

## 태화강의 수질오염 특성에 관한 연구

- 화학적 산소요구량과 염소이온 농도-

류 석 환

울산대학교 자연과학대학 화학과  
(1993년 11월 5일 접수)

## A Study on the Water Pollution Characteristics of the Taewha River

- Chemical Oxygen Demand and Chloride Ion Concentration-

Sok-Whan Rhyu

*Department of Chemistry, College of Natural Science, Ulsan University*  
(Manuscript received 5 November 1993)

### Abstract

The COD values and chloride ion concentrations of the Taewha river flowing through Ulsan area were determined along the main stream and the relationships between CODs and chloride ion concentrations were described.

The results showed that the middle-upper stream and downstream of the Taewha river were polluted deeply with municipal sewage and self-purification occurred in the middle-downstream of the river. When domestic sewage is a main source of pollutants, and is especially the only source of chloride in the stream water, the ratio of  $COD/[Cl^-]$  will be utilizable as a measure of self-purification of the stream.

Key Words : chemical oxygen demand, chloride ion concentration, self purification

### 1. 서 론

태화강은 경상남도에 위치한 가지산에서 발원하여 울산만에 이르는 연장 40여Km의 소규모의 강이며 곡천, 둔기천, 척과천, 동천강 등의 지류를 포함하고 있다. 곡천 및 둔기천의 지류에는 각각 사연댐과 대암댐이 건설되어 있어 울산 공업단지의 공업용수를 공급하고 있으며 태화강 하류에는 평지의 유역이 잘 발달되어 있어 울산 시의 주된 주거지역 및 공업지역으로 활용되고 있다.

국내 최대의 공업단지를 수용하고 있는 울산지

역을 관통하고 있는 태화강의 유역에는 울산시 인구의 대부분과 울산군 인구의 약 절반 정도가 거주하고 있으며, 상류지역에 소규모의 공업단지가 형성되어 있거나 조성되고 있는 상태이며 하류의 유역에는 대규모의 공업단지가 형성되어 있다. 태화강의 하구와 접하고 있는 울산만의 인근 해역은 예로부터 청정해역이며 미역 양식업, 어패류 양식업이 번성하였고 방어진이나 장생포의 지명에서 알 수 있듯이 수산업 활동의 중심지역이었다.

울산지역이 공업도시로 조성되면서 울산시의 인구는 1970년대와 1980년대의 인구증가율이 연 평

군 8.0% 에 이르는 급격한 증가를 보이고 있으며 (울산시, 1990) 공업단지로부터 배출되는 공장폐수와 도시에서 배출되는 생활하수로 인하여 울산 지역의 수계는 날로 오염도가 증가하고 있는 형편이다. 특히 울산군과 울산시의 주된 주거지역을 관통하고 있는 태화강은 생활하수로 인한 오염특성을 나타내는 하천이라 할수 있으며 도시지역 하천의 오염특성을 파악하는 것은 하천수의 환경보전을 위하여 선행될 과제라고 생각한다.

하천수의 수질을 평가하는 항목으로는 물리적 성질로서 색도, 냄새, 온도, 부유물질 등이 있으며 생물학적 성질로는 수서 생물, 세균, 대장균 등의 항목이 있고 화학적 성질로는 중금속, 질소, 인, 용존산소, 염소이온 등의 무기화학적 성분과 탄화수소, 페놀, 계면활성제, 농약 등의 유기적 성분이 있다. 이러한 항목들 중에서 생활하수에 의한 하천수의 오염도를 쉽게 알아볼수 있는 항목으로는 하천수의 유기물질 오염도를 나타내는 생물화학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD)이 있으며 하천수에 대한 생활하수의 부하량을 나타내는 염소이온(Cl<sup>-</sup>)이 있다.

화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD)은 산성인 용액중에서 중크롬산에 의하여 화학적으로 산화되는 유기오염물 및 피산화성 무기오염물질의 양을 산소의 해당량으로 나타낸 것인데 궁극적인 생물화학적 산소요구량(Ultimate Biochemical Oxygen Demand, BOD<sub>u</sub>)과 근사적으로 같은 값을 가지며 측정이 매우 간편하여 유기물질에 의한 수질오염도를 파악하는데 많이 이용된다(Linsley and Franzini, 1979; Minear and Keith, 1984). 국내에서 공정시험법으로 채택하고 있는 화학적 산소요구량의 과망간산칼륨 시험법(KMnO<sub>4</sub> 법)은 알코올, 저급 지방산, 아미노산 등을 산화하기 어려워 측정된 화학적 산소요구량(COD<sub>Mn</sub>)은 중크롬산에 의한 방법(COD<sub>Cr</sub>) 보다 현저하게 낮은 값을 나타낸다(오영민과 김종제, 1988).

