



# 물과 산화환원전위

(연재 6)



김 갑 수 / 서울시정개발연구원 선임연구원

## 5. 도시하천 등에 있어서 물 및 저니(Sediment)의 산화환원전위

### 5.1 연구목적

생물학적으로 본 수질판정의 전제로서는 많은 학자들의 경험에 의해 얻어진 학설에 의한 지표로서 적당한 생물을 선택하고, 그것을 미리 몇가지의 수질오염 등급을 구분하는 것으로부터 시작되었다.

그것이 Saprobic-System(수질오염 등급 시스템)으로서의 오수생물계열(汚水生物系列)이다. 오수생물계열은 독일의 Kolkwitz와 Marsson에 의해 1908년부터 1990년에 걸쳐 발표된 것을 시작으로, 그 후 1950년에 달하기까지 전술의 Kolkwitz를 포함한 많은 연구자에 의해 지표생물의 분류·정리가 보충되게 되었다.

그러나, 이 시기까지의 수질오염등급 지표로서 대부분 생물이름을 나열한 것에 지나지 않고 그 때까지의 생물의 생태학적 연구는 행하지 않았다.

그 후, 1951년에 Liebmann은 지표생물의 생태적인 연구에 의해 오수생물계열을 전면적으로 검토하고, 이것에 의해 현재 하천 혹은 호소 등에서 일반적으로 많이 보급되어 있는 4가지 등급, 즉,

Polysaprobic(強腐水性),  $\alpha$ -mesosaprobic( $\alpha$ -中腐水性),  $\beta$ -mesosaprobic( $\beta$ -中腐水性), Oligosaprobic(貧腐水性)으로서 수질오염평가가 행해지고 있다. 상기 일련의 역사적인 경위로 보면은 하천 혹은 호소 등에 있어서 수질오염 평가의 방법은 화학적 및 생물학적 특징에 의해 정리되어졌으며, 이 4등급의 성격이 지금 거의 명백하게 되었다고 할 수 있다.

본 연구도 후술과 같이 이 등급구분에 준거하고 있으며, 본 연구내용에 대하여 말하면, 이러한 수질오염 평가와 별도로 제1장의 서언에 쓰여져 있는 바와 같이 하천 등에 있어서 물 및 저니가 어느 정도 호기성 혹은 혐기성인가에 대한 산화환원계의 질적표시도 요구되어진다고 할 수 있다.

즉, 본 연구에 있어서는 하천 오염평가로서 종래의 화학적 혹은 생물학적 방법에 추가하여 ORP치에 의한 평가를 행한 것이다.

### 5.2 조사·검토 대상 지역의 개황

關東學院大學 주변에 소재하고 있는 도시하천을 대상으로 했다. 즉, 요코하마시와 요코스카시의 경계에 있는 히라가따만(平瀨灣)에는 지주가와(侍從川), 미야가와(宮川), 무쯔우라가와(六浦川)(以上 요

코하마시 카나자와쿠(金澤區) 및 타카도리가와(鷹取川)(요코스카시:横須賀市)의 4하천이 유입하고 있다. 이 하천들은 무쓰우라가와(六浦川)를 제외하고 어느 곳이나 수질오염방지법 제16조의 규정에 근거한 공공수역의 수질측정 대상으로 되어 있는 도시하천이다. 인구 약16만6천인을 가진 요코하마시 카나자와쿠(金澤區)의 중심은 카나자와분코(金澤文庫)로부터 카나자와하케이(金澤八景)에 걸쳐서 있지만 이 안을 흘러가는 지주가와(侍從川), 미야가와(宮川)의 유역인구는 약8만3천인(1982. 10)이며 이중에 하수처리인구(수세식화 가능인구)는 약1만7천인(1983년집계)이다.

한편, 히라가따만(平瀉灣) 주변에 있는 하천등을 통해서 灣內에 영향을 미친다고 생각되어지는 공장·사업장은 약74공장(식품제조업 10, 금속제품제조업 4, 수송기계 기구제조업 2, 출판·인쇄·동관산업 및 전기기계기구 제조업이 각 1, 기타산업 56)이 존재하며 이러한 공장들의 폐수배출량은 약 3,200m<sup>3</sup>이라고 한다.

