

## 익산천 수질시료와 저질토의 오염도 평가

서영석 · 조민 · 오병택\*

전북대학교 생명공학부

## Water Quality and Sediment Contamination in the Iksan Stream

Young-Seok Seo · Min Cho · Byung-Taek Oh\*

*Division of Biotechnology, Chonbuk National University*

### ABSTRACT

Water quality and contamination of sediment is a growing concern in the Iksan stream of Korea. Heavy metal contamination and changes in the physicochemical properties of the stream were evaluated. Water and sediment samples were collected from six sites during the dry and rainy seasons; pH, DO, EC, ORP, turbidity, PO<sub>4</sub>-P, NO<sub>3</sub>-N and selected heavy metals (Cu, Pb, Ni, As, Zn, Cd, Hg) were measured. Results showed almost no change in pH between seasons. DO was highest at site 2 (~2.63 mg/L) in the dry season; EC (1,540 ms/m) was greatest at site 1 in both seasons. The ORP gradually increased from the dry to rainy season at most of the sites and was highest at site 5. Turbidity was highest at site 1 and gradually decreased from the dry to rainy season at all sites except site 3. PO<sub>4</sub>-P ranged from a high of 1,193 mg/L at site 1 to a low of ~1.2 mg/L at site 4. In contrast, NO<sub>3</sub>-N was highest at site 3 in the rainy season (12,531 mg/L). Among the heavy metals measured, Cu and Zn concentrations were highest at all sediment sites. Cu and Zn are added to livestock feed to improve reproductive rates and can be carried to the stream with manure. Transport of sediment and heavy metals during the rainy season is the major source of stream contamination and it is important to continue monitoring and take necessary action in these areas.

**Key words :** Sediment, Livestock manure, Nitrogen, Phosphorus, Heavy metal

### 1. 서 론

만경강은 전라북도 북부지방을 지나 서해로 유입되는 길이가 98.5 km인 하천으로 전주시, 김제시 그리고 군산시를 거치면서 이 일대의 농업용수, 상수 및 공업용수까지 공급하고 있다. 이중 익산천은 만경강의 한 지류로 익산시 춘포면에 위치하고 있으며 강폭은 30 m 정도로 제법 큰 지류에 속한다. 강의 주변에는 크고 작은 논과 밭이 위치하고 있으며 왕궁천과 합류하여 만경강으로 흘러 들어간다(Lee et al., 1999). 특히, 왕궁천에 속해 있는 왕궁 축산단지 내 축산폐수가 유입됨에 따라 만경강 본류의 수질에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Song, 2009). 그 동안 익산 왕궁 오염원을 처리하기 위해 1999년부터 가축분뇨 공공처리시설(3,100 m<sup>3</sup>/d)<sup>o</sup> 운영되었으

나 유입수질의 오염도가 높고, 시설 노후화로 방류수 수질기준을 크게 상회하는 등 오염원을 저감시키는데 한계가 있었다. 그로 인해 익산천 수질은 급격히 악화되었고, 소류지(Lagoon)의 퇴적된 축산분뇨는 강우시에 하천으로 범람되어 악취와 수질오염을 가중시켰다. 더욱이 익산 왕궁지역은 한센인 정착지역으로 다른 지역과 달리 엄격한 법집행이 사실상 어려웠을 뿐 아니라, 처리방식도 수거식이 아닌 인근 소하천으로 방류하는 방식으로 되어 있어 적정 수준으로 처리하는데 많은 문제를 갖고 있다.

