 이화학적 분석(유기물, 질소, 인, 중금속)과 질소 안정동위원소비($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$)를 동시에 활용하는 방안을 제시하고자 하였으며, 특히, 현재까지 연구가 미흡한

중금속 및 질소 안정동위원소비를 활용하는 방안을 중점을 두고 연구를 수행하였다. 질소 안정동위원소비를 활용하는 연구는 본 연구자의 사전 연구결과(Ryu et al., 2018)에서 제안된 암모니아성 질소($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$) 및 질산성 질소($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$)를 동시에 활용하는 방안(dual isotope approach)을 채택하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구 대상 지역

강우시 가축분뇨에 의한 하천 수질 영향을 평가하기 위하여 “청미천상류” 유역의 지류인 방초천에 인접해 있는 가축분뇨 퇴비를 살포한 밭을 선정 하였다. “청미천상류” 유역은 남한강 하류 상수원보호구역 상류에 위치하고 있으며, 가축이 밀집 사육되고 있는 지역이다. Fig. 1 과 같이 “청미천상류” 유역 본류 주변에는 총 7개의 지류로 구분할 수 있으며, 2015년 전국 오염원 조사 자료 (Ministry of Environment, 2017)에 근거한 방초천 유역 내의 한우 및 돼지 사육 두수는 7개 지류 유역 중 3위를 차지하고 있다(Table 1).

가축분뇨 퇴비는 방초천에 인접한 밭(Fig. 2의 Farm land 1)에 살포되었으며, 살포된 형태는 Fig. 3과 같다. 가축분뇨 퇴비를 살포한 밭 주변에는 개 사육장이 위치해 있었으며, 개 사육장에서 발생한 분뇨는 강우 시 밭고랑과 밭 주변의 배수로를 따라 하천으로 직접 유입되었다(Fig. 2). 시료 채취는 가축분뇨 퇴비가 밭에 살포된 후 6일이 지난 첫 강우 때 실시하였으며, 시료채취 지점은 A(가축분뇨 퇴비 살포 밭 및 개 사육장과 인접해 있는 밭

고랑 말단지점), B(강우 시 우수가 방초천으로 유입되는 배수로 말단 지점), C(방초천과 B 지점으로 유입되는 우수의 합류 지점), D(C 지점으로부터 약 100 m 떨어진 상류 지점) 지점으로 선정 하였다(Fig. 2).

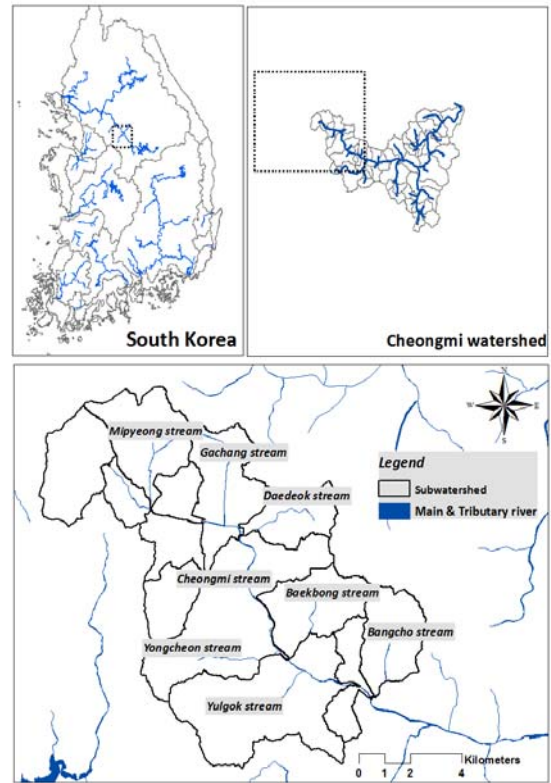


Fig. 1. The Cheongmi river watershed.

Table 1. Livestock population in each tributary subwatershed of the Cheongmi River watershed

Tributary subwatershed	Livestock population (individual)			
	Cattle ^a	Swine	Chickens	Total(cattle+swine)
Mipyong stream	134	1,265	6,943	1,399
Gachang stream	912	3,951	0	4,863
Daedeok stream	935	5,853	132,029	6,788
Yongcheon stream	315	13,387	55,801	13,702
Baekbong stream	701	19,893	54,630	20,594
Yulgok stream	572	24,897	476,198	25,469
Bangcho stream	2,382	15,926	22,410	18,308

^aCattle means dairy and Korean cattle.

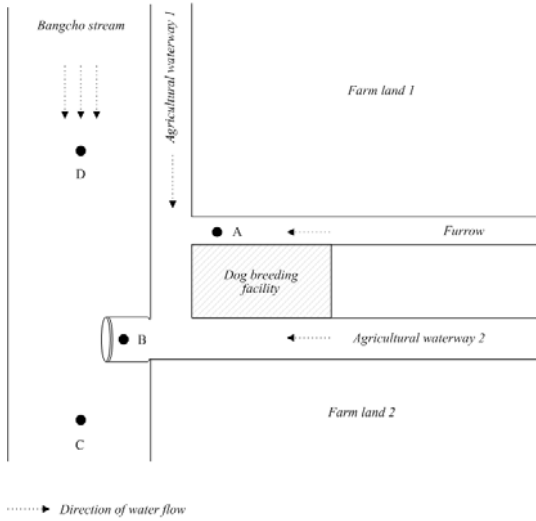


Fig. 2. A Schematic of sampling sites in the Bangcho stream and runoff waters.

2.2. 강우 특성 및 강우강도에 따른 시료채취

본 연구는 강우 시 방초천 인근 농경지에 살포된 가축 분뇨 퇴비 및 주변 개 사육장에서 유출되는 분뇨가 방초천 수질에 미치는 영향을 조사 분석하고자 하였다. 시료 채취 당일(2015년 3월 18일) 강수 패턴은 09시부터 13시까지 1.0-1.5 mm/h의 강우강도를 보이다가 13시 이후에 갑자기 증가하여 16시 경에 최대 4.0 mm/h의 강우강도를 기록 하였다. 이후 강우강도는 지속적으로 감소하는 추세를 보이다가 21시 이후부터 강우 현상이 중단되었다(Fig. 4). 강우강도에 따른 영향을 살펴보기 위하여



Fig. 3. Composted livestock manure applied to the Farm land 1 of Fig. 2.

