

비점원에 의한 중금속 원단위 부하량 - 곡간지 유역을 중심으로 -

김진호* · 한국현¹⁾ · 이종식

농촌진흥청 농업과학기술원 환경생태과, ¹⁾한국농촌공사 농어촌연구원 생산자원연구소
(2008년 1월 22일 접수, 2008년 3월 19일 수리)

Unit Loadings of Heavy Metals by Non-point Sources - Case Study in a Valley Watershed -

Jin-Ho Kim*, Kuk-Heon Han¹⁾, and Jong-Sik Lee (Div. of Environment & Ecology, National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea, ¹⁾Rural Agricultural Infrastructure and Resources, Rural Research Institute, Ansan 426-825, Korea)

ABSTRACT: The study was carried out to estimate runoff loads of heavy metals in the valley watershed at the middle of South Korea, during farming season. There were no other pollution sources except agricultural activity. From 27 April 2006 to 31 October 2007, water samples were collected using two methods. The first method was regular sampling wherein water samples were taken every two weeks; and the other method was through regular sampling when water were collected during each rainfall event. Results showed that heavy metals were found in the water from the regular samples, and were highest during May and June. It was presumed that this might have been contributed by farming activities. Heavy metal concentration of the irregular samples was lower than regular samples. The correlation coefficient between each heavy metal of the regular samples were as follows: Fe-Al>Cr-Al>Fe-Cr>Mn-Fe. The correlation coefficient of the irregular samples were the following: Fe-Al>Fe-Cu is positive; and Pb-Cu>Ni-Al is negative. Measured pollutant loads of heavy metals in the valley watershed were : 2.047 kg day⁻¹ of Al, 0.008 kg day⁻¹ of Cd, 0.034 kg day⁻¹ of Cr, 0.311 kg day⁻¹ of Cu, 0.601 kg day⁻¹ of Fe, and 0.282 kg day⁻¹ of Zn in 2006; while in 2007, the following were observed: 2.535 kg day⁻¹ of Al, 0.026 kg day⁻¹ of Cd, 0.055 kg day⁻¹ of Cu, 0.727 kg day⁻¹ of Fe, and 0.317 kg day⁻¹ of Zn. In the analysis of data gathered, the loading rates of effluents from the valley watershed during the rainy season were : 79.8% of Al, 69.1% of Cu, 82.5% of Fe, and 69.1% of Zn in 2006; while 69.9% of Al, 67.5% of Cu, 70.4% of Fe, and 67.5% of Zn in 2007.

Key Words: Heavy metals, Unit pollutant loads, Correlation, Valley watershed

서론

중금속은 환경에 유입되면 동·식물의 생체 내에 축적되고 먹이사슬을 통해 확대됨으로써 결국은 우리 인체에도 해를 미치는 지속성 오염물질로서¹⁾ 모암의 풍화로 자생되거나 인간의 산업활동 등에 의하여 오염되고 생태계 내에서 대기 중에 있던 중금속 등 오염물질들은 분진이나 강우 등에 섞여 낙하하여 토양에 축적되고 호소 및 하천으로 유입된다. 이러

한 중금속에 의한 오염피해는 생물권, 토양권과 수리권에 까지 확산되며, 생태계에도 영향을 미치게 된다.^{2,3)} 오염물질 중에서 일부 유해 중금속 특히 납이나 카드뮴 및 수은은 미량 일지라도 오염된 환경에 생물체가 노출되면 조직에 축적되고,^{4,5)} 생물의 생리적, 기능적 장애를 일으키며, 생물학적 먹이연쇄를 통하여 최종에는 인체에 까지 피해를 초래한다.^{6,7)} 또한 인체에 필요한 미량 금속인 구리 및 아연 등은 과량 축적되면 위장관의 자극, 용형설 빈혈 등의 장애를 일으키는 것으로 알려져 있다.^{8,9)}

농업활동에 의한 중금속 오염은 화학비료와 농약 등 농자재의 과잉투여로 농업생태계가 파괴되고 있으며 식물의 안정

*연락처:
Tel: +82-31-290-0221 Fax: +82-31-290-0206
E-mail: water@rda.go.kr

성이 위협받고 있는 실정이다.¹⁰⁻¹²⁾ 일반적으로 하천에 대한 수질오염의 평가로서 DO, BOD, COD, 영양염류 등의 특정 오염항목을 선정하여 분석, 평가한 연구¹³⁻¹⁶⁾, 그리고 하천과 관련한 중금속에 대한 연구는 대부분 도시나 공단 인근 하천의 저니토나 하천 주변의 토양에 중점적으로 진행되어왔¹⁷⁻²⁰⁾, 몇몇의 연구는 하천수의 중금속에 시기별 농도 특성 또는 분포 함량만을 연구하고 있을 뿐,^{21,22)} 농촌유역 소하천에 대한 강우시 및 비강우시의 중금속 부하량에 대한 연구는 거의 미비한 실정이다.

곡간지 유역에서 영농기간동안 강우시 및 비강우시에 발생하는 비점원오염물질 중 중금속의 유출 부하량을 평가하고자 수행하였다.

재료 및 방법

조사대상지역

본 연구의 대상유역은 금강수계의 중류부에 위치한 정안천 유역내 고성저수지 상류유역을 선정하였다. 시험유역의 행정구역은 충남 공주시 정안면 고성리 시험유역에서 고성저수지로 안숙골천이 흐르고 있다. 유역의 본류인 안숙골천은 고성리 안숙골 뒤 산지에서 발원하여 안숙골 마을을 지나 지

를 부락을 경유하고 경지정리 뜰을 유하하여 고성천에 유입되는 하천으로 상류부는 일반 자연하천 형태며 도로와 병행하는 하천부는 일구간 옹벽 등으로 정비되어있다. 경지정리 구간은 깨끗이 정비되어 있는 지역이며, 취입보가 있어 농업용수로 활용하고 있다. 시험유역 면적은 4.91 km², 유로연장 2.455 km, 유역평균폭(A/L) 1.999 km, 유역형상계수 0.814, 유역평균고도 EL. 199.61 m, 평균경사 10.2%이다. 이 시험유역은 아직 도시화가 이루어지지 않았고 이용되는 토지가 농지로서 주를 이루고 있으며, 배수가 매우 양호한 양토내지 사양토로 이루어져 있다.