축산폐수 중 가축들의 분뇨로 인한 오염이 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 오염의 주된 원인은 배합사료이다. 사료를 통해 공급된 영양소는 가축의 소화기 내에서 일정량 소화 흡수 된 후 나머지가 생태 · 환경계로 배출된다. 특히, 축산업이 밀집된 지역의 경우 축산분뇨는 적절한 처

\*Corresponding author : btoh@jbnu.ac.kr

원고접수일 : 2013. 1. 17 심사일 : 2012. 2. 18 계재승인일 : 2012. 2. 18

질의 및 토의 : 2013. 4. 30 까지

리가 이루어지지 않고 있어 토양 내 광물질(Mineral) 집적의 원인으로 지적되고 있다. 데지로부터 배출되는 영양소 중 환경에서 문제가 되는 것은 구리(Cu), 아연(Zn), 인(P) 성분으로써 이러한 성분은 하천 퇴적토(저질토)에 포함되어, 토양분자와 함께 하천과 호수, 그리고 강으로 흘러들어 수질을 오염시키고 조류 및 수중식물의 성장제한 요소로 작용한다(Kang, 2008).

하천의 퇴적물은 배수분지에서 배출된 중금속과 같은 오염성분을 수중으로부터 침전시키거나 운반하는 역할을 한다. 그러나 퇴적물에 편입된 오염성분은 생물학적 · 화학적 매체에 의해 환경으로 재순환되기 때문에 오염된 하천 퇴적물은 그 자체로써 수자원 악화를 유발한다는데 문제의 심각성이 있다(Calmano et al., 1993; Forstner and Wittmann, 1981(a); van den Berg et al., 2000). 따라서, 하천의 오염양상을 파악하기 위해서는 유출된 오염물질의 흔적이 집적된 퇴적물에 대한 연구가 필수적이며, 그러한 이유로 외국에서는 이미 오래 전부터 퇴적물에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다(Calmano and Forstner, 1996; Forstner and Muller, 1981(b); Muller and Forstner, 1975; Prusty et al., 1994; Salomons and Eysink, 1981; Yeats and Bewers, 1982).

본 연구는 익산천에 분포하는 하천 토양(저질토)을 대상으로 기축분뇨로 인한 유해 중금속(Cu, Pb, Ni, As, Zn, Cd, Hg) 함량 및 분포를 파악함으로써 2011년부터 2015년까지 5년간 '새만금 사업 촉진을 위한 특별법'에 대한 왕궁지역의 수질개선사업을 수행하는데 기초자료를 제공하는 것에 그 목적이 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료 채취 지점

본 연구에서 시료채취 지역으로 선정된 지역은 전라북도 익산시 왕궁면에 위치한 축산 단지이며, 축산단지로부터 익산천의 유입 전까지의 저질토 · 수질시료 채취 지점 6곳(site 1: 직접적인 축산폐수 유출지점, site 2: 축산폐수가 흘러 형성된 소류지, site 3: 폐수처리시설을 통과한 지점, site 4: 익산천으로 흐르는 수로, site 5: 익산천과 만나는 교차지점, site 6: 축산폐수의 영향이 없을 것으로 판단되는 site 5의 상류지역)을 선정하여 시료를 채취 하였다. 발생되는 축산폐수는 수계를 따라 익산천을 지나 만경강과 합류하게 된다(Fig. 1). 축산단지와 익산천의 저질토 · 수질시료는 계절적 변화를 고려하여 2011년 2월, 2011년 8월에 총 2회에 걸쳐 채취하였다. 수질시료는 수로의 중간지점에서 채취하였으며, 저질토는 수질시료의 채취지점과 인접한 지역에서 채취하였다.

### 2.2. 시료의 전처리와 분석

수질시료는 수온, pH, DO, EC, ORP, 턱도를 현장에서 측정한 뒤에, 4°C로 냉장보관하여 실험실로 옮겨 수질오염 공정시험법에 따라 전처리를 실시하였다(Ministry of Environment, 2011). 시료의 분석은 Ion Chromatography (761 Compact IC, Metrohm, Switzerland)와 Inductively Coupled Plasma(ICP) (PROFILE, Leeman, U.S.A.)를 이용해 PO<sub>4</sub>-P, NO<sub>3</sub>-N와 Cu를 측정하였다. 저질토는 직사광선이 닿지 않는 곳에서 2일 동안 풍건 시킨 후 이화학