강우강도가 가장 강한 16시, 강우강도가 중간 정도인 19시, 강수 현상이 멈추고 10시간이 지난 익일 08시 경에 시료채취를 실시하였다. 기상관측자료는 경기도 안성시 일죽면 송천리 관측소 자료를 기상청 홈페이지로부터 입수하여 사용하였다.

2.3. 안정동위원소 분석

강우시 하천의 질소 오염원을 평가하기 위하여 길달 증류법(Jensen, 1991; Feast and Dennis, 1996)에 의하여 수용액(하천수, 강우 유출수) 상태로 존재하는 암모니아성 질소($\delta^{15}N_{NH4}$) 및 질산성 질소($\delta^{15}N_{NO3}$) 안정동위원소비 분석을 실시하였다. 각 시료는 0.45 μm 공극 크기를 가진 GF/F 필터에 여과하였다. 여과된 시료 200 mL는 250 mL 플라스크에서 MgO 200 mg과 섞은 후 30분 동안 70°C에서 가열하였다. $\delta^{15}N_{NH4}$ 분석을 위하여 증류액은 별도의 플라스크에 옮긴 후 0.01 N H₂SO₄ 10 mL를 가한 후 실온에서 식혔다. $\delta^{15}N_{NO3}$ 분석을 위하여 증류액은 데바르다 합금(Devarda's alloy) 200 mg과 함께 다시 끓여 증류액을 수집하였다. 증류액의 pH는 0.01 N NaOH를 가하여 3으로 조절하였다. 최종적으로 동결건조 후에 흰색 분말을 회수하여 주석 캡슐에 보관하였다. $\delta^{15}N_{NH4}$ 및 $\delta^{15}N_{NO3}$ 분석은 원소분석기(Euro EA 3000-D, Italy)가 장착된 연속흐름 동위원소비 질량 스펙트로 메터기(Isoprime; GV Instrument, UK)를 사용하여 분석하였다. 신뢰성 확보를 위하여 시료는 3번 반복 분석하였다. $\delta^{15}N_{NH4}$ 및 $\delta^{15}N_{NO3}$ 분석은

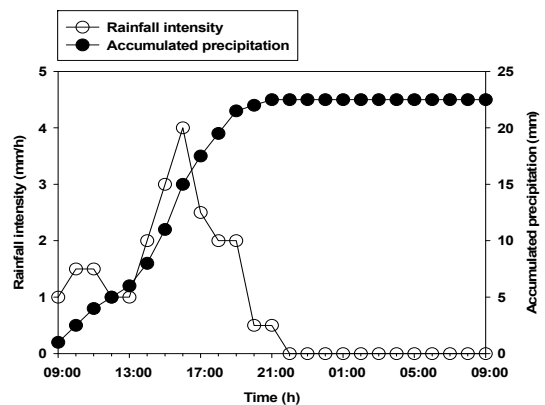


Fig. 4. Rainfall intensity and accumulated precipitation with the time of day.

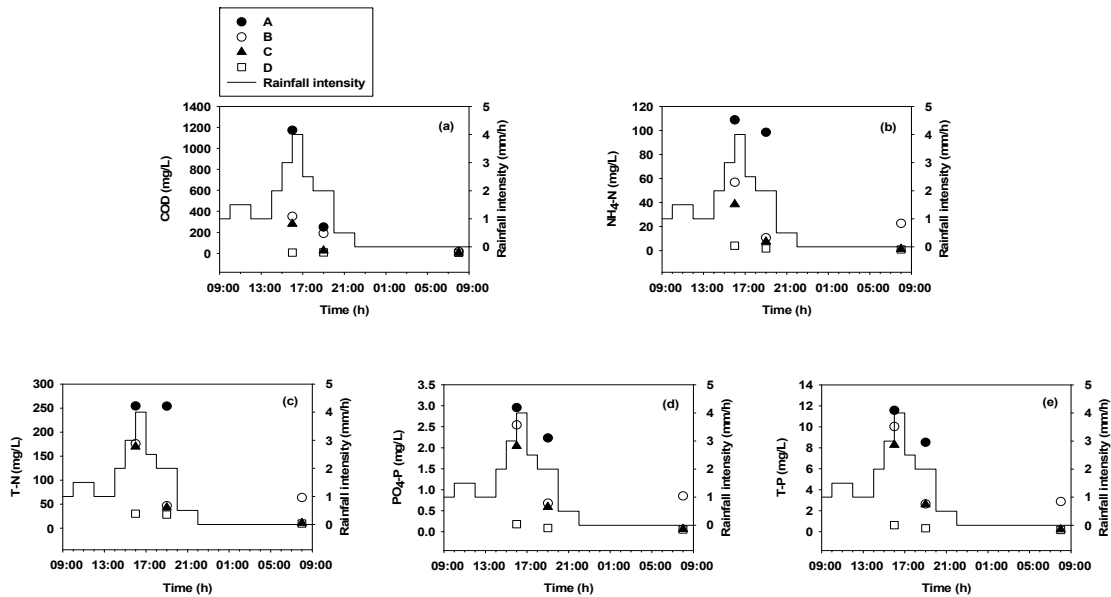


Fig. 5. Effects of rainfall intensity on the concentrations of (a) COD, (b) NH₄-N, (c) T-N, (d) PO₄-P and (e) T-P in the sampling sites A, B, C and D.

다음 식 (1)에 의하여 계산되었다.

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

여기서, R_{sample} 및 R_{standard} 는 각각 시료와 표준시료의 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 질량비를 의미한다. 질소의 참조 표준시료 (reference standard)는 N_2 가스를 사용하였다. $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 표준물질은 각각 IAEA-N-2 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4} = 0.4 \pm 0.1\text{‰}$) 및 IAEA-NO-3 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} = 4.7 \pm 0.3\text{‰}$)를 사용하였다.