하천수의 염분은 산업용수의 사용 후 중화처리 배출, 관개용수, 해수의 역류 등으로 인하여 유입될 수 있으나(Stoker and Seager, 1976) 태화강의 경우에는 상류지역에 인구가 밀집되어 있어 염분

의 주된 유입경로는 생활하수인 것으로 생각할 수 있다. 생활하수가 유입되는 하천수에는 식이물질로 섭취되고 배설되는 염분(1인 1일 평균 10-12g 섭취)에 의하여 염소이온이 존재하며 염소이온은 소화되지 아니하고 전량이 배설되며 또한 환경에 유입되어도 물에 대한 큰 용해도 때문에 전량이 물속에 녹아 있으므로 생활하수의 유입량을 추적하는데에 적당한 수질 항목이다. 그러나 바다와 접하고 있는 하류 부분에서는 해수의 유입으로 인한 염소이온 농도의 증가가 예측된다.

본 연구에서는 태화강의 본류를 중심으로 하여 상류지역에서 하류지역에 이르는 약 40 Km의 범위에서 채취한 하천수에 대하여 중크롬산법에 의한 화학적 산소요구량(COD<sub>Cr</sub>)과 은염 적정법에 의한 염소이온 농도를 측정하여 태화강 수계의 수질오염 특성을 살펴보았다. 태화강 유역에서 배출되는 생활하수중의 유기물질의 양과 염분 농도는 비례한다고 볼 수 있으므로 하천수의 염소이온 농도는 생활하수 유입의 한 지표로 활용할수 있다. 생활하수로 부터 유입되는 유기오염물은 하천의 자정작용에 의하여 일부분이 분해됨으로 COD 값은 유기물질에 의한 실제의 하천 오염도를 알아보는 지표가 된다. 생활하수의 유입량을 나타내는 하천수의 염소이온 농도와 실제 오염농도인 COD 값을 비교하면 하천의 자정작용의 정도도 알아볼 수 있으므로 흥미있는 연구라고 생각된다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료

시약 : 물은 모두 1차 증류수를 활성탄의 흡착과 이온교환수지를 통과시켜 제조한 10 M Ohm cm 이상의 수질을 갖는 정제수를 사용하였다. 중크롬산칼륨(>99.9%, Avondale Lab., England)은 건조 후 12.259 g 을 칭량하여 정제수로 1ℓ 가 되도록 희석하여 사용하였다. 황산은(시약특급, Junsei Chem. Co., Japan)은 진한황산 1 Kg 당 5.5 g 의 비율로 첨가하여 하루동안 방치하여 용해시

킨 후 사용하였다. 황산제일철암모늄 6수화물(시약 특급, Junsei Chem. Co., Japan) 은 98 g 을 칭량하여 물에 녹이고 20 ml 의 진한황산을 가한 후 1 l 로 희석하여 약 0.25 M 이 되도록 하였으며 사용하기 전 중크롬산칼륨의 표준용액으로 표정하여 사용하였다. 또 필요에 따라서 희석된 용액을 사용하였다. 황산수은(II)(ACS 시약급, GFS Chemicals, U.S.A.) 은 별도로 처리하지 않고 시험용액에 가하여 사용하였다. 질산은(시약특급, Junsei Chem. Co., Japan) 은 1.70 g 의 건조된 시약을 1 l 로 희석하여 0.01M 의 용액을 만들었으며 0.01 M NaCl(99.99 %, Matsunaga Chem. Co., Japan) 표준용액으로 적정하여 표정한 후 사용하였다.

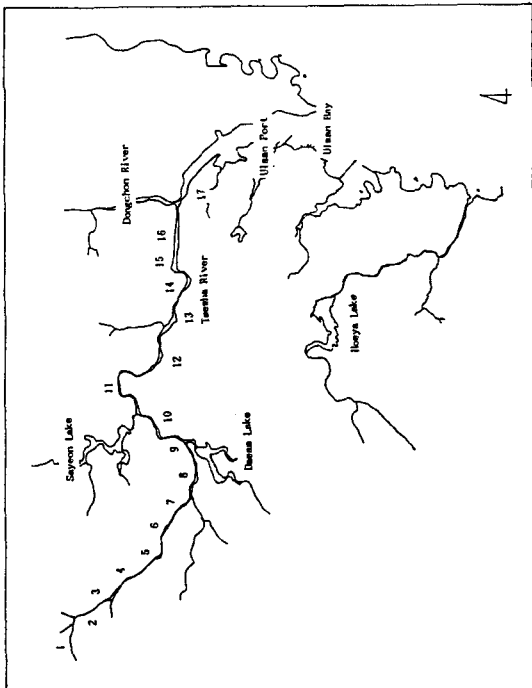


Fig. 1. Sampling positions and Ulsan area.