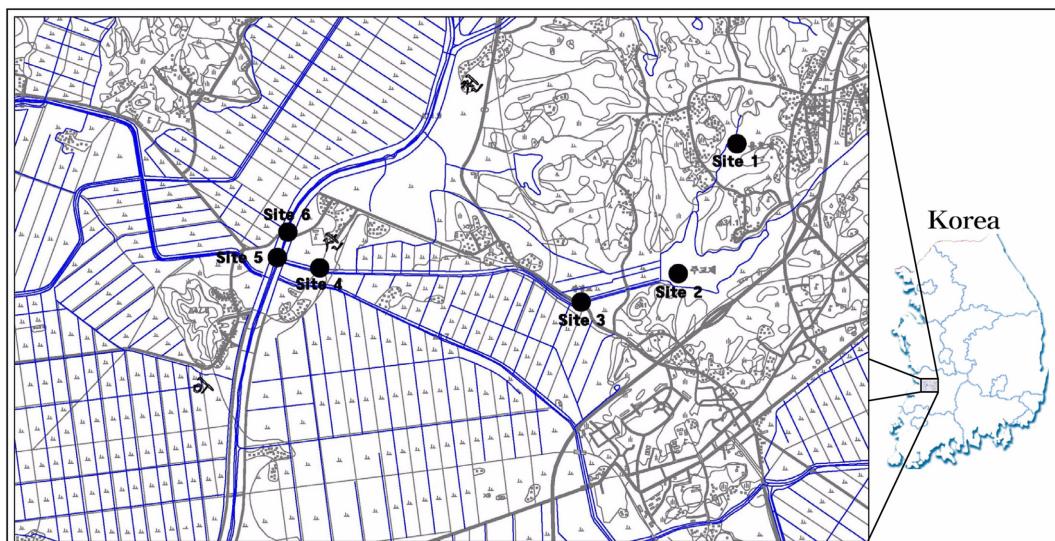


Fig. 1. Location of sampling sites in Iksan-stream.

적 특성을 분석하고, 토양오염 공정시험법에 따라 2 mm의 표준체(100 mesh)로 여과하였다(Ministry of Environment, 2009). 토양 pH는 토양과 중류수의 비율을 1:5로 하여 1시간 동안 유리막대로 저어 준 뒤 pH meter로 측정하였고, 토양 EC는 토양과 중류수의 비율을 1:5로 하여 30분간 진탕한 후 No.2 여과지로 여과한 뒤, EC meter로 측정하였다. 양이온치환용량(CEC: cation exchange capacity)은 1 N - Acetic acid(pH 2.31)의 비율을 1:10으로 하여 30분간 진탕 후 pH meter로 측정하여 아래의 식에 대입하여 계산하였다(Choi, 2003).

$$\text{양이온치환용량(cmol}^+/\text{kg}) = (\text{측정된 pH} - 2.31) \times 22 \quad (1)$$

토양 중 유기탄소와 유기물함량은 중크롬산칼륨( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )과 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )을 혼합한 용액을 산화제로 하여 퇴적물 내의 유기물을 산화시키고 남은 산화제 양을 황산암모늄 제2철[ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ]로 역적정하는 습식산화법으로 분석하였다(Strickland and Parsons, 1972). Cu, Pb, Ni, As, Zn, Cd은 토양오염공정시험법에 따라 왕수추출을 한 뒤 ICP를 이용해 측정하였고(Ministry of Environment, 2009), Hg은 수은분석기(Hydra-C, Leeman, U.S.A.)를 이용해 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수질시료의 이·화학적 특성 분석 결과

수질시료의 현장측정과  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ , Cu의 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 용존산소량(DO)은 모든 시료에서 대조군보다(site 6: 3.52~3.66 mg/L) 낮은 농도로 나타났고, 전반적으로 건기에 비해 우기에서 일시적으로 높아졌지만 Site 2는 감소하였다. 그러나 우기시 모든 시료