2.4. 기타 이화학적 분석

하천 및 강우 유출수 중의 COD_{Mn}(ES 04315. 1b, 산성과망간산칼륨법), NH₄-N(ES04355. 1c, 자외선/가시선 분광법), T-N(ES 04363. 4c, 연속흐름법), PO₄-P(ES 04360. 2c, 자외선/가시선 분광법), T-P(ES 04362. 2b, 연속흐름법) 및 중금속(As, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn)(ES 04400. 3c, 유도결합플라즈마-원자발광분광법)은 수질 오염공정시험기준(국립환경과학원고시 제2017-57호)에 따라 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 강우강도에 따른 유기물, 질소, 인 거동 분석

강우강도에 따른 강우 유출수 및 방초천의 COD, NH₄-N, T-N, PO₄-P 및 T-P 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 강우강도가 최고치(4 mm/h)로 증가하던 시간(약 16시 경)에 A, B, C, D 지점에서 시료를 채취하여 유기물, 질소 및 인 농도를 분석한 결과 유기물, 질소 및 인 모두 A > B > C > D 지점 순으로 농도가 높은 경향을 보였다. A 지점에서 유기물, 질소 및 인 농도가 가장 높았던 원인은 강우 시 A 지점 바로 옆 개 사육장(Fig. 2 참조)의 분뇨가 빗물에 씻겨 밭고랑 사이로 나 있는 배수로를 통해 유출된 것과 가축분뇨 퇴비 살포 밭(Fig. 2의 Farm land 1)에서 다량의 유기물, 질소 및 인이 A 지점으로 유출된 것이 가장 큰 원인인 것으로 판단된다. 이때 A 지점에서의 COD, NH₄-N, T-N, PO₄-P 및 T-P 농도는 각각 1174, 109, 255, 2.96 및 11.6 mg/L로 매우 높아 방초천 하천 수질에 직접적인 영향을 주고 있었다. B 지점에서 유기물, 질소 및 인 농도가 A 지점에 비해 낮은 원인은 A 지점의 물이 B 지점의 상류 배수로로부터 유하 하는 물과 합류되어 희석이 되었기 때문인 것으로

판단된다. C 지점은 인근 밭(Fig. 2의 Farm land 1, 2)에 인접한 배수로의 물이 방초천으로 유입되어 방초천과 합류된 후 완전 혼합된 지점으로 A, B 지점에 비하여서는 농도가 낮았지만 배수로 물이 합류되기 이전 지점인 상류 D 지점에 비하여서는 농도가 월등히 높은 것으로 나타났다. C 지점에서 COD, NH₄-N, T-N, PO₄-P 및 T-P 농도는 각각 281, 38.5, 170, 2.04 및 8.27 mg/L 였으며, D 지점은 각각 6.8, 4.1, 30.2, 0.18 및 0.62 mg/L로 C 지점이 D 지점에 비하여 COD, NH₄-N, T-N, PO₄-P 및 T-P 농도가 각각 41, 9, 6, 11 및 13배 높은 것으로 나타나 강우에 의한 가축분뇨의 표면유출 등으로 인한 하천 오염이 심각한 것으로 분석되었다. 이러한 결과는 봄철 강우시 가축분뇨의 농경지 살포에 의해 반응성 용존인(Dissolved Reactive Phosphorus; DRP)의 농도가 2-5 배 증가한다는 연구결과와(Grande et al., 2005), 강우시 퇴적물 침적에 의해 맹그로브 늪지의 T-N과 T-P 농도가 평상시의 약 9.1배와 3.4배 증가한다는 연구결과와 맥을 같이 하고 있다(Terada et al., 2017).

한편, 지점별 질소 농도 변화추이를 자세히 관찰하여 보면 가축분뇨의 영향을 덜 받는 지점일수록(A > B > C > D)의 순서로 가축분뇨의 영향이 큰 지점임) T-N/NH₄-N 비율이 커지는 현상이 나타나는데(Fig. 6), T-N/NH₄-N 값이 작을수록 총 질소 중 암모니아성 질소가 차지하는 비율이 낮아 상대적으로 가축분뇨에 의한 오염 정도가 낮음을 의미한다. 따라서 D 지점에 비하여 C 지점의 T-N/NH₄-N 비율이 감소한 것은 C 지점에서 암모니아성 질소 농도가 증가하였음을 의미하며, 이는 C 지점이 가축분뇨와 같이 암모니아성 질소 농도가 높은 물질에 의하여 오염되었음을 의미한다.

강우강도가 절반(2 mm/h)으로 줄어든 19시 경에는 강우강도가 최대치(4 mm/h)를 보이는 시점과 비교할 때 D 지점을 제외한 모든 지점에서 유기물, 질소, 인 농도가 줄어들고, B, C, D 지점간의 농도 차이도 크게 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 강우 현상이 완전히 멈춘 다음날 08시 경에는 A 지점에서 표면 유출이 더 이상 일어나지 않았으며, 이로 인하여 C 지점의 유기물, 질소, 인 농도가 상류 D 지점과 거의 같은 농도를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 강우강도가 강우 유출수 뿐만 아니라 하천 수질 농도에 크게 영향을 주고 있음을 시사하는 것이라 할 수 있다. 특히, 강우강도가 2

mm/h 이상에서 방초천 C 지점의 COD, T-N 및 T-P 농도는 생활하수에서 관찰되는 수준 이상의 오염도가 관찰되어 이에 대한 적절한 관리가 이루어지지 않을 경우 퇴비·액비 살포시기에 가축분뇨에 의한 주변 하천 오염이 심각할 것으로 예상된다.

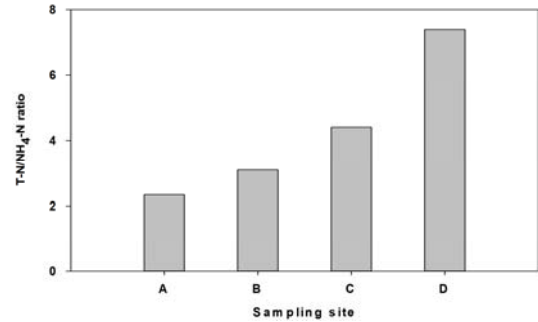


Fig. 6. Total nitrogen (T-N) to ammonia nitrogen (NH₄-N) ratio in the sampling sites A, B, C and D at the rainfall intensity of 4 mm/h.