인문사회환경 및 토지이용현황

본 시험유역의 인문사회환경 조사를 위해 정안면 면세자료¹⁰⁾ 및 담당공무원과의 면담을 통해 조사한 결과, 총인구수 186명, 전체 가구수는 79가구가 거주하고 있었으며, 축산현황은 돼지 4,827두, 한우 19두, 가금 166수, 사슴 19마리 등을 사육하고 있다(Table 1). 본 시험유역에 대한 토지이용현황은 1:25,000 지형도 및 토지이용도를 바탕으로 현장방문을 통해 수정 보완하였는데, 시험유역 총면적은 514.1ha로 이중 논이 23.3 ha(4.5%), 밭이 60.5 ha(11.8%), 산림 376.9 ha(73.3%), 기타 18.5 ha(3.6%)로 구성되어 있다(Table 2).

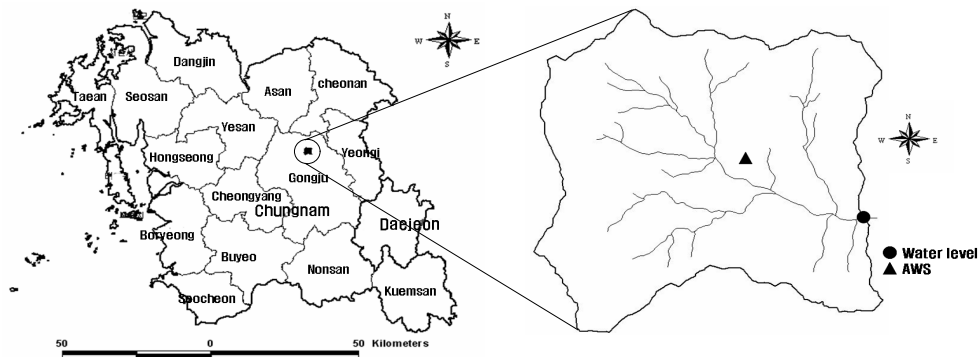


Fig. 1. Location of the study area and monitoring site.

Table 1. Population and livestock in the study area

Type	Population (Peoples)	Livestock (Head)					
		Korean beef	Pig	Deer	Poultry	Sheep	Goat
Number	186	19	4,827	19	166	-	2

Source : Statistical yearbook of Jeongan (2006)

Table 2. Land use in the study area

Total	Paddy	Upland	Orchard	Forest	Residential	Others
.....(ha).....						
514.1	23.3	60.5	22.5	376.9	12.4	18.5
(100.0)	(4.5)	(11.8)	(4.4)	(73.3)	(2.4)	(3.6)

수문 및 수질조사

시험유역의 기상자료 구축을 위해 시험유역 중앙에 위치한 마을회관 옥상에AWS(Automatic Weather System 2000, CASELLA CEL Co., UK)를 설치하여, 대기온도, 상대습도, 풍속, 기압 등을 5분 간격으로 측정하였고, 강우량은 CASELLA CEL 사의 버킷팅 방식을 이용하여 AWS에 연결하여 5분 간격으로 강우량 데이터를 수집하였다. 수위관측은 부자식인 Thalimedes(OTT Corp., GK) 수위데이터 로거(logger)를 유역말단에 설치하여 5분 간격으로 연속 수위자료를 측정하였다. 수위-유량관계식을 위한 유속측정은 도플러방식 유속계인 Flow Tracker(SonTeK Corp. USA), 강우시기에는 독일 OTT Corp.의 대용량 유속계인 프로펠라형 C31을 사용하거나, 부자 등을 사용하여 유속을 측정, 유량단면법으로 유량을 산정하였고, 이들 측정수위와 유량자료를 이용하여 수위-유량관계곡선식을 유도하였다.

시험기간동안(2006년 4월 27일~2007년 10월 31일) 수질시료채취는 정기조사와 비정기(강우기)조사로 구분하여 실시하였다. 정기조사는 2주 간격으로 수질시료를 채취하였으며, 비정기조사는 Auto sampler를 설치하여 강우사상별 2시간 간격으로 일주기 수질분석 시료를 채취하였다. 수질시료의 중금속 분석은 수질오염공정시험방법²³⁾에 준하여 분석하였다. 정기조사 및 비정기조사에서 채취한 수질 시료는 ice box에 담아 즉시 실험실로 옮겼고, 전처리로 농축 HNO₃를 첨가하여 pH 2이하로 고정하였다. 수중에 존재하는 중금속 함량 분석은 GF/C 0.45 μm 여과지를 이용하여 여과한 후, ICP 분석을 위해 매트릭스 조건을 맞추어 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer, INTEGRA XL DUAL, GBC Corp., Australia) 기기를 이용하여 분석하였다.

통계분석

수집된 수질자료는 통계용 프로그램인 SPSS Ver. 12를 이용하여 상관분석을 실시하였다. 상관분석은 두 변수 사이의 관계의 정도를 측정하고 표현하는 분석으로 상관계수 (r)은 두 변수간의 상관관계의 강도를 나타내는 지표이며, -1에서 +1사이의 값을 갖는다.

