

河川等の水域에 있어서 酸化還元電化値의 評價 및 그 要因에 관한 考察

1. 서 론

중래 물 및 泥의 유기물에 의한 오염의 평가를 하는 경우에는 예를들면 BOD, COD, TOC, TOD 혹은 強勢減量值 등이 이용되어지고 있다. 이들 지표 항목은 단적으로 말하면 어느 것도 직접 아니면 간접적인 물질존재의 密度(濃度)로서 표시되어 지고 있다. 한편 환경보전의 견지로 보면 상기의 표시와는 별도로 그 대상으로 하는 水系 등의 존재상태를 객관적으로 표시하며 파악하는 것도 필요하다. 온도, 色, 臭氣, 相對安定度 등이 그 범주에 속하지만 여기에서는 산화환원계의 레벨표시를 중심으로 논하고자 한다.

즉, 오염원인물질의 양적인 추정과는 별도로, 그 물이나 泥가 어느 정도 호기성 혹은 혐기성인지 또 그 系가 호기성 아니면 혐기성 어느 방향으로 진행하고 있는가에 대한 산화-환원계의 질적표시도 요구되어지며, 그 산화-환원계에 대한 검토에 유용한 수단인 하나로써 酸化還元單位가 있다. ¹⁾²⁾³⁾

H. A. Dirasion의 ⁴⁾에 의하면 하수처리과정에서 산화환원전위(Oxidation-Reduction Potential 또는 Redox Potential, ORP,

이하「ORP」로 약칭)의 적용에 대해서 처음으로 시도된 것은 Spitta의(1906)이라고 일컬어지고 있다. 그 후 ORP는 활성오니법^{5)~10)} 혹은 혐기성소화처리^{11) 12)} 유해물질처리¹³⁾의 工程管理, 制御 등에 응용하는 것이 많은 연구자에 의해서 시도되어 졌다. 그러나 상기의 보고서에서는 ORP적용의 생각과 효용 등의 응용면에 대해서는 유용하며 또한 흥미있는 성과가 명시되어 있지만, ORP의 측정법, 특히 전극의 검정방법, 電極電位의 표시법과 아울러 對象試料의 채취법 등의 측정의 기초조건이 필히 통일 또한 명시되어 있지 않는 점이 많다. 그 위에 ORP를 도시하천 등의 오염평가에 적용한 보고에는 드물고 그 경우에도 전기의 기초조건이 통일 또한 명시되어 있지 않는 점이 많다.

이 보고는 이상의 관점을 중심으로 하여 본대학에 가까운 주변수역(侍從川, 宮川)에 있어서 물 및 底泥에 대해서 실험적검토를 행했으며 또 ORP值에 영향을 미친다고 생각되는 몇 요인에 대해서 실험적검토와 평가를 해보았다.

2. 이 연구의 기초가 되는 검토사항 및 수법

2.1 水系電極基準電位(Eh)에 의한 표시

ORP는 <그림 1>과 같은 장치에 의해서 측정할

수 있다. 얻어진 값은 수중에 존재하는 산화·환원물질에 기인해서 영향을 받은 그 물과 전극과의 사이의 전위차이지만 어떤 參照전극을 사용한 경우에도 보통 Eh 値로서 표시하는 것이 일반적이다. 그 표시에 의하지 않을 경우에는 필히 두 전극의 종류를 명시할 필요가 있다.

즉, 직접의 측정이 백금전극에 대한 포화염화은전극치 (E_{AgCl})의 경우에는 상온에 있어서 Eh [mV] ≃ E_{AgCl} + 200 이 되며, 백금전극에 대한 포화 Calomel 전극치 (E_c)의 경우 Eh [mV] ≃ E_c + 250 이 된다. 그 위에 이것들의 값은 표 1에서와 같이 수온에 따라서 변하기 때문에 측정치의 시료온도에 따라서 Eh 値의 환산치를 고려할 필요가 있다. 또 본실험에서

사용한 전극은 전부 백금전극과 포화염화은전극이다.

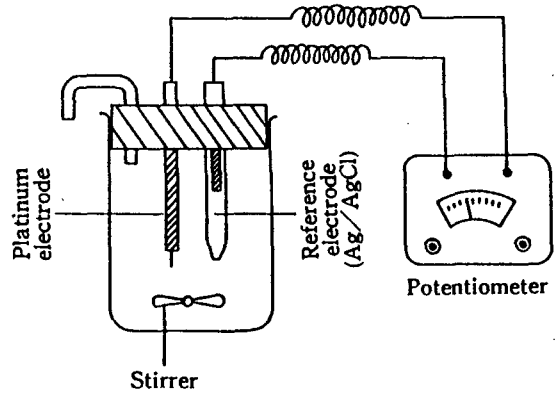


Fig. 1 Apparatus of ORP Measurement.