3.2. 강우강도에 따른 중금속 거동 분석

강우강도에 따른 중금속 농도 변화를 관찰한 결과 As, Cd, Pb은 강우 전후에 관계없이 모든 지점에서 불검출로 나타나 강우현상에 영향을 받지 않았다. 한편, 가축분뇨 및 가축분뇨 자원화물(퇴비, 액비)에 많이 잔류하고 있는 것으로 알려진 Cu 및 Zn과 자연 하천에서 다른 중금속에 비해 검출빈도와 농도가 일반적으로 높은 Mn은 강우강도에 따라 유기물, 질소, 인과 유사한 거동을 보이고 있음을 알 수 있었다(Fig. 7). 강우현상이 진행되는 동안 개사육장과 가축분뇨 퇴비 살포 밭 인근 A 지점(Fig. 2 참조)에서 Cu, Zn, Mn의 농도가 가장 높았는데 이는 가축분뇨 등으로부터 강우유출에 의한 것으로 추정된다. Rees et al.(2011)의 연구에서도 감자 재배시 가금류로부터 발생한 가축분의 살포시기와 토양의 경사도 등에 따라 강우시 강우 유출수에서 다량의 중금속 농도가 검출되었음이 보고된 바 있다. 강우강도가 최고치(4 mm/h)인 시간(약 16시 경)에는 C 지점이 D 지점에 비하여 Cu, Zn, Mn의 농도가 각각 4, 5 및 11배 높은 값을 보이고 있어 위 세 가지 중금속의 경우 강우 유출에 의해 하천에 직접적인 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 특히, 강우강도가 절반(2 mm/h)으로 낮아진 19시 경에는 Zn, Mn은 C와 D 지점의 농도차이가 크지 않은 반면(Fig.

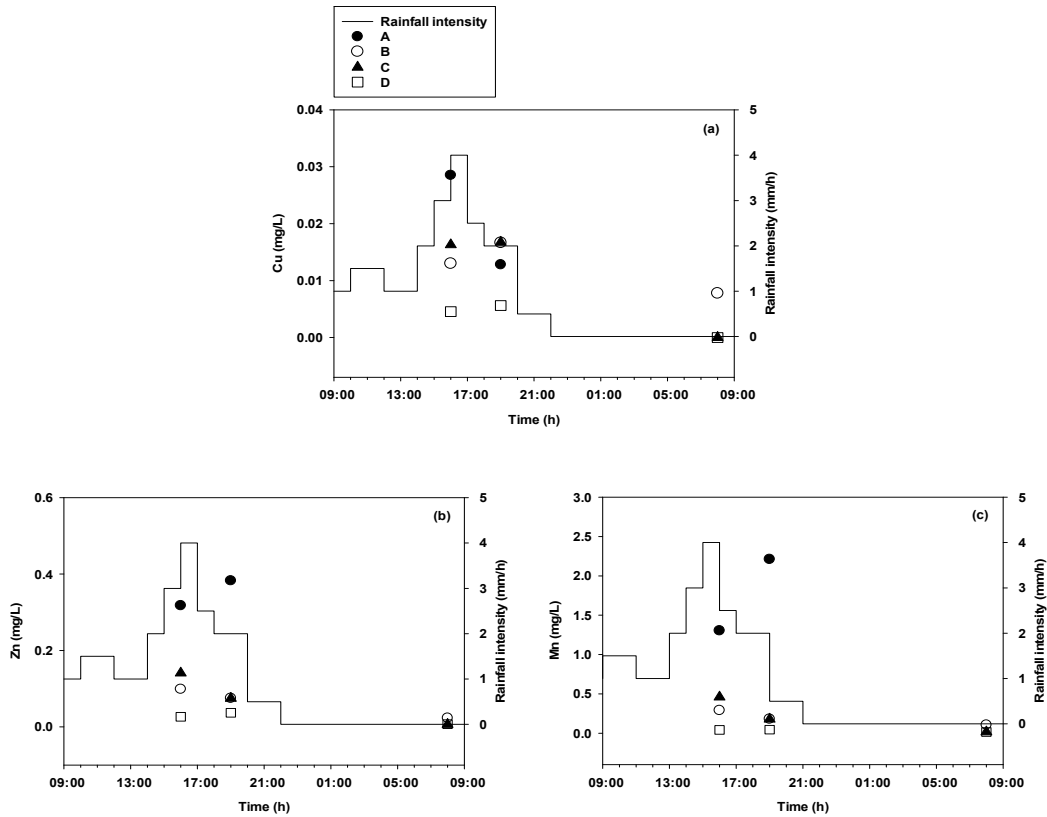


Fig. 7. Effects of rainfall intensity on the concentrations of (a) copper (Cu), (b) zinc (Zn) and (c) manganese (Mn) in the sampling sites A, B, C and D.

7b,c) Cu는 C 지점이 D 지점에 비해 약 3배 높은 농도가 관찰되어 낮은 강우강도에서도 하천 수질에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 7a). 중금속의 경우도 유기물, 질소 및 인과 마찬가지로 강우 현상이 완전히 멈춘 다음날 08시 경에는 C 지점과 D 지점의 Cu, Zn, Mn의 농도가 거의 차이를 보이지 않았으며, 강우시에 비해 매우 낮은 농도를 보여 강우에 의한 중금속 유출을 직접적으로 확인할 수 있었다. 현행 하천 기준(사람의 건강보호 기준)에서는 As, Cd 및 Pb을 제외한 중금속 기준은 없지만 가축사육 밀집 지역 및 농촌 지역 등에서 강우시 Cu 등에 의한 하천 오염이 우려되기 때문에 이에 대한 고려가 필요할 것으로 사료된다.