2-2. 시료의 채취 및 보관

태화강 하천의 시료는 Fig. 1 에 표시된 17 개의 지점에서 3 회에 걸쳐 채취하였으며 염소이온은 즉시 분석하였고, 화학적 산소요구량은 시료의 보존법(EPA, 1971)에 따라서 1 l 의 시료당 2ml 의 진한 황산을 가하여 보존한 후 7일 이내에 분

석을 완료하였다.

시료의 채취 시기는 현저한 강수량을 나타낸 시점을 적어도 5일이 경과한 후에 채취되었으며 시료채취시기의 이전 7일간, 15일간, 30일간의 강수량을 살펴본 바 3회의 시료채취시기는 평균강수기(1993. 6. 11), 홍수기(1993. 7. 23), 갈수기(1993. 10. 12)로 나타낼 수 있었다(Table 1 참고).

Table 1. Amounts of rainfall during seven, fifteen, and thirty days before sampling time(in mm).

sampling date	6/11	7/23	10/12
during 7 days	0	31.4	0
during 15 days	62.6	121.6	0
during 30 days	109.6	239.3	41
remark*	ordinary	flood	dry

\* refer to the average annual rainfall( 1,200 - 1,300 mm )

2-3. 실험 방법\*

화학적 산소요구량과 염소이온 농도의 분석은 APHA(American Public Health Association)의 표준분석법중 중크롬산 산화법과 은염 적정방법을 사용하였다. 동일한 시료에 대하여 염소이온의 분석은 1회 실시하였으며 COD 의 측정은 2-3 회 실시하여 얻은 값을 평균하였다.

3. 결과 및 고찰

시험된 분석 결과는 Table 2 에 정리되어 있으며 시료가 채취된 최상류지점인 덕현리를 기점으로 하여 거리에 따라서 염소이온의 농도와 COD 값을 Fig. 2 - 4 에 도시하였다.

Fig. 2 에서 Fig. 4 까지의 그림에서 보는 바와 같이 염소이온의 농도는 상류에서 부터 서서히 증가하다가 16.3 km 되는 곳에서 최대치를 보이고 있으며 감소하여 다시 증가하다가 하류지점에 이르며 급격한 증가를 보이고 있다. 이것은 상류지역에는 비교적 주거인구가 적어서 생활하수의 유입량이 많지 않으나 주거 인구가 증가하는 중상류 지역의 천전, 언양에 이르게 되면 생활하수의 유입이 갑자기 증가하므로 염소이온 농도가 급격

Table 2. Values of COD and chloride ion concentration at each position of the Taewha river (in ppm).

position (dist. in Km)	date	1993. 6. 11.			1993. 7. 23.			1993. 10. 12		
		pH	Cl <sup>-</sup>	COD	pH	Cl <sup>-</sup>	COD	pH	Cl <sup>-</sup>	COD
Dukhyun(0.0)		6.88	2.16	2.41	7.30	1.30	1.13	6.96	1.76	1.80
Soyajong(1.3)		7.26	3.12	4.23	7.74	1.12	0.50	7.34	3.97	1.48
Goonggun(3.0)		6.58	4.86	4.86	8.22	1.28	1.67	7.27	3.07	2.50
Sanjeon (4.6)		7.78	7.02	5.24	9.07	1.40	1.58	7.71	4.76	4.96
Sangbuk (5.9)		8.97	6.95	5.79	8.41	1.45	0.58	7.67	4.66	5.46
Chonjeon(8.7)		9.16	8.90	7.89	7.18	1.82	2.53	7.07	8.49	7.38
Onyang (10.8)		7.46	15.2	8.72	8.56	2.78	3.38	8.76	10.2	7.01
Goosoo(13.3)		9.20	42.9	12.4	9.22	4.33	5.04	9.03	23.5	3.32
Daedong(16.3)		7.28	57.2	11.3	7.28	8.22	4.42	7.45	48.5	2.21
Neumnae(19.3)		8.90	38.3	2.33	8.23	5.25	2.00	8.91	39.3	3.73
Sunamm(22.8)		8.14	32.2	2.48	8.21	5.97	2.63	8.86	28.5	6.81
Baekchon(25.8)		8.86	32.4	3.17	8.85	6.03	3.08	8.14	26.9	5.17
Samho(31.3)		8.40	30.1	3.46	7.54	5.70	3.29	7.95	24.9	4.98
Namsan(33.4)		8.45	34.7	9.69	7.31	5.40	3.75	8.10	350	6.77
Taewha(34.8)		9.26	57.6	16.8	7.37	6.07	5.00	7.21	1610	23.2
Ulsan (36.0)		8.27	97.5	29.5	7.28	8.65	5.90	7.86	1670	30.6
Myongchon(39.0)		7.67	174.	40.8	7.21	63.4	7.29	7.82	5230	34.9