결과 및 고찰

강우량 및 유출량

연구기간인 2006년부터 2007년까지 2개년 동안 시험유역

에 내린 강우량을 조사한 결과는 Table 3과 같다. 2006년의 경우 총강수량은 960.0 mm로 30년 평균치 1,272.0 mm의 75.5%로 상당히 적은 양이었으며, 연구기간인 4월 27일부터 10월 31일까지 강수량은 790.0 mm로 연간 총 강수량의 82.3%를 차지하고 있다. 강수일수는 약 70일 정도이며, 이중 10 mm 이하 강수일수는 45일로 강우일수 전체의 63.8%이며, 100 mm 이상의 강우량은 7월 16일 138.0 mm로 1일뿐이다. 2007년의 경우 총강수량은 1,792.7 mm로 30년 평균치에 비해 많은 편이며, 연구기간인 4월 20일부터 10월 31일까지 강수량은 1,575.2 mm로 연간 총 강수량의 87.9%로 2006년에 비해 많은 편이다. 강수일수는 119일로 2006년에 비해 1.7배 더 많았으며, 이중 10 mm 이하 강수일수는 74일로 강우일수 전체의 62.2%로 2006년과 비슷한 경향을 보였다. 100 mm 이상의 강우량은 8월 4일과 5일에 내린 103.4 mm, 122.2 mm 2일 뿐이다.

시험유역의 월별 강수량을 대전지방기상청의 평년값과 비교하여 보면, 2006년의 경우 1월부터 5월까지의 평년값과 비슷한 강수량을 보였으며, 특히 4월의 경우는 평년값의 1.2배 정도의 강수량을 나타내었다. 우리나라의 집중 강우시기인 6월부터 9월까지의 강수량을 보면, 2006년은 675.0 mm로 평년값의 3/4정도였는데, 이는 8월의 경우 평년값의 1/4, 9월의 경우 평년값의 1/10정도의 강수에 기인한 것으로 사료되며, 7월의 경우는 464.0 mm로 평년값의 1.6배로 상당히 많은 강수량을 기록하였다. 2007년의 경우는 1월과 4월은 평년값의 1/2, 1/3 수준이며, 3월의 경우는 2배의 값을 보였다. 집중 강우시기인 6월부터 9월까지의 1,384.8 mm로 2006년보다 약 2배 이상이었으며, 특히 8월의 경우 평년값보다 200 mm 이상의 강수량을 보였으며, 9월의 경우는 464.6 mm로 평년값의 3.28배의 값을 나타내었다.

연구기간인 2006년 4월 27일 ~ 2007년 10월 31일까지 측정된 수위자료와 수위-유량관계 곡선식을 이용하여 일별 유출량을 산정하였다. 각 소유역에 대한 일별 강수량과 유출량을 도시하면 Fig. 2와 같다. 시험유역에 대한 유출량을 보면, 2006년의 경우 총 유출량은 1,966,700 m³으로 유출고는 382.6 mm이고, 유출율은 48.6%로 낮은 유출율을 보이고 있는데, 이는 7월 20일 ~ 10월 31일까지의 강우량이 100.0 mm에 기인한 것으로, 강우 특성이 유출량과도 밀접한 관계가 있었음을 알 수 있었다. 일별 유출량의 경우, 4월 ~ 6월 중순까지 기저 유출량은 0.07 m³ s⁻¹이며, 장마시기에는 7월 16일 ~ 20일 5일간 171.0 mm 강우로 인해 0.76 m³ s⁻¹에서 최고 2.39 m³ s⁻¹의 많은 유출량이 발생하였는데 이들 5

Table 3. Monthly precipitation of the study area in year 2006 and 2007

Year	Month	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Total
	2006 (mm)	28.0	27.0	9.0	106.0	89.0	137.0	464.0	53.0	21.0	26.0	960.0
2007 (mm)	17.6	35.3	136.0	27.0	131.8	113.2	308.6	498.4	464.6	52.4	1,792.7	
Daejeon [†] (mm)	29.5	36.4	60.5	87.2	97.0	174.3	292.2	296.5	141.5	56.9	1,353.8	

[†] 30 years(1971-2000) average precipitation of Daejeon region

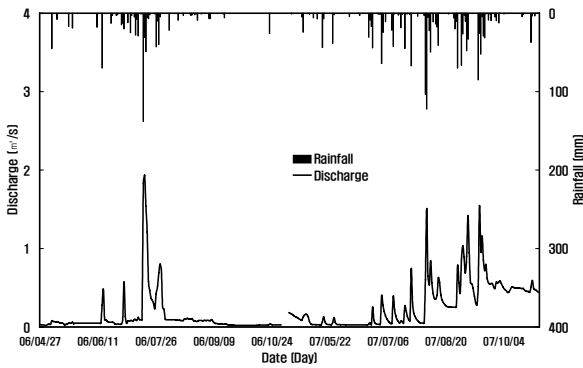


Fig. 2. Rainfall and discharge by the sub-watersheds for the study area.

일간 유출량은 $8.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 로 총 $760,300 \text{ m}^3$ 정도가 유출되었는데, 이는 연구기간에 발생한 총 유출량의 38.7%로 상당한 양을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