3.3. 안정동위원소를 활용한 강우시 하천 오염원 해석

본 연구에서는 강우 유출수 및 하천수에 함유된 암모니아성 질소($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$) 및 질산성 질소($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$) 안정동

위원소비를 동시에 활용하여(dual isotope approach) 강우시 하천 수질 오염원을 해석하고자 하였다. 두 가지 이상의 안정동위원소비를 동시에 활용할 경우 단일 안정동위원소비를 사용하는 경우에 비해 오염원 해석이 보다 용이하다는 장점이 있다(Xue et al., 2009; Fenech et al., 2012; Goody et al., 2016). 본 연구는 Table 2에 나타난 바와 같이 6가지 오염원별로 문헌에 보고된 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 안정동위원소비 값을 적용하여 강우시 방출된 오염원을 해석하고자 하였다. 강우강도가 가장 강했던(4 mm/h) 시간(약 16시 경)에 각 지점별 (Fig. 2의 A, B, C, D 참조) $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 안정동위원소비 값을 분석한 결과 Table 3의 결과를 얻었다. 강우시 개사육장 및 밭(Fig. 2 참조)에 살포한 가축분 퇴비로부터 유출된 A 지점의 강우 유출수의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값이 가장 컸으며, 가축분뇨의 영향을 많이 받았다고

Table 2. Stable isotope ratios based on pollution sources

Sources	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (‰)	References
Rainwater	-11.6 ~ -0.3	-5.1 ~ +3.8	Dillon and Chanton (2005)
Soil Synthetic fertilizers applied to soil	-0.1 ~ +13.6	+3.0 ~ +8.0	Black and Waring (1977) Heaton (1986) Spalding et al. (2001) Ryu et al. (2018)
Animal waste applied to soil	+19.0 ~ +51.9	+10.0 ~ +22.0	Kretiler (1979) Ryu et al. (2018)
Sewage	+8.1 ~ +46.5	+6.0 ~ +20.0	Kretiler et al. (1978) Kretiler and Browning (1983) Aravena et al. (2005) McClelland and Valiela (1998) Voss et al. (2000) Fry et al. (2003) Ryu et al. (2018)
SWTP effluent	+10.6 ~ +39.2	+7.2 ~ +14.6	Desimone and Howes (1996) Deutsch et al. (2009)

판단되는 B, C, D 지점 순으로 질소 안정동위원소비 값이 큰 것을 관찰할 수 있었다. 한편, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 값이 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값에 비하여 전반적으로 큰 것으로 분석되었는데, 이는 다른 연구결과에서도 보고된 바 있다(Degnan et al., 2016; Lee et al., 2016; McLaughlin et al., 2017; Ryu et al., 2018). 오염원별 그리고 시료채취 지점별 수질 시료의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 안정동위원소비 값을 중첩한 결과(Fig. 7) A 지점 시료의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 값은 기존 문헌에 보고된 가축분뇨(animal waste) $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 값 범위에 있어 가축분뇨 퇴비 혹은 개 사육장 분뇨의 영향을 받은 것으로 분석되었다. $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값은 다소 높은 값을 보이고 있었는데 이는 기존 문헌을 참고해 볼때 가축분뇨 퇴비 및 개 사육장의 분뇨가 강우에 유출된 후 질산화된 질산염이 탈질 과정을 거칠때 생화학적 반응에 의해 무거운 질소(^{15}N)에 비해 가벼운 질소(^{14}N)가 먼저 사용이 되었기 때문으로 판단된다(Kretiler and Browning, 1983; Aravena et al., 2005). 강우 유출수가 하천에 합류되는 C 지점의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 안정동위원소비 값은 A 지점에 비해 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 값은 약 9‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값은 약 16‰ 낮았으며, D 지점의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값에 비해서는 각각 약 2‰ 및 4‰ 더 높은 것으로 나타났다. 강우시 C 지점이 가축분뇨 퇴비 및 개 사육장의 분뇨로부터 유출된 유기물, 질소, 인 및 중금속의 영향을 직접적으로 받은 것으로 나타났음에도 불구하고(3.1절, 3.2절

참조) C 지점의 안정동위원소비 값이 A 지점 값보다는 D 지점 값과 유사하게 나타난 것은 C 지점의 질소 오염 정도가 A 지점에 비해 C 지점의 상류인 D 지점으로부터 유입되는 오염원의 영향을 더 많이 받았기 때문이다. EPA에서 제공하는 안정동위원소 해석 혼합 모델(IsoSource 1.3.1) 해석 결과에서도 C 지점의 질소 오염에 기여하는 정도가 A 및 D 지점이 각각 18% 및 82%로 나타났다. Fig. 7에 의하면 C 지점의 상류 지점인 D 지점의 질소 기원은 배경토양(인위적 요인에 의하여 오염이 되지 않은 토양), 화학비료, 하수, 가축분뇨 내 질소 등이 복합적으로 기인한 것으로 판단된다. D 지점의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 값이 배경토양이나 화학비료에 비해 그 값이 다소 큰 것은 강우시 토양이나 토양에 살포된 화학비료로부터 유출된 질소가 하천에 유입된 후 질산화 과정을 거쳤음을 의미한다. Desimone and Howes(1996)에 의하면 질산화가

Table 3. Stable isotope ratios at each sampling point

Sampling point	Stable isotope ratio (‰)	
	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$
A	27.50	24.50
B	23.80	10.10
C	18.60	8.90
D	16.80	5.30