에서 용존산소량은 대체적으로 낮게 검출되었는데 이러한 이유는 과도한 축산폐수가 유입되어 유기물 분해에 따른 산소 소모율이 산소 용해율보다 높기 때문이다. 산화환원 전위차(ORP)는 대부분의 시료에서 대조군보다 낮은 음(−)의 값을 가지고 있어 산소가 부족한 협기적 조건이 형성되었다고 판단된다. 전기전도도(EC)는 시료에 존재하는 다량의 이온성 물질로 인해 대조군보다(site 6: 30 ms/m) 높게 측정되었고, 탁도 역시 간접물질들의 영향으로 대조군보다(site 6: 18~64 FNU) 높게 측정되었다. 질산성 질소( $\text{NO}_3\text{-N}$ )와 인산염 인( $\text{PO}_4\text{-P}$ )은 부영양화를 일으키는 주된 물질로 축산 분뇨에 많이 포함되어 있는 것으로 알려져 있으며 대조군을 포함한 모든 지역에서 다량 검출되었고, 특히  $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 우기에서 건기의 약 400배 정도 높게 검출되었다. 그러나  $\text{PO}_4\text{-P}$ 은  $\text{NO}_3\text{-N}$ 와 반대로 우기에서 건기보다 상대적으로 낮게 검출되었다. 일반적으로 질소와 인 함량은 동시에 증감현상을 나타내는데 반대의 경향을 나타내는 것에는 문헌적으로 정확한 근거가 없다. 또한 산 처리를 하여 전처리를 실시 후, 이온크로마토그래피로 측정을 하였기 때문에 이온 간의 간섭(Interference)이 발생하여 분석오차가 발생했을 것으로 판단된다. 따라서 추후에 모니터링 시에는 오염원이 가축분뇨임을 고려하여 측정항목을 질산성 질소와 인산염 인 대신에 총인(T-P), 총질소(T-N)로 UV-Vis spectrophotometer를 이용한 분석과 생화학적 산소 요구량(BOD), 화학적 산소 요구량(COD)을 추가하여 분석해야 할 것으로 판단된다. Nitrate( $\text{NO}_3$ )는 그 자체로는 비교적 독성이 없는 물질이지만 섭취량의 일부는 위장 내에서 독성을 가지는 nitrite( $\text{NO}_2$ )로 전환되며  $\text{NO}_3$ 의 위해성은  $\text{NO}_2$ 에 의해 유발된다(Pannala et al., 2003). 가장 널리 알려져 있는 위해작용으로는 특히 유아에게 발생할 수 있는 청색증으로  $\text{NO}_2$ 는

Table 1. Physico-chemistry property of water samples

Item	Site						*1st sampling ('11. 02.)						**2nd sampling ('11. 08.)					
	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	St. 5	St. 6	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	St. 5	St. 6	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	St. 5	St. 6
Temp. (°C)	11.2	11.5	11.4	12.1	12.3	11.5	24.3	24.1	23.8	24.1	23.9	23.7						
pH	7.22	7.39	7.65	7.51	7.95	7.36	7.30	7.41	7.38	7.31	7.14	7.15						
DO (mg/L)	0.05	2.63	0.85	1.09	0.77	3.66	0.08	1.75	1.54	1.56	1.29	3.52						
EC (ms/m)	1,540	830	440	400	370	30	520	380	350	120	60	30						
ORP (mV)	-358	5	-71	-27	-75	99	-275	-10	-143	19	42	105						
Turbidity (FNU)	***	988	301	223	208	18	602	237	409	125	164	64						
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	1,193	7.43	43.39	3.52	3.31	1.18	0.50	0.22	0.22	1.22	0.31	0.19						
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	4.83	1.81	27.72	0.50	0.42	4.32	18,242	9,772	12,531	3,925	3,397	1,608						
Cu (mg/L)	0.60	0.71	1.05	0.64	0.61	0.51	2.58	0.02	ND	0.01	ND	ND						

(\*: Dry season, \*\*: Rainy season, \*\*\*: Excess of tolerance field, ND: Not Detected)