2007년의 경우 총 유출량은 $5,095,900 \text{ m}^3$ 으로 유출고는 991.2 mm 이며, 유출율은 62.9%로 2006에 비해 상대적으로 높은 유출율을 보이고 있었다. 일별 유출량의 경우, 4월 ~ 6월 중순까지 기저 유출량은 약 $0.026 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 로 2006년보다는 낮은 경향을 보였으며, 특히 5월 초순에 강우량이 많아 유출량이 증가하는 경향을 보이다가 다시 6월 중순까지 감소하는 경향을 보였다. 장마시기에 대한 일별유출량을 보면, 8월 4일 ~ 10일까지 7일간의 연속 강우 314.2 mm 에 대해 $5.13 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 로 $443,200 \text{ m}^3$ 도가 유출되었으며, 9월 1일 ~ 6일까지 6일간의 강우 188.2 mm 에 대해 $5.80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 로 $501,100 \text{ m}^3$ 정도가 유출되는 것으로 조사되었으며, 9월 14일 ~ 25일까지 12일간의 강우 249.4 mm 에 대해 $9.37 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 로 $809,600 \text{ m}^3$ 이 유출되는 것으로 조사되었는데, 장마 초기에는 강우량이 많아도 상대적으로 낮은 유출량을 보이다가 장마 후반으로 갈수록 토양이 습윤상태가 되어 장마초기 보다는 많은 유출량이 발생하는 것으로 판단된다. 이들 25일간의 유출량은 $1,753,900 \text{ m}^3$ 로 연구기간에 발생한 총 유출량 $5,095,900 \text{ m}^3$

의 34.4%로 상당히 많은 양을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

정기조사시 중금속 농도

중금속은 미량으로 자연계에 존재하고, 또한 측정량이 미량이므로 분석의 정확성을 위해 한 시료에 대해 반복 실험을 수행하였다. 연구기간인 2006년 4월 27일~2007년 10월 31일까지 정기조사는 2주 간격으로 수질시료를 채취하였는데 2006년 13회, 2007년 12회에 대해 측정된 중금속 농도는 Table 4와 같다.

Al의 경우 2006년 ND~ 0.477 mg L^{-1} 로 평균 0.097 mg L^{-1} 가 검출되었으며, 2007년은 ND~ 0.186 mg L^{-1} 로 평균 0.049 mg L^{-1} 가 검출되어 2006년에 비해 약 1/2 수준이었다. Al은 토양, 식물, 동물조직의 구성성분으로 지질 내 풍부하게 존재하는 원소이다. 농업용수 수질기준에 포함되어 있지 않지만 먹는물 수질기준 농도는 0.2 mg L^{-1} 로 보고되었다.²⁴⁾ 본 연구의 결과는 조사기간 동안 대부분 저농도였으나, 영농활동이 활발한 시기인 5~6월 사이 유역 내에 많은 양이 수중으로 유입되어 Al 농도가 높아진 것으로 사료된다. Cd의 경우 2006년 ND~ 0.008 mg L^{-1} 의 범위로 평균 0.001 mg L^{-1} , 2007년의 경우는 ND~ 0.001 mg L^{-1} 로 평균 0.000 mg L^{-1} 로 조사되었는데, Cd 또한 Al과 마찬가지로 2007년의 수질이 더 낮은 것으로 조사되었다. Cd의 농업용수 수질기준은 0.01 mg L^{-1} 로서 본 연구 결과는 농업용수 수질기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. 일반적으로 물속의 Cd 농도는 0.001 mg L^{-1} 이하로 알려져 있고, 지표수 중의 Cd 농도가 $0.002 \sim 0.003 \text{ mg L}^{-1}$ 이상인 경우도 있는데, 이는 오염된 토양으로부터 유출된 결과로 수질이 오염된 경우라고 알려져 있다.²⁵⁾ Cr의 농도는 2006년의 경우 ND~ 0.005 mg L^{-1} 의 범위로 0.001 mg L^{-1} , 2007년의 경우는 ND~ 0.001 mg L^{-1} 로 평균 0.001 mg L^{-1} 로 조사되었다. Cr은 수중에서 Cr^{2+} (불안정), Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 등으로 존재한다. 농업용수 수질기준은 Cr^{6+} 의 경우 0.05 mg L^{-1} 인데 본 연구결과는 농업용수 수질기준인 Cr^{6+} 보다 낮은 것으로

Table 4. Concentration of heavy metals of regular water samples

Year	Item	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
.....(mg L ⁻¹).....										
2006 (13)	mean	0.097	0.001	0.001	0.009	0.039	0.003	0.004	0.001	0.002
	max.	0.477	0.008	0.005	0.014	0.194	0.016	0.011	0.006	0.009
	min.	ND*	ND	ND	0.004	0.003	ND	ND	ND	ND
	S.D. [†]	0.135	0.002	0.001	0.003	0.051	0.006	0.003	0.002	0.003
2007 (12)	mean	0.049	0.000	0.000	0.009	0.068	0.013	0.005	0.002	0.003
	max.	0.186	0.001	0.001	0.014	0.202	0.048	0.018	0.008	0.011
	min.	ND	ND	ND	ND	0.012	ND	ND	ND	ND
	S.D.	0.050	0.000	0.000	0.004	0.063	0.014	0.006	0.003	0.004

* ND ; Not Detected. [†]S.D. : Standard deviation

나타났다. Cu의 경우 2006년 0.004~0.014 mg L⁻¹의 범위로 평균 0.009 mg L⁻¹이며, 2007년 ND~0.014 mg L⁻¹로 평균 0.009 mg L⁻¹로 2006년과 차이가 없는 것으로 조사되었다. Cu의 경우 영농활동이 활발한 5~6월에 다른 시기보다 다소 높은 농도를 나타내었고, 장마시기인 7월에 증가하는 것으로 조사되었는데, 이는 강우후에 증가되는 유량에 의해 토양입자들이 하천으로 흘러들어 토양에 흡착된 Cu가 용탈된 것으로 사료된다.