일어날 경우 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 값은 증가한다. D 지점의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값이 하수, 하수처리장 방류수 혹은 가축분뇨보다 그 값이 작은 것은 하천에 유입된 질소가 질산염으로 전환된 후 탈질과정을 거치기 전 상태로 존재함을 의미하기 때문에 위 오염원이 유입된 후 시간이 오래 경과되지 않았음을 의미한다. 또한 D 지점의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값이 C 지점 값보다 작은 이유는 D 지점의 질산성 질소가 하류 C 지점으로 유입되기 전보다 산화된 상태로 있음을 의미한다 (Kreitler and Browning, 1983; Aravena et al., 2005). 실제로 C, D 지점의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도는 각각 0 및 9 mg/L로 C 지점에 비해 D 지점의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 더 높았다. C 지점에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 급격히 낮아진 원인은 가축분뇨로부터 유입된 높은 유기물 농도(COD 농도가 약 281 mg/L)에 의한 탈질 때문인 것으로 판단된다. 결과적으로 유기물, 질소, 인 및 중금속과 같은 이화학적 분석과 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 안정동위원소비 값을 동시에 활용하여 강우시 가축분뇨 등이 유입된 방초천의 하천 오염을 해석한 결과 이화학적 분석에 의해 가축분뇨의 영향을 직접적으로 받음을 확인할 수 있었고 안정동위원소 분석을 통해 오염원 기여율, 하천 유입 전후의 생화학적 질소 거동 등의 평가를 하는 등 보다 정밀한 하천 오염

해석이 가능함을 확인할 수 있었다. 해당 지역 오염원에 대한 정밀 조사, 각 오염원 별 안정동위원소 라이브러리 구축, 생화학적 반응에 의하여 오염원별로 정해진 안정동위원소비 값의 변화(isotopic fractionation) 등에 대한 정보가 충분히 확보된다면 하천 오염원 해석에 안정동위원소비를 보다 효과적으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구는 가축밀집 사육 지역인 청미천 상류 유역의 방초천을 대상으로 강우시 강우 유출수, 하천수의 이화학적 특성(유기물, 질소, 인, 중금속)과 질소 안정동위원소비($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$)를 동시에 활용하여 가축분뇨에 의한 하천 오염을 해석하고자 하였다. 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 강우시 가축분뇨 퇴비가 살포된 밭과 축사(개 사육장)가 인근에 위치한 방초천 수질을 분석한 결과 강우강도가 최대(4 mm/h) 일 때 강우유출수가 하천과 합류된 이후 지점의 COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, T-N, $\text{PO}_4\text{-P}$ 및 T-P의 농도(각각 281, 38.5, 170, 2.04, 8.27 mg/L)는 합류되기 이전 상류 지점(각각 6.8, 4.1, 30.2, 0.18, 0.62 mg/L)에 비해 각각 41, 9, 6, 11 및 13배 더 높은 것으로 나타나 가축분뇨의 영향을 직접적으로 받고 있었다.

2. 강우시 As, Cd, Pb는 강우유출수 및 하천에서 강우강도와 관계없이 불검출로 나타난 반면, 가축분뇨 등에 일반적으로 높은 농도로 함유되었다고 알려진 Cu, Zn, Mn은 강우강도가 최대(4 mm/h) 일 때 강우유출수 등이 합류되는 지점에서 그 지점의 상류 지점에 비해 약 4, 5 및 11배 농도가 높은 것으로 나타나 강우에 의한 중금속 하천 유입을 확인할 수 있었다.

3. 암모니아성 질소($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$) 및 질산성 질소($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$) 안정동위원소비를 동시에 활용하여 오염원 해석을 한 결과 가축분뇨 퇴비 살포 밭 및 축사 인근 강우유출수(A 지점)는 가축분뇨에 기인함을 확인 하였으며, 강우유출수가 하천에 유입된 지점(C 지점)에서의 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ 및 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 값은 강우유출수(A 지점) 값보다는 가볍고, 상류 D 지점 보다는 무거운 값을 나타내어 C 지점이 가축분뇨에 의해 오염된 강우유출수(A 지점)의 영향을 받았음을 알 수 있었다.

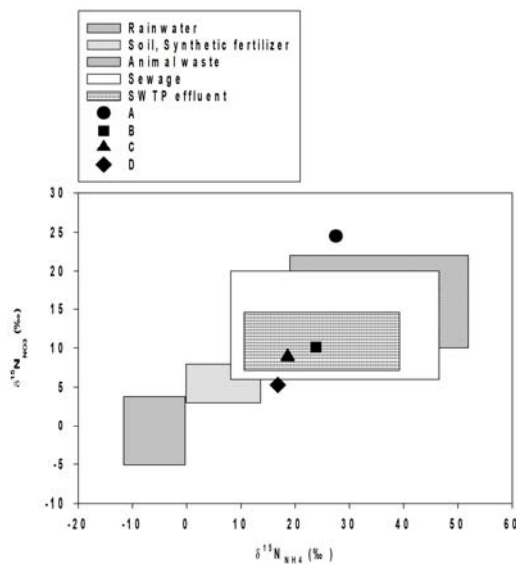


Fig. 8. Dual $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ in runoff waters (sampling sites A and B) and river waters (sampling sites C and D). Box area shows the range of the $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ values from Table 2.

4. 강우유출수가 하천에 유입된 지점(C 지점)의 질소 오염에 영향을 주는 강우유출수(A 지점)와 방초천 C 지점 상류(D 지점)의 기여율을 분석한 결과 A 및 D 지점이 각각 18% 및 82%로 나타나 C 지점의 상류인 D 지점의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 국립환경과학원 예산(1900-1946-342-210)을 지원을 받아 수행한 연구과제(과제번호: 2015-01-01-096) 결과입니다.