**Table 2.** Physico-chemistry property of sediments

Item	Site	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	St. 5	St. 6
pH		6.60	6.84	7.75	7.94	7.61	7.52
EC (ds/m)		88.75	133.20	46.72	12.72	25.90	9.50
CEC (cmol <sup>+</sup> /kg)		23.32	30.36	18.70	14.52	14.30	10.34
<sup>a</sup> OC (%)		16.20	15.00	12.00	6.00	6.60	3.00
<sup>b</sup> OM (%)		27.93	25.86	20.69	10.34	11.38	5.17

(<sup>a</sup>OC: organic carbon content, <sup>b</sup>OM: organic matter content)

hemoglobin을 methemoglobin으로 전환시켜 혈액의 산소 전달 기능을 저해한다(Knobeloch et al., 2000). 또한, 체내에 흡수된 NO<sub>3</sub>는 소화과정을 통해 nitrosoamine류 화합물의 생성을 유발하는데, 이들 화합물은 동물실험 결과 발암작용을 하는 것으로 밝혀져 있다(Ohshima, 1981; Wolff and Wasserman, 1972). 인산염은 인체에 유입될 경우, 칼슘과 같은 무기질의 흡수를 방해하거나, 소변으로 배출시키기 때문에 골다공증이 유발될 우려가 있다. Cu는 강우에 의해 토양에 흡착되었던 중금속이 탈착되어 수중에서 검출될 것으로 예측하였으나, 토양의 이·화학적 특성(pH, EC, CEC, 유기물 함량, 유기탄소 함량) 분석 결과(Table 2), 높은 CEC와 유기물 함량으로 인해 토양에 강하게 흡착되어 있을 것으로 판단된다.

### 3.2. 토양(저질토)시료의 이·화학적 특성 분석 결과

토양(저질토)시료의 이·화학적 특성 측정 결과(pH, EC, CEC, 유기물 함량, 유기탄소 함량)를 Table 2에 나타내었다. 첫째로 토양 pH는 생물학적인면에서는 토양양분의 이용 및 특성변화에 영향을 미치게 되며, 토양학적인면에서는 토양의 생성 및 발달, 토양 내 중금속 거동에 주요한 요소 중 하나로써, pH가 낮은 산성 토양에서는 중금속 이온의 용출이 잘 이루어진다. 본 연구결과에 따르면, 토양 pH는 6.60~7.94의 범위로 약 산성에서 약 염기성 인 것으로 나타났다. 이는 토양의 pH가 비교적 높아지게 되면 중금속의 용해도가 감소되어 가용성 중금속의 침출양이 적어진 것으로 판단된다(Kim et al., 1996). EC는 토양 내 염류의 농도를 측정하는 척도로 그 수치가 클 경우 토양 내의 염류 농도가 높다는 것을 의미한다. 일반 토양의 EC 범위는 0~2 ds/m인데, 모든 시료에서 이 수치를 초과하는 것으로 나타났다. 이는 주된 오염원인 가축분뇨로 인해 토양의 EC가 증가한 것으로 보여진다(Kang et al., 1997). CEC는 토양입자표면이나 입자층간의 공간에 양이온을 흡착할 수 있는 용량, 혹은 토양표면의 음전하량을 나타내는 것으로 토양의 오염물질 흡착정도를 결

정하는 한 요인이다. 따라서, 토양의 중금속 흡착능력을 나타내는 간접지표가 될 수 있으며, 이는 토양 내의 유기물 함량 및 pH 등에 따라 영향을 받는다. 가축분뇨의 영향을 받지 않을 것으로 판단되는 대조군 시료의 CEC (10.34 cmol<sup>+</sup>/kg)에 비해, 모든 지역에서 높게 나타난 것으로 확인되었다.