### 5.3 侍從川

#### 5.3.1 시료 및 측정방법

關東學院大學부근을 흘러가는 侍從川의 상류(源)로부터 下流(平瀉灣에 합류되는 지점)까지의 수지점에 있어서 水 및 底泥를 채취하여 ORP 등의 수질 및 저니시험을 행했다.

측정지점은 <그림 2>와 같이 최상류부터 최하류에 이르기까지 약3890m의 사이에 9측정지점을 설정하여 St.1~St.4에서는 직접 하천중에 온도계, pH계, ORP계의 전극 등을 넣어 측정을 하였다. DO는 BOD측정용부란병에 직접 채취하여 바로 산소를 고정시키고 실험실에서 측정을 행했다. 또 5~St.8에서는 현지의 상황으로 직접채취 및 직접 측정이 불가능하기 때문에 폴리바게츠를 이용하여 다리위에서 채취하여 전기와 같이 곧 온도, pH, ORP의 측정을 행했다.

저니에 대해서는 St.1~St.4에서는 하천수와 같이 현지의 저니중에 직접측정기의 전극등을 삽입시켜 측정했으며, St.5~St.8에서는 채니기를 사용하여 채취했으며 현지에서 온도, pH, ORP의 측정을 행했다. 이것들의 시료에 대해서는 모두 동일한 물 및 저니를 실험실에 가져와 현지에 실험실의 측정치의 비교와 그 차이에 관한 시료채취법과 아울러 측정법의 검토자료로 삼았다.

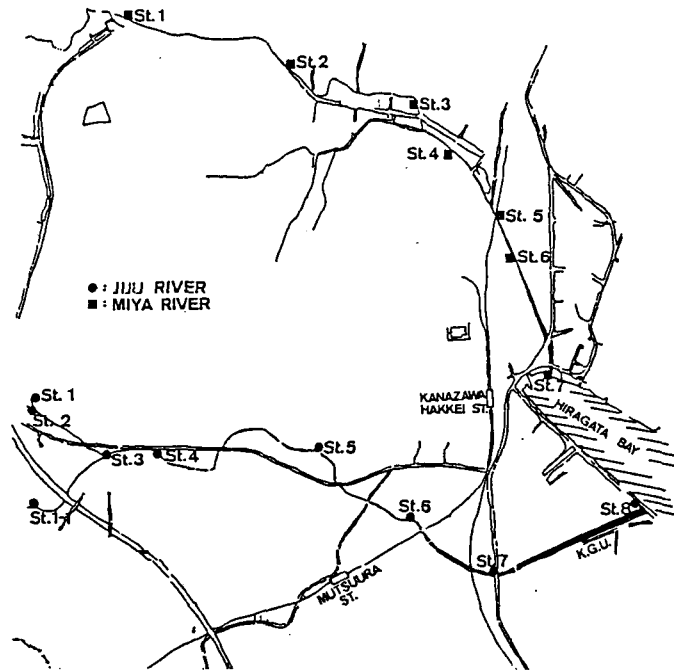


Fig.2 Location of measuring and sampling sites in the Jiju River and the Miya River

### 5.3.2 결과 및 고찰

〈표3〉과 같이 侍從川의 원천인 St.1 및 St.1-1에 있어서는 온도도 낮고 외관은 무색투명이며 DO도 포화용존산소량에 거의 가까운 값이었다. 또 BOD치는 1.3~1.6mg/ℓ, COD치는 1.6~2.4mg/ℓ이며, ORP는 Eh치로서 430mV, rH치로서 31이었다. 그러나 St.6~St.8에서는 온도도 높고, DO도 St.1 및 St.1-1에 비교해서 약 50%의 낮은 용존량이고 BOD는 약 15mg/ℓ, COD는 약

10mg/ℓ에 달하고 있었다. 또 Eh치도 전자에 비교해서 약 200mV 낮은 235mV이며, rH치로서는 6정도 낮은 25였다. 이것은 시가지에 들어서면 수역의 오염이 급속히 진행되고 있는 전형적인 도시하천의 특징을 보이고 있다.