REFERENCES

- Aravena, R., Evans, M. L., Cherry, J. A., 2005, Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems, *Ground Water*, 31, 180-186.
- Begum, A., Ramaiah, M., Harikrishna, Khan, I., Veena, K., 2009, Heavy metal pollution and chemical profile of Cauvery River water, *E-J. Chem.*, 6(1), 47-52.
- Biswas, S., Kranz, W. L., Shapiro, C. A., Snow, D. D., Bartelt-Hunt, S. L., Mamo, M., Tarkalson, D. D., Zhang, T. C., Shelton, D. P., van Donk, S. J., Mader, T. L., 2017, Effect of rainfall timing and tillage on the transport of steroid hormones in runoff from manure amended row crop fields, *J. Hazard. Mater.*, 324, 436-447.
- Black, A. S., Waring, S. A., 1977, The natural abundance of ^{15}N in the soil-water system of a small catchment area, *Aust. J. Soil Res.*, 15, 51-57.
- Blaustein, R. A., Hill, R. L., Micallef, S. A., Shelton, D. R., Pachepsky, Y. A., 2016, Rainfall intensity effects on removal of fecal indicator bacteria from solid dairy manure applied over grass-covered soil, *Sci. Total Environ.*, 539, 583-591.
- Blaustein, R. A., Pachepsky, Y. A., Hill, R. L., Shelton, D. R., 2015, Solid manure as a source of fecal indicator microorganisms: Release under simulated rainfall, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 7860-7869.
- Daniels, M. E., Smith, W. A., Schmidt, W., Clasen, T., Jenkins, M. W., 2016, Modeling *Cryptosporidium* and *Giardia* in ground and surface water sources in rural India: Associations with latrines, livestock, damaged wells, and rainfall patterns, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 7498-7507.
- Degnan, J. R., Böhlke, J. K., Pelham, K., Langlais, D. M., Walsh, G. J., 2016, Identification of groundwater nitrate contamination from explosives used in road construction: isotopic, chemical, and hydrologic evidence, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 593-603.
- Desimone, L. A., Howes, B. L., 1996, Denitrification and nitrogen transport in a coastal aquifer receiving wastewater discharge, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1152-1162.
- Deutsch, B., Voss, M., Fischer, H., 2009, Nitrogen transformation processes in the Elbe River: Distinguishing between assimilation and denitrification by means of stable isotope ratios in nitrate, *Aquat. Sci.*, 71, 228-237.
- Diebel, M. W., Zanden, J. V., 2009, Nitrogen stable isotopes in streams: effects of agricultural sources and transformations, *Ecol. Appl.*, 19, 1127-1134.
- Dillon, K. S., Chanton, J. P., 2005, Nutrient transformations between rainfall and stormwater runoff in an urbanized coastal environment: Sarasota Bay, Florida, *Limnol. Oceanogr.*, 50(1), 62-69.
- Dupas, R., Delmas, M., Dorioz, J., Garnier, J., Moatar, F., Gascuel-Oudou, C., 2015, Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk, *Ecol. Indic.*, 48, 396-407.
- Feast, N. A., Dennis, P. F., 1996, A Comparison of methods for nitrogen isotope analysis of groundwater, *Chem. Geol.*, 129, 167-171.
- Fenech, C., Rock, L., Nolan, K., Tobin, J., Morrissey, A., 2012, The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: A review. *Water Res.*, 46, 2023-2041.
- Fry, B., Gace, A., McClelland, J. W., 2003, Chemical indicators of anthropogenic nitrogen loading in four pacific estuaries, *Pac. Sci.*, 57, 77-101.
- Go, W. R., Kim, J. Y., Yoo, J. H., Lee, J. H., Kunhikrishnan, A., Lee, J. M., Kim, K. H., Kim, D. H., Kim, W. I., 2012, Monitoring of heavy metals in agricultural soils from consecutive applications of commercial liquid pig manure, *Korean J. Environ. Agric.*, 31(3), 217-223.
- Goody, D. C., Lapworth, D. J., Bennett, S. A., Heaton, T. H. E., Williams, P. J., Surridge, B. W. J., 2016, A

- Multi-stable isotope framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems, *Water Res.*, 88, 623-633.
- Grande, J. D., Karthikeyan, K. G., Miller, P. S., Powell, J. M., 2005, Corn residue level and manure application timing effects on phosphorus losses in runoff, *J. Environ. Qual.*, 34(5), 1620-1631.
- Heaton, T. H. E., 1986, Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review, *Chem. Geol.*, 59, 87-102.
- Hosono, T., Tokunaga, T., Kagabu, M., Nakata, H., Orishikida, T., Lin, I., Shimada, J., 2013, The use of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution, *Water Res.*, 47, 2661-2675.
- Hseu, Z. Y., 2004, Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods, *Bioresource Technol.*, 95, 53-59.
- Hyodo, F., Nishikawa, J., Kohzu, A., Fujita, N., Saizen, I., Tsogtbaatar, J., Javzan, C., Enkh TUYA, M., Gantomor, D., Amartuvshin, N., Ishii, R., Wada, E., 2012, Variation in nitrogen isotopic composition in the Selenga river watershed, Mongolia. *Limnology*, 13, 155-161.
- Jensen, E., 1991, Evaluation of automated analysis of ^{15}N and total N in plant material and soil, *Plant Soil*, 133, 83-92.
- Kim, C. G., Jeong, H. K., Im, P. E., Kim, T. H., 2015, Directions for introducing total maximum nutrient loading system of cultivated land, Korea Rural Economic Institute, Korea.
- Kim, C. S., Ryu, H. D., Chung, E. G., Kim, Y. S., Lee, J. K., 2018, A Review of analytical procedures for the simultaneous determination of medically important veterinary antibiotics in environmental water: Sample preparation, liquid chromatography, and mass spectrometry, *J. Environ. Manage.*, 217, 629-645.
- Kreitler, C. W., 1979, Nitrogen-isotope ratio study of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas, *J. Hydrol.*, 42, 147-170.
- Kreitler, C. W., Browning, A., 1983, Nitrogen-isotope analysis of groundwater nitrate in carbonate aquifers: Natural sources versus human pollution, *J. Hydrol.*, 61, 285-301.
- Kunkle, W. E., Carr, L. E., Carter, T. A., Bossard, E. H., 1981, Effect of flock and floor type on levels of nutrients and heavy metals in broiler litter, *Poultry Sci.*, 60, 1160-1164.
- Lee, J. H., Go, W. R., Kunhikrishnan, A., Yoo, J. H., Kim, J. Y., Kim, W. I., 2011, Chemical composition and heavy metal contents in commercial liquid pig manures, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, 44(6), 1085-1088.
- Lee, J. W., Park, T. J., Kim, M. S., Kim, J. M., Lee, S. H., Lee, S. K., Lee, Y. S., Lee, W. S., Yu, S. J., Rhew, D. H., 2016, Stable isotope on the evaluation of water quality in the presence of WWTPs in rivers, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 18175-18182.
- Ma, G., Wang, Y., Bao, X., Hu, Y., Liu, Y., He, L., Wang, T., Meng, F., 2015, Nitrogen pollution characteristics and source analysis using the stable isotope tracing method in Ashi River, northeast China, *Environ. Earth. Sci.*, 73, 4831-4839.
- Mahlknecht, J., Daessle, L. W., Esteller, M. V., Torres-Martinez, J. A., Mora, A., 2018, Groundwater flow processes and human impact along the Arid US-Mexican Border, Evidenced by environmental tracers: The case of Tacate, Baja California, *Int. J. Env. Res. Pbu. He.*, 15, 887-906.
- Mallin, M. A., 2000, Impacts of industrial animal production on rivers and estuaries, *Am. Sci.*, 88(1), 26-37.
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., Díez, S., 2017, Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia, *Environ. Res.*, 154, 380-388.
- McClelland, J. W., Valiela, I., 1998, Linking nitrogen in estuarine producers to land-derived sources, *Limnol. Oceanogr.*, 43(4), 577-585.
- McLaughlin, K., Nezhin, N. P., Howard, M. D. A., Beck, C. D. A., Kudela, R. M., Mengel, M. J., Robertson, G. L., 2017, Rapid nitrification of wastewater ammonium near coastal ocean outfalls, Southern California, USA, *Estuar. Coast. Shelf. S.*, 186, 263-275.
- Ministry of Environment, 2017, 2017 White paper of environment, 268-270.
- Ministry of Environment, 2017, The annual report to the nation on the status of pollution sources, 2015, National Institute of Environmental Research, 43-66.