### 3.3. 토양(저질토)시료의 중금속 농도 측정 결과

현재 국내 저질토 환경기준이 없어 토양환경보전법의 토양오염우려기준(2지역 Cu: 500 mg/kg, Pb: 400 mg/kg, Ni: 200 mg/kg, As: 50 mg/kg, Zn: 600 mg/kg, Cd: 10 mg/kg, Hg: 10 mg/kg)과 비교하였을 때 Cu와 Zn을 제외한 나머지 중금속들은 기준 이하 또는 불검출 되었다. 계절적 변화를 고려하여 동일지점에서 2회 채취한 토양(저질토)시료에 대한 중금속 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. 우려기준을 초과하는 지역은 site 2(우기)에서 Zn이 우려기준을 초과하는 것으로 나타났다. Cu와 Zn의 경우, 축산분뇨의 유입으로 인해 토양(저질토)에 다량 축적되었을 것으로 판단이 되며, 이는 사료내 높은 수준의 Cu와 Zn을 성장 개선의 목적으로 사료에 첨가·급여 시 독성 문제 및 분을 통한 배설로 인해 토양 및 수질오염을 일으킬 수 있다고 보고된 바 있다(Kim et al., 2008). 전반적으로 하천의 상류지역인 소류지로 갈수록 높은 경향을 나타내었다. 계절적 변화를 고려하여 강우에 의해 중금속 함량 변화가 있을 것으로 판단하였지만, 하천의 흐름에 따라 중금속을 포함한 토양이 화학적 특성(약 염기성과 높은 유기물함량)에 의해 중금속의 강한 흡착)에 의해 지표 유출(Runoff)이 되고 지속적인 축산분뇨의 유입으로 중금속을 포함한 토양이 대체되면서 중금속의 함량 변화는 큰 차이가 없던 것으로 판단된다. 오염도가 가장 높은 Cu와 Zn의 site 별 중금속 함량은 site 2 > site 4 > site 1 > site 3 > site 5 > site 6순으로 나타났다. Site 4의 경우, 건기 시에 높은 검출량을 나타내었는데 이는 물의 유속이 다른 시료 채취 지점(Site 1, 2, 4, 5)에 비해 상대적으로