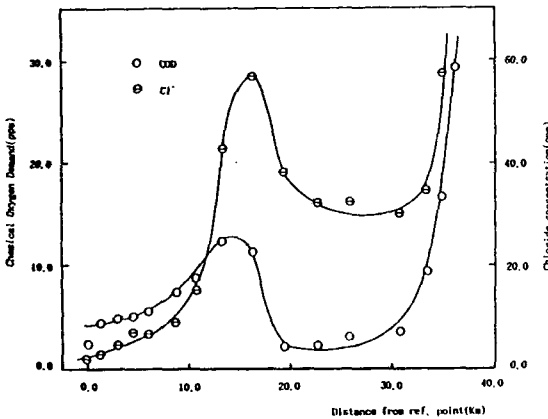


Fig. 2. The distribution of COD and chloride ion concentration according to the distance from reference point (Dukhyun) of the Taewha river. Samples are collected at 11th June, 1993(ordinary rainfall season).

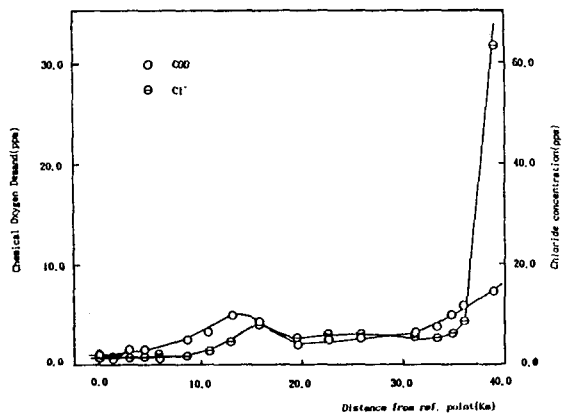


Fig. 3. The distribution of COD and chloride ion concentration according to the distance from reference point (Dukhyun) of the Taewha river. Samples are collected at 23rd July, 1993(flood season).

히 증가하여 극대점을 보여주며, 중하류 지역에도 달하게 되면 지류로 부터의 자연수 유입 및 복류수의 유출로 하천 수량이 증가하여 유입되는 생활하수의 희석효과가 발생하므로 염소이온의 농도는 다시 줄어들게 된다. 이러한 희석효과는 대략 삼호(31.3 km)에 이르기까지 계속된다. 하류지역에

이르게 되면 염소이온의 농도는 다시 급격한 상승을 보이는데 이것은 생활하수의 과다한 유입과 더불어 바다로 부터의 염분유입에 기인한다. 바다로 부터의 염분 유입은 특히 갈수기에 크게 나타날 것으로 예측되는데 1993년 10월 12 일에 채취된 시료들에서 하류(태화교 근처)의 염소이온 농

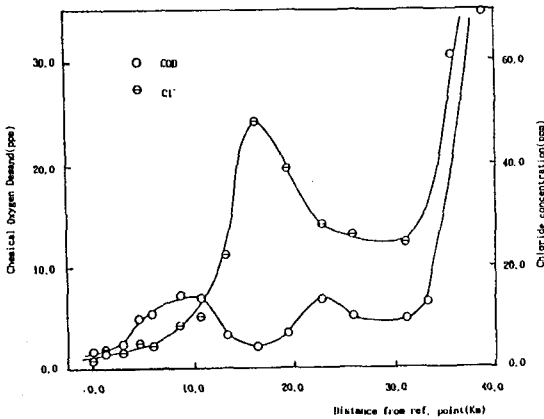


Fig. 4. The distribution of COD and chloride ion concentration according to the distance from reference point (Dukhyun) of the Taewha river. Samples are collected at 12th October, 1993(dry season).