Fe는 자연계에 널리 존재하며 영양 생리상 특히, 조혈을 위하여 불가결의 성분이나 과도한 철분은 착색이나 금속 맛을 내는 원인이 된다. 본 연구에서 Fe 농도는 2006년의 경우 0.003~0.194 mg L⁻¹의 범위로 평균 0.039 mg L⁻¹, 2007년은 0.012~0.202 mg L⁻¹로 평균 0.068 mg L⁻¹로 다른 수질 항목과는 반대로 2007년의 경우가 높은 값을 나타내었다. Jung 등²⁶⁾은 농업형태가 다른 한강 상하류 소유역의 하천수 및 농업용 지하수 수질에서 곡간지 유역인 대관령, 둔내 및 춘천유역을 대상으로 6, 8, 10월 총 3회 조사결과, 하천수의 Fe 농도는 각각 0.45~0.84 mg L⁻¹, 0.25 - 0.46 mg L⁻¹, 0.13 ~ 0.52 mg L⁻¹로 보고하였는데, 영농활동이 활발한 초기 5~6월에는 본 연구 결과와 비슷하였지만 다른 시기에는 농도가 낮은 것으로 조사되었다. 각국의 먹는물 수질기준²⁷⁾에 의하면, 한국, WHO, 일본에서는 0.03 mg L⁻¹이하, 영국에서는 0.02 mg L⁻¹이하로 규정하고 있다. Mn 농도는 2006년의 경우 ND~0.016 mg L⁻¹의 범위로 평균 0.003 mg L⁻¹, 2007년의 평균농도는 0.006 mg L⁻¹로 2006년에 비해 2배 정도 높은 값을 나타내었다. Mn도 Fe와 마찬가지로 자연계에 널리 존재하는 물질로 각국의 먹는물 수질기준에 의하면 한국 0.3 mg L⁻¹이하, WHO 0.5 mg L⁻¹이하로 규정하고 있는데 본 연구결과는 수질기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. Ni의 평균농도는 2006년 0.004 mg L⁻¹, 2007년 0.018 mg L⁻¹로 2006년에 비해 4.5배 정도 높은 값을 나타내었다. 농업용수 수질기준이 0.1 mg L⁻¹이하인, Pb의 경우는 2006년 ND~0.006 mg L⁻¹로 평균 0.001 mg L⁻¹, 2007

년 ND~0.008 mg L⁻¹로 평균 0.002 mg L⁻¹로 검출되었고, 농업용수 수질기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. 다른 중금속들과 다르게 Pb는 영농활동 초기에는 검출되지 않다가 여름철 장마기에 검출된 것으로 조사되었고, 이는 영농활동이나 오염에 의해 토양에 흡착되었거나 함유된 Pb이 강우에 의해 용탈되어 하천으로 유입된 것으로 판단된다. Zn은 2006년 ND~0.009 mg L⁻¹로 평균 0.002 mg L⁻¹로 검출되었고, 2007년 ND~0.011 mg L⁻¹로 평균 0.003 mg L⁻¹로 검출되었는데, Zn의 경우 영농활동이 마무리되는 후기에 증가하여 다른 중금속들의 영농활동 초기에 증가하는 경향과 반대의 현상을 나타내었다.

비정기조사(강우)시 중금속 농도

비정기조사(강우)시 중금속 농도는 Al의 경우 2006년 ND~0.937 mg L⁻¹의 범위로 평균 0.079 mg L⁻¹, 2007년 ND~0.533 mg L⁻¹로 평균 0.057 mg L⁻¹이 검출되었다. Cd의 경우는 2006, 2007년 ND~0.001 mg L⁻¹로 차이가 없었으며, Cr의 평균농도는 2006년 0.001 mg L⁻¹, 2007년 0.001 mg L⁻¹로 년도별 차이는 없는 것으로 조사되었다. Cu의 평균농도는 2006년 0.018 mg L⁻¹, 2007년 0.062 mg L⁻¹로 2006년에 비해 3배정도 증가하였으며, Mn은 2006년 0.003 mg L⁻¹, 2007년 0.003 mg L⁻¹로 년도별 차이가 없는 것으로 조사되었다. Pb의 경우는 2006년 ND~0.008 mg L⁻¹, 2007년 ND ~0.010 mg L⁻¹로 2007년에 약간 증가하는 경향을 보였으며, Zn의 경우는 2006년 ND~0.022 mg L⁻¹의 범위로 평균 0.005 mg L⁻¹, 2007년 ND~0.032 mg L⁻¹, 평균 0.006 mg L⁻¹가 검출되었다.(Table 5) 비정기조사의 중금속 농도는 전체적으로 정기조사의 중금속 농도보다 다소 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이는 비정기조사 기간동안 토양에 함유되어있거나 흡착되어 있는 중금속들이 강우에 의해 토양에서 용탈되어 수중으로 용출되나 유량이 많아 희석 효과에 의해 정기조사보다는 다소 저농도인 것으로 판단된다.

Table 5. Concentration of heavy metals of irregular water samples

(Unit : mg L⁻¹)

Year	Item	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
.....(mg L ⁻¹).....										
2006 (91)	mean	0.079	0.000	0.001	0.010	0.018	0.003	0.002	0.001	0.005
	max	0.937	0.001	0.005	0.026	0.153	0.046	0.009	0.008	0.022
	min	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	S.D.†	0.130	0.000	0.001	0.005	0.025	0.006	0.002	0.002	0.006
2007 (75)	mean	0.057	0.000	0.001	0.009	0.062	0.003	0.006	0.002	0.006
	max	0.533	0.001	0.007	0.024	0.364	0.013	0.025	0.010	0.032
	min	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	S.D.	0.108	0.000	0.001	0.006	0.072	0.003	0.007	0.003	0.007