- Motew, M., Booth, E. G., Carpenter, S. R., Chen, X., Kucharik, C. J., 2018, The synergistic effect of manure supply and extreme precipitation on surface water quality, *Environ. Res. Lett.*, 13, 1-13.
- Neal, C., Heathwaite, A. L., 2005, Nutrient mobility within river basins: a European perspective, *J. Hydrol.*, 304, 477-490.
- Petersen, S. O., Sommer, S. G., Béline, F., Burton, C., Dach, J., Dourmad, J. Y., Leip, A., Misselbrook, T., Nicholson, F., Poulsen, H. D., Provolò, G., Sørensen, P., Vinnerås, B., Weiske, A., Bernal, M. P., Böhm, R., Juhász, C., Mihelic, R., 2007, Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective, *Livest. Sci.*, 112, 180-191.
- Rees, H. W., Chow, T. L., Zebarth, B. J., Xing, Z., Toner, P., Lavoie, J., Daigle, J. L., 2011, Effects of supplemental poultry manure applications on soil erosion and runoff water quality from a loam soil under potato production in northwestern New Brunswick, *Can. J. Soil Sci.*, 91, 595-613.
- Reza, R., Singh, G., 2010, Heavy metal contamination and its indexing approach for river water, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7(4), 785-792.
- Ryu, H. D., Kim, M. S., Chung, E. G., Baek, U. I., Kim, S. J., Kim, D. W., Kim, Y. S., Lee, J. K., 2018, Assessment and identification of nitrogen pollution sources in the Cheongmi River with intensive livestock farming areas, Korea, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 25, 13499-13510.
- Spalding, R. F., Watts, D. G., Schepers, J. S., Burbach, M. E., Exner, M. E., Poreda, R. J., Martin, G. E., 2001, Controlling nitrate leaching in irrigated agriculture, *J. Environ. Qual.*, 30, 1184-1194.
- Stocker, M. D., Pachepsky, Y. A., Hill, R. L., Shelton, D. R., 2015, Depth-dependent survival of *Escherichia coli* and Enterococci in soil after manure application and simulated rainfall, *Appl. Environ. Microb.*, 81, 4801-4808.
- Terada, K., Koibuchi, Y., Isobe, M., 2017, Rainfall effect on sediment and nutrient fluxes in a small mangrove river, Okinawa, Japan, *J. Mar. Res.*, 75(1), 1-17.
- Toda, H., Uemura, Y., Okino, T., Kawanishi, T., Kawashima, H., 2002, Use of nitrogen stable isotope ratio of periphyton for monitoring nitrogen sources in a river system, *Water Sci. Technol.*, 46, 431-435.
- Vinod, P. N., Chandramouli, P. N., Koch, M., 2015, Estimation of nitrate leaching in groundwater in an agriculturally used area in the State Karnataka, India, using existing model and GIS, *Aquat. Procedia*, 4, 1047-1053.
- Voss, M., Larsen, B., Leivuori, M., Vallius, H., 2000, Stable isotope signals of eutrophication in coastal Baltic Sea sediments, *J. Marine Syst.*, 25, 287-298.
- Withers, P. J. A., Lord, E. I., 2002, Agricultural nutrient inputs to rivers and groundwaters in the UK: policy, environmental management and research needs, *Sci. Total Environ.*, 282-283, 9-24.
- Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., 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.
- Yuan, Z. W., Wang, L., Lan, T., Ji, Y., Zhao, H., 2016, Water quality assessment and source identification of water pollution in the Banchengzi reservoir, Beijing, China, *Desalin. Water Treat.*, 57, 1-14.

-
- 류홍덕, 국립환경과학원 유역총량연구과 환경연구사 nanumenv@korea.kr
 - 백운일, 국립환경과학원 유역총량연구과 전문위원 backwi@korea.kr
 - 김선정, 국립환경과학원 유역총량연구과 전문위원 sunhyuk35@naver.com
 - 김덕우, 국립환경과학원 유역총량연구과 전문위원 dwkim83@korea.kr
 - 김찬식, 국립환경과학원 유역총량연구과 전문위원 chansik83@korea.kr
 - 김민섭, 국립환경과학원 환경측정분석센터 연구사 candyfrog77@hotmail.com
 - 신동석, 국립환경과학원 유역총량연구과 과장 sds8488@korea.kr
 - 이재관, 국립환경과학원 물환경연구부 부장 jkleenier@korea.kr
 - 정유진, 국립환경과학원 유역총량연구과 환경연구관 egchung@korea.kr