다음에 侍從川이 저니에 대해서는 〈그림-3〉과 같이 상류로부터 하류에 이르기까지 ORP치는 현저하게 낮아진 것을 알 수 있다. 반면, 황화수소량은 반대로 높아지고 있다. 이것은 중류로부터 하류

Table 3. Summary of measurement and analysis data in the Jiju River waters

		n= 5~6 1982~83									
St.	No.	1	1-1	2	3	4	5	6	7	8	
distance	(m)	-	-	40	540	180	1130	600	570	830	
Temp. (°C)	Avg.	15.8	15.8	16.2	17.9	19.3	20.8	22.1	21.8	20.7	
	σ	3.07	3.58	1.57	3.32	3.94	4.84	5.99	5.76	5.14	
pH	Avg.	7.93	7.85	7.43	7.87	7.73	7.87	7.88	7.82	7.97	
	σ	0.39	0.26	0.27	0.37	0.27	0.35	0.49	0.50	0.46	
DO (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	9.02	9.29	8.58	8.86	8.72	5.84	5.39	4.11	6.37	
	σ	0.76	0.77	0.45	0.54	0.82	1.06	2.00	1.28	5.21	
Eh (mV)	Avg.	434.2	432.5	370.0	400.0	333.0	312.0	273.0	273.0	235.0	
	σ	51.35	61.76	18.48	40.77	36.28	26.38	50.95	36.70	61.91	
rH	Avg.	31.1	30.9	27.8	29.9	27.0	26.6	25.2	25.1	24.1	
	σ	2.21	2.31	0.96	2.05	1.51	1.04	1.13	1.87	2.02	
Transp.	Avg.	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	25.9	> 30	28.5	25.0	
	σ	0	0	0	0	0	9.09	0	2.57	7.16	
SS (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	11.25	13.50	11.50	8.50	7.25	10.00	21.25	33.75	80.00	
	σ	7.25	1.50	0	1.50	0.25	3.00	3.25	2.25	39.50	
BOD (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	1.56	1.29	2.74	3.31	7.14	11.07	14.41	13.43	17.12	
	σ	0.79	0.50	1.76	1.54	3.09	3.94	3.28	2.16	3.28	
COD (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	1.56	2.38	2.83	2.45	6.82	6.53	10.05	8.58	10.19	
	σ	0.70	0.64	0.88	0.42	2.50	2.63	1.06	1.15	3.16	
TOC (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	21.67	15.29	23.91	22.69	21.67	26.51	26.52	26.45	22.31	
	σ	11.67	8.27	11.08	10.72	10.98	11.81	11.15	11.29	9.28	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	0.23	0.31	0.67	0.86	3.19	3.84	4.09	3.95	2.39	
	σ	0.23	0.23	0.49	1.02	3.12	2.47	1.37	0.78	1.87	
NO <sub>2</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	0.06	0.15	0.45	0.35	0.56	0.66	0.59	0.67	0.40	
	σ	0.10	0.32	0.34	0.27	0.31	0.32	0.24	0.16	0.20	
NO <sub>3</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	1.22	6.75	8.96	6.41	5.36	1.81	1.12	2.35	0.71	
	σ	2.22	3.41	3.19	1.91	1.33	1.13	1.16	2.22	1.59	
NO <sub>x</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	1.28	6.90	9.41	6.77	5.91	2.47	1.71	3.02	1.11	
	σ	2.31	3.41	3.52	2.00	1.46	1.16	1.18	2.24	1.78	
Cl <sup>-</sup> (mg · l <sup>-1</sup> )	Avg.	13.30	16.34	16.66	16.45	17.50	21.57	939.5	3995	11222	
	σ	2.29	0.32	0.50	0.96	2.08	2.21	1030	4222	3963	

(Note) Distance of from St.1-1 to St.3 is 550m

에 걸쳐서 저니가 혐기성상태로 급속히 변화되고 있는 것을 의미하고 있다.

이 수계에 있어서 황화물(H<sub>2</sub>S)은, 예를 들면 갑조역인 St.7~St.8에서는 평균치로서 4000mg/kg·dry의 고농도이며, 또한 이 수계에 있어서의 ORP와 H<sub>2</sub>S와의 관계는 <그림-4>와 같다. 즉, 상당히 높은 역상관관계를 보이고 있다. 이 관계로서 식(3)이 성립된다고 생각된다.

$$Y=445.17-75.25 \cdot \ln X \dots\dots\dots(3)$$

여기에서

Y : Eh [mV]  
X : H<sub>2</sub>S [mg/kg·dry]

또 식(4)에 있어서는

$$Y=31.44-2.77 \cdot \ln X \dots\dots\dots(4)$$

여기에서

Y : rH [-]  
X : H<sub>2</sub>S [mg/kg·dry]

이 경우 H<sub>2</sub>S와 ORP(Eh, rH)와의 상관계수(r)는 양자 다 -0.95이다. 즉, H<sub>2</sub>S와 ORP와의 사이에서는 높은 상관관계를 보이고 있으며 그 결과로서 하천이 저니의 ORP의 측정에 의해서 그 저니의 산화환원계레벨, 즉 이 경우에는 그 깨끗함이나 부패 상태를 알 수 있다.