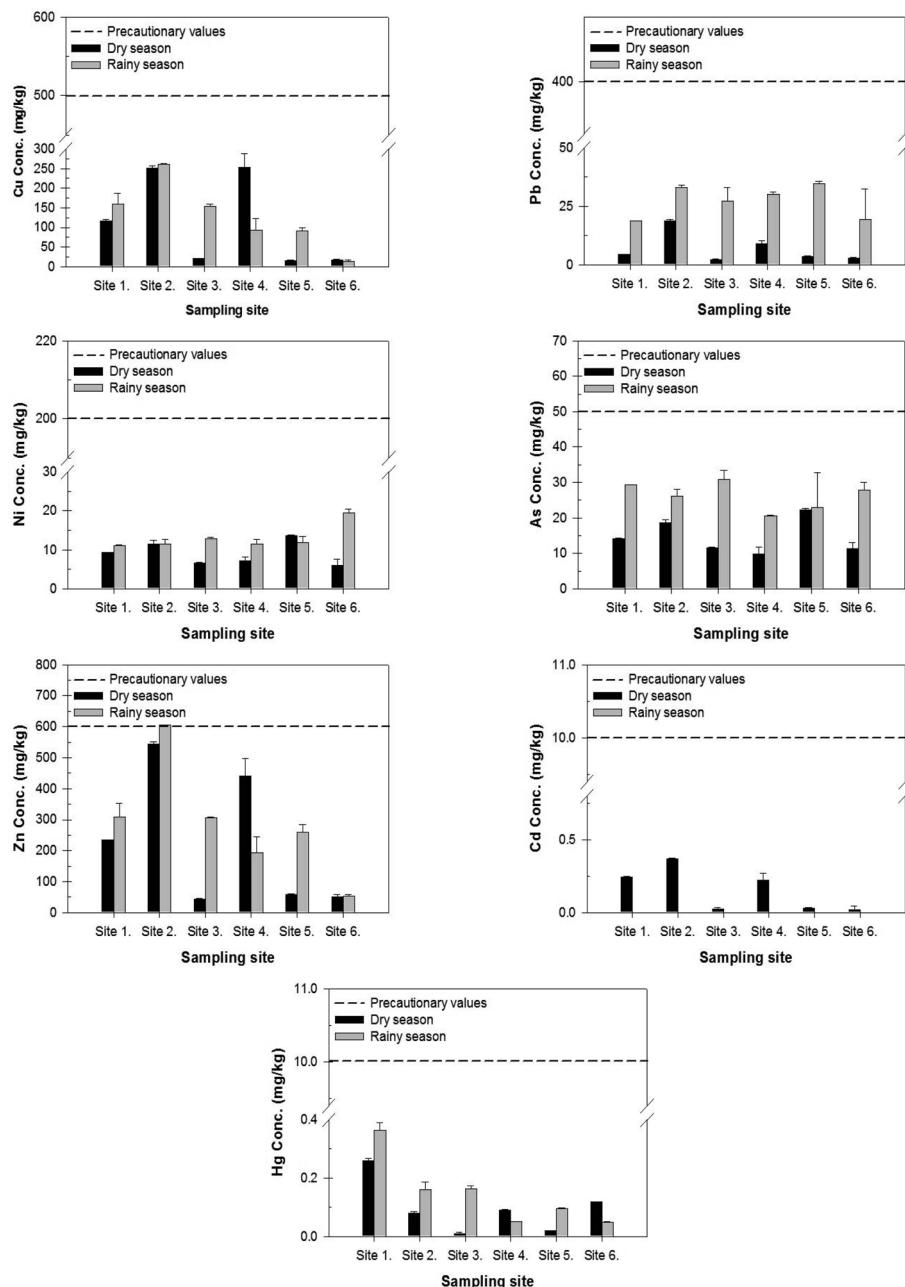


Fig. 2. Heavy metal concentration measurement of sediment.

느렸으며, 유량도 적었기 때문에 이동성이 감소하여 우기 시 보다 높게 검출된 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 익산천 저질토의 중금속 함량 및 수질시료의 특성을 파악하기 위해 총 6곳의 현황을 조사한 결과로 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 용존산소량이 낮고 험기성 조건이며,  $\text{NO}_3\text{-N}$ 와  $\text{PO}_4\text{-P}$  대부분의 지역에서 다량으로 검출되었으며, 이는 부영양화 현상을 초래할 수 있는 위험요소로 작용된다.

2) 토양(저질토)의 화학적 특성( $\text{pH}$ , CEC, 유기물 함량, 유기탄소 함량) 분석 결과, 높은 CEC(최대:  $30.36 \text{ cmol}^{+}/\text{kg}$ )와 유기물 함량(최대: 27.93%)으로 인해 중금속들이 강하게 흡착되어 있을 것으로 판단된다.

3) 현재 국내 저질토 환경기준이 없어 토양환경보전법

의 토양오염우려기준과 비교하였을 때 Cu와 Zn을 제외한 나머지 중금속들은 기준 이하로 아주 적거나 미량으로 검출되었으며, Cu와 Zn가 고농도로 분포되는 이유는 축산분뇨에 의해 다량 축적되었을 것으로 판단된다.

4) 오염도가 가장 높은 Cu와 Zn의 Site 별 중금속 함량은 Site 2 > Site 4 > Site 1 > Site 3 > Site 5 > Site 6 순으로 나타났으며, 이는 중금속 함량이 하천의 상류로 갈수록 높아지는 것이 아니라, 시료 채취 지점의 특징과 주변 환경에 따라 다르게 분포됨을 확인하였다.

따라서 익산천의 주된 오염원인 가축분뇨로 인한 오염 물질(중금속,  $\text{NO}_3\text{-N}$ 와  $\text{PO}_4\text{-P}$ )의 특성 뿐 아니라 운반경로, 퇴적물이 위치하는 수계의 특성 등을 고려하여 지속적인 모니터링을 실시하여야 할 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

Kang, B.K., Jeong, I.M., Kim, J.J., Hong, S.D., Min, K.B., 1997, Chemical characteristics of plastic film house soils in Chungbuk area, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **30**(3), 265-271.

Kang, J.M., 2008, Analysis of heavy metals in commercial feeds and swine waste in korea, Konkuk University Graduate School Master's degree Collection of dissertations.