* ND ; Not Detected. † S.D. : Standard deviation

중금속 항목간의 상관관계

중금속 항목간의 상관관계를 파악하기 위해 정기조사와 비정기조사에 대해 Pearson 상관분석을 실시하였다. 정기조사시 중금속 항목간의 상관성은 Fe-Al > Cr-Al > Fe-Cr > Mn-Fe 순으로 높게 나타났다. 서낙동강 유역의 강물, 저토 및 토양의 중금속 분포 특성에 관한 연구에서 중금속 항목간의 상관성을 비교한 결과, 저니토에서 Zn-Mn, 토양에서 Pb-Mn이 높은 상관성을 보였고, 저니토의 As는 다른 중금속 항목과 상관성이 높았고, 토양은 저니토 보다 상관성이 떨어진다고 보고하였다.²⁸⁾ 비정기조사시 중금속 항목간의 상관성은 Fe-Al > Fe-Cu > Cu-Al > Pb-Ni 순으로 높은 정상관이 나타났고, Pb-Cu > Ni-Al 순으로 높은 부상관이 조사되었다. Patel 등은 강수에 대한 중금속의 상관성을 분석한 결과 Fe-Cu, Mn-Zn, Cu-Pb가 높은 정상관을 보였고, Mn과 Zn이 적어도 2개 이상의 중금속과 상관성이 있다고 보고하였는데,²⁹⁾ 본 시험결과도 비정기조사 시기 하천의 중금속 상관성은 Fe-Cu가 높은 상관을 가지는 것과 일치하여 강수에 의한 영향을 많이 받는 것으로 사료된다. 중금속의 경우 지각을 구성하는 토양에 함유된 높은 함량의 중금속들이 상관성이 높은 것으로 나타났고, Fe, Cr 및 Cu가 다른 중금속 성분들과 상관성이 높은 항목으로 조사되었다.(Table 6)

중금속 유출 부하량

연구기간동안 시험유역의 중금속 유출부하량은 유량과 부하량 관계식(L-Q식)을 이용하여 각 성분별 유출부하량을 산정하였다.(Fig. 3) 2006년 연구기간 동안 중금속 성분별 총 유출 부하량은 Al 384.86 kg, Fe 112.99 kg, Cu 58.42 kg,

Zn 52.94 kg, Pb 15.70 kg, Ni 17.54 kg, Mn 9.42 kg, Cr 6.35 kg, Cd 1.51 kg로 조사되었으며, 2007년의 경우는 Al

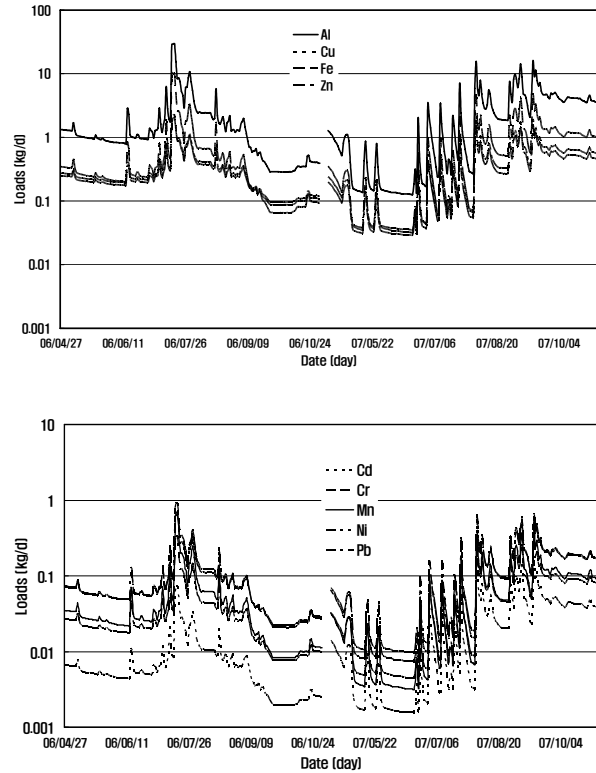


Fig. 3 Daily discharge loads of heavy metals during surveyed period

Table 6. Pearson correlation among the heavy metals

Regular water samples (n=25)								
Constituent	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	-0.092	0.566**	0.111	0.643**	-0.144	-0.021	0.137	-0.341
Cd		0.270	-0.060	-0.160	-0.115	-0.006	0.020	0.301
Cr			-0.089	0.494**	-0.037	-0.073	-0.151	0.036
Cu				0.113	-0.091	0.026	0.055	-0.207
Fe					0.417*	-0.033	0.229	-0.082
Mn						-0.026	-0.037	0.146
Ni							0.008	0.122
Pb								-0.305
Irregular water samples (n = 166)								
Al	0.088	-0.107	0.364**	0.482**	0.059	-0.203**	-0.137	0.062
Cd		0.094	-0.079	0.181*	-0.030	0.026	0.031	0.052
Cr			-0.080	0.065	-0.007	0.176	-0.019	-0.106
Cu				0.433**	0.101	-0.132	-0.239**	0.148*
Fe					0.084	0.015	0.011	0.146*
Mn						-0.082	-0.017	0.006
Ni							0.333**	-0.010
Pb								-0.128

*, ** : significant at 5% and 1% level, respectively

494.40 kg, Fe 141.77 kg, Cu 75.34 kg, Zn 61.89 kg, Mn 12.69 kg, Cd 5.16 kg로 2006년에 비해 전체적으로 1.5~3 배까지 많은 경향을 나타내었다. 중금속의 유출부하량 거동을 보면, 5~6월은 영농활동이 활발한 시기로 중금속의 유출 부하량이 증가하였다가 점차 감소하는 경향을 보였는데 이는 동절기에 토양에 흡착되어 있는 중금속들이 영농활동(써레질 및 이앙시)에 의해 하천에 유입되어 증가하는 것으로 사료된다. 6월말부터 9월까지의 장마시기로 강우량 및 강우강도에 의해 토양에 흡착된 중금속들이 하천으로 유입되는 시기로 농도는 저농도이지만 유출량이 상대적으로 많아 유출부하량이 다른 시기에 비해 상대적으로 높았는데, 하천에서 발생하는 중금속 부하량은 하천의 유량과 지각이 함유하고 있는 중금속 및 토양에 흡착된 중금속과 밀접한 관련이 있다고 판단된다.