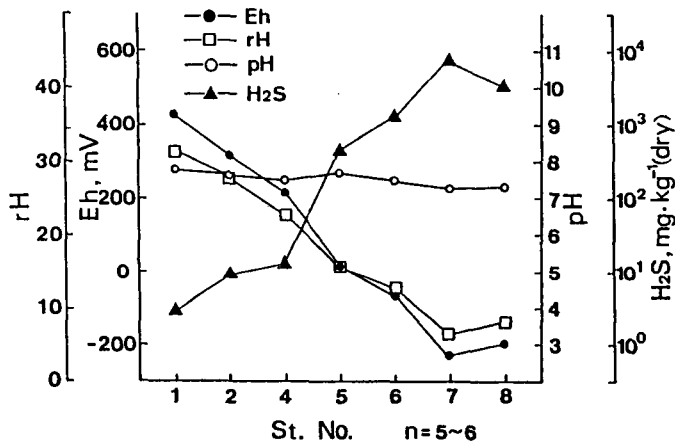


Fig.3 Summary of measurement and analysis data in the Jiju River sediments

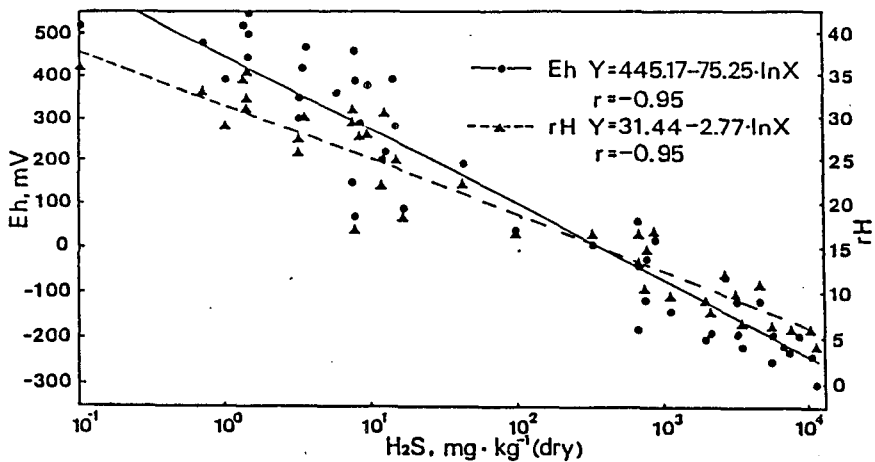


Fig. 4 Relationship between ORP and H<sub>2</sub>S in the Jiju River sediments

5.4 宮 川

5.4.1 시료 및 측정방법

〈그림2〉와 같이 궁천의 상류(카마리아)로부터 하류(平瀉灣에 합류되는 지점)까지 약 3690m의 사이에 7지점을 두고 그 하천수 및 저니를 채취하고 또 ORP등의 측정 및 수질·저니시험을 행했다.

하천수 및 저니 다 St.1~St.3에서는 하천중에 측정기의 전극 등을 직접 넣어 측정을 행하였으며 또 St.4~St.7에서는 폴리바게츠 및 채니기를 사용하여 채취하고 현지에서 하천수 및 저니에 대해서도 온도, pH 및 ORP의 측정을 행했다.

5.4.2 결과 및 고찰

〈표4〉의 시종천과 같이 물에 대해서는 유기물질이 혼입되지 않는 St.1에서 처럼 DO도 풍부하고 BOD 및 COD도 극히 낮고, 또 ORP(Eh, rH)도 상당히 높은 값을 보이고 있다. 그러나 생활하수 및 공장폐수 등이 유입되고 있는 St.3~St.7에서는 DO도 상류의 50%정도이며 BOD는 약20mg/ℓ, COD는 약 12mg/ℓ의 오염된 상태를 보이고 있다. 또 Eh치는 상류에 비교해 약 100mV 낮은 200mV이며 rH치로서는 4정도 낮은 21.7이다.