Kim, Y.H., Yoo, J.S., Park, J.C., Jung, H.J., Cho, J.H., Chen, Y.J., Kim, H.J., Kim, I.C., Lee, S.J., and Kim, I.H., 2008, Effects of copper and zinc sources on growth performance, nutrient digestibility, carcass traits and meat characteristics in finishing pigs, *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.*, **28**(1), 27-31.

Kim, Y.W., Yoon, C.H., Shin, B.S., and Kim, K.S., 1996, Effects of fly ash on heavy metal contents in percolated water of paddy soil, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **29**(3), 236-242.

Song, M.H., 2009, The correlation of coliforms transfer and fate with pollution indicators in the Mankyung river basin around the Iksan tributary stream, Kunsan University Graduate School Master's degree Collection of dissertations.

Lee, B.C., Kim, M.Y., Her, J.M., Kim, J.J., and Park, S.T., 1999, Seasonal distribution of algal community in Iksan stream Cholabuk-do, Korea, *Wonkwang J Environ Sci.*, **8**, 1-14.

Choi, Y.G., 2003, Theory and base of agricultural environments analysis, Jeollabuk-do Agricultural Research & Extension Services, pp. 98-118.

Ministry of Environment, 2009, Standard Methods for Examination of Soil, Ministry of Environment notification 2009-186.

Ministry of Environment, 2011, Standard Methods for Examination of Water, Ministry of Environment notification 2011-103.

Calmano, W. and Forstner, U., 1996, *Sediments and Toxic Substances: Environmental Effects and Ecotoxicity*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 335p.

Calmano, W., Hong, J., and Forstner, U., 1993, Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential, *Water Sci. Technol.*, **28**, 223-235.

Forstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1981(a), *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 486p.

Forstner, U. and Muller, G., 1981(b), The concentration of trace metals and polynuclear aromatic hydrocarbon in river sediments: geochemical background, men's influence and environmental impact, *Geo Journal*, **5**, 417-432.

Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., and Anderson, H., 2000, Blue babies and nitrate contaminated well water, *Environ. Health Perspect.*, **108**, 675-678.

Muller, G. and Forstner, U., 1975, Heavy metals in sediments of the Rhine and Elbe Estuaries: mobilization or mixing effect, *Environ. Geol.*, **1**, 33-39.

Ohshima, B., 1981, Quantitative estimation of endogenous nitroation in human by monitoring N-nitrosoprolin excreted in the urine, *Cancer Res.*, **41**, 3658-3662.

Pannala, A.S., Mani, A.R., Spencer, J.P.E., Skinner, V., Bruckdorfer, K.R., Moore, K.P., and Rice-Evans, C.A., 2003, The effect of dietary nitrate on salivary, plasma, and urinary nitrate metabolism in humans, *Free Rad. Biol. Med.*, **34**, 576-584.

Prusty, B.G., Sahu, K.C., and Godgul, G., 1994, Metal contamination due to mining activities at the Zawar Zinc mine, Rajasthan, India, 1. Contamination of stream sediments, *Chem. Geol.*, **112**, 275-291.

Salmoms, W. and Eysink, W.D., 1981, Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the southern North Sea, *Int. Assoc. Sediment Spec. Pap.*, **5**, 429-450.

Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R., 1972, *A Practical Handbook of Seawater Analysis*, Fish. Res. Board of Canada, Ottawa, 310pp.

van den Berg, G.A., Gustav Loch, J.P., van der Heijdt, L.M., and Zwolsman, J.J.G., 2000, Geochemical behaviour of trace metals in freshwater sediments. In: *Trace Elements - Their Distribution and effects in the Environment*, edited by Markert B., Friese K., Elsevier Science, p. 517-533.

Wolff, I.A. and Wasserman, A.E., 1972, Nitrate, nitrite, and nitrosoamines, *Science*, **177**, 15-19.

Yeats, P.A. and Bewers, J.M., 1982, Discharge of metals from the St. Lawrence river, *Can. J. Earth Sci.*, **19**, 982-992.