연구기간동안 중금속 성분별 원단위 부하량을 산정한 결과 2006년(188일)의 경우 Al 2.047 kg day⁻¹, Cd 0.008 kg day⁻¹, Cr 0.034 kg day⁻¹, Cu 0.311 kg day⁻¹, Fe 0.601 kg day⁻¹, Mn 0.050 kg day⁻¹, Zn 0.282 kg day⁻¹로 조사되었으며, 2007년 연구기간(195일) 동안 유출 부하량을 보면, Al 2.535 kg day⁻¹, Cd 0.026 kg day⁻¹, Cr 0.055 kg day⁻¹, Cu 0.386 kg day⁻¹, Fe 0.727 kg day⁻¹, Mn 0.065 kg day⁻¹, Zn 0.317 kg day⁻¹로 2007년의 경우가 중금속 성분별로 2006년에 비해 높게 나타나는 경향을 보였다.(Table 7) 이는 2006년에 비해 2007년의 경우 중금속 성분별로 저농도도 있었지만, 상대적으로 유출량이 커서 원단위 부하량이 높게 나타난 것으로 판단된다.

중금속의 시기별 유출 부하량

평상시(비강우기)와 강우시에 대한 시기별 원단위 유출 부하량을 산정하기 위해 강우시기는 2006년의 경우 6월 29일~9월 30일(94일), 2007년은 6월 24일~9월 30일(99일)로 분리하고 그 외 나머지 연구기간을 평상시로 분리하여 시기별 원단위 유출부하량을 산정하였다. 중금속 성분별 원단

위 유출 부하량의 경우 강우시기가 평상시에 비해 2006년의 경우 전체적으로 약 2~4배까지의 차이가 나는 것으로 조사되었으며, 2007년의 경우는 중금속 성분별로 보면, Al 2.3배, Cr 2.0배, Fe 2.3배, Pb 2.2배, Zn 2.0배 정도 차이가 나타나는 것으로 조사되었고, Al과 Fe가 가장 많은 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이런 결과는 토양 속에 존재하는 중금속의 자연함량과 영농활동에 의해 축적된 중금속 성분이 강우 시기동안 토사와 함께 하천에 유입되며, 또한 농촌마을하수 및 유사비점원오염물질이 미처리되어 하천으로 직접 유입되어 하천의 중금속 농도 및 원단위 유출부하량을 높이는 데 기여하는 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 곡간지 농촌유역의 소하천에서 유출되는 비점원오염물질 중 중금속의 시기별 수질변화 양상과 원단위 유출 부하량을 평가하고자 수행하였다.

중금속 항목간의 상관관계는 정기조사시 Fe-Al > Cr-Al > Fe-Cr > Mn-Fe 순으로 상관성이 높은 것으로 나타났고, 비정기조사시에는 Fe-Al > Fe-Cu > Cu-Al > Pb-Ni 순으로 높은 정상관을 Pb-Cu > Ni-Al 순으로 높은 부상관을 나타내었다. Fe, Cr 및 Cu가 다른 중금속 성분들과 상관성이 높은 항목으로 조사되었다.

중금속 성분별 원단위 유출 부하량을 산정한 결과, 2006년은 Al 2.047 kg day⁻¹, Cd 0.008 kg day⁻¹, Cr 0.034 kg day⁻¹, Cu 0.311 kg day⁻¹, Fe 0.601 kg day⁻¹, Mn 0.050 kg day⁻¹, Zn 0.282 kg day⁻¹로 조사되었으며, 2007년은 Al 2.535 kg day⁻¹, Cd 0.026 kg day⁻¹, Cr 0.055 kg day⁻¹, Cu 0.386 kg day⁻¹, Fe 0.727 kg day⁻¹, Mn 0.065 kg day⁻¹, Zn 0.317 kg day⁻¹로 2007년의 경우가 중금속 성분별로 2006년에 비해 높게 나타나는 경향을 보였다. 이는 2006년에 비해 2007년의 경우 중금속 성분별로 저농도도 있었지만, 상대적으로 유출량이 커서 원단위 부하량이 높게 나

Table 7. Unit loadings factor for heavy metal in the experimental area

Year	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
(Kg day ⁻¹).....								
2006	2.047	0.008	0.034	0.311	0.601	0.05	0.093	0.084	0.282
2007	2.535	0.026	0.055	0.386	0.727	0.065	0.113	0.117	0.317

Table 8. Discharge loads for heavy metal constituents between the dry and rainy seasons in the study area

(Unit : kg day⁻¹)

Year	Item	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2006	Dry season	0.827	0.004	0.018	0.192	0.211	0.022	0.049	0.048	0.174
	Rainy season	3.267	0.012	0.050	0.430	0.991	0.078	0.138	0.119	0.389
2007	Dry season	1.549	0.017	0.036	0.255	0.437	0.040	0.074	0.074	0.210
	Rainy season	3.492	0.036	0.073	0.514	1.008	0.090	0.151	0.160	0.422

타난 것으로 판단된다.