Table 4. Summary of measurement and analysis data in the Miya River waters  
n= 5~6 1983

St.	No.	1	2	3	4	5	6	7
Distance	(m)	-	860	1290	360	390	360	430
Temp.	Avg.	14.0	16.5	17.8	19.8	19.8	20.0	19.8
	σ	3.04	3.22	3.37	4.43	4.53	4.48	5.07
pH	Avg.	7.18	7.52	7.57	7.50	7.48	7.42	7.37
	σ	0.44	0.15	0.29	0.16	0.12	0.11	0.31
DO (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	9.19	8.75	4.54	4.09	3.93	3.43	5.53
	σ	0.46	0.54	1.24	0.50	0.29	0.58	2.79
Eh (mV)	Avg.	307.5	281.7	216.7	243.0	224.8	201.7	200.0
	σ	20.56	31.01	18.18	11.66	35.22	37.60	17.32
rH	Avg.	25.3	24.9	22.7	23.3	22.8	21.8	21.7
	σ	1.36	1.06	0.92	0.55	1.27	1.27	0.93
Transp.	Avg.	>30	28.8	26.8	29.6	25.5	26.8	26.8
	σ	0	0.37	4.64	0.93	5.60	4.19	5.05
SS (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	27.1	32.4	24.7	19.3	31.1	26.7	82.2
	σ	15.6	14.0	13.1	4.27	15.6	7.53	61.8
BOD (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	1.96	3.40	20.7	13.6	19.0	20.1	21.3
	σ	0.66	1.97	1.98	3.17	1.43	3.56	3.84

COD (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	2.97	4.09	12.7	10.4	11.1	12.0	12.7
	σ	1.37	0.57	1.83	2.72	2.45	3.95	2.68
TOC (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	14.9	15.1	22.7	20.6	19.2	18.5	17.2
	σ	9.97	17.0	12.8	13.7	12.7	14.0	13.4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	0.07	0.96	7.50	4.98	5.98	5.43	4.23
	σ	0.10	0.93	5.19	1.71	1.66	0.91	1.36
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	0.01	0.15	1.01	1.17	0.79	1.09	0.58
	σ	0.01	0.06	0.78	0.53	0.17	0.69	0.15
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	10.6	5.32	4.25	5.44	8.69	5.14	2.42
	σ	4.00	3.00	3.69	4.11	2.67	3.77	2.90
NOx (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	10.7	5.46	5.26	6.61	9.48	6.23	3.00
	σ	3.98	2.96	3.79	3.88	2.52	3.46	2.96
Cl <sup>-</sup> (mg·l <sup>-1</sup> )	Avg.	17.5	17.5	36.0	1980	1263	1729	5460
	σ	2.50	2.37	10.3	3435	1872	1841	3678

다음에 궁천의 저니에 대해서는 〈그림5〉와 같이 St.1, 2에 있어서는 ORP는 상당히 높은 값을 보이고 있으며 또 H<sub>2</sub>S는 반대로 10mg/kg·dry이하인 비교적 깨끗한 수역이었다.

반면에 St.3으로부터 급격한 ORP의 저하(Eh치 OmV이하, rH치 약 10)를 보였으며 반대로 H<sub>2</sub>S량은 약 1000mg/kg·dry를 보였다.

특히 감소역인 St.4~St.7에서는 극히 오염된 수역으로서 그 저니가 흑색과 H<sub>2</sub>S의 악취를 풍겼다. 이 수역에 있어서의 H<sub>2</sub>S와 ORP와의 관계는 〈그림6〉과 같다. 여기에 있어서도 ORP치가 낮으면 H<sub>2</sub>S농도가 높은 것을 알 수 있다. 이 관계로부터 Eh와 H<sub>2</sub>S에 대해서는 식(5)로서 rH와 H<sub>2</sub>S에 대해서는 식(6)이 성립된다.