도는 홍수기(1993. 7.23.)의 채취시료의 260 배 평균 강수기(1993. 6.11.)의 28배나 높은 염소이온 농도를 보이고 있다.

Table 3. The calculations of COD/[Cl<sup>-</sup>] ratio from the data of Table 2.

position	6/11	7/23	10/12	ramark
1. dukhyun	1.11	0.87	1.02	upper
2. soyajong	1.36	0.45	0.37	
3. Goonggun	1.00	1.30	0.87	
4. Sanjeon	0.75	1.13	1.04	
5. Sangbuk	0.83	.40	1.17	
	av. 1.01	av. 0.83	av. 0.88	
6. Chonjeon	0.89	1.39	0.87	middle-
7. Onyang	0.57	1.22	0.69	upper
8. Goosoo	0.29	1.16	0.14	
9. Daedong	0.20	.54	0.05	
	av. 0.49	av. 1.08	av. 0.44	
10. Neumnae	0.06	0.38	0.09	
11. Sunamm	0.08	0.44	0.24	middle-
12. Baekchon	0.10	0.51	0.19	down
13. Samho	0.11	0.58	0.20	
	av. 0.09	av. 0.48	av. 0.18	
14. Namsan	0.28	0.69	*	down
15. Taewha	0.29	0.82	*	
16. Ulsan	0.30	0.68	*	
17. Myongchon	0.23	0.11	*	
	av. 0.28	av. 0.58		

\* not calculated, meaningless values because of seawater influx.

상류지역에서 하류지역에 이르기까지의 COD 값도 염소이온의 농도 변화와 상관성을 갖고 변화하는데 다만 상류지역(1, 2, 3, 4, 5 번 지역)의 경우에는 COD/[Cl<sup>-</sup>]의 비율이 0.83 - 1.01의 값을 갖는 반면 중하류지역(10, 11, 12, 13 번 지역)의 경우 COD/[Cl<sup>-</sup>] 비율은 0.09 에서 0.48의 값을 갖는다( Table 3). 이러한 차이는 중류지역에 이르러 하천의 폭과 넓이가 증가하여 하천수가 매우 완만히 흐르는 곳이 많아지고 머뭇시간이 증가하여 자연적인 유기물질의 분해가 이루어지기 때문이라고 생각한다. 비슷한 환경조건 하에서 평균강수기나 갈수기의 경우에는 하천의 머뭇시간이 홍수기에 비하여 더 클 것이며 따라서 자정작용에 의한 COD 의 제거작용이 더 잘 이루어질 것이다. Table 3 에 나타난 COD/[Cl<sup>-</sup>]의 비율을 비교하면 중상류 이하의 지역에서 홍수기의 값이 갈수기나 평균수량기의 값보다 큰 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 홍수기에는 하천수의 흐름속도가 크고 따라서 머뭇시간이 짧으며 자정작용에 의한 유기물의 분해가 많이 진행되지 못한 때문이라고 생각한다.

하천의 자정작용에 의한 COD 의 제거는 단순히 하천수의 머뭇시간에만 관계되지는 않는다. 태양광의 일사조건, 수온, 용존산소량, 영양염류의 농도 등과 같은 환경요인이 관여할 것이다. 이러한 인자는 주로 계절적인 인자들이다. 본 연구에서는 계절적인 요인에 따른 하천수 오염도의 차이를 정밀하게 조사하지는 않았지만 1993년 10월 12일 채취시료의 경우 갈수기임에도 불구하고 COD/[Cl<sup>-</sup>]의 비율이 평균 강수기의 COD/[Cl<sup>-</sup>]의 비율보다 큰 것은 계절적으로 수온이 낮아지고 일사량이 줄어든 때문으로 추측된다.

태화강 하류인 태화교에서 명춘교에 이르는 구간은 하천의 폭이 넓어지고 완만한 유속을 갖기 때문에 하구로 부터의 해수유입과 더불어 생활하수의 유입이 급격히 증가하므로 염소이온 농도는 매우 높은 값을 나타낸다. 특히 갈수기에는 하천수의 수위가 낮아짐으로 인한 해수의 유입이 심해진다. 하류의 COD 값은 홍수기를 제외한 평균강수기나 갈수기에 대략 10 ppm 에서 40 ppm 에 이르는 대단히 심한 오염상태를 보여준다.