Table | Potential of reference electrode vs. Hydrogen electrode

Saturated Calomel Electrode				Saturated Silver-Silver Chloride Electrode			
Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)
0	260	30	241	0	223	30	194
5	257	35	238	5	218	35	189
10	254	40	234	10	214	40	184
15	251	45	231	15	209	45	179
20	248	50	227	20	204	50	173
25	244	60	220	25	199	60	162

2.2 水素壓指數 (rH)에 의한 표시

ORP의 표시법으로서, rH 値가 종래 생화학 방면에서 행해지고 있었다.¹⁴⁾

이것은 1/2 ⇌ H⁺ + e의 반응을 중심으로 생각해보면 식(1)과 같다.

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{[H_2]}} \dots (1) \text{ [수소전극의 식]}$$

여기에서 [H₂] : 水素壓 [기압]

이 수소전극의 식은 [H⁺] = [H₂] = 1일 때 E₀ = 0이다.

즉, rH = -log [H₂]라고 하면 식(1)은 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$rH = 2 \left(\frac{E_h}{C} + pH \right) \dots (2)$$

여기에서 C = 2.303 RT/F이며 이 값은 5 °C는 55mV, 10 °C는 56mV, 15 °C는 57mV, 20 °C는 58mV, 25 °C는 59mV이다.

3. 전극의 검정과 전위의 측정

3.1 전극의 검정방법

검정액 (① Quinhydrone pH 4.01액, ② Quir

nhydrone pH 6.86액¹⁵⁾, ③ 25℃에 있어서 N/10H₂SO₄ 酸性M/20FeSO₄액¹⁶⁾ 및 ④황산제 1철암모늄+황산제 2철암모늄혼합액¹⁷⁾에 의한 약 20분의 관측시간으로서 전극전위치의 안정성을 관찰했다. 그 조건으로서는 대기개방과 밀폐, 시료병내교반의 유무의 조건하에 있어서도 각각 비교검토를 행했다.

3.2 검토 및 고찰

각 검정액에 의해서 검정표준치의 안정성은 표 2와 같다.

그 결과 Quinhydrone pH 4.01액이 電位指示의 안정성이 좋고 또 검정치의 평균치에서 벗어남이 작고 더구나 이론치(264mV, E_{AgCl}值)에 극히 가까운 값을 얻었다. 그러나 ②, ③ 및 ④검정액은 측정시간에 있어서 전위지시의 안정성은 좋으나 검정치의 평균에서 벗어남이 있고

그 위에 이론치(E_{AgCl} 표시의 경우 각각 95, 365~375 및 476mV)로 되는 것이 적었다. 따라서 검정용의 표준액으로서 指示値의 안정성이 좋은 순으로 나열시키면 ①>④>②>③의 순으로 되었다. 검정액의 調製面으로 생각을 하여도 Quinhydrone pH 4.01액이 가장 간편하다. 검정액의 보존방법에 대해서는 자외선 등의 영향을 받지 않는 장소이며 또한 冷暗所에 보존하지 않으면 안된다. 보존기간에 대해서는 종래 一晝夜정도라고 알려져 있었으나 검토한 결과 冷暗所에 보존하면 2개월정도의 사용이 가능한 것이 인정되었다.

또 前記의 각 검정액①, ②, ③ 및④에 있어서 교반, 대기개방유무의 측정조건에 대해서 각각 검토를 행한 결과 거의 동등한 전위치가 얻어졌다.

Table 2 Potential values in calibration solutions for calibration of electrode (Pt vs. E_{AgCl})

Calibration Solutions	Run	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	pH4.01 Solution (0.05M) Quinhydrone		265 ○	256 ×	256 ○	256 ×	264 ○	258 ×	257 ×	267 ○	268 ○
		open	open	shut	shut	open	open	shut	open	shut	open
pH6.86 Solution (1:1)		129 ○	112 ○	99 ○	129 ○	93 ○	(mV)				
		shut	open	shut	open	shut					
A Standard Ferrous Ferric Solution		456 ○	456 ×	458 ○	456 ×	454 ○	436 ×	450 ×	450 ○	442 ○	459(mV) ○
		open	open	open	open	shut	shut	shut	open	shut	open
N/10 H ₂ SO ₄ Acidity M/20 FeSO ₄ Solution		320 ○	335 ○	328 ○	326 ×	385 ○	356 ○	346 ×	(mV)		
		shut	shut	shut	shut	open	open	open			

(Note) ○ : stirring, × : no stirring
Open : Exposed to the air
Shut : closed from the air

Temp.: at 25℃

4. 侍從川

4.1 시료 및 측정방법

관동학원대학부근을 흘러가는 侍從川의 上流(源)로부터 下流(平瀉灣에 합류되는 지점)까지의 數地點에 있어서 水 및 底泥을 채취하여 ORP 등의 水質 底泥試驗을 행했다.