$$Y = 452.01 - 77.58 \cdot \ln X \dots\dots\dots(5)$$

여기에서

$$Y : Eh \quad [mV]$$

$$X : H_2S \quad [mg/kg \cdot dry]$$

또 식(5)에 있어서는

$$Y = 30.62 - 2.74 \cdot \ln X \dots\dots\dots(6)$$

여기에서

$$Y : rH \quad [-]$$

$$X : H_2S \quad [mg/kg \cdot dry]$$

이 경우 H<sub>2</sub>S와 ORP(Eh, rH)와의 상관계수(r)는 H<sub>2</sub>S-Eh에서는 -0.93이며 H<sub>2</sub>S-rH에서는 -0.94이다. 즉, H<sub>2</sub>S와 ORP와의 사이에는 시종천과 같이 상당히 높은 상관관계이며 그 결과 하천의 저니의 ORP측정에 의해서 그 저니의 깨끗함과 부패상태를 알 수 있다.

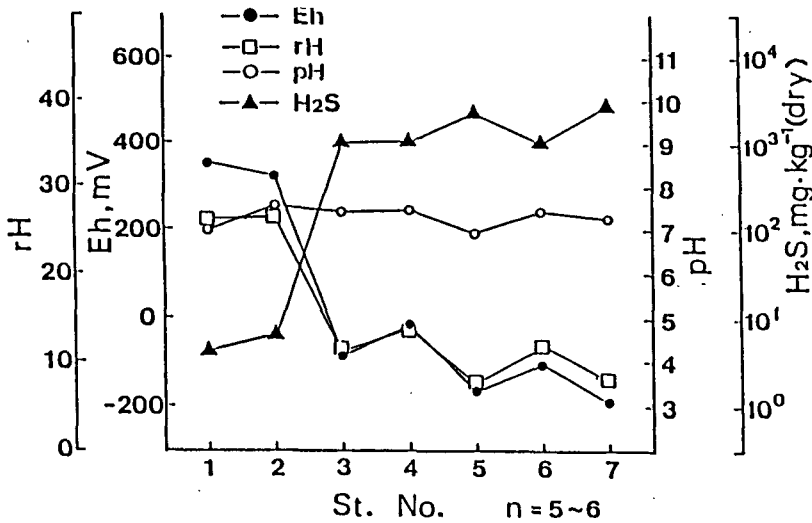


Fig. 5 Summer of measurement and analysis data in the Miya River sediments

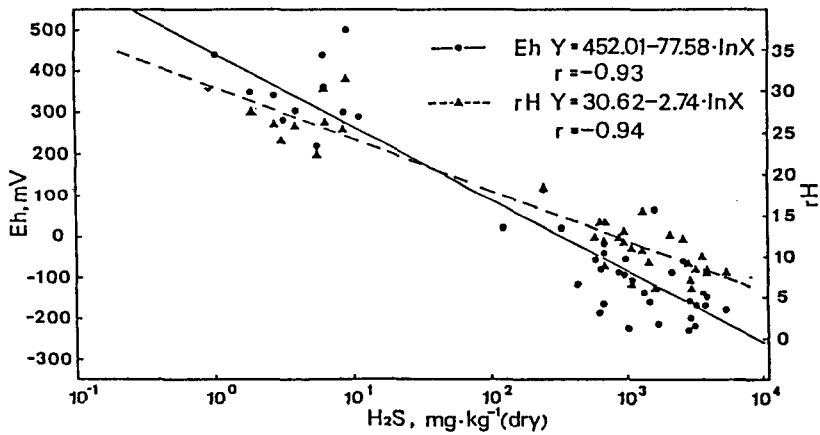


Fig. 6 Relationship between ORP and H<sub>2</sub>S in the Miya River Sediments

## 5.5 두 하천에 있어서의 종합적인 평가

### 5.5.1 하천수

侍從川 및 宮川에 있어서 ORP와 BOD 및 COD와의 사이에 높은 상관관계가 있는 것이 인정되었다. 즉, 두 하천에 있어서의 ORP와 BOD, COD와의 상관관계는 <표5>와 같다. <표5>의 상관식으로부터 산출된 값은 Eh[mV]가 100, 200, 300, 400, 500 일 때 BOD[mg/ℓ]는 각각 23~34, 17~20, 6~11, 1~5 및 1이하로 되며 COD[mg/ℓ]는 각각 14~22, 10~14, 6, 2~1 이하 및 부검출로 된다.