평상시(비강우기)와 강우시 중금속 성분별 원단위 유출 부하량의 경우 강우시기가 평상시에 비해 2006년의 경우 전체적으로 약 2~4배까지의 차이가 나는 것으로 조사되었으며, 2007년의 경우는 중금속 성분별로 보면, Al 2.3배, Cr 2.0배, Fe 2.3배, Pb 2.2배, Zn 2.0배 정도 차이가 나타나는 것으로 조사되었고, Al과 Fe가 가장 많은 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이런 중금속 성분들은 유기물이나 토양입자에 흡착되어 강우에 의해 하천에 유입되어 흐르다가 하천 또는 호소의 정체된 수역을 만났을 경우, 침전 또는 침적한 후 용탈이나 용출되어 중금속 오염을 초래하므로 적절한 관리가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

- Choi, Y. S. and Cho, H. D. (1998) The comparison of the concentration heavy metals in the forest ecosystem of the Tamyang lake and Kwangju lake watershed, *Agriculture Science & Technology Review*, 33, 99-107.
- Aber, J. D. and Melillo, J. M. (1991) Terrestrial Ecosystems, 142-151.
- Gray, M. P., Thomas, S. and George, F. V. (1994) Soils and Environmental Quality, Lewis Publishers, Washington, D. C., USA, p.167-184.
- Lee, K. M. (1978) Environmental toxicology of heavy metal, *Korean J. Occup Health* 17(2), 60-64.
- EIFAC (1987) Water quality criteria for european freshwater fish report on combined effects on freshwater fish and other aquatic life of mixtures of toxicants in water, *EIFAC Technical paper* 37(1), 1-46.
- Kim, N. S. (1991) A study on the heavy metal contents in freshwater fishes of the Mankyung river, *The Korean J. of Preventive Medicine* 21, 121-131.
- Kim, D. H. (1992) Study on the heavy metal levels of fishes and shellfishes in the streams pass through Taejon city, Master Thesis, Chungnam National University, Daejeon.
- Richard, V. A. (1977) Concentration of cadmium, copper, lead, and zinc in sic species of freshwater clams, *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 18, 492-496.
- Rico, L., Hernandez, M. L. and Gonzalez, J. (1989) Water contamination by heavy metals(Hg, Cd, Pb, Cu, and Zn) in Donana National Park(Spain), *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 42, 582-588.
- Han, G. H., Lee, G. S., Jung, Y. S., Kim, B. Y., Heo, J. S., Kim, J. J., Lee, Y. H., Uhm, K. T. and Shin, J. S. (1989) Agriculture and environment chemistry, DongHwaTechnology, Seoul, p.119-141. (in Korean)
- Korean society of environmental agriculture. (1991) Environmental agriculture. (in Korean)
- Korean society of environmental agriculture. (1991) Preservation of agriculture environment, founding 10th anniversary symposium.
- Kim, J. H., Kim, C. Y., Lee, S. T., Choi, C. M., Lee, J. S. and Kim, W. I. (2007) Properties of water quality and land use at the rural area in the Nakdong river watershed, *Kor. J. Environ. Agric.* 26(2), 99-106.
- Kim, J. H., Han, K. H., Ryu, J. S., Jung, G. B. and Kwun, S. K. (2007) Discharge loads of nonpoint source pollutant in the upper watershed of irrigation reservoir-Case study of the Goseong reservoir-, *J. Korean Society on Water Quality* 23(3), 324-331.
- Han, S. H., Shin, H. S. and Kim, S. D. (2007) Applicability of load duration curve to Nakdong river watershed management, *J. Korean Society on Water Quality* 23(5), 620-627.
- Park, H. G. (2007) The study of improvement and pollution loading state on the upper stream of Jin-yang lake, *J. Industrial technology Res. Inst.* 14, 209-217.
- Cho, Y. G. (2007) Heavy metals in fine-grained bed sediments of the Mangyeong River, Korea, *J. of the Environmental Science* 16(5), 657-664.
- Jeong, C. H. and Lee, S. G. (2006) Physicochemical properties and distribution of heavy metals in stream sediments of the Daejeon area, *J. Miner. Soc. Korea* 19(4), 259-264.
- Kim, B. K., Kim, Y. K., Nam, E. K., Jung, D. H. and Lee, J. E. (2006) Mineralogical composition and heavy metal concentrations in the sediments of the Kumho river, *J. Miner. Soc. Korea* 19(4), 291-300.
- Hong, H. G., Park, J. M., Kim, D. H. and Lim H. B. (2005) Determination of heavy metals in surface

- sediments of lake Shihwa, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis* 8(1), 1-6.
21. Ryu, H. D. and Kim, S. J. (1998) Heavy metal contamination of stream water and sediments in the Shincheon, Dongducheon, *J. of Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineers* 35, 80-89.
 22. Yoon, Y. Y. and Kim, K. T. (1998) Level and fate of trace metals in the Namdae stream, *J. of KSEE* 20(8), 1039-1049.
 23. Ministry of Environment. (2002) Korean Standard Methods.
 24. Park, S. K., Ahn, S. G. and Uhm, S. W. (1996) Water quality management of drinking water. DongHwaTechnology, Seoul, p.37. (in Korean)
 25. Korean Society of Soil and Groundwater Environment. (2001) Soil environment engineering. Hyangmoonsa, Seoul, p.130. (in Korean)
 26. Jung, Y. S., Yang, J. E., Joo, Y. K., Lee, J. Y., Park, Y. S., Choi, M. H. and Choi, S. C. (1997) Water quality of streams and agricultural wells related to different agricultural practices in small catchments of the Han River Basin. *Korean Journal of Environmental Agriculture* 16(2), 199-205.
 27. National Institute of Environmental Research. (2000) Study on the water quality standard and criteria for the policy-maker, NIER, Incheon, p.111-156.
 28. Park, H. J., Park, J. K. and Park, W. W. (1994) The distribution characteristics of heavy metals in the water, sediment and soil along the west Nakdong river. *J. of the Korean Environmental Sciences Society* 3(4), 409-416.
 29. Patel, K. S., Shukla, A., Trippathi, A. N. and Hoffmann, P. (2001) Heavy metal concentrations of precipitation in east Madhya Pradesh of India, *Water, Air, and Soil Pollution* 130, 463-468.
-