측정지점은 <그림 2>와 같이 최상류부터 최하류에 이르기까지 약 3890m의 사이에 9 측정점을

설정하여 St.1~St.4에서는 직접하천중에 온도계, pH계, ORP계의 전극 등을 넣어 측정을 하였다. DO는 BOD측정용부란병에 직접 채취하여 바로 산소를 고정시키고 실험실에서 측정을 행했다. 또 St.5~St.8에서는 현지의 상황으로 직접채취 및 직접측정이 불가능하기 때문에 폴리바게츠를 이용하여 다리위에서 채취하여 前記와 같이 곧 온도, pH, ORP의 측

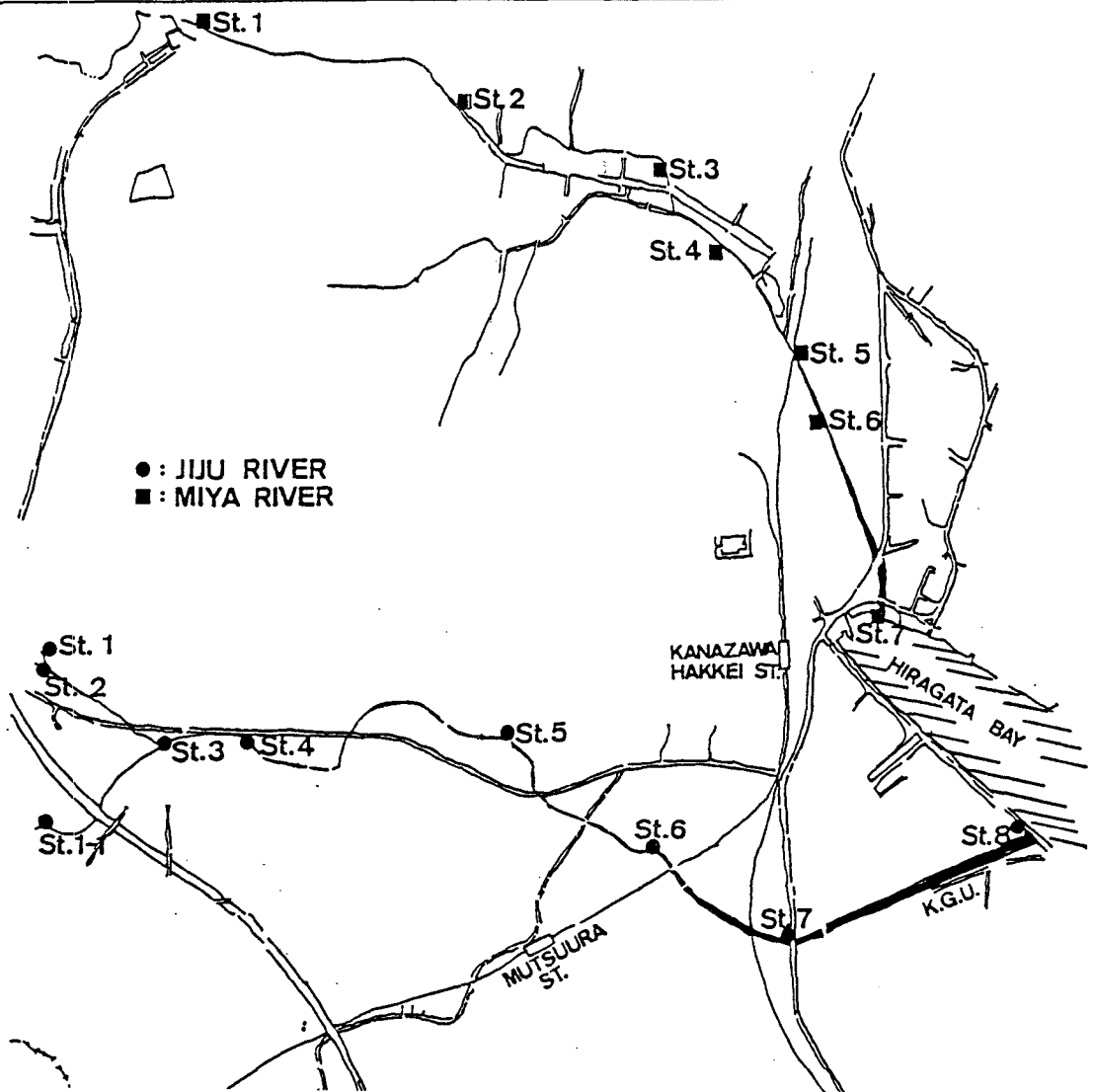


Fig. 2 Location of measuring and sampling sites in the Jiju River and the Miya River

정을 행했다.

底泥에 대해서는 St.1~St.4에서는 하천수와 같이 현지의 底泥中에 직접 측정기의 전극 등을 삽입시켜 측정했으며, St.5~St.8에서는 採泥器를 사용하여 채취했으며 현지에서 온도, pH, ORP의 측정을 행했다. 이것들의 시료에 대해서는 다 동일한 물 및 底泥를 실험실에 가져와 현지와 실험실의 측정치의 비교와 그 차이에 관한 시료채취법과 아울러 측정법의 검토자료로 삼았다. ①〈다음호에 계속〉



金甲守 / 工學博士(환경공학),
日本 關東學院大學을 나와
日本 東洋施設(株), 日本水
處理技研(株) 등에서 제직.
지금은 우리나라「韓國建設
技術研究院」의 先任研究員
으로 있다.