Table 5 Relation between BOD, COD and ORP in the Jiju River and Miya River waters

$$Y = A + BX \quad X = Eh, rH \quad Y = BOD, COD$$

	Eh — BOD			rH — BOD		
	A	B	r	A	B	r
Jiju River	29.43	-0.06	-0.83	48.12	-1.45	-0.72
Miya River	48.43	-0.14	-0.82	95.25	-3.48	-0.72
	Eh — COD			rH — COD		
	A	B	r	A	B	r
Jiju River	17.81	-0.04	-0.78	29.80	-0.88	-0.71
Miya River	30.22	-0.08	-0.87	58.37	-2.09	-0.79

(Note) : at pH 6.5~8.8

한편, pH의 영향을 받지 않는 rH치로서 평가해 보면 다음과 같다. rH치가 15, 20, 25, 30일 때 BOD[mg/l]는 각각 26~43, 19~26, 8~12, 5~1이하로 되며 COD[mg/l]는 각각 17~27, 12~17, 3~6 및 1이하로 된다.

### 5.5.2 저 니

侍從川 및 富川에 있어서의 저니의 상태에 대해서 이미 논했다. 즉, 저니에 대한 ORP치는 수계오염의 소견으로서 하천과 비교해서 상당히 확실한 형태를 보이고 있기 때문에 ORP측정의 의의는 상당히 높다고 생각되어진다.

그 중에서도 특히 ORP치와 H<sub>2</sub>S치와의 의의는 높다. 전술한 것처럼 두 하천에 있어서의 ORP치와 H<sub>2</sub>S치와의 사이에 상관관계가 상당히 높기 때문에 그 저니에 의한 그 수계의 오염계급(Saprobic Step)을 평가하면서 또한 구별하는 것을 시도해보았다.

즉, 이미 논한 두 하천에서의 H<sub>2</sub>S와 Eh와의 관계[식(3) 및 식(5)] 또 H<sub>2</sub>S와 Eh와의 관계 [식(4) 및 식(6)]으로부터 검토하여, 산출·정리를 행하면 <표6>과 같다. 즉, 호기성(貧腐敗性)으로서 rH치로서 25이상, 준호기성으로서 rH 21~23, β중부패성으로서 rH 16~20, α중부패성으로는 rH 10~16, 강부패성은 9이하로 된다.

Table 6 Evaluation of ORP by H<sub>2</sub>S concentration in the Jiju River and Miya River sediments (at pH 6.9~8.9)

H <sub>2</sub> S, mg·kg <sup>-1</sup> (dry)	Eh, mV	rH	saprobic-step
1	442~445	30.6~31.4	Aerobic
7	299~301	25.3~26.0	(Oligosaprobic)
30	188~189	21.3~22.0	Quasi-Aerobic
100	95~99	18.0~18.7	β-Mesosaprobic
1000	-75~-84	11.7~12.3	α-Mesosaprobic
2500	-144~-155	9.2~9.8	Polysaprobic
5000	-196~-209	7.3~7.8	Polysaprobic
10000	-248~-263	5.4~5.9	Polysaprobic

한편 侍從川을 포함한 4유입하천의 침전지로 생각되어지는 平瀾灣의 저니에 대해서도 侍從川 및 富川의 하류(St.7, 8)와 거의 비슷한 측정치였다.

그 평균치는 Eh가 -250mV, rH가 6.2이다. 또 H<sub>2</sub>S농도도 상당히 높고 취기도 강하고 용존산소가 존재 안하는 강부패성 수역이었다.

평사만의 저니에 있어서 ORP치와 H<sub>2</sub>S와는 두 하천의 저니와 같이 상당히 높은 상관관계를 가지고 있으며, 앞에서 논한 식(3), (4), (5), (6)에 의해서 시산 또는 실패를 평가할 수 있었다.

### 5.6 Eh치, rH치의 평가척도

하천에 있어서 물 및 저니에 대한 산화환원계 레벨과 BOD, COD 및 H<sub>2</sub>S치의 관계는 <그림7>과 같다. 또한 이것들의 값은 하천의 일시점이 레벨평가 뿐만 아니라 하천의 경시적변화에 있어서의 산화환원성을 추측하는 하나의 수단이 될 수 있다.

Fig. 7 ORP evaluation by BOD and COD in the river waters and H<sub>2</sub>S in the river sediments