한편 1988년에서 1991년 까지의 환경처 측정 태화강 하천수의 COD 평균치(환경처, 1992)는 울산군 지역이 울산군이 1.98 ppm(1.8 - 2.2), 울산이 8.5 ppm(5.7 - 11.6)으로 나타나 있어 본 연구의 결과 측정된 수치가 약 2 배 가량 큰 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 우리나라 하천수의 수질 측정법이 모두 과망간산 산화법을 따르고 있어 중크롬산 산화법을 사용할 때보다 측정 수치가 작게 나타나는 것이 큰 이유이고 더불어서 최근 2 - 3 년간에 걸친 인구증가로 인한 오염도의 증가가 그 까닭이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구의 실험결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 태화강 하천의 염소이온 농도나 COD 는 상류지역에서 서서히 증가하다 중상류 지역인 언양에 이르러 극대값을 나타내며, 중하류 지역에서 다시 증가하여 하류에 이르러 급격히 상승하는 오염특징을 나타내었다.

2) COD/[Cl<sup>-</sup>]의 비율은 상류지역(1, 2, 3, 4, 5지역)에서 0.8 에서 1.0 정도의 값을 가지며 중하류 지역(10, 11, 12, 13 지역)에서는 0.1 에서 0.5 로 감소하며 하류지역에서(14, 15, 16 지역, 갈수기 제외)는 0.3 - 0.7 으로 다시 증가하고 있어 중하류 지역에서 상당한 자정작용이 이루어짐을 알 수 있었다.

3) 3회의 측정에 걸친 평균 COD 값은 상류에서 2.92 ppm, 중상류에서 6.30 ppm, 중하류에서 3.59 ppm, 하류에서 17.85 ppm 으로 나타나 시험된 구간 전역이 오염되고 있음을 볼 수 있으며 특히 언양 근처의 중상류지역과 태화강 근처의 하류 지역은 심각한 오염상태에 있다.

본 연구에서는 화학적 산소요구량과 염소이온 농도의 비율, COD/[Cl<sup>-</sup>]을 하천수의 하천수의 자

정작용과 연계시켜 해석하려 하였다. 이러한 해석은 하천수의 염소이온 농도가 생활하수의 유입에 의하여 결정된다는 가정하에 이루어질 수 있는 것이며 자정작용이 진행된다면 COD 는 제거되나 Cl<sup>-</sup>는 제거되지 않으므로 COD/[Cl<sup>-</sup>]의 비율은 감소할 것이다.

본 연구의 결과를 보면 태화강의 하천오염은 인구가 밀집한 언양 근처에서 12.4 ppm 의 COD 값을 보여 오염이 심화되고 있으며 신흥 주거지역으로 개발된 삼호 근처의 생활하수에 의하여 삼호의 하류지역에서는 홍수기를 제외하고는 대부분의 수역이 10 ppm -40 ppm 까지의 대단히 높은 오염도를 보여주고 있다. 처리되지 않은 일반 생활하수의 COD 값이 100-200 ppm 인 사실을 생각할 때 태화강 하류의 수질은 하수의 배수로에 지나지 않는다고 할 수 있으며 더우기 오염된 하천수가 바다로 유입되어 적조현상의 원인이 될 수 있음을 생각할 때 태화강의 오염은 하루빨리 개선이 되어야 할 것이며 개선 대책으로는 주거지역 단위의 중, 소규모의 하수처리장이 설치되어 생활하수의 직접적인 하천유입을 방지하는 것이다.

#### 감사의 글

본 연구를 위하여 시료의 채취 및 분석에 도움을 준 울산대학교 화학과의 김용희, 이준형 제군의 수고에 감사한다.

#### 참고문헌

- 오영민, 김종제, 1988, 활성슬러지법, 동화기술, 8 p.  
 울산시, 1990, 울산통계연보, 울산시, 56.  
 환경처, 1992, 한국환경연감, 대한민국 환경처, 291.  
 APHA, AWWA, WPCF, 1989, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 4500, 5200.  
 EPA, 1971, Methods for Chemical Analysis of

- Water and Wastes, National Environmental Research Center, Washington D.C. 16020.
- Linsley, R. K. and J. B. Franzini, 1979, Water-Resources Engineering, 3rd Edi., McGraw-Hill, 560-562.
- Minear, R. A. and L. H. Keith, 1984, Water Analysis-Organic Species, Academic Press, 55-63.
- Stoker, H. S. and S. L. Seager, 1976, Environmental Chemistry-Air and Water Pollution, 2nd Edi., Scott, Foresman and Company, 131 -132.